

チオグアノシン誘導体の非共鳴二光子吸収スペクトル

¹青学大院理工, ²桜美林大リベラルアーツ学群

○安藤早紀¹, 磯崎輔², 鈴木正¹

Non-resonant two-photon absorption spectra of thioguanosine derivatives

○Ando Saki¹, Isozaki Tasuku², Suzuki Tadashi¹

¹Department of Chemistry, Aoyama Gakuin University, Japan

²Department of Liberal Arts, J. F. Oberlin University, Japan

【Abstract】

Thioguanosine derivatives are potential sensitizers for photodynamic therapy (PDT) because of their high affinity for body and efficient singlet oxygen generation. However, thioguanosine derivatives absorb a photon of UVA light, which is unable to penetrate into deep biological tissues. Two-photon absorption of visible or near-infrared light should enable treatments of cancers in deep region. In this study, we investigated the two-photon absorption properties of tri-acetyl-protected thioguanosine and dithioguanosine (Fig. 1), such as the excitation spectrum and cross-section by optical-probing photoacoustic spectroscopy (OPPAS) and quantum chemical calculation. Simulated two-photon absorption spectra show that taDTGuo has the most red-shifted and strongest two-photon absorption peak among them. Two-photon absorption peak of taDTGuo was observed at 556 nm, which is in visible region and two-photon absorption cross-section is determined to be 26 GM. Our results reveal thioguanosine derivatives are potential photosensitizers for two-photon excited PDT.

【序】

チオグアノシン誘導体は生体親和性が高く、UVA 光照射により一重項酸素を生成するため光線力学療法 (PDT) の光増感剤としての応用が検討されている。紫外光は生体組織に対する透過性が低いため、紫外光の一光子吸収によって生体深部の癌細胞の治療を行うことは困難である。より組織に対する透過性の高い可視・近赤外光の二光子吸収によってチオグアノシン誘導体を励起することで、生体深部の癌細胞に対する PDT が可能となる。本研究では ta6TGuo, ta8TGuo, taDTGuo

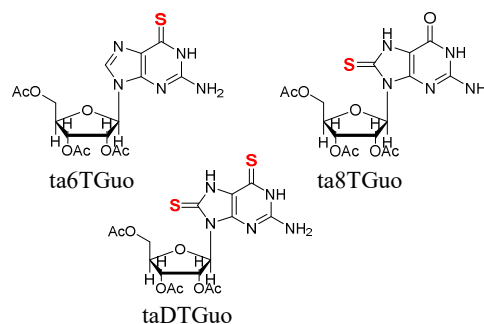


Fig. 1 Molecular structures of ta6TGuo, ta8TGuo, and taDTGuo.

(Fig. 1) について、光検出光音響分光 (OPPAS) 法による二光子吸収スペクトル測定や二光子吸収断面積 $\sigma^{(2)}$ の定量、量子化学計算による二光子吸収スペクトルのシミュレーションを行い、チオグアノシン誘導体の二光子吸収特性を調べることを目的とした。

【実験】

Nd³⁺:YAG レーザーの第三高調波 (355 nm) 励起の OPO レーザーを励起光源として用いた。検出光 (He-Ne レーザー) はピンホールを通して光電子増倍管で検出した。無放射失活で発生する熱によって音響波が発生し、検出光に揺らぎが生じる。この揺らぎを、時間に対する検出光の強度変化として検出した。各波長における OPPAS 信号の振幅強度を測定することで、二光子吸収スペクトルを得た。

Tamm-Dancoff 近似下での TD-DFT 計算 (PCM/TD-B3LYP/6-311+G(d,p)) によって垂直遷移エネルギー、遷移双極子モーメント、永久双極子モーメントを計算し、三状態

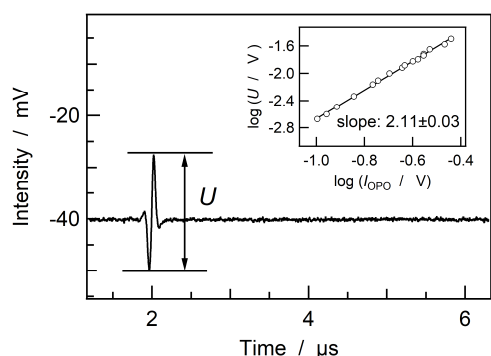


Fig. 2 Temporal profile of the OPPAS signal for taDTGuo (10 mM) in a mixed solvent of water/acetonitrile [7:3 (v:v)]. (inset: dependence of U on the incident laser power)

シミュレーション (Fig. 4) により、taDTGuo では $S_0 \rightarrow S_5$ 遷移に由来する強い二光子吸収帯が 543 nm に存在することが示され、実験結果と良い一致を示した。シミュレーションの結果、taDTGuo は ta6TGuo, ta8TGuo よりも長波長側に強い二光子吸収帯をもち、二光子吸収を用いた PDT への応用が期待できることが示された。

taDTGuo の 556 nm における $\sigma^{(2)}$ を定量した。二光子吸収による OPPAS 信号強度 U は次の式で表される。

$$U = K \alpha^{(2)} I^2 c \sigma^{(2)}$$

ここで、 K は装置関数、 $\alpha^{(2)}$ は二光子吸収での熱変換効率、 I はレーザー光強度、 c は試料濃度である。taDTGuo と参照物質 (1,4-bis(2-methylstyryl)benzene) それぞれについて、556 nm の二光子吸収による U のレーザー光強度依存性を測定し、信号強度を比較することで $\sigma^{(2)}$ を定量した。 $\alpha^{(2)}$ は実験により求めた 355 nm の一光子吸収での $\alpha^{(1)}$ を用いた。taDTGuo の 556 nm における $\sigma^{(2)}$ を 26 ± 3 GM と求めることに初めて成功した。OPPAS 法が非共鳴二光子励起 PDT を検討するのに最適な実験手法であることも示された。

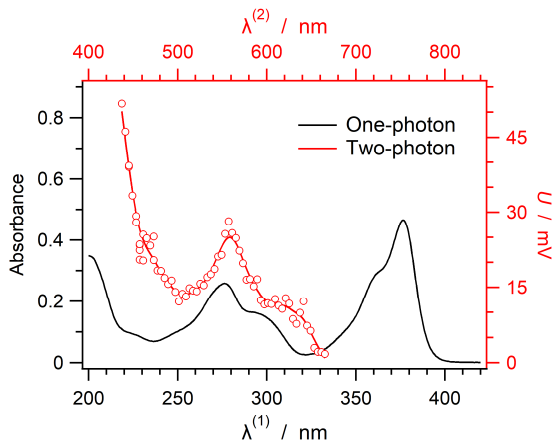


Fig. 3 One-photon absorption (black, bottom and left axes) and two-photon absorption (red, top and right axes) spectra of taDTGuo.

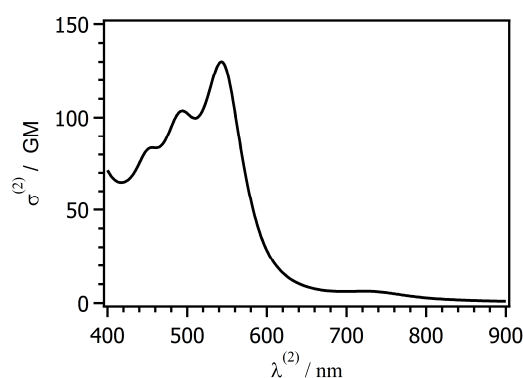


Fig. 4 Simulated two-photon absorption spectrum of taDTGuo. A Lorentzian function with a relaxation constant of 0.25 eV was used as a line shape function.

【参考文献】

- [1] K. Ohta *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **2011**, *115*, 105.

モデルに基づく $\sigma^{(2)}$ の理論式^[1]を用いて二光子吸収スペクトルのシミュレーションを行った。

【結果・考察】

taDTGuo に 556 nm の励起光を照射したところ、OPPAS 信号が観測された (Fig. 2). 信号強度 U はレーザー光強度の 2 乗に比例し、得られた信号が二光子吸収に由来することが分かった。

taDTGuo の二光子吸収スペクトルでは 556 nm にピーク、610 nm にショルダーが観測された (Fig. 3). 二光子吸収スペクトルは一光子吸収スペクトルと形状が一致したことから、二光子吸収によって一光子吸収と同じ電子状態へ遷移したと考えられる。二光子吸収スペクトルのシミュレーション

後方散乱配置による生体組織の *ex vivo* マルチモーダル 非線形光学イメージング

¹筑波大医, ²筑波大院・遺伝子制御学研究室, ³筑波大数理

○湯口周¹, 福田綾², 久武幸司², 野口雅之¹, 加納英明³

Ex vivo multimodal non-linear optical imaging of living tissue with back-scattering configuration

○Shu Yuguchi¹, Aya Fukuda², Koji Hisatake², Masayuki Noguchi¹, Hideaki Kano³

¹ Department of Diagnostic Pathology, University of Tsukuba, Japan

² Laboratory of Gene Regulation, University of Tsukuba, Japan

³ Department of Applied Physics, University of Tsukuba, Japan

【Abstract】 Spectroscopic imaging using nonlinear Raman scattering processes such as coherent anti-Stokes Raman scattering (CARS) and stimulated Raman scattering (SRS) is a powerful method of performing label-free microscopic molecular imaging. In particular, multiplex CARS is capable of providing ultrabroadband spectral coverage of approximately 3000 cm^{-1} , which spans the entire region of the fundamental vibrational modes. Using this technique, a new type of pathological diagnosis can be explored. In the present study, we developed ultrabroadband CARS microspectroscopic system using a new supercontinuum light source with sub 1 MHz repetition rate, and applied it to living tissue imaging with back-scattering configuration.

【序】 術中迅速診断では、切除した組織を液体窒素にて急速凍結し、薄切した後、染色した病理標本を作製するが、脂肪組織等が含まれると薄切が困難になり、前処理が必要になることが知られている。組織に依存しない汎用的な迅速診断法が求められている。そこで本研究では、CARS (coherent anti-Stokes Raman scattering) を用いて、生体組織そのままをフレッシュな状態で測定かつ診断できる装置の開発を目標として研究を行った。従来の CARS 顕微鏡は前方散乱の測定配置が主に取られており、光が透過しない厚みがある生体組織は測定出来なかった。本研究では、後方散乱配置での新規マルチプレックス CARS 分光イメージング装置の開発を行い、凍結検体での薄切が難しい脂肪組織に本手法を適用した。

【方法 (実験)】 装置開発には、研究室で開発したマルチプレックス CARS 分光システム[1]を改良して用いた。実験装置図を Fig.1 に示す。マスター光源は cw Q スイッチマイクロチップ Nd:YVO₄ レーザーを Yb ファイバーにて増幅した master oscillator fiber amplifier(MOFA)である。光源のスペックは中心波長 1064 nm, パルス幅 85 ps, 繰り返し周波数

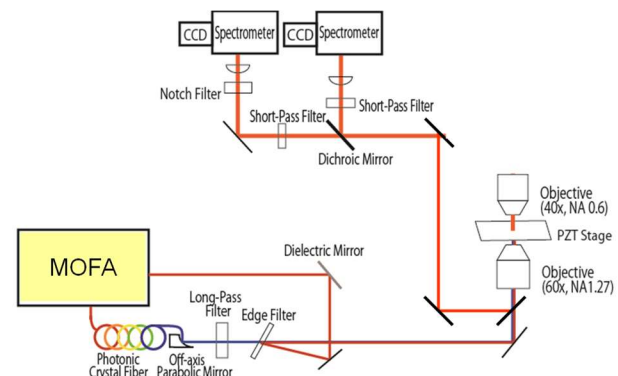


Fig. 1. CARS microspectroscopic system with back-scattering configuration

0.82 MHz, 総出力約 2 W である。この出力を二つに分け、一方はそのまま CARS のポンプ光として、もう一方はフォトニック結晶ファイバーに導入することでスーパーコンティニューム (supercontinuum; SC) 光を発生させ、ストークス光とした。二つのビームをエッジフィルタで同軸にそろえ、倒立顕微鏡に導入した。従来は正立側の対物レンズで CARS 光を集光していたが、生体組織からの後方散乱光を倒立側の対物レンズで集め、シャープダイクロイックミラーで信号光を反射させて分光器へと導いた。

サンプルにはマウス白色脂肪組織を用いた。鼠径部の脂肪組織を切り出し、そのままガラスボトムディッシュにマウントした後、顕微鏡ステージに固定して測定を行った。サンプルはピエゾステージ上に載っており、三次元的にスキャンすることが可能である。サンプルに照射した励起光出力は、ポンプ、ストークス光それぞれで約 80, 50 mW 程度であった。一点当たりの露光時間は 50 ms, 全測定時間は約 40 分であった。

【結果】マウス白色脂肪組織のラベルフリー非線形光学イメージングの結果を Fig.2 に示す。200 ミクロン四方、奥行き方向 2 ミクロン刻みで測定した。Fig.2 左は CARS の CH_2 伸縮振動による擬似カラーイメージ、Fig.2 右は第二高調波発生 (second harmonic generation; SHG) の擬似カラーイメージ (緑) である。CARS イメージから、脂肪細胞内の脂肪滴が明瞭に可視化されていることがわかる。図中左下に信号の存在しない線状の領域があるが、これは SHG イメージにて血管壁のコラーゲンによると考えられる信号が確認されたため、この部分に血管が存在していることがわかる。脂肪滴の位置における $\text{Im}[\chi^{(3)}]$ スペクトルを Fig.3 に示す。分子振動基音すべてを検出できる装置の開発に成功した。

【参考文献】

[1] Yoneyama *et al.*, *APL photonics*, accepted.

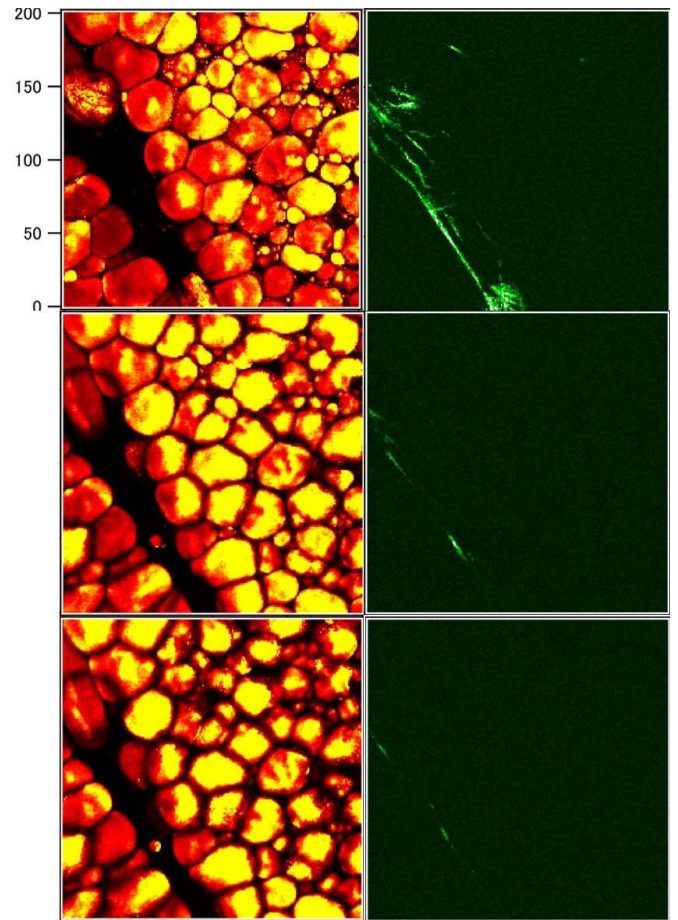


Fig.2 Label-free *Ex-vivo* nonlinear optical imaging of mouse adipose tissue with back-scattering configuration. Left: CARS (CH_2 stretching vibrational mode, yellow-red) Right: SHG (green)

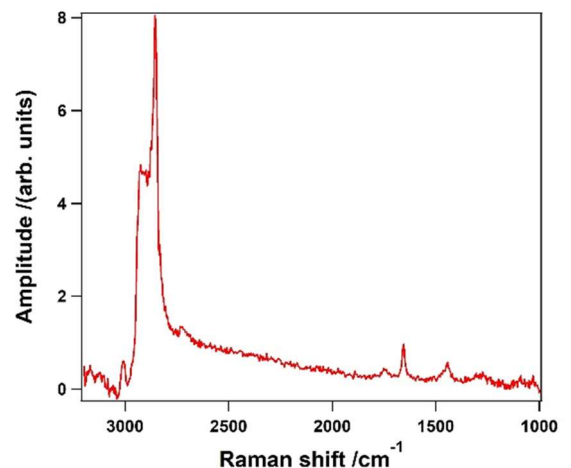


Fig.3 Spatially-averaged ($4\mu\text{m}^2$) $\text{Im}[\chi^{(3)}]$ spectrum of a lipid droplet of the mouse adipose tissue.

非線形光学効果を利用した赤外超解像顕微鏡による 羽毛内ケラチタンパク質の分布・配向観察

岡山理大・理

高橋広奈, 三好優乃生, 藤本健史, ○酒井誠

Orientation-sensitive IR imaging of feather β -keratins by an IR super-resolution micro-spectroscopy based on non-linear optical process

Hirona Takahashi, Masanobu Miyoshi, Takeshi Fujimoto, ○Makoto Sakai

Faculty of Science, Okayama University of Science

【Abstract】 Vibrational sum-frequency generation (VSFG) detected IR super-resolution microscopy has the ability to measure the orientation-sensitive molecular image with sub-micrometer scale spatial resolution. In this study, we applied VSFG-detected IR super-resolution microscopy to feather β -keratins. Feather is generally known to consist of rachis, barb and barbule regions from the root to the tip, and it has been reported that main components of feather are β -keratins with β -sheet structures. On the other hand, the spatial inhomogeneity of β -keratins could not be disclosed because of a lack of the spatial resolution of previous analytical methods. Then, we aim to elucidate the spatial distribution and orientation of β -keratins at each region of feather in the amide I band and verify those differences at each region

【序】 羽毛は物理的・化学的に頑丈で、軽量の性質を持ち、羽軸を中心に羽枝、小羽枝へと分岐した特殊な形状をしている。各部位では、 β -シート構造を有するケラチタンパク質 (β -ケラチン) が階層的に集束し、繊維状構造を形成している[1]。特に羽軸では、平行に配列した一対の β -ケラチンが互い違いに重なった β -ケラチンフィラメントが、羽軸の伸長方向に沿って並んでいるといわれている[2,3]。我々は非線形光学過程の1つである振動和周波発生 (VSFG) 法を顕微鏡技術に応用した VSFG 検出赤外超解像顕微鏡を用いて、羽軸各部位の横断面 (Fig. 1 実線部分) における β -ケラチンのアミド I バンド ($\text{CO str.}, 1630 \text{ cm}^{-1}$) の偏光依存性測定を行った。VSFG 検出赤外超解像顕微鏡では、 $1 \mu\text{m}$ の高い空間分解能で赤外イメージングが可能である。更に VSFG 信号強度は VSFG, 可視光そして赤外光の偏光に依存し、かつ、分子配向によってもその応答が大きく変化すること[4]から、 β -ケラチンの分子配向も明らかにできる。昨年の分子科学討論会において、羽軸の大部分に β -ケラチンが分布していること、羽軸中心部においては β -ケラチンが特定の方向に一様に配向している一方、先端部では、配向度合いが大きく変化し、ランダム化されていることを既に報告した[5]。本研究では、一様に配向した中心部からランダム化した先端部へと 0.5 mm 毎に観察を行い、 β -ケラチンの分布・配向がどのように移り変わっていくかを精査した。

【実験】 励起光源の可視光と赤外光を発生するために、再生増幅器によって増幅させ



Fig. 1. The overall image of feather (lines: measurement position)

たピコ秒レーザーシステム（パルス幅：2 ps）を採用した．赤外光は 5500 ~ 9000 nm まで波長を可変できるようにし，可視光は 610 nm または 800 nm を使用した．赤外光と可視光はビームコンバイナーで同軸に合わせ，羽毛試料に対して垂直に照射し，発生した VSFG を反対側から対物レンズで集光した後，赤外カットフィルターおよびバンドパスフィルターを介して ICCD カメラに結像した．偏光依存性測定では，可視光は 1/2 波長板，VSFG は偏光フィルターを用いて，偏光を縦偏光および横偏光に制御して測定した．赤外光の偏光は試料の向きを変えることで変更した．試料は，ガチョウの胸部の羽毛をエポキシ樹脂で包埋して作成したサンプルチップをマイクロトームで Fig. 1 上に示した破線の通り羽軸の長軸方向に対して垂直に厚さ 3 μm に薄切りにした．切り出した羽軸横断面は，カバーガラス上に半固定し測定に用いた．

【結果・考察】 Fig. 2 は羽軸の中心部から先端部における横断面の超解像イメージングであり，いくつかの部位を選んで表示した．なお，画像は下から順に中心部に近い方から並べてある．画像上で横方向が X，縦方向が Y とし，VSFG，可視，赤外光のそれぞれの偏光の組み合わせが YYX および XXY の場合で測定した．Fig. 2 の下段に示した中心部を見てみると，YYX 偏光の際に強度が大きく，大部分の領域で β -ケラチンが一様に配向している．また，試料右上の部分では，XXY 偏光で信号が観察されており，この領域では， β -ケラチンの配向が逆転していることが分かる．中心部から先端部にかけてみてみると，VSFG 信号の出る位置や偏光の組み合わせが部位によって異なっている．これは，部位によって β -ケラチンの配向やその分布が異なっていることを示している．VSFG 信号の強度を比べると，中心部に比べて先端部では弱くなっている．VSFG 信号はランダム配向の試料では強度が著しく減少するため，羽軸先端部においては β -ケラチンの配向がランダム化していることが考えられる．しかしながら，信号強度は配向した分子の濃度にも依存するため，羽軸先端部では中心部に比べて β -ケラチンの含有量が少ない可能性も無視できない．そこで我々は， β -ケラチン含有量を見積もることのできる，非線形光学効果を利用した新規の手法を開発した．発表では同一の試料に対して新規手法で測定した結果を併せて示し，信号強度の減少の原因について検討を行う．

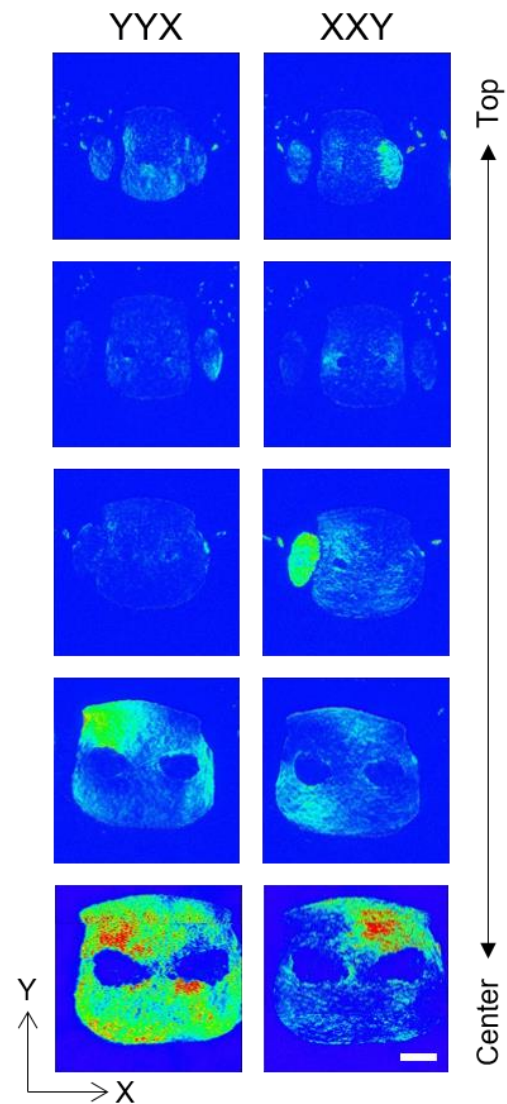


Fig. 2. VSFG images for Amide I (Scale bar: 50 μm)

【参考文献】

- [1] T. Lingham-Soliar et al., *Proc. R. Soc. B*, 1161-1168, 277 (2010). [2] R. D. B. Fraser and E. Suzuki, *Polymer*, 35-56, 12 (1971). [3] R. D. B. Fraser et al., *J. Struct. Biol.*, 1-13, 162 (2008). [4] Y. R. Shen and V. Ostroverkhov., *Chem. Rev.*, 106, 1140 (2006). [5] 高橋他, 第11回分子科学討論会, 2P074 (2017).

非ステロイド系抗炎症薬ナプロキセンの励起状態の緩和過程と光反応

青学大理工 ○鈴木綾, 鈴木正

Relaxation Processes of Excited States and Photoreaction of Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drug Naproxen

○Aya Suzuki, Tadashi Suzuki

Department of Chemistry and Biological Science, Aoyama Gakuin University, Japan

【Abstract】 Naproxen (NP, Fig. 1) is known as a non-steroidal anti-inflammatory drug, but photosensitization on human skin was reported as its side effect. To clarify its photoreaction mechanism, we studied the reaction dynamics of NP with triethylamine (TEA)

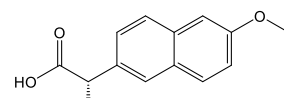


Fig. 1 Structure of naproxen.

both in the ground and the excited states by using laser flash photolysis. The acid-base equilibrium state between NP and TEA was observed in the absorption spectra. Based on the acid-base equilibrium, we successfully elucidated the relaxation and the reaction process in the excited state both of NP carboxylic acid and its carboxylate ion. In addition, the formation of NP radical was found in the basic condition, suggesting that the radical should be produced from the carboxylate ion through decarboxylation. Besides, we also studied photoreaction of NP and amino acids. These results will be great help with exploring photoreaction of NP, causing photosensitization.

【序】 ナプロキセン (NP, Fig.1) は非ステロイド系抗炎症治療薬の一種であり、広く湿布剤や鎮痛薬として使用されているが、副作用として薬剤性光線過敏症が報告されており、NPの光反応性及び作用機序について研究が進められている^[1]。特にNPの過渡吸収スペクトルにおいて440nmにピークをもつ吸収帯が観測され、一重項酸素生成の原因となるNPの励起三重項状態であると帰属された。しかし、当研究室で過渡吸収スペクトル測定を行ったところ、この吸収帯にはNPの励起三重項状態の他にもう一つ別の過渡種による成分が含まれていることが明らかとなった。そこで本研究ではNPとTEAの酸塩基平衡を用い、この未知の過渡種について検討を行った。またNPとアミノ酸の光反応性についても調べ、光線過敏症の初期過程について議論・検討した。

【実験】

NPとTEAのメタノール溶液の吸収スペクトルと過渡吸収スペクトルの測定、及び一重項酸素の近赤外発光測定を行った。過渡吸収スペクトル測定では励起光にXeClレーザー(308 nm)、検出光にXeランプを使用した。近赤外発光測定では励起光源としてXeClレーザー(308 nm)を用いて1270 nmにおける一重項酸素の近赤外発光を測定した。これらの測定では試料をフローさせながら実験を行うことで生成物の影響を取り除いた。

NPとアミノ酸(ヒスチジン、チロシン、トリプトファン)のリン酸緩衝溶液(PBS)の定常光照射実験では水銀Xeランプを光源として用い、光照射前後の吸収スペクトル変化を調べた。NPとヒスチジン(His)の過渡吸収スペクトル測定も併せて行った。実験はすべて室温で行った。

【結果・考察】

様々なTEA濃度におけるNPのメタノール溶液の325 nmの吸光度をFig. 2に示す。吸光度はTEA濃度が増加するにつれて増加し、TEA濃度が1.0 Mを超えると一定値となった。このTEA濃度に対する吸光度変化をNPとTEAの酸塩基平衡を仮定した式(1)を用いて解析した。

$$OD(\lambda) = \varepsilon_{NP}^{\lambda} [NP]_0 d$$

$$+ (\varepsilon_{NP}^{\lambda-} - \varepsilon_{NP}^{\lambda}) d \times \frac{([NP]_0 - [TEA]_0)K - \sqrt{([NP]_0 - [TEA]_0)^2 K^2 + 4K[NP]_0[TEA]_0}}{2(K-1)} \quad (1)$$

ここでKは平衡定数、 ε はモル吸光係数を表す。解析結果が実験結果とよく一致したことから、NPとTEAはメタノール中で酸塩基平衡となっていると考えられる。また平衡定数を 16 ± 3 と求めた。

TEA存在下でNPの過渡吸収スペクトルを測定したところ、TEA濃度が増加するにつれ、NPの励起三重項状態のピークは440 nmからレッドシフトした。これはNPとTEAの酸塩基平衡に起因するNPの励起三重項状態であると帰属した。この吸収帯をさらに詳細に検討したところ、NPの励起三重項状態に加え、もう一つ別の過渡種による成分があることが分かった。この未知の成分は、NPのPBS溶液の過渡吸収スペクトルでも観測されており、レーザー強度依存性から一光子過程で生成することも分かった。NPが光吸収後に脱炭酸反応を起こすこと^[1]からこの未知の成分はNPラジカルであると考えた。各波長における前指数因子から、NPラジカルの過渡吸収スペクトルを初めて実験的に決定した。一光子過程でNPラジカルが生成することはNPの高い光反応性を示唆しており、これはNPが薬剤性光線過敏症を引き起こす原因と考えられる。NPとTEAのメタノール溶液における一重項酸素の近赤外発光測定を行ったところ、TEA存在下で Φ_{Δ} の値が小さくなった。これは一重項酸素生成量子収率の原因であるNPの励起三重項状態だけでなくNPラジカルも併せて生じるためであると考えられる。

NPとアミノ酸のPBS溶液に定常光を照射し、照射前後の吸収スペクトルを測定した。NPとHisの光照射前後の吸収スペクトルの差スペクトルをFig. 3に示す。200~400 nmで吸光度が増加したが、His存在下では吸光度変化が小さくなった。今回測定を行った他二種類のアミノ酸(チロシン、トリプトファン)についても同様の結果が得られた。またHisを含むPBS溶液のNPの過渡吸収スペクトルでは、His存在下でNPラジカルの減衰が速くなった。これらのことからアミノ酸がNPラジカルまたは反応中間体を消光することでNP単体の光分解反応に影響を与えていることが明らかとなった。

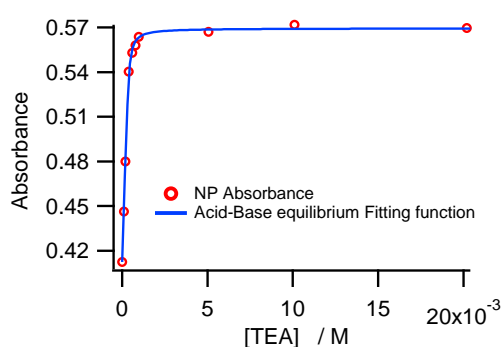


Fig. 2. The plots of absorbance at 325 nm of NP in methanol against the concentration of TEA added.

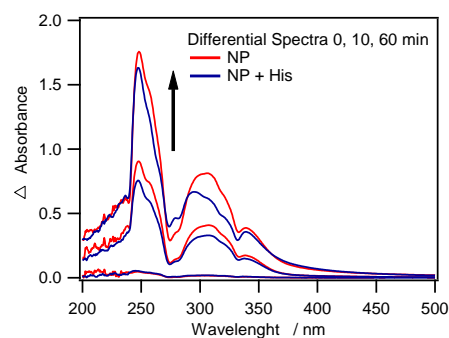


Fig. 3. Differential spectra of NP absorption spectra before and after the irradiation with and without His.

【参考文献】

[1] F. Boscá *et al.*, *J. Photochem. Photobiol.*, **2001**, 74, 637-655.

プラズマ中におけるクーロン結晶形成のダイナミクスに関する 分子動力学計算

¹九大基幹, ²九大院総理工

○古屋謙治^{1,2}

Molecular dynamics calculations for the formation of Coulomb crystals in plasmas

○Kenji Furuya^{1,2}

¹ Faculty of Arts and Science, Kyushu University, Japan

² Department of Molecular and Material Sciences, Kyushu University, Japan

【Abstract】 Classical molecular dynamics calculations were carried out to investigate the formation dynamics of Coulomb crystals experimentally observed in the DC plasma equipment originally developed in our laboratory. The one-component plasma model which takes only highly charged μm -size particles interacting with each other under the Yukawa potential was adopted. The results gave the bcc structure, but many defects appeared in comparison of the observed one.

【序】我々は昨年の本討論会において、新たに開発したクーロン液体・クーロン結晶観測装置について報告した[1]。この装置はDCプラズマ源と独自の電極形状を有しており、プラズマ中で負に帯電した μm サイズの微粒子は半球型ポテンシャル内にトラップされ、クーロン結晶が形成される。この結晶は集団の厚みが増すと、緩やかな結晶構造を保ちながら流動性を示し、横方向の流れ（渦）や縦方向の流れ（対流）が観測されたり、明確な層分離が観測されたりなど、既報の現象のみならず、新たな現象を観測することにも成功した。そこで、これらの現象を発生原因を調べるために古典分子動力学計算を行った。

【計算】DCプラズマ中では希ガス正イオンの流れに拮抗する負に帯電した μm サイズの微粒子が、重力と電位勾配による力のバランスによって空間に浮遊している。微粒子は 10^3 のオーダーに帯電しているが、周囲を取り囲む正イオンによって遮蔽されている。また、プラズマ中には遊離した電子も存在する。そこで、微粒子間に働くポテンシャルをYukawa型で表し、帯電した微粒子のみを考慮する一成分プラズマモデルに基づき古典MD計算を行った。計算プログラムにはLAMMPS[2]を用いた。5mm正方の底面を有する直方体領域内に微粒子をランダムに配置すると、微粒子は互いの反発力によって激しく動き回りながら落下する。1nsステップでMD計算を行い、1秒（100万ステップ）程度で微粒子の運動が落ち着くよう微粒子速度の減衰因子を適切に調整した。また、領域の境界では鏡面反射するよう設定した。なお、実験で観測されたような半球型の境界を用意し、境界での微粒子の反射を適切に扱えるようプログラムの改良を進めている。

【結果と考察】種々の半径を有する、電荷 1000 C 、密度 1 g cm^{-3} の微粒子500個のMD計算を行った結果を図1に示す。微粒子半径が大きいほど微粒子間距離が小さくなるのは重力の影響であろう。微粒子はfcc構造を取ろうとするが、上層側から下層側へ少し沈み込んだ微粒子がいくつも存在し、最下層においてもfcc構造は少し崩れている（図2,3参照）。

微粒子にランダム力を加え、結晶化後も微粒子がある程度動けるようなシミュレー

シオンを行って見たところ、あまりランダム力を大きくしてしまうと結晶構造自身が崩れてしまい、結晶化を促進するには至らなかった。この結果は計算ステップ数の不足に由来するものではない。また、微粒子全体の流動も見られなかった。一方、観測されたクーロン結晶では、個々の微粒子はほとんど静止しているが、比較的上層においても乱れの無い構造を形成している (図 4)。

直径 $0.22 \mu\text{m}$ の単分散シリカを用いて観測されたクーロン結晶は、図 5 に示すように 2 つの結晶領域に分かれていた。この図の左側の領域の結晶は右側のそれよりも微粒子間距離は小さいが、右側の微粒子に比べて激しく動いている。2 つの結晶領域が構成された理由として、微粒子モノマーによる結晶領域とダイマーによる結晶領域が分離したことが考えられる。しかし、半径の異なる微粒子を混ぜた MD 計算を行っても微粒子集団は分離しなかった。微粒子間ポテンシャルの形状についても改良する必要があると考えられる。

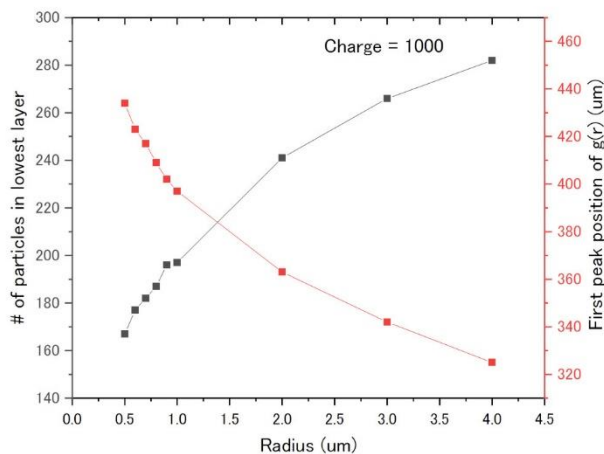


図 1. 微粒子半径と微粒子間距離との関係

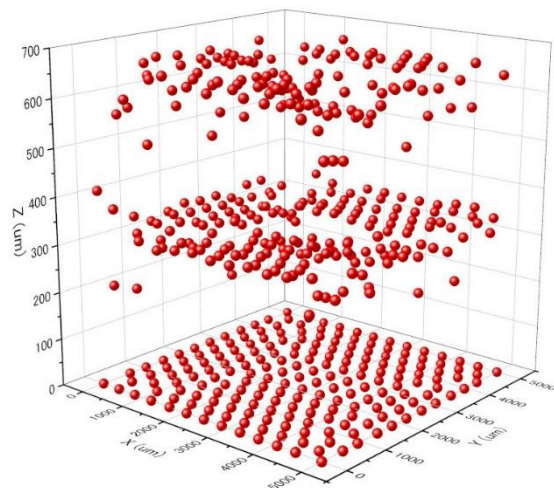


図 2. 電荷 1000 C, 半径 $1 \mu\text{m}$ の微粒子 500 個の MD 計算で得られた 3 次元配列

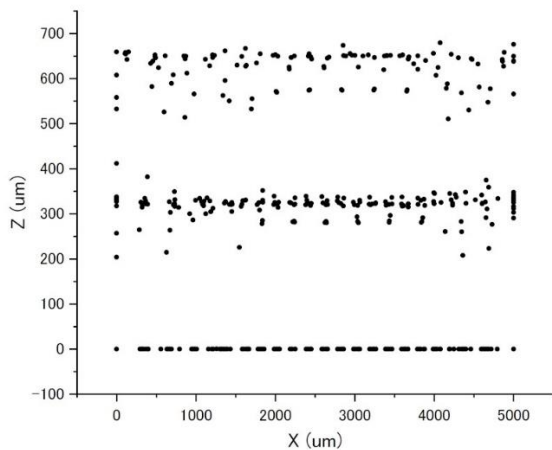


図 3. 図 2 の XZ 平面へ射影

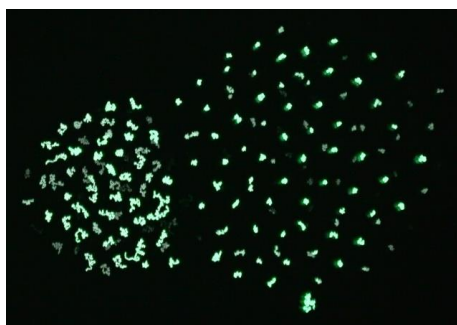


図 5. 直径 $0.22 \mu\text{m}$ の単分散シリカによるクーロン結晶 (1 s の比較明合成)

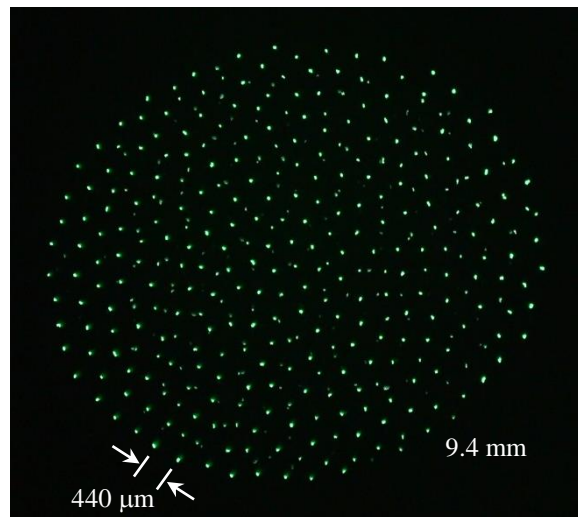


図 4. 水平方向のレーザーシートを用い上部から観測した直径 $2.9 \mu\text{m}$ の単分散アクリル系高分子によるクーロン結晶 (100 ms の比較明合成)

【参考文献】

- [1] 古屋, 第11回分子科学討論会, 1P054 (2017).
- [2] URL: <https://lammmps.sandia.gov/>

**薬物と嗜好品の相互作用Ⅱ：
統合失調症治療薬アリピプラゾールと緑茶との相互作用解析**

¹福岡大薬, ²近畿大生物理工

○池田浩人¹, 大波多友規¹, 湯川美穂¹, 藤澤雅夫², 安藝初美¹

**Interaction between drug and shikohin II : Analysis of interaction
between aripiprazole for treatment of schizophrenia and green tea**

○Hirohito Ikeda¹, Tomonori Ohata¹, Miho Yukawa¹, Masao Fujisawa², Hatsumi Aki¹

¹ Faculty of Pharmaceutical Sciences, Fukuoka University, Japan

² Faculty of Biology-oriented Science and Technology, Kindai University, Japan

【Abstract】 Green tea has long been popular as shikohin for Japanese people. As a physiologically active substance contained in green tea, green tea polyphenol (GTP) attracts attention. However, GTP may interact with drugs taken at the same time. Mixing aripiprazole (ARIP) oral solution with green tea reduces the amount of dissolved ARIP in the mixed solution. The formation of an insoluble complex between ARIP and GTP is thought to be a factor that lowers the water solubility of ARIP. But, the mechanism of this interaction is not clear. In order to estimate the formation mechanism and the physical properties of the insoluble complexes, investigations were made using the density functional theory method and the COSMO-RS method. As a result, it was found that ARIP forms the energetically stable and hardly water-soluble complex with (-)-epigallocatechin gallate which is the most abundant in green tea at a molar ratio of 1:1 and 2:1 (ARIP : EGCg).

【序】日本人の嗜好品として、緑茶は古くから親しまれている。緑茶の生理活性物質として、緑茶ポリフェノール (GTP) に注目が集まっているが、同時に服用した薬物と相互作用を引き起こす可能性がある。アリピプラゾール (ARIP ; Fig.1) 内用液を緑茶で希釈すると、混合溶液中の ARIP の溶解度が低下する。さらに、ラットを使用した実験において、緑茶によって ARIP の消化管膜透過性が低下することが示唆された。この原因として、ARIP と GTP との不溶性複合体形成が考えられるが、その機構は明らかではない。GTP として緑茶中に最も多く含まれる (-)-epigallocatechin gallate (EGCg ; Fig.1) について、水溶液中における ARIP との複合体の形成機構および溶解度を推定するため、密度汎関数法および COSMO-RS 法による検討を行った。

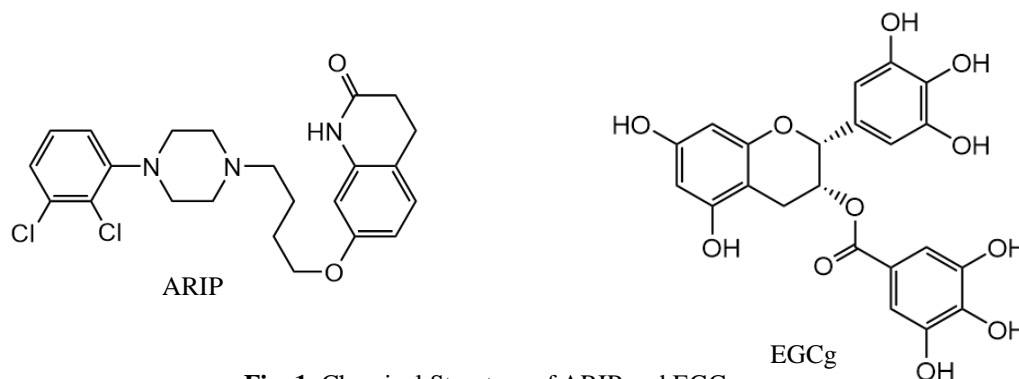


Fig. 1. Chemical Structure of ARIP and EGCg.

【方法】配座解析：全ての配座解析は CONFLEX を使用した。配座解析の結果より、それぞれエネルギー的に最安定の配座から +12 kJ/mol だけ高いエネルギーを有する配座を抽出した。**構造最適化：**PCM モデルを使用し、配座解析によって抽出された各配座の水中の構造最適化 (B3LYP/6-31G(d)レベル) を Gaussian09 で行った。**複合体の初期構造作成：**COSMO-RS 法 (プログラム：COSMOtherm) によって、複合体を構成する各分子の表面電荷をもとにした複合体の初期構造を作成した。**水に対する溶解度の推算：**COSMO-RS 法を使用し、水に対する溶解度を推算した。

1. ARIP および EGCg の最安定構造の決定：Chem3D によって ARIP および EGCg の初期構造を作成し、配座解析ならびに構造最適化を行い、水中において最も安定な ARIP および EGCg の構造を決定した。**2. ARIP と EGCg による複合体の最安定構造の決定：**ARIP および EGCg の最安定構造を使用し、モル比 1:1 複合体およびモル比 2:1 複合体の初期構造を作成した。作成した初期構造について、配座解析ならびに構造最適化を行い、各複合体の水中における最安定構造を決定した。**3. 複合体形成安定化エネルギー (ΔE) の算出：**ARIP、EGCg および各複合体の最安定構造の全エネルギーの値から次式に従って ΔE (kJ/mol) を算出した。 $\Delta E = (\text{複合体の最安定構造の全エネルギー}) - (\text{複合体を構成する各分子の全エネルギーの和})$ **4. ARIP、EGCg および各複合体の水に対する溶解度の推算：**構造最適化によって得られた各分子の水中における最安定構造の水に対する溶解度 (S : mol/L) の対数值 ($\log S$) を推算した。

【結果・考察】先に行った各種実験結果より、ARIP と EGCg はモル比 1:1 および 2:1 の複合体を同時に生成することが明らかとなった。また、質量分析の結果、ARIP の一部は水溶液中で二量体を形成していることが示唆された。従って、ARIP と EGCg のモル比 2:1 複合体の計算では、モル比 1:1 複合体 (AE) と ARIP による複合体 (AEA) および ARIP の二量体と EGCg による複合体 (AAE) を考慮した。

水中における AE の最安定構造を Fig. 2 に示す。また、算出された ARIP、EGCg および各複合体の ΔE と $\log S$ の値を Table に示す。ARIP のピペラジン環窒素および EGCg のガロイル基の水酸基が関与する 3 種の分子間水素結合によって、ARIP と EGCg は熱力学的に安定かつ水溶性の低い AE を形成することが明らかとなった (Fig. 2 および Table)。AEA および AAE においても、4 種の分子間水素結合によって、ARIP と EGCg は安定かつ水溶性の低い複合体を生成することが判明した。

以上の検討より、水溶液中における ARIP と EGCg との不溶性複合体形成には、ARIP のピペラジン環窒素および EGCg のガロイル基の水酸基が関与した分子間水素結合が寄与し、モル比 1:1 またはモル比 2:1 で ARIP と EGCg は熱力学的に安定な複合体を形成すると考えられる。

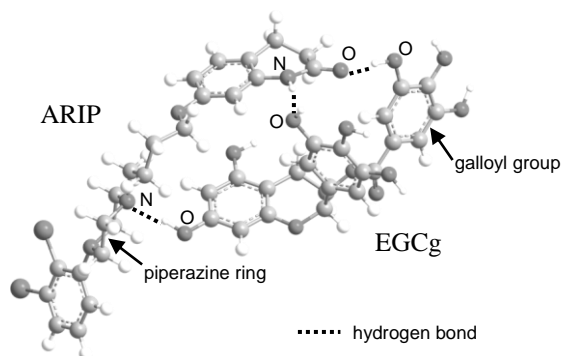


Fig. 2. The Most Stable Structure of AE in H₂O.

Table. Values of ΔE and $\log S$ of ARIP, EGCg, AE, AEA, and AAE.

	ΔE	$\log S$
ARIP	—	-4.9
EGCg	—	0.3
AE	-77.8	-6.2
AEA	-120.5	-11.1
AAE	-126.1	-9.9

4成分相対論的CIによるDyCl分子の電子配置の同定

¹中京大国際教養, ²名古屋市大名誉教授, ³中京大IASAI○山本茂義¹, 館脇洋^{2,3}

Electronic structure of DyCl studied by 4-component relativistic CI

○Shigeyoshi Yamamoto¹, Hiroshi Tatewaki^{2,3}¹ School of International Liberal Studies, Chukyo University, Japan² Professor Emeritus, Nagoya-City University, Japan³ Institute for Advanced Studies in Artificial Intelligence, Chukyo University, Japan

【Abstract】 The ground and low-lying excited states of the DyCl molecule are investigated by the four-component relativistic CI methods. The $X7.5$ ground state is described as $\text{Dy}^+[(4f)^9(6s)^2]\text{Cl}^-$, but at large nuclear distance ($R > 4.80$ au), beyond the equilibrium nuclear distance (4.724 au), the dominant configuration changes to $\text{Dy}^+[(4f)^{10}(6s)^1]\text{Cl}^-$. Contrarily the dominant configuration of $\text{Dy}^+[(4f)^9(6s)^2]\text{F}^-$ is retained in DyF beyond the equilibrium nuclear distance (3.73 au). The $Y[0.15]8.5$, $Z[0.85]7.5$, and $[0.97]$ states are found to have a dominant configuration of $[(4f)^{10}(6s)^1]$, and the $A[16.4]8.5$ and $B[15.4]\Omega$ states have $(4f)^{10}[(6p_{1/2,1/2})^1]$.

【序】 ランタノイド化合物は、(4f)電子から生じる様々な興味深い性質が注目されている。中でも、モノハロゲン化合物は基本的なランタノイド化合物として重要である。DyF 分子についての研究成果[1]は既に発表しており、本討論会ではDyCl 分子を扱う。DyCl では配位子 Cl^- が F^- に比べて弱いため、電子構造が複雑になることが予想される。Kaledin ら[2]の LFT (配位子場理論) 計算や Linton ら[3]のレーザー分光の実験が報告されている。基底状態はイオン結合 (Dy^+Cl^-) で表されるが、Dy 部分の主配置が $(4f)^9(6s)^2$ であるか、 $(4f)^{10}(6s)^1$ であるか未決着である。我々は4成分相対論的CI 計算を行い、その電子構造を明らかにする。また、Linton らが観測した $Y[0.15]8.5$, $Z[0.85]7.5$, $[0.97]$, $B[15.4]\Omega$, $A[16.4]8.5$ 等の励起状態の同定も行う。(大括弧内は $k \text{ cm}^{-1}$ 単位の term energy, その右は角運動量 Ω 値。) 主配置が $(4f)^9(6s)^2$ である DyF との違いについても明らかにする。なお、本研究の主要部は文献[4]で公表している。

【計算方法】 Dy には、Dyall tz (30s 24p 16d 11f) に 1d 2g を増強した基底関数を用いた。Cl では KTM 基底(16s 11p)に 1s 1p 2d を加えた。Dirac Hartree-Fock (DHF)計算および generalized active space configuration interaction (GASCI)計算は DIRAC プログラム [5]で行う。DHF では、(4f)と(6s)の 8 KPs (Kramers pairs)に average-of-configurations (AOC) を適用する。この 8 KPs に 11 電子を分配した CASCI を GASCI(8), さらに(6p)を加えた CASCI を GASCI(11)と表記する。GASCI(8)空間から、スピノルエネルギー 20 au 以下の 123 個の仮想 KPs へ $1 \cdot 2$ 電子励起させて GASCI(8|123)とする。得られた CI 波動関数に対して f-shell Omega decomposition 法[1]を適用し、多数の電子状態を family (原子の j-multiplet の分子へのアナロジー) で分類する。

【結果・考察】 §1. GASCI(11)

GASCI(11)から、基底状態の Ω が実験と同じく 7.5 であることが確認された。この状態

を X7.5 で表す. X7.5 との遷移双極子モーメント (TrM) のノルムが大きい (0.8387 D) 状態が励起エネルギー 2.44 eV の位置に見出された. これが B[15.4] Ω 状態である. その直上 (2.46 eV) に TrM が小さい (0.0872 D) 状態が存在し, これが A[16.4]8.5 状態である. 両状態とも主配置は $(4f)^{10}([6p_{1/2,1/2}]^1)^1$ であるが, 異なる family に属することが分かった.

A[16.4]8.5 状態の下に, $\Omega=8.5$ の状態が 1 つだけあり, これが Y[0.15]8.5 状態である. Z[0.85]7.5 と [0.97] 状態は, Y[0.15]8.5 状態と同じ Family に属す $\Omega=7.5, 6.5$ の状態である. Y[0.15]8.5, Z[0.85]7.5, [0.97] 状態の主配置は全て $(4f)^{10}(6s)^1$ である. A[16.4]8.5 状態と X7.5, Y[0.15]8.5, Z[0.85]7.5 状態との TrM 値 (0.0509 D, 0.7623 D, 1.8760 D) が順に増加している点は観測されたスペクトル (Ref.[3]の Fig. 1) と良く整合している.

§ 2. GASCI(8|123)

さらに正確なエネルギーを得るため GASCI(8|123)を行った. potential energy curves (PECs)に基づく振動解析の結果を Table 1 に与える. 基底状態 X7.5 の R_e は 4.724 au と計算された. X7.5 状態における $(4f)^9(6s)^2$ 配置の CI weight の合計は 0.69 であった. しかし, $R=4.95$ au では $(4f)^{10}(6s)^1$ 配置の CI weight の合計は 0.77 であり, R_e を超えると主配置が $(4f)^9(6s)^2$ から $(4f)^{10}(6s)^1$ に急に変ることが分かる. 伸縮振動数 (ω_e) として, 実験値 (233 cm^{-1}) に非常に近い計算値 (231 cm^{-1}) が得られた. このことは, GASCI(8|123)の高信頼性を示唆している.

Y[0.15]8.5, Z[0.85]7.5, [0.97] 状態の励起エネルギー (ΔE) の計算値は, 実験の term energy (T_v) に近い (Table 1). これら 3 状態はエネルギー的に近接し, 主配置も全て $(4f)^{10}(6s)^1$ で, 同じ Family に属す. この結論は GASCI(11)の結果と整合している.

【結語】 GASCI(8|123)では(6p)が参照配置に含まれないため, A[16.4]8.5, B[15.4] Ω 状態は GASCI(11)を基に議論した. 討論会当日は, 内殻 Dy5s,5p と Cl3s,3p の 8 KPs からの 1・2 電子励起を GASCI(8|123)空間に加えた GASCI(8|123)計算についても報告する予定である. なお, 計算には中京大学 IASAI のコンピュータを利用した.

Table 1. Vibrational analysis for the GASCI(8|123) wavefunctions.

State	Exptl. [3]			Present computation					
	Char. ^a	T_v ^b (eV)	ω_e (cm^{-1})	Ω	N ^c	R_e (au)	ΔE ^d (eV)	ω_e (cm^{-1})	Char. at $R=4.72$ au ^e
X7.5		0	233	7.5	1	4.724	0	231	f^9s^2
				6.5	1	4.857	0.032	158	f^9s^2
Y[0.15]8.5	f^0s	0.019	291	8.5	1	4.952	0.038	270	f^0s
Z[0.85]7.5	f^0s	0.106	284	7.5	2	4.834	0.123	408	f^0s
[0.97]	f^0s	0.120		6.5	2	4.808	0.151	427	f^0s

^a Character. ^b Term energy. ^c Sequential number in a given Ω . ^d Energy difference between the $v=0$ state of each state and that of the X7.5 state. ^e Character at $R=4.72$ au.

【参考文献】

- [1] S. Yamamoto and H. Tatewaki, *J. Chem. Phys.* **142**, 094312 (2015).
- [2] A. L. Kaledin *et al.*, *J. Mol. Spectrosc.* **179**, 310 (1996).
- [3] C. Linton *et al.*, *J. Mol. Spectrosc.* **232**, 30 (2005).
- [4] S. Yamamoto and H. Tatewaki, *Theor. Chem. Acc.* **137**, 112 (2018).
- [5] DIRAC, a relativistic ab initio electronic structure program, Release DIRAC16 (2016), written by H. J. Aa Jensen *et al.*

光学スイッチ設計に向けたビオロゲン含有ポリマーの フォトエレクトロクロミズムに関する量子化学的研究

九大院総理工

○石本晃佑, 折本裕一, 青木百合子

Theoretical study of photo-induced electrochromic reaction in viologen-based polymer for designing optical switch

○Kosuke Ishimoto, Yuuichi Orimoto, Yuriko Aoki

Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University, Japan

【Abstract】 Viologen(V)-based polymer was proposed as a candidate material for telecommunication system. Laser induced quick and large absorption change of the polymer was observed in near-infrared (NIR) region, and was considered to attribute to photo-induced ion-pair charge transfer (IPCT)^{[1][2]}. To clarify the mechanism, we theoretically examined viologen derivatives and its salt with counter ions by time-dependent density functional theory (TD-DFT) for calculating absorption spectrum. All the models with counter ions were found to show NIR absorption coming from excitations from ions to molecule. The importance of counter ions can be concluded from the fact that the NIR peak disappeared for a system without ions. To simulate laser induced IPCT, geometry optimization was performed to stabilize the excitation corresponding to laser wavelength. The structure of V was found to change from twisted to planar form by the optimization. Simultaneously, the result showed IPCT from ions to molecule and red-shift of NIR absorption probably due to twisted \rightarrow planar change. By comparing with biphenyl(BP) salt, it was found that V and BP have different properties regarding NIR peak position, transition components in excitation, and polarization between ions and molecule.

【序】 情報化社会の発達とともに光通信の高性能化（高速化、広帯域化）が急務となっている。特に光スイッチ材料としてレーザー光による吸光度制御(フォトエレクトロクロミズム)が可能なビオロゲン含有高分子 Polymeric 2,7-bis(4-pyridiniumyl) fluorene(PFV) (Fig.1)が提唱され^{[1][2]}、カウンターイオン(X⁻)との塩(PFV²⁺(X⁻)₂)のレーザー励起により通信波長域である近赤外の1400nm、1800nm付近に吸収が発現し、その変化は100フェムト秒オーダーであることが知られている。光照射によるイオン対間電荷移動(IPCT)が引き起こす π 電子の非局在化が吸光度変化の原因と説明されているが(Fig.2)、そのメカニズムは不明であり、性能向上に向けた今後の材料設計にはミクロな視点での機構解明が必要である。高分子PFVの構成要素であるビオロゲン(V)は光励起によるIPCTを起こすことが知られており^[2]、PFVとともにVやX⁻等構成要素の個々の役割も系統的に調べていく。

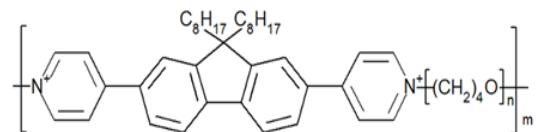


Fig.1. Molecular structure of PFV²⁺

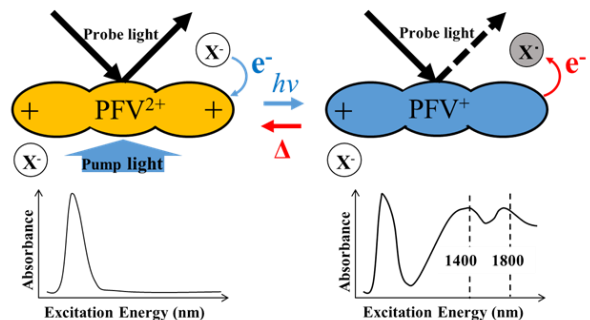


Fig.2. Schematic representation of photo-induced electrochromic reaction and change in absorption spectrum.

【方法】 構造最適化は R(O)HF レベル、吸収スペクトルは B3LYP 汎関数を用いた TD-DFT 法により計算した。基底関数系はヨウ素原子(I)のみ LanL2DZ を適用し、他の軽元素には 6-31G(d)を用いた。

【結果・考察】 PFV のモデルとしてフルオレン(F)とエーテル鎖(E)を含む V 誘導体(FVE)と実験^[1]で使用されたテトラフェニルボラン (TPB) の塩 $FVE^{2+}(TPB)_2$ (Fig.3(a))を調べたところ、TPB から FV 部への遷移係数を持つ近赤外吸収が 1547nm に見られた(Fig.4)。

カウンターイオンの効果を調べるため、ヨウ素 I との塩 $FVE^{2+}(I)_2$ (Fig.3(b))も調べると、I から FV への遷移を示す 1216nm の吸収が見られた^[3](Fig.5)。TPB に比べると短波長側にシフトしているが遷移係数の特徴から同種の近赤外吸収と判断できる。別途 X を含まないモデル計算から近赤外域の吸収が消失することが分かっており、カウンターイオン X が近赤外吸収の発現に必須であると考えられる。各モデルの電荷分布は、 $FVE^{2+}(TPB)_2$ では[電荷 TPB(1):-0.64/TPB(2):-0.78, FVE:+1.42]、 $FVE^{2+}(I)_2$ では[電荷 I(1):-0.82/I(2):-0.83, FVE:+1.65]となり、分子本体と X の間で同程度の分極を示すことも分かった。以降計算コストを抑えるため X = I として解析を行った。PFV の構成要素である V の誘導体メチルビオロゲン(MV)(Fig.3(c))、及び窒素を炭素に置き換えたジメチルビフェニル(DMBP)(Fig.3(d))を調べると、 $MV^{2+}(I)_2$ では 1811nm (Fig.6)、 $DMBP^{2+}(I)_2$ では 1212nm に、X から MV/BP への遷移に対応する近赤外吸収が見られた。また、レーザー光(400 nm)^[1]に相当する励起の遷移先が、 $MV^{2+}(I)_2$ では LUMO、 $DMBP^{2+}(I)_2$ では LUMO+1 と異なること、さらに電荷分布は $MV^{2+}(I)_2$ [電荷 I:-0.82, MV:+1.64]、 $DMBP^{2+}(I)_2$ [電荷 I:-0.28, MBP:+0.56]のように DMBP の方が分子と X 間の分極が小さいことなど、BP と V は異なる特徴を持つことが分かった。

次に、レーザー励起が分子構造・吸収特性に与える影響をシミュレートするため、 $MV^{2+}(I)_2$ に対して実験のレーザー光(400nm)に近い波長の励起 $V(b_{2g} \rightarrow b_{3u})$ (Fig.6)を安定化させるよう TD-DFT で構造最適化を行った。その結果から分子本体(MV)の電荷が +1.52(基底状態構造(GS)) \rightarrow +1.34(励起状態構造(ES))と変化量は小さいものの分子本体および X がともに中性に近づく IPCT が見られ、さらに 2 つのピリジニウム環 (Fig.3(e))の間のねじれ角が $22.4^\circ \rightarrow 0.0^\circ$ と平面化を起こした。また近赤外吸収 $I \rightarrow V(b_{3u})$ が 1811nm(GS) \rightarrow 1929nm(ES)と長波長シフトし、平面化による π 電子の非局在化との関連性が示唆される。今後、固体中を想定し隣接高分子鎖との相互作用も考慮した解析などを行い、さらにメカニズム解明を進めていく。

【参考文献】

[1] T. Nagamura, Y. Nagai, A. Furube, S. Murata: Appl. Phys. Lett., **3444**, 85 (2007) [2] F. Ito, T. Nagamura: J. Photochem. Photobiol. C., **185**, 8 (2007) [3] Y. Orimoto, K. Ishimoto, Y. Aoki: J. Phys. Chem. C., **122**, 4546 (2018)

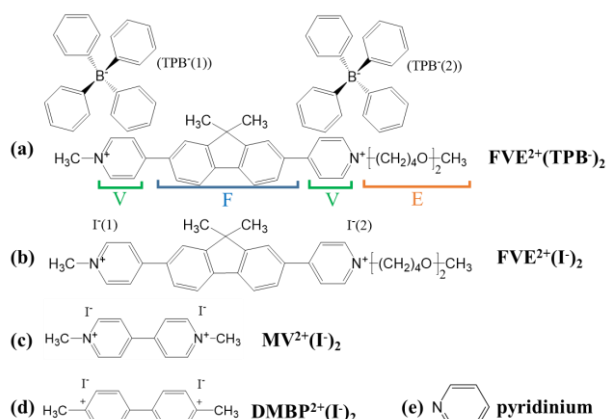


Fig.3. Model molecules for the calculations.

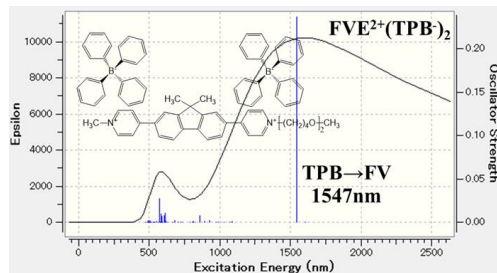


Fig.4. Absorption spectra of $FVE^{2+}(TPB)_2$.

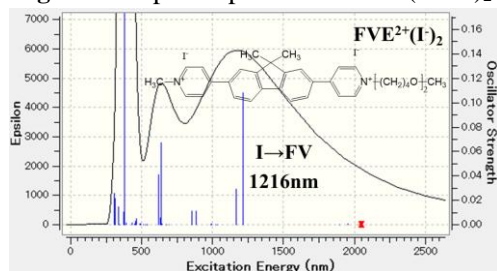


Fig.5. Absorption spectra of $FVE^{2+}(I)_2$.

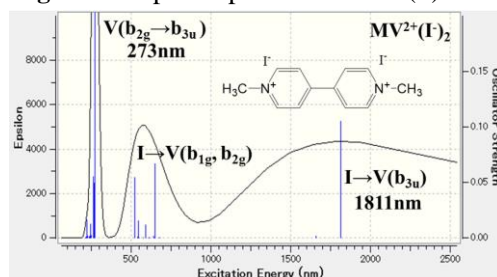


Fig.6. Absorption spectra of $MV^{2+}(I)_2$

1P089

活性酸素・抗酸化物質系のシミュレーションに向けて、 新たな半経験的量子力学手法の開発

阪大院理

○北川甲コリン, 川上貴資, 山中秀介, 奥村光隆

Development of new Semi-Empirical Method for Simulations of Active Oxygens and Antioxidants

○Colin K. Kitakawa, Takashi Kawakami, Shusuke Yamanaka, Mitsutaka Okumura
Department of Chemistry, Osaka University, Japan

【Abstract】 Because active oxygen and antioxidants are directly related to cancer, aging and health, they have been studied in great depth for the past several decades. However, their effects to our body and the reaction mechanisms are still largely unknown. This is because determination of mechanism *in vivo* are faced with multiple difficulties. First, it is hard to identify the molecules involved, because cell functions by interactions of many molecules. Second, radicals are very hard to detect because they have a very short half-life (e.g. OH radical has half-life in order of nanoseconds) much shorter than typical biological scale, which limits effectiveness of biological procedures. One possible approach to this problem is molecular simulation. Since both quantum effects and thermal fluctuations are necessary for discussion of radicals *in vivo*, QM/MM multiscale MD must be utilized. The problem remains that 1 million QM simulations are necessary for simulation of 1ns. Since *ab initio* methods are too time-consuming for this purpose, semi-empirical (SE) methods have attracted much attention [1]. However, existing SE methods are optimized for closed shell systems, and thus cannot simulate radicals accurately. To overcome this problem, we have developed a new hybrid semi-empirical method.

【序】 活性酸素や抗酸化物質の関わる生体内 (*in vivo*) の反応は癌や老化、その他の疾患との関連で着目され、何十年も研究されてきたが、その反応機構は多くが未だに解明されていない。機能解明を阻んでいる原因としては、生体内では多彩な分子が相互作用し合うことで機能しているため、反応に関わる分子を特定することが容易でないこと、活性酸素の寿命 (例えば OH ラジカル半減期はナノ秒スケール) が生物学的尺度からすると非常に高速であるため、生物学的医学的実験では検出されにくい事などが挙げられる。これらの問題に対する一つのアプローチとして、分子シミュレーションが考えられる。

生体反応には量子効果と熱揺らぎの効果両方が大きく関わるため、QM/MM マルチスケール分子動力学法 (MD) による自由エネルギーに基づいた議論が必要となる。問題は、時間スケールが 1 ns 以上の反応を 1 ステップが 1 fs の MD 計算でシミュレートする為、QM 計算を 100 万回以上行う必要がある事である。この為、高速な計算が可能な QM 手法として、種々の実験結果を再現するよう第一原理 (*ab initio*) 法の二電子積分計算部分をパラメータに置き換えた半経験的手法(SE)が着目されている[1]。しかし、既存の SE は開殻系を対象としていてラジカルは扱えない。このような理由から、ラジカル分子の自由エネルギーに基づく解析は困難であり、生体内ラジカル分子の計算例はこれまでほとんど報告されていない。この問題を解決するため、我々は

新たな半経験的手法を開発した。

【方法 (実験・理論)】 既存の半経験的手法の例として PM_x と DFTB が挙げられる。これらはそれぞれ第一原理 Hartree-Fock 法と密度汎関数理論に起源を持つ近似であり、それらの(欠点を含む)特徴を継承している[2]。そこで我々は以下の式に表されるように、これら既存の手法のハイブリッド化によって改善を試みた。

$$[\alpha F^{PM6} + (1 - \alpha)F^{DFTB}]\Psi_i = \varepsilon_i^{Hybrid} \Psi_i$$

ただし F^{PM6} は PM6、 F^{DFTB} は DFTB の直交基底でのハミルトニアン行列、 ε_i^{Hybrid} はハイブリッド化されたハミルトニアン軌道のエネルギーである。

本手法は、MD 計算パッケージ AmberTools17 の量子計算ライブラリ sqm に実装した。また参照計算としての *ab initio* 計算は Gaussian09 Rev.C で行った。

【結果・考察】 精度を比較するため、Fig.1 に O₂⁻ラジカルの解離曲線を我々の手法と PM6、DFTB、CCSD(T)/6-31G** で計算したものを示す。エネルギーは解離極限との差を取ってある。半経験的手法の中で我々の手法の最安定距離が CCSD(T) と最も近い。またその近傍における曲線形もより近いものとなっており、より精度の高い MD 計算が期待できる。Fig. 2. では一重項・三重項ギャップを求め、実験値と比較した。こちらも、既存の手法と比べ改善が見られる。現在、さらに PM6 と DFTB 双方のパラメータ調節に取り組んでおり、精度向上が期待される。

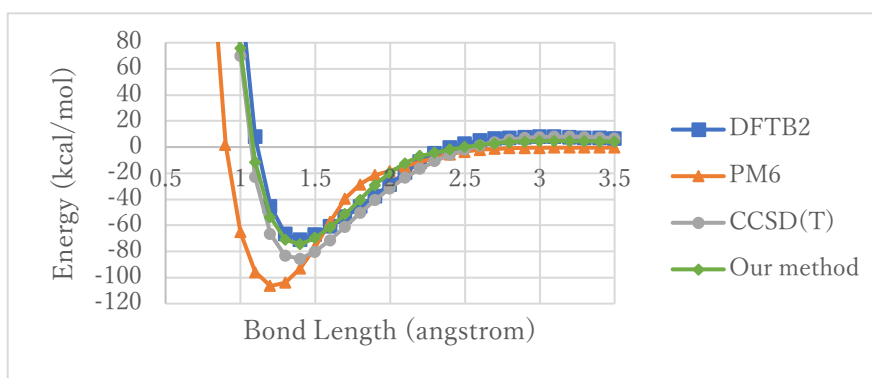


Fig. 1. Comparison of dissociation curve of O₂⁻ radical anion

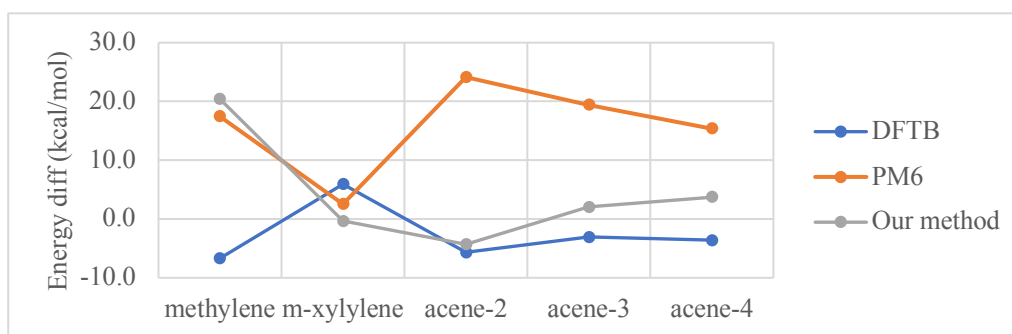


Fig. 2. Comparison of difference of singlet-triplet gap from experimental data

【参考文献】

- [1] T. Saito, Y. Kitagawa, Y. Takano, *J. Phys. Chem. A*, **120** (2016) 8750
- [2] A. J. Cohen, P. Mori-Sánchez, W. Yang, *Science*, **321** (2008) 792.

チタン結合ペプチドと酸化物表面の反応解析

¹福井大院工, ²福井大院工
○佐藤竜一¹, 福島啓悟²

Reaction analysis of titanium binding peptide and oxide surface

○Ryuichi Sato¹, Akinori Fukushima²

¹ Graduate School of Engineering, University of Fukui, Japan

² Faculty of Engineering University of Fukui, Japan

【Abstract】 Aptamers are molecules which make bonds only with specific molecules selectively. To become easy to measure the concentration of metals in the blood which cannot be measured without a large equipment, research on aptamers has been actively conducted. Currently, it is necessary enormous experiment to develop new aptamer. Therefore, it is required to predict its structure by numerical calculation and suppress development cost. Thus it is necessary to understand how peptide aptamers interact with inorganics and how their interactions are specific. In this study, the reaction analysis of existing titanium-binding aptamer and the metal particle are carried out using molecular dynamics simulation. As a result of the simulation, it is suggested that minTBP-1 cannot combine hydrated oxide surface and it was found that minTBP-1 recognized difference of the intermolecular force of the oxide.

【緒言】

特定の物質とだけ結合し、他の物質とは結合しないという結合に選択性・特異性を持つ物質をアプタマーという。アプタマーは、バイオマーカーの検出等の医療分野で用いられている。アプタマーには、DNA や RNA を用いた核酸アプタマーと安価で大量生産が可能なペプチドアプタマーがあり、ペプチドアプタマーで様々な金属と結合するものを実現できれば、大型の設備を使わないと測定できない血中の金属濃度の測定をできるようになることから盛んに研究が行われている。現在何故アプタマーが金属との結合に選択性を示すのか解明されておらず、新しいアプタマーを開発するには、フェージディスプレイ法を用いて用意したランダムな配列のペプチドから標的の物質とだけ結合するものを見つけ出す必要があり、これにコストがかかるという問題がある。そこで、標的の物質と結合するペプチドアプタマーの構造を数値計算により予測し、開発コストを抑えるために、既存のペプチドアプタマーと標的の分子が選択性を示す理由を明らかにする必要がある。本研究では、既存のチタンと選択的に結合するチタン結合ペプチドの内、無機表面の反応に重要な役割を果たしている minTBP-1[1] と呼ばれる RKLPGA ペプチドを対象として、分子動力学シミュレーションにより、TiO₂ 表面および α -Fe₂O₃ 表面と minTBP-1 の反応の解析を行い、酸化チタン表面と酸化鉄表面の反応の違いを考察した。

【計算方法及び計算モデル】

分子動力学計算には、LAMMPS を用いた。計算系を Fig.1 に示す。系が安定するまでは、タイムステップ 0.1fs で速度スケーリング法、系が安定してからは、タイムステップ 1fs, NVE アンサンブルで計算した。minTBP-1 の構造と電荷分布は、Gaussian16

を用いてモデルした。水のモデルは、SPC/E モデルを使用した。minTBP-1 と相互作用させる金属は、二酸化チタンであるルチル、三酸化二鉄であるヘマタイトを使用した。計算系は、一方に金属結晶が敷き詰められた直方体のボックスで、チタン結合ペプチドを1個、水分子を3000個とした。境界条件は、上面には完全弾性反射条件、左右面には周期境界条件を使用した。金属結晶は、固定(凍結)、水とチタン結合ペプチドは300K となるように設定した。

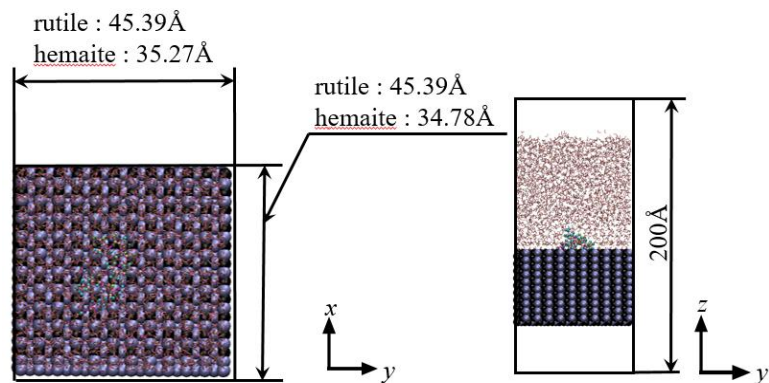


Fig.1 Simulation box

【結果と考察】

シミュレーションの結果、minTBP-1 はルチルには結合するが、ヘマタイトには結合しなかった。minTBP-1 のアルギニンのアミノ基の N 原子とヘマタイト表面の距離を基準としたときの、minTBP-1 のポテンシャルを Fig.2 に示す。また、minTBP-1 と金属表面の最近接距離の時間変化を示したものを Fig.3 に、金属表面の水の密度分布を Fig.4 に示す。Fig.3,4 から、ルチルと minTBP-1 の最近接原子は、ルチル表面から 1 Å 程度あり、ルチル表面の構造化した水の領域にあることが分かる。また、ヘマタイト と minTBP-1 の最近接原子は、40ps-100ps の間、ヘマタイト表面から約 10 Å-16 Å の距離にあり、ヘマタイト表面の水の構造化が収束している領域にあることが分かる。これらのことから、minTBP-1 と金属と結合の有無が発生する要因として、構造化した水の層の厚さが考えられ、minTBP-1 はヘマタイト表面の構造化された水の層が厚いためにヘマタイトに結合できなかったと考えられる。

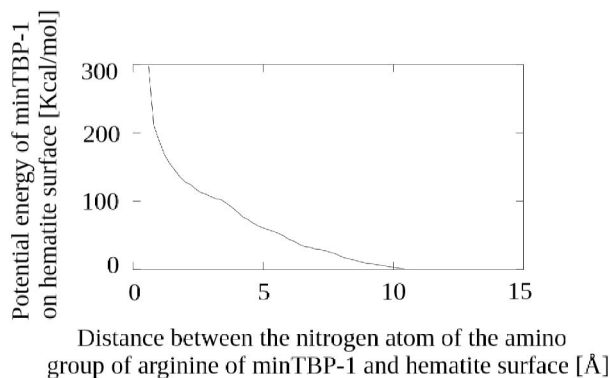


Fig.2 Potential energy of minTBP-1 on hematite surface

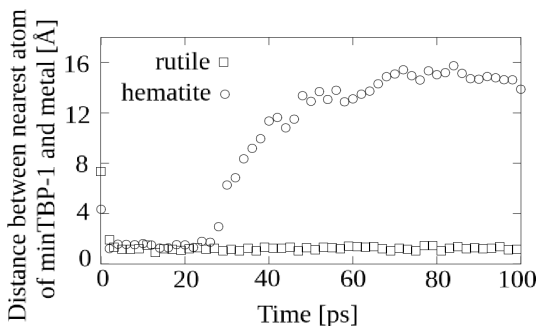


Fig.3 Distance from metal surface

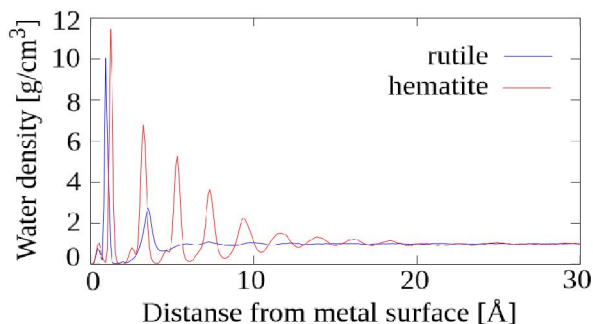


Fig.4 Distribution of water density on metal surface

【参考文献】

[1] 芝 清 隆, バイオと無機材料の結合 —分子進化学で得られた無機材料結合性ペプチド—表面科学 Vol. 27, No. 3, pp. 164—169, 2006

カウンターアニオンが与える 水溶性歯車状両親媒性分子の自己集合安定性に関する理論的研究

¹横浜市大生命ナノ, ²東大院総合, ³FOCUS, ⁴横浜市大DSセンター
○小出 卓哉¹, 増子 貴子¹, 平岡 秀一², 長嶋 雲兵³, 立川 仁典^{1,4}

Theoretical study on the stability of self-assembled water-soluble gear-shaped amphiphile molecules caused by counter anions

○Takuya Koide¹, Takako Mashiko¹, Shuichi Hiraoka², Umpei Nagashima³,
Masanori Tachikawa^{1,4}

¹Graduate School of NanobioScience, Yokohama City University, Japan

²Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo, Japan

³Foundation for Computational Science, Japan

⁴Data Science Center, Yokohama City University, Japan

【Abstract】 Recently, Hiraoka *et al.* found that a cube-shaped hexamer, i.e. nanocube $\mathbf{1}_6^{12+}$ shown in Fig. 1, is formed from water-soluble gear-shaped amphiphile (GSA) molecules ($\mathbf{1}^{2+}$). The nanocube $\mathbf{1}_6^{12+}$ has high thermal stability and maintains a cubic structure in water[1]. The iodide ion is arranged as counter anion, since molecule $\mathbf{1}^{2+}$ has positive charge on methyl-pyridinium rings in GSA. However, it is difficult to elucidate the role of the counter anion for the stability of the nanocube by experiment. Furthermore, the encapsulation dynamics of counter anion(s) in the nanocube $\mathbf{1}_6^{12+}$ has not been clarified too. In this study, thus, we aimed to **elucidate the process of encapsulation of counter anion in nanocube $\mathbf{1}_6^{12+}$** with molecular dynamics (MD) simulation. We have found that **the reason of stability is the iodide ion encapsulation into the nanocube $\mathbf{1}_6^{12+}$** .

【序】 近年、平岡らは水溶性の歯車状両親媒性分子 $\mathbf{1}^{2+}$ が水溶媒中で自発的に集合し、カウンターアニオンが包接された箱型六量体(ナノキューブ $\mathbf{1}_6^{12+}$)を形成することを実験的に報告した[1]。このナノキューブは分解温度が 112 °C と高い熱安定性を示すことも判明している[2]。しかしながら、カウンターアニオンがナノキューブに与える影響を実験だけで解明するのは困難である。そこで、我々はカウンターアニオンがナノキューブに与える構造安定性の影響を理論的に解明することを目的とした。当日は、カウンターアニオンがナノキューブに包接されるメカニズムと局所構造の変化について報告する。

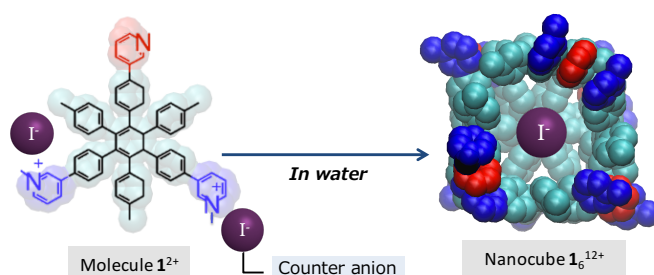


Fig. 1 Chemical structure of water-soluble gear-shaped amphiphile molecule $\mathbf{1}^{2+}$ and iodide ion. Six molecules $\mathbf{1}^{2+}$ in aqueous solvent self-assemble and form nanocube $\mathbf{1}_6^{12+}$ encapsulating an iodide ion. Nanocube $\mathbf{1}_6^{12+}$ has an axis of S_6 symmetry, and three methyl groups are located at both poles of S_6 axis.

【方法】 カウンターアニオンがナノキューブに包接される過程を解明するために、AMBER16[3]を用いて分子動力学(MD)計算を実行した。初期構造には、X線結晶構造解析および ¹H-NMR[1]により得られたナノキューブを用い、ナノキューブの内側に

17 個の水分子を包接させた。初めに GAFF および HF/6-31G(d) 計算により得られた最安定構造の静電ポテンシャルに基づいた RESP 電荷を用意し、ナノキューブ構造の最小化計算を実行した後、その周りに溶媒を配置して最小化計算を実行した。次に、周期境界条件のもとで溶媒の密度を実験値に合わせるために *NPT ensemble* に基づく MD 計算を実行した。その後、温度を室温(300 K)に設定し、*NVT ensemble* に基づく MD 計算を 25 本それぞれ 10 ナノ秒実行した。

【結果・考察】時間発展に対する構造変化を追跡するために、時間 t と初期時刻($t = 0.0$ nsec.) におけるナノキューブの構造の差を定量化できる平均二乗偏差(Root mean square deviation: RMSD)を計算し、Fig. 2 に示した。このグラフから、RMSD 値は 1.62 nsec では 2.0 Å 以上となり、7.20 nsec. 以降では、初期値に近い一定の平均値に収束していることがわかった。また、すべてのトラジェクトリにおいて、ナノキューブはヨウ化物イオンを包接することがわかった。そのため、ナノキューブの安定化には、ヨウ化物イオンの包接が重要であることが考えられる。さらに、その包接過程は Fig. 3 に示す**三段階**に分けることができる。

《**拡張段階** (1.62 ~ 2.00 nsec.)》

S_6 対称軸の両極に位置する 3 つのメチル基の間の距離が伸長して、初期の箱型構造とは異なる構造に変化する段階

《**包接段階** (5.40 ~ 7.20 nsec.)》

前段階で生成した空間からヨウ化物イオンが入り込み、ヨウ化物イオンをナノキューブ内部に包接する段階

《**会合段階** (7.20 ~ 10.0 nsec.)》

包接したヨウ化物イオンにより、3 つのメチル基の間の距離が収縮し、初期の箱型六量体に近い構造へ変化する段階

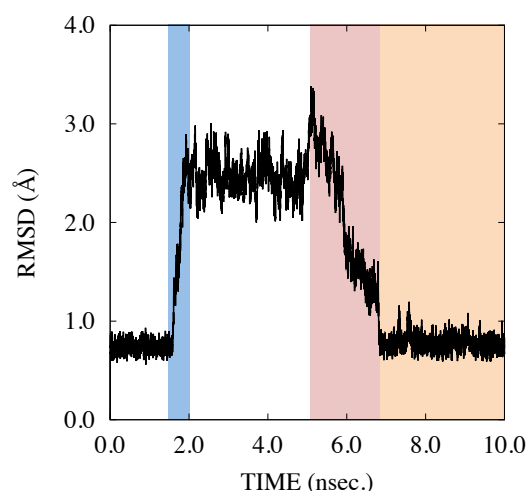


Fig.2 Root mean square deviation (RMSD) between initial structure ($t = 0.0$ nsec.) and structure at each time t of nanocube $\mathbf{1}_6^{12+}$.

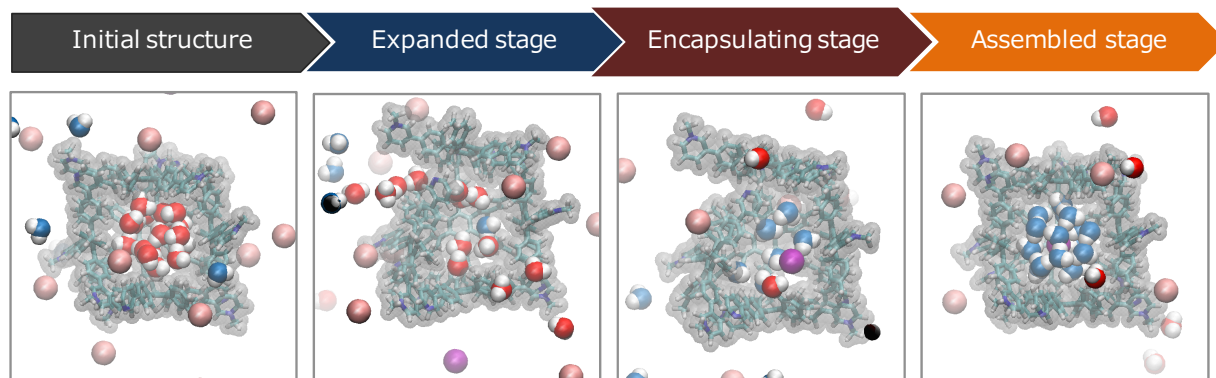


Fig.3 Overview of molecular variation for encapsulation of iodide ion into nanocube $\mathbf{1}_6^{12+}$.

【参考文献】

- [1] S. Hiraoka, T. Nakamura, M. Shiro, and M. Shionoya, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 13223 (2010).
- [2] Y.-Y. Zhan, K. Ogata, T. Kojima, T. Koide, K. Ishii, T. Mashiko, M. Tachikawa, S. Uchiyama, S. Hiraoka, *Commun. Chem.*, **1**, 14 (2018).
- [3] D. A. Case *et al.*, AMBER16, University of California, San Francisco, CA (2016).

アモルファスシリカ・水界面の分子動力学シミュレーション

¹茨城大工, ²東北大院理, ³京都大学触媒・電池元素戦略ユニット

○城塚達也¹, 小幡恭子¹, 森田明弘^{2,3}

Molecular Dynamics Simulations of Amorphous Silica/Water Interfaces

○Tatsuya Joutsuka¹, Kyoko Obata¹, Akihiro Morita^{2,3}

¹ College of Engineering, Ibaraki University, Japan

² Graduate School of Science, Tohoku University, Japan

³ ESICB, Kyoto University, Japan

【Abstract】 Silica is a most common material and plays a key role not only in geology but also is used in electronic devices *etc.* Despite immense research thus far, the molecular-level understanding of the silica/water interfaces remains elusive because of the limited means to directly measure such a buried interface. To unravel the chemistry of such an interface at a molecular level, the sum frequency generation (SFG) spectroscopy is a quite powerful means. In addition, molecular dynamics simulations can provide further molecular-level insight into structure and dynamics at interfaces. On the computational side, however, a major challenge is the creation of the amorphous silica surface. Accordingly, the purpose of this study is to understand how to generate interfacial structures by simulation and the structure at the amorphous silica/water interfaces. We especially discuss the relation between the interfacial structures and SFG spectra.

【序】 シリカは最も一般的で重要な材料であり、マイクロチップなどの電子デバイスに広く利用されている。シリカは自然界にも地殻内の石英として存在するため、地質学においても重要な役割を果たす。しかし、これまでの莫大な研究にもかかわらず、シリカ/水界面の分子レベルでの構造やダイナミクスは依然不明な点が多い。その理由の1つとしてこのように埋もれた界面を直接測定する手法が限られていることがあげられる。

このような界面化学を分子レベルで解明するために、和周波発生 (SFG) 分光法は非常に強力な手法である。しかし、この手法の障害の1つは、溶液の pH 変化などにより界面が帯電した場合、検出された信号が 1 nm 以上に及ぶ電気二重層からの寄与を含み、これが界面から生じる寄与と重なってしまうことである。シリカ・水界面はその典型例となっており、この障害を理論的に克服するために、我々は電気二重層の寄与を直接計算する理論を開発し、石英/水界面[1,2]、海塩粒子[3]などに適用した。

他方で、分子動力学 (MD) シミュレーションは、界面における構造およびダイナミクスに関する分子レベルの描像を提供することができる。しかしながら、特に古典 MD シミュレーションによって非晶質シリカ表面を生成し、界面を形成することは一般に困難である。この表面は不均一であると良く知られており、非反応性の古典 MD シミュレーションでは扱うことができない。この表面を生成するために、反応性力場 [4]、*ab initio* MD シミュレーション [5] など、いくつかのアプローチが用いられてきた。

したがって、本研究では、MD シミュレーションによりアモルファス (非晶質) シリカ・水界面における構造を解析する。界面構造を *ab initio* MD シミュレーションによって生成した後、SFG スペクトルを古典 MD シミュレーションにより計算する。(Fig. 1) 特に、界面構造と SFG スペクトルとの関係について議論する。

【方法 (実験・理論)】

ガラスシリカの全体の計算手順は、1. DFT 計算によるアニーリング、2. 界面生成、3. SFG スペクトルを計算するための古典 MD シミュレーションからなる。

初めに、アニーリング計算ではシリカ (243 原子) を用い、実験の密度を再現するように MD セルの長さを決定した。DFTB+[6]を用いて 8000 K で 10 ps の MD シミュレーションを実行し、統計的に独立したトラジェクトリーを 68 個に分離する。次に、各トラジェクトリーについて、温度を 50 ps かけて 25°C から線形に変化させることによってシリカを冷却しアニーリングを行った。最後に、室温 25°C で 10 ps の production run を行い、動径分布関数を計算した。

続いて、シリカ表面を生成するために、バルクシリカを $15.4 \text{ \AA} \times 15.4 \text{ \AA} \times 32.4 \text{ \AA}$ のシミュレーションセルに入れる。まず真空中で表面を緩和するためにこのシリカスラブを構造最適化する。続いて、シラノール基 (Si-OH) を表面に付着させるために、シリカスラブと水スラブ (別の MD シミュレーションによって独立して平衡化された 100 個の水分子) を同じシミュレーションセルに入れる。シリカスラブの界面垂直方向に中心から 1 \AA 以内にある原子を固定して 10 ps のシミュレーションを実行した。

最後に、生成されたシリカスラブと、500 個の水分子 (CRK 水モデル[7]) を用いて、古典 MD シミュレーションを行った。

【結果・考察】

計算されたアモルファスシリカの動径分布関数を Fig. 2 に示す。計算された結果は実験結果[8]と (特に Si-Si 原子ペアが) 一致することが分かった。また、生成されたシリカスラブの表面シラノール密度は約 4 nm^{-2} となり実験結果[9]とも対応することが分かった。発表では更に界面構造の詳細と SFG スペクトルについて話す予定である。

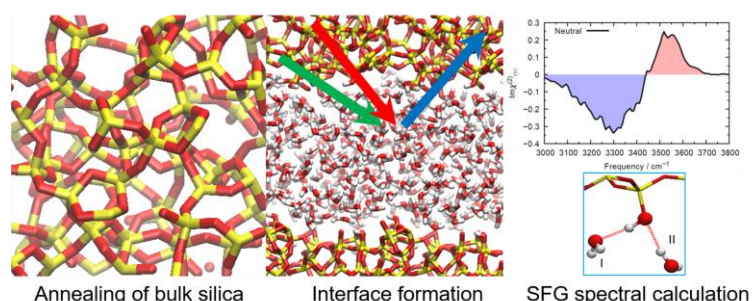


Fig. 1. MD simulation procedure.

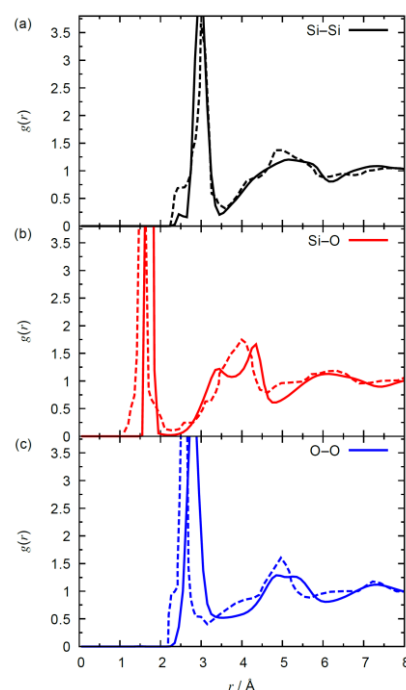


Fig. 2. Radial distribution function of bulk silica. Solid: calculation. Dashed: experiment[8]

【参考文献】

- [1] T. Joutsuka, T. Hirano, M. Sprik, and A. Morita, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 3040 (2018).
- [2] T. Joutsuka and A. Morita, *J. Phys. Chem. C* **122**, 11407 (2018).
- [3] S. K. Reddy, R. Thiriaux, B. A. Wellen Rudd, L. Lin, T. Adel, T. Joutsuka, F. M. Geiger, H. C. Allen, A. Morita, and F. Paesani, *Chem* **4**, 1629 (2018).
- [4] B. P. Feuston and S. H. Garofalini, *J. Chem. Phys.* **89**, 5818 (1988).
- [5] F. Tielens, C. Gervais, J. F. Lambert, F. Mauri and D. Costa, *Chem. Mater.* **20**, 3336 (2008).
- [6] B. Aradi, B. Hourahine, and Th. Frauenheim, *J. Phys. Chem. A* **111**, 5678 (2007).
- [7] T. Ishiyama and A. Morita, *J. Chem. Phys.* **131**, 244714 (2009).
- [8] D. A. Keen and M. T. Dove, *J. Phys. Condens. Matter* **11**, 9263 (1999).
- [9] L. T. Zhuravlev, *Colloids Surf. A* **173**, 1 (2000).

Push-pull-biphenyl (PPB) 誘導体の開殻性、電荷移動性、 非線形光学物性の相関とねじれ角依存性に関する理論研究

¹阪大院基礎工, ²阪大院理

○北野奨実¹, 山根正暉¹, 當波孝凱¹, 岸亮平¹, 平尾泰一², 久保孝史², 中野雅由¹

Theoretical Study on Twisted Angle Dependence of Correlations between Push-Pull-Biphenyl Derivatives in Open-shell Nature, Charge Transfer, and Nonlinear Optical Properties

○Shoma Kitano¹, Masaki Yamane¹, Takayoshi Tonami¹, Ryohei Kishi¹, Yasukazu Hirao², Takashi Kubo², Masayoshi Nakano¹

¹ Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Japan

² Graduate School of Science, Osaka University, Japan

【Abstract】

Recently, we have theoretically predicted that asymmetric open-shell singlet systems have a potential to exhibit significantly enhanced nonlinear optical (NLO) properties compared to their symmetric and closed-shell counterparts. In this study, we focus on a push-pull-biphenyl derivative as a candidate of asymmetric open-shell singlet systems with tunable open-shell and asymmetric characters through the control of twisted angle θ between the donor and acceptor parts. We here investigate θ dependence of open-shell character, asymmetry and third-order NLO properties of this system by using several quantum chemical calculation methods.

【序】近年の理論、実験に基づく研究により、中間の開殻性を有する対称一重項開殻分子系が、従来の閉殻分子系に比べて著しい三次非線形光学 (NLO) 特性の増大を示すことが明らかになってきた [1]。一方、理論モデルによる予測からは、電荷分布の非対称性を導入した非対称開殻一重項分子において、対称系をさらに凌駕する三次 NLO 特性を示す可能性が示唆されており [2]、その分子設計に注目が集まっている。非対称開殻 π 共役系の候補として、ビフェニルにドナーとアクセプターを導入した Push-pull-biphenyl (Fig. 1, **1**) が考えられる。この系は、類縁体が合成されている実在系でもあり [3]、化学修飾などによりねじれ角 θ を変化させることで、ドナー-アクセプター間の相互作用強度が変化する一方、中央の π 結合の開裂に伴う開殻性の変化も期待されるため、開殻性と非対称性を同時に制御できる可能性がある。分子 **1** は中性閉殻(NC)、中性開殻(NO)、双性イオン閉殻(ZC)の三種類の共鳴構造を描くことができ(Fig. 1)、その寄与は θ に応じて変化すると考えられる。そこで本研究では分子 **1** の開殻性、非対称性および三次 NLO 特性の θ 依存性について、複数の量子化学計算法を用いて検討した。

【方法 (実験・理論)】分子 **1** の構造最適化を UNOCASSCF(12,12)/6-31+G*レベルで行った結果、 $\theta = 0^\circ$ で安定構造が得られた。そこで、 $0^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$ の範囲で θ を 10° ずつ変化させ、 θ を固定した条件で構造最適化を行った。開殻性の指標であるジラジカル因

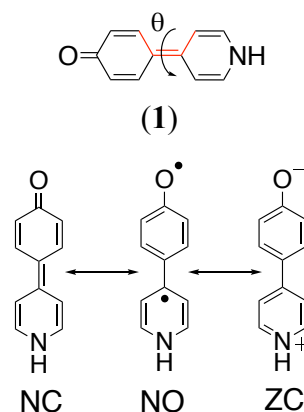


Fig.1. Push-pull-biphenyl (**1**) and resonance structure

子 y は最低非占有自然軌道 (LUNO) の占有数により算出する。電子状態計算法依存性を検討するため、UNOCASSCF(12,12)での結果の他に、PUHF、UCCSD、UB3LYP、LC-UBLYP ($\mu = 0.33 \text{ bohr}^{-1}$)、CAM-UB3LYP の各手法を用いて計算を行った。分子長軸方向の静的第二分極率 γ は全エネルギーに基づく有限場法により算出し、UCCSD(T)の結果を参照として、LC-UBLYP($\mu = 0.33 \text{ bohr}^{-1}$)、CAM-UB3LYP、 U_{ω} B97-XD の各種汎関数を用いて計算を行った。以上の計算は 6-31+G*基底関数系を用い、全ての電子状態計算は、Gaussian09 プログラムパッケージを用いて行った。

【結果・考察】全エネルギーのねじれ角 θ 依存性を Fig. 2 に示す。 $\theta = 0^\circ$ で最も低くなり、 θ の増加に伴って滑らかにエネルギーが増加した。Fig. 3 にジラジカル因子 y を Fig. 4 に電荷の非対称性を表すピリジン環側の NPA 電荷の総和 Q の θ 依存性をそれぞれ示す。UCCSD の結果は、 $\theta = 0^\circ$ では $y = 0.048$ 、 $Q = 0.308$ となり、中性閉殻型の共鳴構造の寄与が大きいと考えられる。 $\theta = 90^\circ$ では $y = 1$ 、 $Q = 0$ となり、中性開殻型の寄与が大きく、双性イオン閉殻型の寄与はほぼないと考えられる。一方、 y 、 Q ともに中程度の値を取る領域は $\theta = 60^\circ - 80^\circ$ 付近に存在し、この領域では開殻性と非対称性が共存すると考えられる。UB3LYP を除く各汎関数は UCCSD の傾向を定性的に再現しており、HF 交換項の割合により $\theta = 90^\circ$ で異なる電子構造が予測された。 $\theta = 60^\circ - 90^\circ$ における γ の結果を Fig. 5 に示す。UCCSD(T)では開殻性と非対称性が共存する $\theta = 75^\circ$ でピーク値 $\gamma = 20.2 \times 10^6 \text{ a.u.}$ をとり、この値は $\theta = 0^\circ$ ($6.11 \times 10^4 \text{ a.u.}$) および 90° ($8.50 \times 10^4 \text{ a.u.}$) に比べて大きく増大する結果が得られた。一方、検討した各種 DFT 汎関数では、ピーク位置は $75^\circ - 80^\circ$ となるが、ピークの絶対値は大きく過大評価する結果が得られた。このことから開殻性と非対称性が共存する領域では、三次 NLO 特性が著しく増大する一方、計算による評価は電子相関手法に大きく依存することが明らかになった。

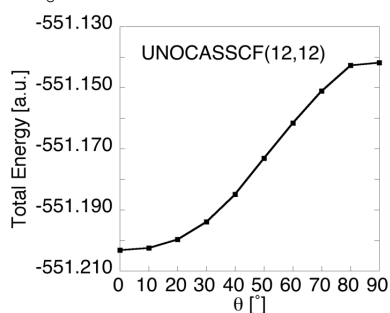


Fig. 2. θ dependence of total energy at UNOCASSCF(12,12)

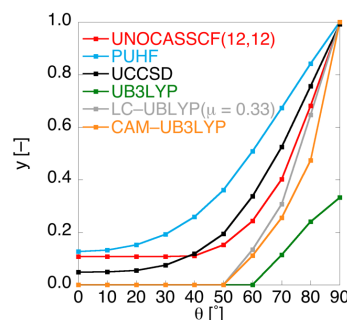


Fig. 3. θ dependence of y

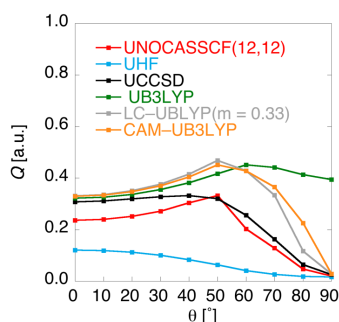


Fig. 4. θ dependence of Q

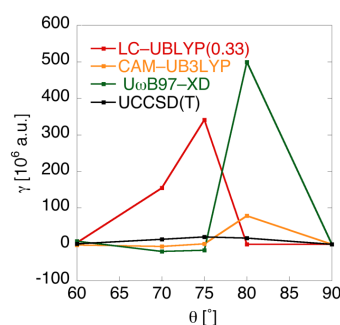


Fig. 5. θ dependence of γ

【参考文献】

- [1] M. Nakano et al. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 033001 (2007); *J. Phys. Chem. Lett. (Perspective)* **6**, 3126 (2015)
- [2] M. Nakano et al. *J. Chem. Phys.* **138**, 244306 (2013)
- [3] V. Diemer et al., *Tetrahedron Letters* **46**, 4737 (2005)

メタノールの光解離反応に関する理論的研究

¹筑波大計算セ, ²東大院理○栢沼愛¹, 庄司光男¹, 相川裕理², 梅村雅之¹, 重田育照¹

Theoretical Study on the Photodissociation Reaction of Methanol

○Megumi Kayanuma¹, Mitsuo Shoji¹, Yuri Aikawa², Masayuki Umemura¹, Yasuteru Shigeta¹¹Center for Computational Sciences, University of Tsukuba, Japan²Graduate School of Science, The University of Tokyo, Japan

【Abstract】 In interstellar clouds, UV photolysis is a major sources of radicals, which generate complex organic molecules on icy grains. We analyzed the photodissociation reaction of methanol in the gas phase using quantum chemistry calculations to reveal the details of the mechanisms, especially focusing on the formation of CH₃O and CH₂OH radicals. Surface hopping simulations on the electronic excited states were performed at TDDFT level of theory. We also analyzed the potential energy curves of the low-lying excited states along the O-H or C-H bond elongation using CASPT2 method. We revealed that the formation of CH₃O + H occurs more frequently than that of CH₂OH + H on S₁ state. On the other hand, the ratio of CH₂OH + H will be higher than that of CH₃O + H during the reaction on the ground state. We also discuss why CH₂OH formed more frequently than CH₃O in solid state in contrast to the reaction in the gas phase.

【序】 星間空間において、これまで 150 種以上の分子が観測されており、その中には有機分子も多く含まれている。これらのうち複雑な有機分子は、気相反応ではなく、星間ダスト表面のラジカル反応によって生成すると考えられている。ラジカル反応の活性化エネルギーは低い為、星間空間の低温環境 (10 ~ 100 K) でも容易に起こり得る[1]。星間空間における主なラジカル生成機構は、紫外線による光解離反応であると考えられている。それゆえ、星間分子の光化学反応の詳細を理解することは、星間空間の化学進化を考える上で重要である。メタノールは、星間氷の主要成分の一つであり、宇宙化学において重要な有機分子である。メタノールの光解離反応に関しては、先行実験研究により、気相中では CH₃O + H の方が CH₂OH + H よりも多く生成する ((CH₂O + 2H):(CH₃O + H):(CH₂OH + H) ≈ 1:0.25:0.15) 一方、氷中では CH₂OH + H の方が多く生成する ((CH₃O+H):(CH₂OH+H) ≈ 1:5) ことが示されている[2]。しかし、気相中と固相中の反応分岐比が異なる理由は明らかにされていない。本研究では、気相中におけるメタノールの光解離反応の詳細を、量子化学計算を用いて明らかにすることを目的とする。さらに、反応機構の中で、固相中での反応において影響を与える要因を考察することで、気相中と固相中において反応分岐比が異なる理由についても明らかにする。

【方法】 まず、平衡構造における励起状態を TDDFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ 及び EOM-CCSD/aug-cc-pVTZ レベルで解析した。続いて、surface hopping simulation を、TDDFT レベルで、NEWTON-X プログラム[3]を用いて行った。100 種の初期状態を用いて、S₁₀ 状態からダイナミクスシミュレーションを開始して、S₁ 状態に戻るまでの反応の詳細を解析した。また、O-H、C-H、及び C=O 結合解離に伴う S₀ ~ S₂ 状態のポテンシャルエネルギー変化を、CASPT2 法を用いて解析した。

【結果・考察】平衡構造における励起エネルギー計算の結果から、TDDFT 法は励起エネルギーを過小評価する傾向がある (S_{10} 状態は、TDDFT で 9.67 eV、EOM-CCSD で 10.38 eV) が、定性的には対応していることを確認した。ダイナミクスシミュレーションでは、 $\text{CH}_3\text{O}+\text{H}$ が最も多く生成し (15 本)、 $\text{CHOH}+\text{H}_2$ (9 本)、 CH_3+OH (7 本)、 $\text{CH}_2\text{OH}+\text{H}$ (4 本) も得られた。結合解離の判定基準を $\geq 3 \text{ \AA}$ としたとき、解離が起こるまでの時間は 100 fs 以下が 13 本、100 ~ 200 fs が 15 本、200 fs 以上が 7 本であった。多くの場合、低励起状態に遷移後に解離し始めており、特に、 S_1 状態に遷移後に解離するトラジェクトリーが多く見られた (Fig. 1)。そこで、O-H、C-H、及び C=O 結合解離に伴う S_1 状態のポテンシャルエネルギー曲線を解析したところ、平衡構造付近においては、O-H 結合解離に伴ってエネルギーが減少する一方、C-H 及び C-O 結合の伸長ではエネルギーが増加し、平衡結合距離よりも 0.4 ~ 0.5 \AA 以上長くなると解離に伴ってエネルギーが減少することが示された。これらの結果から、 S_1 状態においては、O-H 結合の解離が特に起こりやすいことが分かる。また、C-H 結合が解離する場合には、解離し始めた水素原子の近くに同じ炭素原子に結合している水素原子 2 つがあるため、 $\text{CH}_2\text{OH}+\text{H}$ を生成するよりも、もう一つ水素原子を引き抜いて $\text{CHOH}+\text{H}_2$ を生成する反応が起こりやすいことが、 $\text{CH}_2\text{OH}+\text{H}$ の生成が少なかった理由の一つとして考えられる。以上より、気相中では、 $\text{CH}_3\text{O}+\text{H}$ の方が $\text{CH}_2\text{OH}+\text{H}$ より多く生成することが説明できる。これに対して、電子基底状態における解離生成物の安定性を比較した場合、 $\text{CH}_2\text{O}+\text{H}_2$ が最も安定であり (1.35 eV)、次いで $\text{CHOH}+\text{H}_2$ (3.59 eV)、 CH_3+OH (4.15 eV)、 $\text{CH}_2\text{OH}+\text{H}$ (4.38 eV)、 $\text{CH}_3\text{O}+\text{H}$ (4.73 eV) という順であった。すなわち、電子基底状態においては、 $\text{CH}_2\text{OH}+\text{H}$ の方が $\text{CH}_3\text{O}+\text{H}$ よりも生成しやすいことが分かる (どちらの反応においても、反応障壁はなく、結合の解離に伴いエネルギーは単調増加)。このことから、気相中と固相中で $\text{CH}_3\text{O}+\text{H}$ と $\text{CH}_2\text{OH}+\text{H}$ の比が異なる理由の一つとして、基底状態で解離が起こる場合の寄与が異なることが考えられる。

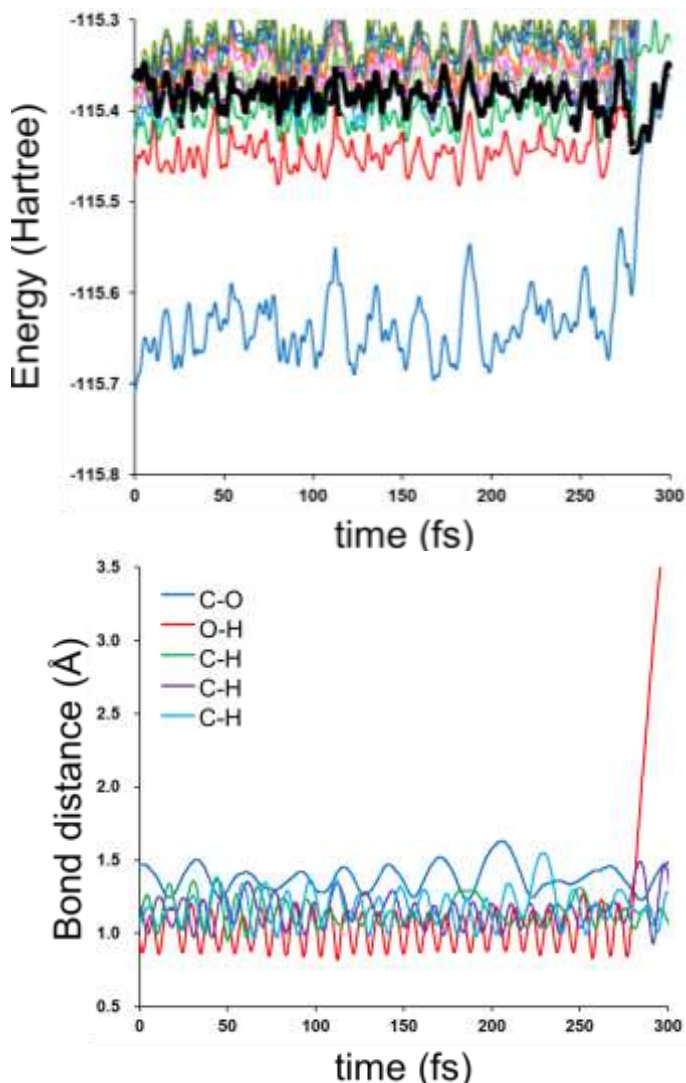


Fig. 1. Potential energies and bond distances of a trajectory which generates $\text{CH}_3\text{O}+\text{H}$

【参考文献】

- [1] A. Sato, Y. Kitazawa, T. Ochi, M. Shoji, Y. Komatsu, M. Kayanuma, Y. Aikawa, M. Umemura, U. Shigeta, *Mol. Astrophys.* **10**, 11 (2018).
- [2] K. I. Öberg, *Chem. Rev.* **116**, 9631 (2016).
- [3] M. Barbatti, M. Ruckebauer, F. Plasser, J. Pittner, G. Granucci, M. Persico, H. Lischka, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **4** (2014) 26

1P095

B₁₂-TiO₂ 複合触媒によるベンゾトリクロリドの 脱塩素化ラジカル反応の理論研究

¹九大先導研, ²九大院工,

○今村健仁¹, 塩田淑仁¹, 畠越恒², 久枝良雄², 吉澤一成¹

Theoretical study of dechlorination radical reactions of benzotrichloride by B₁₂-TiO₂

○Kenji Imamura¹, Yoshihito Shiota¹, Hisashi Shimakoshi², Yoshio Hisaeda², Kazunari
Yoshizawa¹

¹ IMCE, Kyushu University, Japan

² Graduate School of Engineering, Kyushu University, Japan

【Abstract】

The cobalamin derivative (B₁₂)-TiO₂ hybrid catalyst for the dechlorination of trichlorinated organic compounds has been developed. The covalently bound B₁₂ on the TiO₂ surface transforms trichlorinated organic compounds into ester and amide under mild conditions. For example, ester and amide are formed from benzotrichloride in air or nitrogen. Benzoyl chloride, which is formed as one of intermediates, is detected by GC-MS. The dechlorination radical reaction from benzotrichloride to benzoyl chloride is not understood. To determine the dechlorination mechanism DFT calculations were performed.

Geometry optimizations were performed using the B3LYP functional combined with the 6-31G* basis set. Solvent effects are estimated for methanol by using the PCM method. The Gaussian 09 program was used for all calculations.

According to our theoretical analysis, the dechlorination of benzotrichloride has two reaction pathways.

【序】

コバラミン誘導体 (B₁₂) と酸化チタンによる複合触媒は、トリクロロ有機化合物の脱塩素化における環境調和型複合触媒として注目されている。^{[1][2]} この複合触媒は、従来の天然酵素を凌駕する環境調和型触媒の開発のために畠越らによって開発された。^[3] 酸化チタンの表面にある B₁₂ の共有結合はトリクロロ有機化合物を温和な状況下で脱塩素化させることで酸塩化物となり、溶媒と反応してエステルやアミドに変換できる。今回はトリクロロ有機化合物のうちベンゾトリクロリドの脱塩素化反応に着目した。すでに反応中間体である塩化ベンゾイルが得られることは GC-MS によって確認されている^[4] が、ベンゾトリクロリドから塩化ベンゾイルに至るまでの反応経路は未だ解明されていない。そこで今回は、ベンゾトリクロリドの脱塩素におけるラジカル反応の経路を理論的に決定した。

【方法 (実験・理論)】

密度汎関数法の一つである B3LYP 法を用いて安定構造、および遷移状態の構造最適化を行った。計算プログラムには Gaussian09 を使い、基底関数にはすべての原子に対して 6-31G*基底を用いた。溶媒効果には PCM を用いてメタノール中の状態を計算した。本研究で計算を行った反応機構を Fig. 1 に示す。本研究では、理論的に提案した反応機構を 6 つの素反応にわけて解析した。

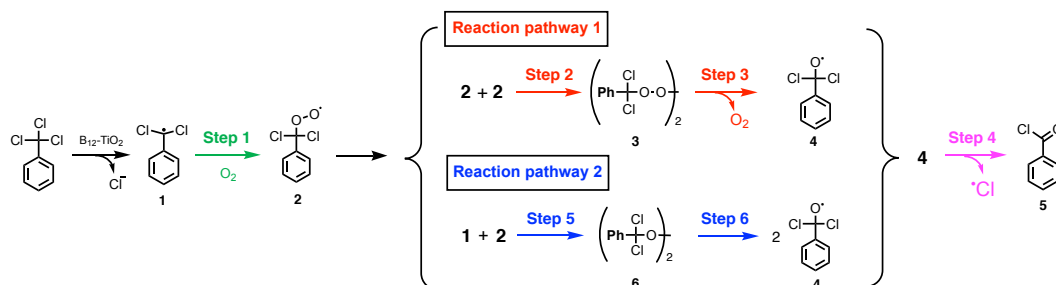


Fig. 1. Reaction pathways for dechlorination

【結果・考察】

量子化学計算の結果、Fig. 2 に示したエネルギーダイアグラムを得た。化合物 3 を経由する反応経路 1 と化合物 6 を経由する反応経路 2 にわけることができる。反応経路全体のエネルギーを比較すると反応経路 1,2 ともに 114.9 kcal/mol の発熱反応であり、どちらの経路も最終目的物である塩化ベンゾイル (5) は容易に得られる。そのため複合触媒によって最初に生成する活性種が反応性に大きく関与することが明らかとなり、特にラジカル 2 の生成量によって優先する反応経路が異なることがわかった。ラジカル 2 はラジカル 1 と酸素の反応 (Step1) によって生成される。したがって酸素の分圧によってラジカル 2 の生成量は変化する。酸素分圧が大きい場合、ラジカル 2 が多く生成されるためラジカル 2 同士で再結合する反応 (Step2) が起きやすく反応経路 1 を優先する。一方、酸素分圧が小さい場合、ラジカル 2 が生成されると速やかにラジカル 1 との反応 (Step5) が有利におこるため、反応経路 2 を優先する。以上の結果からベンゾトリクロリドの脱塩素化反応は酸素分圧によって異なる反応機構で進行することが理論的に示された。

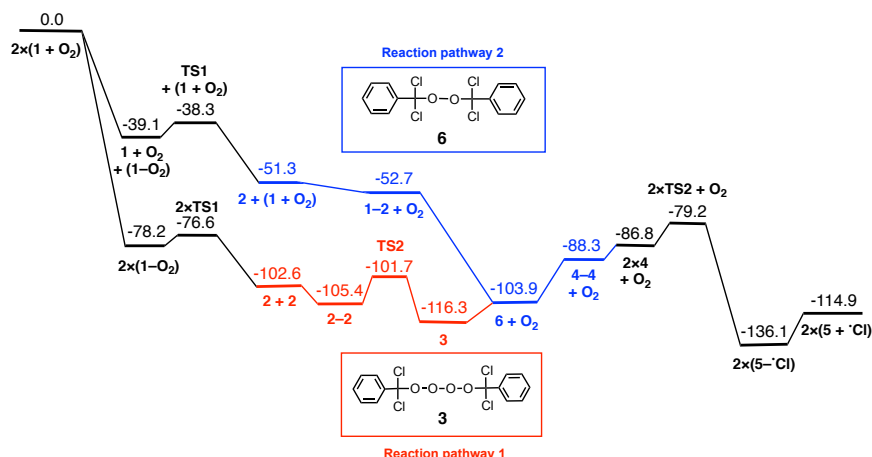


Fig. 2. Total energy diagram (kcal/mol)

【参考文献】

- [1] J. A. Gladysz, Chem. Rev. **102**, 3215 (2002).
- [2] J. Liu, L. Chen, H. Cui, J. Zhang, L. Zhang, C.-Y. Su, Chem. Soc. Rev. **43**, 6011–6061 (2014).
- [3] H. Shimakoshi, E. Sakumori, K. Kaneko, Y. Hisaeda, Chem. Lett. **38**, 492 (2009).
- [4] H. Shimakoshi, and Y. Hisaeda, Angew. Chem. Int. Ed. **54**, 15439 (2015).

励起プロトン移動由来発光性亜鉛錯体の配位子の発光挙動に関する理論的研究

¹北大院総合化学, ²北大院理, ³京大ESICB

○蝦名昌徳¹, 岩佐豪^{1,2,3}, 武次徹也^{1,2,3}

Excited states of a free hqxcH molecule that shows Excited State Intramolecular Proton Transfer (ESIPT) emission via coordination

○Masanori Ebina¹, Takeshi Iwasa^{1,2,3}, Tetsuya Taketsugu^{1,2,3}

¹ Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University, Japan

² Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University, Japan

³ Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries (ESICB), Kyoto University, Japan

【Abstract】 Photoluminescence associated with an excited state intramolecular proton transfer (ESIPT) has attracted many attentions due to its unique photophysical properties such as dual emission that originate from an isomerization via ESIPT through intramolecular hydrogen bonds. Many organic fluorescent molecules are known to show ESIPT emissions, but only a few transition metal complexes have been known. In particular, $[\text{Zn}(\text{hqxc})_2(\text{DMSO})_2]$ (hqxc = 3-hydroxy-2-quinoxalinecarboxylate, DMSO = dimethylsulfoxide) shows an ESIPT emission in a solid state. In this study, we focus on i) the structural change of the hqxcH ligand, ii) the emission mechanism of $[\text{Zn}(\text{hqxc})_2(\text{DMSO})_2]$ and iii) the role of the zinc atom. Geometry optimizations are performed for excited states of the hqxcH ligand and $[\text{Zn}(\text{hqxc})_2(\text{DMSO})_2]$ by using TDDFT calculations with Gaussian09 and Gaussian16 at the level of M06/cc-pVDZ. From the results, it is suggested that the zinc atom prompts the structural change of the hqxcH ligand from the *Lactam* form to *Enol* form, and both phosphorescence and fluorescence via ESIPT.

【序】励起状態プロトン移動 (ESIPT; Excited State Intramolecular Proton Transfer)に伴う異性化反応によって、異性化した構造由来の発光が観測されることが報告されている。この現象は蛍光を示す有機分子によく見られ、異性化前後の構造からの発光が補色の関係であれば、二重発光に基づいた白色光を生成できることが知られている [1]。また、固体状態だけでなく溶液状態でも同様の現象が見られるが、溶媒の pH や極性、金属イオンの捕捉によって異性化反応が制御可能であることから、有機 EL 材料やセンサー材料を始めとする幅広い応用が期待されている [2]。

一方で、ESIPT 由来の発光を示す遷移金属錯体としては報告件数がわずかである。中でも Zn^{2+} に対して hqxc (3-hydroxy-2-quinoxalinecarboxylate) 配位子 2 分子、DMSO (dimethylsulfoxide) 分子 2 分子が配位した六配位八面体型の $[\text{Zn}(\text{hqxc})_2(\text{DMSO})_2]$ (Fig. 1) では、固体状態で二重発光を示すことが報告されている [3]。そのときの異性化反応は、2 つの配位子が *Enol-Enol* 体から片方の hqxc 配位子だけが異性化した *Keto-Enol* 体になると推定されており (Fig. 1)、二重発光は *Enol-Enol* 体と *Keto-Enol* 体による蛍光であると考えられている。また興味深いことに、hqxcH 配位子単体では ESIPT 由来の発光が観測されず、 $[\text{Zn}(\text{hqxc})_2(\text{DMSO})_2]$ にすることで ESIPT 由来の発光が見られることが報告されている。hqxcH 配位子は、単体では *Lactam* 体である一方で $[\text{Zn}(\text{hqxc})_2(\text{DMSO})_2]$ では *Enol* 体へと構造が変化しており、この構造変化が ESIPT 由来

の発光に重要であると示唆されている (Fig. 2)。しかし、(1) hqxcH 配位子が *Lactam* 体では ESIPT 由来の発光を示さないこと、(2) $[\text{Zn}(\text{hqxc})_2(\text{DMSO})_2]$ の発光機構、および (3) Zn 原子の役割について詳しくは分かっていない。そこで本研究では、理論計算によって hqxcH 配位子や Zn(II) 錯体の励起状態や発光機構を調べることで、上記の3つの点に関して考察する。本研究によって ESIPT 由来の発光を示す新規遷移金属錯体の開発に繋がる知見を得ることを目的とする。

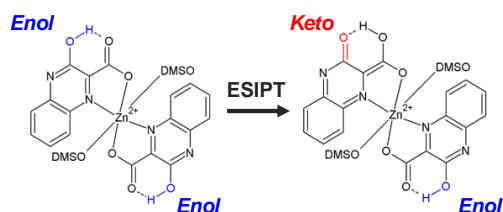


Fig. 1 Eno-Keto isomerization via ESIPT.

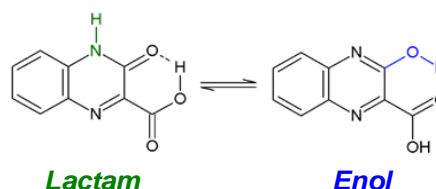


Fig. 2 Tautomerization in hqxcH.

【計算方法】単結晶 X 線構造解析結果が知られている hqxcH 配位子と $[\text{Zn}(\text{hqxc})_2(\text{DMSO})_2]$ に対し、M06/cc-pVDZ の計算レベルで時間依存密度汎関数法 (TD-DFT) により励起状態における構造最適化を行った。T₁ 状態の構造最適化では非制限法 DFT 計算を行った。単量体を対象に、Gaussian 09 を用いて計算を行った。励起状態における遷移状態の構造最適化、IRC 計算については Gaussian 16 を用いた。

【結果・考察】hqxcH 配位子単体では ESIPT 由来の発光が起こらない要因を明らかにするために、*Lactam* 体と *Enol* 体の励起状態について構造最適化計算を行った。*Enol* 体と比較して *Lactam* 体の異性化後はカルボキシレート基による不安定化により、異性体が S₁ 状態と基底状態の近いところで見られ、速やかな内部転換が起きることから ESIPT 由来の発光を示さないことが分かった。この異性体の不安定化は S₁ 状態だけでなく、T₁ 状態でも同様に見られた。また、T₁ 状態では *Lactam* 体の安定構造が得られ、発光エネルギーが 1.95 eV となり、実験値 2.34 eV と近いことから、リン光由来の発光を示していることが考えられた。

$[\text{Zn}(\text{hqxc})_2(\text{DMSO})_2]$ に対して同様に計算を行ったところ、S₁ 状態では *Keto-Enol* 体の安定構造が得られ、そのときの発光エネルギーは 2.27 eV ($f = 0.0752$) となり、実験値 2.35 eV と近い値が得られた。分子軌道の解析から、発光に関与する S₁ 状態は異性化した hqxc 配位子に局在した HOMO-LUMO 遷移 ($\pi\pi^*$) の寄与が大きいことが分かった。一方、T₁ 状態では *Enol-Enol* 体および *Keto-Keto* 体の安定構造が得られ、発光エネルギーはそれぞれ 2.99 eV、2.23 eV となり、実験値 2.58 ~ 2.92 eV と 2.35 eV と良い一致を示した。差電子密度解析と分子軌道解析から 2 つの hqxc 配位子に局在した HOMO-LUMO 遷移 ($\pi\pi^*$) の寄与が大きいことが分かった。この結果から *Enol-Enol* 体および *Keto-Keto* 体由来のリン光と *Keto-Enol* 体由来の蛍光が起きていることが示唆された。これは実験で蛍光と推定されていた機構とは異なることから、理論計算によって新たな機構を提案することに成功した。また、Zn 原子の役割は、hqxcH 配位子の構造を変化させ、さらにリン光を促すことであることも計算結果から示唆された。

【参考文献】

[1] V. S. Padalkar and S. Seki, *Chem. Soc. Rev.*, **45**, 169 (2016). [2] J. E. Kwon and S. Y. Park, *Adv. Mater.*, **23**, 3615 (2011). [3] K. Sakai *et al.*, *Dalton Trans.*, **39**, 1989 (2010).

Theoretical Study of Ruthenium Catalyzed Enantioselective Asymmetric Dehydrative Cyclization of ω -Hydroxy Allyl Alcohol

Manussada Ratanasak¹, Shinji Tanaka², Masato Kitamura², Jun-ya Hasegawa¹

¹ *Institute for Catalysis, Hokkaido University, Japan*

² *Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Graduate School of Science, and Research Center for Materials Science, Nagoya University, Chikusa, Nagoya, Japan*

Abstract

In this study, we investigated the reaction mechanism of asymmetric dehydrative cyclization of ω -hydroxy allyl alcohol and elucidated the origin of the high enantioselectivity using DFT (ω B97XD/SDD-6-31G(d,p)-PCM(DMA solvent) calculations. The CpRu(II) catalyst models using (*R*)-Cl-Naphthalene-PyridineCOOH ligand were studied. We have defined Ru_R and Ru_S diastereomers. The results indicated that the RDS step is the first step (Oxidative addition or Dehydration step) with the intrinsic activation energy, 20.6 and 20.8 kcal/mol for Ru_R and Ru_S, respectively. However, the intrinsic activation energy of both diastereomers gave similar values. Hence, we have calculated the apparent activation energy(δE) and the turnover frequency(TOF) using the energetic span model. Finally, our calculations results were consistent with the experimental data which revealed that this ligand gave an enantioenriched the *S*-product.

Introduction

Kitamura group have developed an axially chiral ligand (*R*)-Cl-naph-pyCOOH ligand with a Trost-type CpRu complex which achieved dehydrative intramolecular cyclization ω -hydroxy allyl alcohol with an excellent reactivity and high enantioselectivity.[1] In this work, we have investigated three possible reaction pathways (Ru_R/C(1)- π - σ - π , Ru_R/C(3)- π - σ - π , Ru_S/C(1)- π - σ - π routes) for this mechanism using the CpRu(II) catalyst models with (*R*)-Cl-naph-pyCOOH ligand of the diastereomers (Ru_R and Ru_S) as given in Fig.1 by DFT calculations.

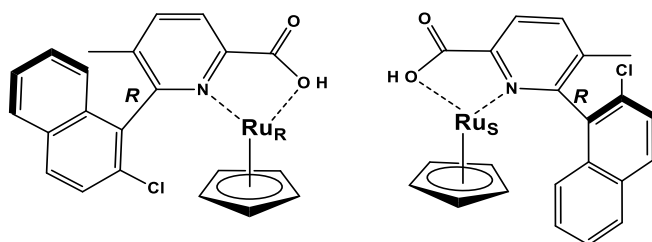


Fig. 1 The CpRu(II) catalyst models using (*R*)-Cl-naph-pyCOOH ligand Diastereomers Ru_R (left) and Ru_S (right) were defined.

Moreover, we attempt to shed some light on the unclear mechanism of the π - σ - π isomerization step of this reaction. Furthermore, the origin of high enantioselectivity was elucidated.

Computational Methods

Geometry optimizations and frequency calculations were performed with the ω B97XD/6-31G(d,p) and the Stuttgart-Dresden(SDD) basis set used for the Ru metal atom. Solvation effect of *N,N*-Dimethylacetamide(DMA) was evaluated with PCM model. Free energies are evaluated at 25^oC according to the method of Whiteside. [2] All calculations were carried out with Gaussian 09 (Rev. E.01) program.

Results and Discussion

The calculation results revealed that the RDS step is the first step (Oxidative addition or Dehydration step) with the intrinsic activation energy (E_a^{RDS}) 20.6 and 20.8 kcal/mol for Ru_R and Ru_S, respectively. However, the E_a^{RDS} of both diastereomers gave similar values. Hence, we have calculated the apparent activation energy (δE) and the turnover frequency (TOF) using the energetic span model [3]. The results indicated that the catalyst model of the Ru_R/C(1)- π - σ - π route is the most preferable pathway (see Fig. 2) provides an *S*-product with $\delta E=20.6$ kcal/mol and TOF=18 h⁻¹. While the Ru_R/C(3)- π - σ - π route is the second favored pathway ($\delta E=22.6$ kcal/mol and TOF=0.58 h⁻¹) provides an *R*-product. The Ru_S/C(1)- π - σ - π route is disfavored pathway provides an *R*-product with $\delta E=23.6$ kcal/mol and TOF=0.11 h⁻¹. Therefore, the ratios of calculated reaction rates are 96.3(*S*):3.1(*R*):0.6(*R*) which are in good agreement with the experimental data with an *S/R* enantiomeric ratio (e.r.) of 97:3 with 6-*exo*-trig selectivity. [4]

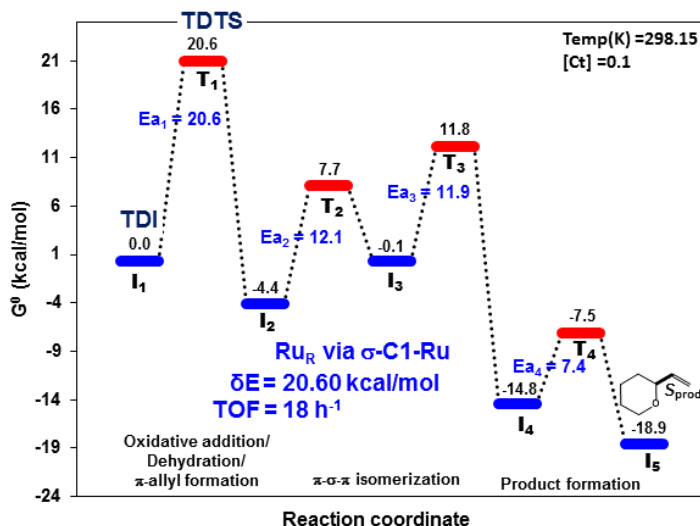


Fig. 2. Free energy profile of the most favorable pathway for *R*-Cl-Naph-PyCOOH-CpRu-catalyzed intramolecular O-allylation via Ru_R/C(1)- π - σ - π route using the energetic span model. [3]

References

- [1] M. Kitamura *et al.*, *Pure Appl. Chem.* **85**, 1121 (2013).
- [2] G. M. Whitesides *et al.*, *J. Org. Chem.* **63**, 3821 (1998).
- [3] S. Kozuch *et al.*, *Acc. Chem. Res.* **44**, 101 (2011).
- [4] S. Tanaka *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 8948 (2009).

多状態経験的原子価結合モデルに基づく プロトンを付加した低温の水クラスターの分子動力学計算

奈良女大院・人間文化

○柏木悠里, 衣川健一

Molecular dynamics calculations of low-temperature protonated water clusters in the multistate empirical valence bond model

○Yuri Kashiwagi and Kenichi Kinugawa

*Division of Chemistry, Graduate School of Humanities and Sciences,
Nara Women's University, Japan.*

【Abstract】 The path integral centroid and the classical molecular dynamics (MD) simulations using the multistate empirical valence bond model were performed for protonated water clusters at 10-300 K. The quantum power spectra obtained from the centroid velocity autocorrelation function of the shared hydrogen atom in the dimer at 10 K exhibit a redshift from the result at 300 K. This is attributed to the fact that the effective centroid potential becomes softer owing to quantization. The quantum power spectra of the center of excess charge at 300 K show the low-frequency modes below 500 cm^{-1} and the high-frequency mode at 3500 cm^{-1} in addition to the modes observed for the shared hydrogen atom. However, the 3500 cm^{-1} mode vanishes at 10 K in the quantum regime. This is because the hydrogen atoms located at the edge of the cluster can extend their Feynman necklaces rather freely at such low temperature.

【序】 水分子間の水素結合を通じたプロトン移動はその水素結合の強さや酸素原子間距離などに依存するが、一方で核の量子効果によりプロトンが非局在化し、移動の有効エネルギー障壁が下がる[1]. プロトンの水和構造モデルとして、 H_3O^+ イオンが3個の水分子と水素結合する Eigen カチオンや、プロトンが2個の水分子間で等しく共有される Zundel カチオンが提案されているが、赤外吸収スペクトルは大変異なっていることが知られている[1]. 本研究では、プロトンを付加した水クラスター $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ ($n=2-6$) における、プロトンの空間分布や振動スペクトルに対する核の量子化の影響を調べるために、古典および経路積分セントロイド分子動力学 (CMD) 計算を行った。

【方法】 $n=2-6$ の各クラスターのカノニカルアンサンブルに対して、Schmitt-Voth の多状態経験的原子価結合 (MS-EVB) モデル[2]を用いて古典 MD 計算および CMD 計算[3]を行った. 温度は 10-300 K の範囲で設定した.

【結果・考察】 本稿では $n=2$ クラスターの結果のみを述べる. MS-EVB モデルで各 VB 状態の電荷中心が H_3O^+ イオンの酸素原子上にあるものとして、過剰電荷中心 $\mathbf{R}_{\text{cec}} = \sum c_i^2 \mathbf{R}_{O_i}$ を定義した[4]. ここで c_i^2 は各 VB 状態の係数, \mathbf{R}_{O_i} が酸素原子の位置ベクトルである. ここで反応座標 q を, ①共有水素原子, または②過剰電荷中

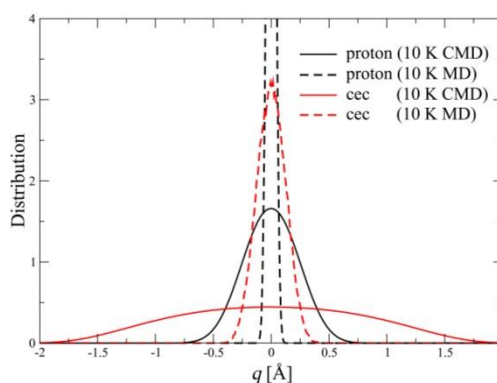


Fig. 1. Reaction coordinate distributions for the shared hydrogen atom (proton) and the center of excess charge (cec) at 10 K.

心から2個の酸素原子までのそれぞれの距離の差と定義する. Fig. 1に10 Kでの2種類の反応座標 q の分布を示す. 古典極限より CMD 結果の方が分布は広がり, 原子の量子分散が示されている. 各計算結果に共通して, 共有水素原子より過剰電荷中心の分布の方が広がることわかる.

Fig. 2(a) は共有水素原子の速度自己相関関数のパワースペクトルである. 古典極限で300 Kでは約500-2000 cm^{-1} に振動モードが存在しているが, 低温10 Kでは古典的熱ゆらぎの減少を反映して約550 cm^{-1} , 1050 cm^{-1} , 1400 cm^{-1} , 1750 cm^{-1} の鋭いピークに変わった. CMDでは300 Kで古典極限とプロファイルがほぼ一致したが, 温度低下に伴いピーク位置が約1700 cm^{-1} から1300 cm^{-1} に低振動シフトした. これは, 原子の量子分散により Feynman-Hibbs の有効ポテンシャル曲面の曲率がゆるくなったせいであると考えられる.

同様に Fig. 2(b) に過剰電荷中心のスペクトルを示す. 約1250-1800 cm^{-1} の範囲では, 共有水素原子のスペクトルで見られた上記と同じ傾向が MD, CMD の両方に対して観察される. しかし, 共有水素原子のスペクトルとは異なり, 500 cm^{-1} 以下の低振動モードがすべての場合に現れている. すなわち, 過剰電荷中心の方がより遅い振動モードを含んでいる. 一方, 300 KではMD, CMDともに約3500 cm^{-1} のピークが現れているが, 本来この振動数は OH 伸縮振動に由来する. 過剰電荷中心 R_{ecc} の定義に酸素原子の座標 R_{O_i} が含まれるため, このモードが出現したと考えられる. 古典極限では10 Kでもこのピーク振動数は変わらないが, 驚くべきことに CMD では300 Kで現れた3500 cm^{-1} のモードは10 Kでは消失した. このことは別途解析した, 非共有水素-酸素原子間距離の速度自己相関関数のパワースペクトルからも確認できた. 温度低下によるこのような著しい変化は Fig. 2(a) の共有水素原子には見られなかった.

【結論】 過剰電荷中心は10 Kで核が量子化された場合, 共有水素原子よりもかなり非局在化して分布している. 300 Kでのその振動スペクトルには, 共有水素原子と異なる500 cm^{-1} 以下の低振動数や高振動数のモード (3500 cm^{-1}) が現れた. 高振動数のモードは10 Kで量子化された場合には消失した. このモードに関与している非共有水素原子はクラスターの末端に存在するため, 共有水素原子より空間的な束縛を受けにくい. そのため低温で核が量子化された場合, 非共有水素原子の Feynman ネットレス (虚時間経路) の分布がより空間的に広がりやすいことがこのモード消失の原因であると考えられる.

【参考文献】

- [1] D. Marx, *ChemPhysChem* **7**, 1848 (2006).
- [2] U. W. Schmitt and G. A. Voth, *J. Chem. Phys.* **111**, 9361 (1999).
- [3] K. Kinugawa, P. B. Moore, and M. L. Klein, *J. Chem. Phys.* **106**, 1154 (1997).
- [4] M. Cuma, U. W. Schmitt, and G. A. Voth, *Chem. Phys.* **258**, 187 (2000).

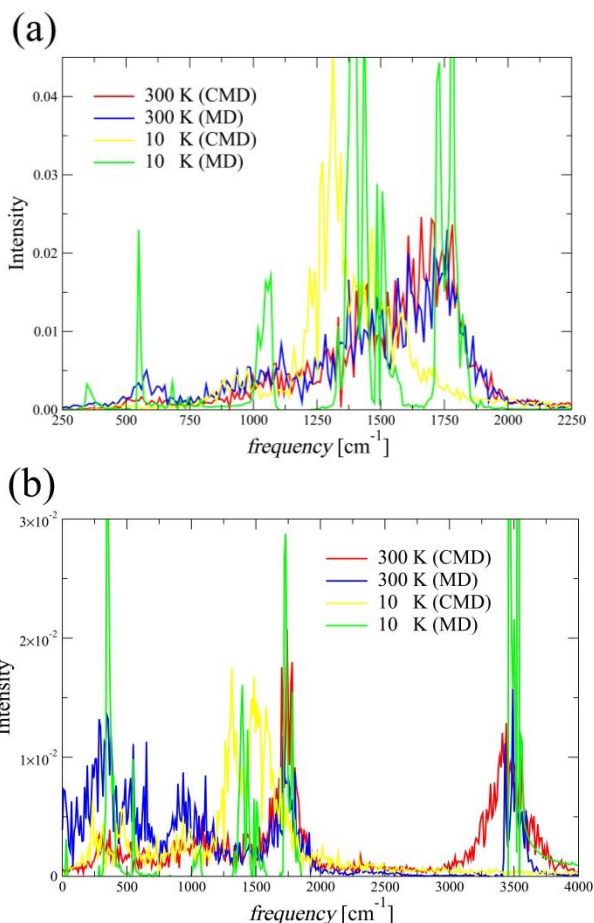


Fig. 2. Power spectra of the velocity autocorrelation function. (a) the shared hydrogen atom; (b) the center of excess charge.

1P099

イリジウム錯体による水分子酸化反応の理論的研究

¹九大院工, ²九大先導研, ³九大I2CNER, ⁴九大小分子セ

○池田京¹, 堀優太², 塩田淑仁², M. Haris Mahyuddin², Staykov Aleksandar³,
松本崇弘^{1,3,4}, 吉澤一成^{2,3}, 小江誠司^{1,3,4}

Theoretical Study of H₂O Oxidation by A Half-Sandwich Iridium Complex

○Kei Ikeda¹, Yuta Hori², Yoshihito Shiota², M. Haris Mahyuddin², Aleksandar Staykov³,
Takahiro Matsumoto^{1,3,4}, Kazunari Yoshizawa^{2,3}, Seiji Ogo^{1,3,4},

¹ Graduate School of Engineering, Kyushu University, Japan

² International Research Center for Molecular System, Kyushu University, Japan

³ International Institute for Carbon-Neutral Energy Research, Kyushu University, Japan

⁴ Center for Small Molecule Energy, Kyushu University, Japan

【Abstract】

A half-sandwich iridium complex $[(\text{Ir}^{\text{III}}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\text{bpy}(\text{COOH})_2\}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$, where $\text{bpy}(\text{COOH})_2$ is 2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid, has an ability to oxidize both H₂ and H₂O molecules. The detailed reaction mechanisms of the H₂O oxidation are investigated using density functional theory (DFT) calculation. Here, O–O bond formation is especially focused. DFT calculation shows that an iridium oxo complex forms a hydrogen peroxide complex using one or two H₂O molecules. In the path using one H₂O molecules, a hydrogen of the H₂O is abstracted by oxo ligand to form two radical species, which occurs radical-radical coupling to lead to an O–O bond. On the other hand, two H₂O molecules react with oxo ligand as a substrate and a catalyst to form an O–O bond through the water nucleophilic attack (WNA) mechanisms. Compared with both paths, the path using two H₂O molecules is energetically favored so that an O–O bond formation proceeds as the WNA mechanisms.

【序】

小江らは、水中で水素分子と水分子を酸化できる新規イリジウム錯体を合成した^[1]。この錯体は水素分子と水分子を酸化する 2 つの独立した触媒サイクルを持つため、燃料電池用の触媒材料として期待できる。よって、更なる効率的な触媒の設計のためには、触媒反応機構の解明が必要である。特に、水分子酸化は O–O 結合生成過程を含むため水素分子酸化よりも難しく、実験と理論計算を用いた反応機構解析が行われているが、その詳細については明らかではない。そこで本研究では、イリジウム錯体中の水分子酸化過程に注目し、DFT 計算によりその触媒機構の詳細を明らかにした^[2]。

【計算方法】

全ての DFT 計算には Gaussian16 を用いた。汎関数は B3LYP-D3、基底関数は Ir 原子に対しては SDD、その他の原子には TZVP を用いた。また、PCM 法によって溶媒効果 ($\epsilon=78.39$) を考慮した。金属錯体による水分子酸化は金属オキソ種を活性種として進行するため^[3]、イリジウムオキソ(IrO)錯体 (Fig.1) を出発錯体とした。水分子酸化反応として、 IrO 錯体と水 1 分子が反応する経路 (Path 1) と水 2 分子が反応する経路 (Path 2) を考慮した。

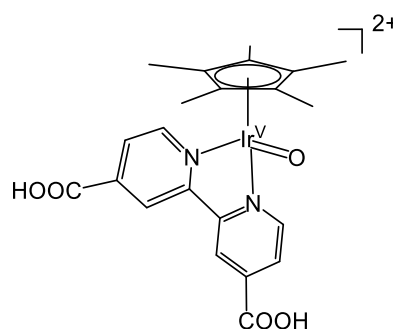


Fig. 1. A half-sandwich iridium oxo complex
 $[(\text{Ir}^{\text{V}}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\text{bpy}(\text{COOH})_2\}(\text{O})]^{2+}$; IrO

【結果・考察】

Fig.2 に IrO 錯体の閉殻一重項(CSS)、開殻一重項(OSS)、開殻三重項(T)状態のスピンドensity分布を示す。これらの電子状態は Ir 原子の d 軌道と O 原子の p 軌道の相互作用により生じる直交した π^* 軌道に相当する。

Fig.3 に IrO 錯体による水分子酸化反応経路を示す。Path 1 では、水分子の H 原子がオキソ配位子によってラジカル的に引き抜かれ、その後生じた 2 つの OH ラジカルが再結合により O-O 結合が生じる。この反応では OH ラジカル同士の再結合を伴うため、2 つの OH ラジカルが同じスピンを持つ T 状態では O-O 結合が生成しない。また、CSS 状態では OH 基から Ir 原子へ電子が移動し、還元的な O-O 結合生成が起こるため、活性化エネルギーが OSS 状態よりも高くなり反応が進行しない。従って、Path 1 では OSS 状態の IrO 錯体と水分子が反応して進行する。

一方、Path 2 では始めに O-O 結合生成が起こる。T 状態では還元過程で電子が Ir 原子の高いエネルギー準位の d 軌道を占有するため、O-O 結合生成に 62.9 kcal/mol 必要とし反応が進行しない。CSS 状態では、水分子の非共有電子対がオキソ配位子に対して求核攻撃をすることで O-O 結合が生成する water nucleophilic attack (WNA) 機構^[3]で進行する。WNA 機構で生じた中間体の O-O 結合長は 1.505 Å であり非常に不安定であることから反応開始状態と平衡状態にあると考えられる。その後、異性化反応により過酸化水素水錯体を生じる。この異性化反応ではもう一つの水分子がプロトンリレーの中継地点として触媒的に働くことで進行する。従って、Path 2 では CSS 状態の IrO 錯体によって反応して進行する。

Path 1 と Path 2 の比較から、Path 2 の活性化エネルギーが Path 1 よりも低いため、水分子酸化反応は Path 2 で進行する。量子化学計算の結果、IrO 錯体による水分子酸化反応では水分子自身は反応場(溶媒)、反応基質、反応触媒として働いていることが明らかとなった。

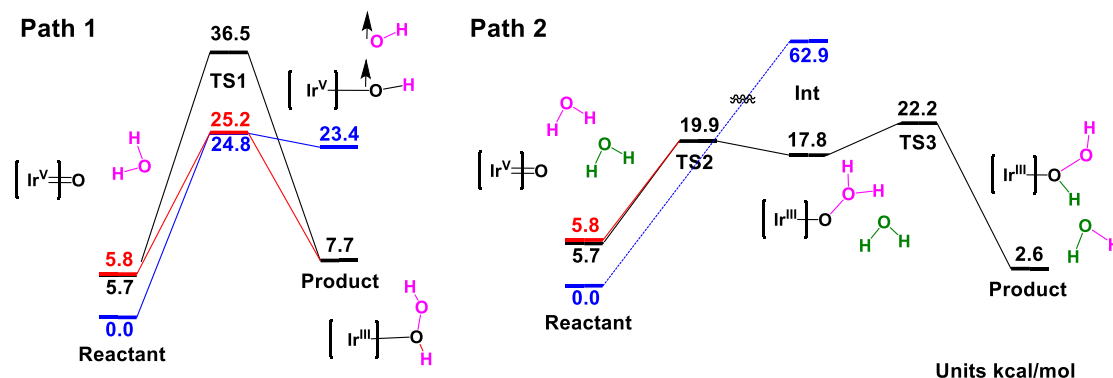


Fig. 3. Computed reaction diagrams for H₂O oxidation by a half-sandwich iridium complex. Black, red, and blue lines correspond to closed-shell singlet, open-shell singlet, and triplet states, respectively.

【参考文献】

- [1] Kikkawa, M.; Yatabe, T.; Matsumoto, T.; Yoon, K.-S.; Suzuki, K.; Enomoto, T.; Kaneko, K.; Ogo, S. *ChemCatChem* **2017**, *9*, 4024–4028.
- [2] Ikeda, K.; Hori, Y.; Shiota, Y.; Mahyuddin, M. H.; Staykov, A.; Matsumoto, T.; Yoshizawa, K.; Ogo, S. *submitted for publication*.
- [3] Kärkäs, M. D.; Verho, O.; Johnston, E. V.; Åkermark, B. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 11863–12001.

合金表面上におけるメタン活性化の触媒インフォマティクス

¹九大先導研, ²福工大工

○齋藤雅史¹, 蒲池高志², 辻雄太¹, 吉澤一成¹

A catalyst informatics on methane activation on binary alloys

○Masashi Saito¹, Takashi Kamachi², Yuta Tsuji¹, Kazunari Yoshizawa¹

¹Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University, Japan

²Faculty of Engineering, Fukuoka Institute of Technology, Japan

【Abstract】 Ni is mainly used in the methane steam reforming processes because of its high reactivity and low cost. The C-H cleavage of methane on Ni(111) surface was investigated by Blaylock et al. with DFT calculation. The strong C-H bond of methane is cleaved on the Ni surface, and further cleavage of C-H bonds leads to energetically stable CH* with low barriers. The CH* is converted into CO using H₂O in the conventional process. If CH₃* and CH₂* lie in energy below CH* on an alloy surface, the direct conversion of methane into methanol, ethylene, etc. can be achieved because of the extended lifetime of the CH₃* and CH₂* intermediates. Based on this idea, we screened various binary alloys with DFT computations. We have found 6 kinds of binary alloys on which CH₃* and CH₂* are stable more than CH* so far.

【序】

天然ガスの主成分であるメタンは水蒸気改質（要金属触媒、800℃以上の条件）により水素と一酸化炭素の合成ガスに変えられ、その後種々の化合物へと変換されている。メタンを有用な化合物（エタン、メタノール等）に直接改質することは触媒化学の最重要課題の一つであり、その実現には理論計算による解析が重要である。

現在のメタン水蒸気改質反応では反応性やコストのために、主に Ni が触媒として使われている。Figure 1 に Blaylock 等が DFT 計算により明らかにした^[1]、Ni(111)表面上でのメタンの C-H 開裂に伴うエネルギー変化を示した。初めの強固なメタンの C-H 開裂の活性化エネルギーは 129kJ/mol と極めて高いが、続く 2 回目、3 回目の活性化エネルギーは比較的 low、CH が他の中間体に比べて圧倒的に安定である。このため、メタンを CH₃* と H* に切断するほど活性の高い、メタン水蒸気改質反応に使われている金属表面では、C-H 結合の解離が進み、エネルギー的に最安定な CH* まで分解されてしまう。従来のプロセスでは、CH* を水により CO に酸化することで資源化するとともに、コーキングを防いでいる。

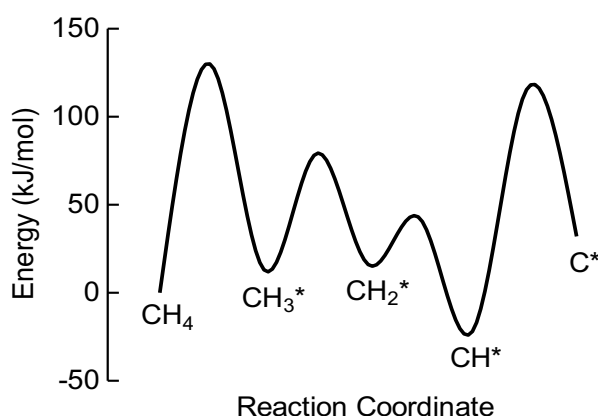


Fig. 1. Energy diagram for the C-H bond cleavage of methane on the Ni(111) surface. Data taken from ref. 1.

仮に反応途中段階の CH₃* や CH₂* を安定化し、CH* よりもエネルギー的に安定にできれば、CH₃* や CH₂* の寿命が長くなり、メタンやエチレンなどに変換される可能性

が高まる。我々は、このシンプルなアイデアを実現するため、DFT法を用いた網羅的な計算と、その結果を機械学習などから理解する触媒インフォマティクスにより、表面上で CH_3^* や CH_2^* が CH^* よりも安定な材料を探索している。我々は今回、メタンを有用な化合物へと直接変換することを可能にする革新的な触媒の開発を目指して、これまでに行った2成分合金での結果を報告する。

【計算手法】

計算に用いる合金の構造は第一原理計算プログラムVASPによる計算データベースAFLOW^[2]から取得した。CASTEPを用いて主要な表面における表面エネルギーを計算し、その中で最も安定な表面をその後の計算に利用した。 CH_3^* および CH^* 吸着状態の構造最適化にはVASPを用い、汎関数はGGA-PBE、擬ポテンシャルはPAWの条件で行った。合金表面上における CH_3^* および CH^* の吸着エネルギーを計算し、その差をとることで CH^* に対する CH_3^* 表面の安定性を評価した。

【結果・考察】

はじめに各種金属表面上でのメタンのC-H開裂の活性化エネルギーと反応熱を文献調査や新たにDFT計算を行うことで収集した。これを各種金属の物性値との相関を見積もったところ、凝集エネルギーと強く相関していることが判明した。Figure 2にHibbittとNeurockが報告したメタンの初めのC-H開裂の活性化エネルギーと反応熱を^[3]、9種類の金属の凝集エネルギーでプロットしたグラフを示す。凝集エネルギーが高い金属ほど、活性化エネルギーや反応熱が低下することがわかった。この結果は、凝集エネルギーが高い金属ほど表面エネルギーが高く、表面が不安定なのでメタンが開裂しやすいと解釈できる。

本研究では、比較的計算しやすく、未開拓な材料が多い2成分合金に着目した。

これまでに40種の合金について計算が完了している(Figure 3)。予想どおり、 CH^* が安定な合金が多いが、9種の合金については CH_3^* の方が安定であり、メタンの有用化合物への直接変換の可能性を見出した。現在、実験グループと実験的な検証を計画している。このように、表面エネルギー及び凝集エネルギーに基づいた網羅的な計算により、効率的な触媒探索が可能となった^[4]。

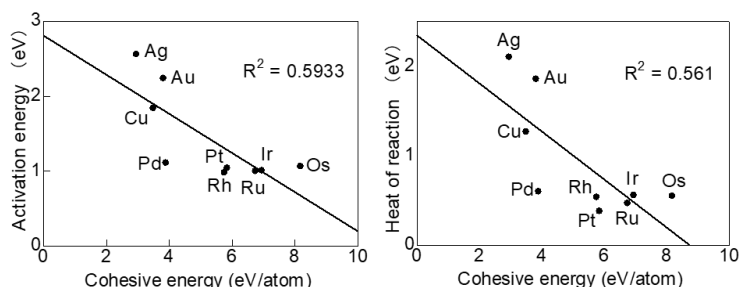


Fig. 2 Linear correlation between activation energy and heat of reaction for the first C-H bond cleavage of methane and cohesive energy of pure metals. Data taken from ref. 3.

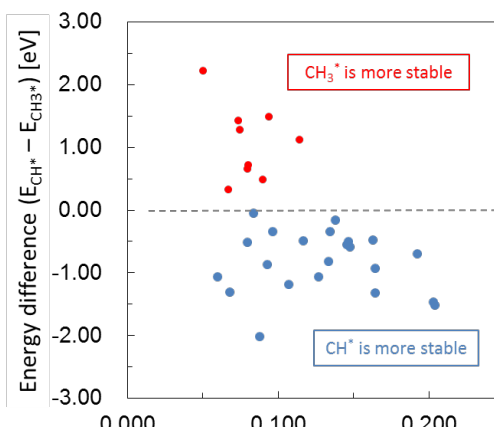


Fig. 3 Energy difference between CH^* and CH_3^* on the most stable surface of 40 binary alloys.

【参考文献】

- [1] D. W. Blaylock, T. Ogura, W. H. Green, G. J. O. Beran, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 4898 (2009).
- [2] Automatic FLOW for Materials Discovery Home Page. <http://afloplib.org/>
- [3] D. Hibbitts, M. Neurock, *Surf. Sci.*, **650**, 210 (2016).
- [4] T. Kamachi, et al. *J. Comput. Chem. Jpn.*, **16**, 147 (2017)