

## 金属錯体脂質を用いた複合リポソームおよび人工ドメインの合成

<sup>1</sup>熊本大院自然, <sup>2</sup>熊本先端科学

○姉川由佳<sup>1</sup>, 大谷亮<sup>2</sup>, 中村政明<sup>2</sup>, 速水真也<sup>2</sup>

### Syntheses of hybrid liposomes and artificial domains incorporating amphiphilic complex lipids

○Yuka Anegawa<sup>1</sup>, Ryo Ohtani<sup>2</sup>, Masaaki Nakamura<sup>2</sup>, Shinya Hayami<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University, Japan

<sup>2</sup>Faculty of Advanced Science and Technology, Kumamoto University, Japan

#### 【Abstract】

Techniques for controlling physical properties of lipid membranes by artificial amphiphilic molecules have attracted attentions.<sup>[1],[2]</sup> The artificial domains in the lipid membrane by amphiphilic molecules is a very useful area that can become a reaction platform on the membrane. In this study, we synthesized three amphiphilic complex lipids with different structures for the construction of artificial domains in liposomes. They have an alkyl long chain as a hydrophobic part and a manganese complex as a hydrophilic part. We hybridized the resultant metal complex lipids with 1,2-dimyristoyl-*sn*-glycero-3-phosphocholine (DMPC) and investigated lateral phase separation and phase transition temperature in hybrid liposomes by DSC measurement. Furthermore, GUV was prepared and phase separations of DMPC and complex lipid was investigated using fluorescence microscope. In addition, the interaction between DMPC and complex lipids was discussed using the results of IR spectra.

#### 【序】

分子内に親水部位と疎水部位の両方を併せ持つ両親媒性分子は、生体膜内へ導入することが可能であり、細胞の可視化や化学修飾などに利用されている。両親媒性分子による生体膜内でのドメイン化は、膜上に反応のプラットフォームを形成することが可能であるため非常に有用である。そこで今回、新たに親水部としてマンガン錯体、疎水部として C16 のアルキル長鎖をもつ両親媒性錯体脂質を設計しリポソーム内のドメイン形成を目的とし合成を行った。また、錯体脂質の構造を変化させることで複合リポソームの相分離や相転移にどのような変化があらわれるのか調べた。さらに得られた錯体脂質と生体脂質 (DMPC) からなる複合リポソームを合成し相転移温度の変化および相分離の観察を行った。

#### 【方法 (実験・理論)】

サリチル酸エチルを出発物質として得られたアミド中間体と、5 位に C16 のアルキル長鎖を持つベンズアルデヒドとを反応させ N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 型四座配位子を合成した。この時、反応させるアルデヒドを、炭素数が同じでアルキル長鎖の位置が異なるものや、ベン

ズアルデヒドに置換基としてアルデヒド基を付けたものに変えることで、構造の異なる配位子 (L5<sub>A</sub>, L5, L4) を3つ合成した。次に、これらの配位子と Mn(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O を反応させマンガン錯体 (MnL5<sub>A</sub>, MnL5, MnL4) を合成し、単結晶 X 線構造解析より同定を行った。さらに、合成した錯体脂質と、生体脂質分子である 1,2-dimyristoyl-*sn*-glycero-3-phosphocholine(DMPC) をそれぞれ混合し複合リポソームを合成した。これら3つの複合リポソームに関して、DSC 測定による相分離と相転移温度の変化の観察、共焦点レーザー顕微鏡による GUV の観察を行った。また、複合リポソームの IR 測定を行い DMPC と錯体脂質の間に働く相互作用について考察した。

### 【結果・考察】

得られた錯体脂質の単結晶 X 線構造を示す (Fig.)。構造解析の結果、これらの錯体脂質は異なるパッキング構造をとっていることが分かり、固体状態での DSC 測定を行ったところ、異なる相転移挙動を示すことが明らかになった。錯体脂質と DMPC を異なる比率 (Complex / DMPC = 0.063, 0.083, 0.125, 0.25) で混合した複合リポソームを合成し DSC 測定を行ったところ、MnL5<sub>A</sub> のみ、X=0.063 および 0.083 の複合リポソームにおいて2回相転移が起こっている様子が確認された。このことより MnL5<sub>A</sub> ではリポソーム内に、DMPC のみで形成されている領域と錯体脂質と DMPC とで形成されている領域が存在しており、これらが相分離していると考えられる。このような現象は MnL5 および MnL4 では確認されなかった。一方で、MnL5<sub>A</sub> および MnL4 においては、錯体脂質の導入量が多くなるほど相転移温度が低下することが分かった。

相分離がみられた MnL5<sub>A</sub> について GUV (Giant Unilamellar Vesicle) を合成し共焦点レーザー顕微鏡で観察を行ったところ、DMPC のみからなる GUV では見られなかった、蛍光強度の偏りが観察された。このことより、MnL5<sub>A</sub> を含む GUV では流動相において相分離が起こり、ドメインが形成されている様子が確認できた。ドメイン形成について考察するために MnL5<sub>A</sub> と DMPC の複合リポソームの IR 測定を行ったところ、DMPC のリン酸のピークが  $\nu(\text{P-O-P}) = 1232 \text{ cm}^{-1}$  から  $\nu = 1228 \text{ cm}^{-1}$  へとシフトしていることが分かった。一方で相分離を起こさない MnL5 の複合リポソームではピークシフトが観測されなかった。このことから DMPC と MnL5<sub>A</sub> の間に相互作用が働いており、それが複合リポソーム内でのドメイン形成および相分離を引き起こしていると考えられる。

### 【参考文献】

- [1] B. König *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20704–20707
- [2] B. König *et al.*, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 44456–44458

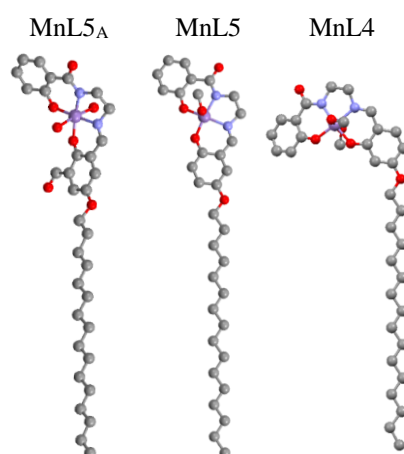


Fig. Structures of complex lipids

4P082

## 自由エネルギー解析を用いたRuBisCO炭素固定反応の 同位体効果の研究

<sup>1</sup>上智大院理工, <sup>2</sup>横浜市立大院

○姜 天龍<sup>1</sup>, 森脇 健太<sup>1</sup>, 小林 理<sup>2</sup>, ダニエラチェ セバスチャン<sup>1</sup>, 南部 伸孝<sup>1</sup>

### Research on the Isotopic Effect of the Carboxylation by RuBisCO

#### Using Free Energy Analysis

○Tianlong Jiang<sup>1</sup>, Kenta Moriwaki<sup>1</sup>, Osamu Kobayashi<sup>2</sup>,  
Sebastian O. Danielache<sup>1</sup>, Shinkoh Nanbu<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Materials and Life Sciences, Sophia University, Japan

<sup>2</sup> Department of Nanosystem Science, Yokohama City University, Japan

**【Abstract】** Ribulose-1,5-bisphosphate carboxylase/oxygenase, commonly known by the abbreviations “RuBisCO”, is an enzyme involved in the first major step of carbon fixation, a process by which atmospheric carbon dioxide is converted by plants and other photosynthetic organisms to energy-rich molecules such as glucose. It is well known that a kinetic isotope effect occurs in the carboxylation process. To describe the reaction, ONIOM-MD simulation has been employed. QM part of ONIOM model was determined as a region which contains Mg<sup>2+</sup> ion, RuBP (Ribulose-1,5-bisphosphate), CO<sub>2</sub>, Lys175, Lys177, Asp203, Glu204, His294, Lys334 and KCX201, refer to the “FM20” cluster model <sup>[1]</sup>. A tunnel for CO<sub>2</sub> has been observed in MD simulation and assuming the reaction path from the inlet of CO<sub>2</sub> to the product through the coordinate complex by Mg<sup>2+</sup>, the simulations have been performed on the several molecular configuration models with fixing the geometries between CO<sub>2</sub> and RuBP along the tunnel. Thus free energy for these models could be obtained to determine the reaction rate constant,  $k$ , from the velocity of the whole atoms from trajectories. Then the isotope effect  $\alpha = k_{12\text{CO}_2}/k_{13\text{CO}_2}$  could be estimated by changing mass of carbon.

**【序】** リブローズ-1,5-ビスリン酸カルボキシラーゼ/オキシゲナーゼ(RuBisCO)は、カルビン - ベンソンサイクルにおいて炭酸固定反応に関与する唯一の酵素である。この炭素固定反応において、同位体効果が生じることがよく知られている。同位体効果を定量的に議論するために、ONIOM-MDシミュレーションを行い、自由エネルギーを含めた活性化エネルギーを求めた。

**【方法・理論】** 本研究では、ほうれん草のRuBisCOの結晶構造(8RUC)のうち、大サブユニットと小サブユニット二個ずつからなるモデルを作成した。ONIOM-

MDシミュレーションを行う時に、クラスターモデル“FM20”<sup>[1]</sup>を参考に、反応中心に位置するRuBP、KCX201、Mg<sup>2+</sup>と反応物であるCO<sub>2</sub>、及び近隣するアミノ酸残基（Lys175, Lys177, Asp203, Glu204, His294, Lys334）をQM領域とし、そのほかの部分にMM領域に設定した(Fig. 1)。構造解析の結果から、CO<sub>2</sub>が通過できるトンネルを発見し(Fig. 2)、炭素固定反応の律速段階は二箇所が存在する可能性があるとして提唱した。トンネルに沿ってRuBPとCO<sub>2</sub>の距離を変更することにより、付加反応の反応経路ごとの構造を作成し、分子動力学シミュレーションで10 ps時間発展させた。この分子動力学シミュレーションにより得られた速度から、自由エネルギーを見積もった。自由エネルギーは、各原子の速度の自己相関関数をフーリエ変換することにより得られる状態密度関数とボルツマン分布に従った振動エネルギー分布の積分から求めることが出来る<sup>[2]</sup>。C<sup>12</sup>O<sub>2</sub>およびC<sup>13</sup>O<sub>2</sub>における活性化エネルギーを導出し、同位体効果の議論を行った。

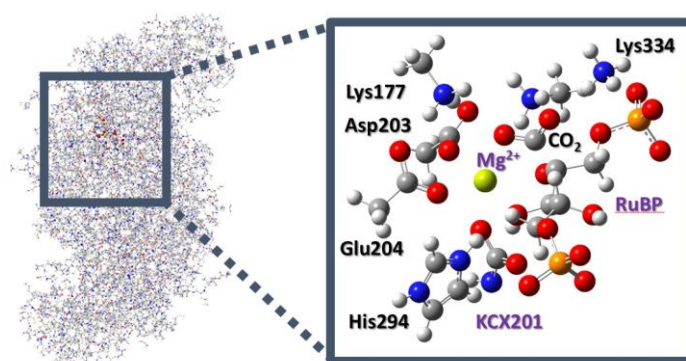


Fig. 1. ONIOM model for RuBisCO (8RUC)

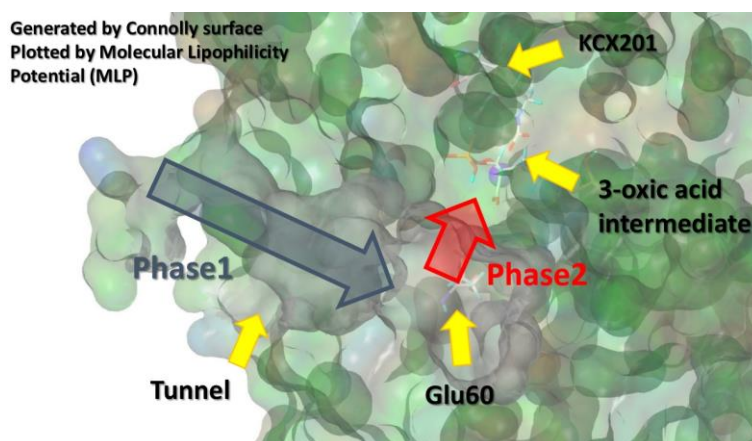


Fig. 2. Model of dynamical pathway for CO<sub>2</sub>

#### 【参考文献】

- [1] Götze JP, Saalfrank P. (2012) Quantum chemical modeling of the kinetic isotope effect of the carboxylation step in RuBisCO. *J Mol Model*.
- [2] Shiang-Tai Lin *et al.* (2010) Two-phase thermodynamic method for accurate free energies for liquids directly from molecular dynamics simulations. *J. Phys. Chem. B*.



## 酸素K殻イオン化によって起こる デオキシリボースの分解過程

<sup>1</sup>量子科学技術研究開発機構, <sup>2</sup>ピエールマリーキュリー大学, <sup>3</sup>エソンヌ大学  
○藤井 健太郎<sup>1</sup>, Marie-Anne Hervé du Penhoat<sup>2</sup>, Marie-Françoise Politis<sup>3</sup>, 横谷 明德<sup>1</sup>

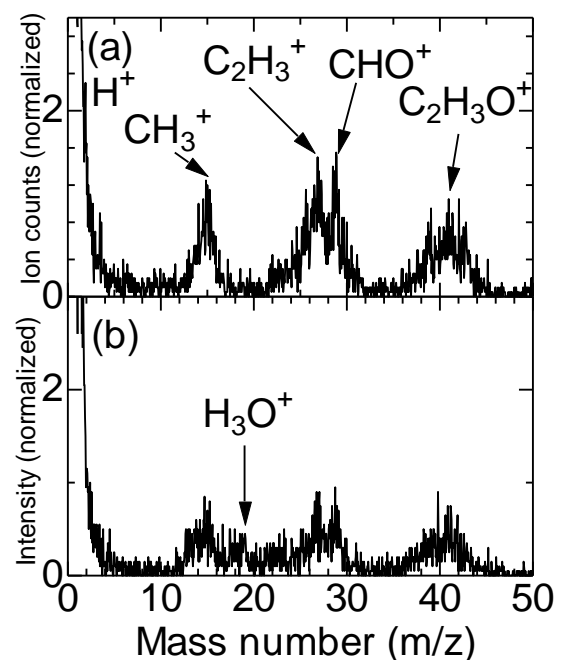
### Decomposition Process of Deoxyribose Induced by Oxygen K-ionization

○Kentaro Fujii<sup>1</sup>, Marie-Anne Hervé du Penhoat<sup>2</sup>, Marie-Françoise Politis<sup>3</sup>, Akinari Yokoya<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology, Japan  
<sup>2</sup>IMPMC, Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 06, France  
<sup>3</sup>Université d'Evry val d'Essonne, France

**【Abstract】** In order to investigate the role of hydrated water molecules for DNA strand breakage induced by ionizing radiations, we observed the mass pattern of the desorbing ions ejected after an ionization of oxygen K-shell electrons of water deposited 2-deoxy-*D*-ribose (dR) film. The experiment were performed at synchrotron radiation facility (SPring-8) to obtain the monochromatic soft X-rays for inducing the ionizations. The experimental result shows that the yield of fragment ion species such as  $\text{CHO}^+$ ,  $\text{C}_3\text{H}_3^+$  or  $\text{C}_2\text{HO}^+$ , desorbing after a degradation of the furanose ring in a sugar molecule, remarkably decreased by hydration. We also performed DFT-MD calculation to simulate the dynamics after K-shell ionization. The simulation result shows that a proton is transferred from dR to hydrated water molecule within the ultrafast time scale ( $<10$  fs) after the ionization. This charge re-distribution would contribute to decrease the desorption of fragment species. The hydrated water might protect the sugar site in DNA from the degradation by ionizing radiation.

**【序】**我々は、電離放射線によってDNAに生じるさまざまなタイプの損傷生成の物理化学的な初期過程を明らかにすることを目指している。特にDNA分子を取り囲む水分子の増加に伴って塩基損傷の誘発量は増加するが、DNA鎖切断の誘発量はほとんど変化しないことが報告されており[1]、水和水がDNA損傷生成に果たす役割の理解は重要である。本研究では、電離放射線のエネルギー付与直後に起こる初期過程を明らかにすることを目的として、放射光を用いた特定元素のイオン化後のフラグメントイオンの質量分析やX線吸収分光実験を行った。

**【方法】** DNA鎖の一部を構成する糖部位(デオキシリボース:dR)の薄膜上に水分子の層を吸着させた試料薄膜に対して酸素K殻イオン化閾値以上のエネルギーを

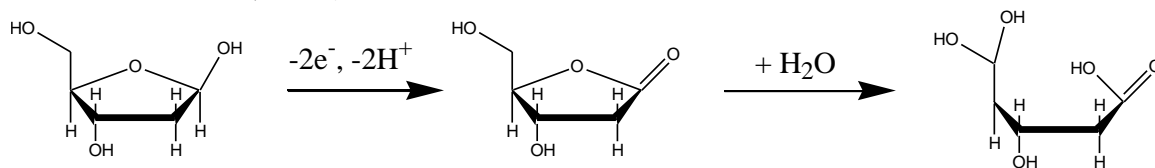


**Fig. 1.** Desorbed positive ion mass spectra of (a) dry dR and that of (b) hydrated dR film obtained from during the irradiation with 560 eV soft X-rays.

持つ軟 X 線 (560 eV) を照射し、照射中に表面から脱離するイオンの質量分析の結果から分解過程を推察した。

**【結果・考察】** 乾燥試料の表面からは、フラノース五員環の分解に由来する  $\text{CH}_3\text{O}^+$  などのイオンの脱離が観測された。表面にわずか 1 分子層の水を吸着させることで、これらのイオン脱離が大幅に抑制される一方で、 $\text{H}_3\text{O}^+$  イオンのような水の放射線分解によって生成するイオンの脱離が観測された (Fig. 1)。酸素  $K$  殻イオン化状態 (価電子帯 2 正孔) を模擬した分子動力学シミュレーションを実施し、その結果イオン化直後の 10 fs という早い時間に、dR 分子から水と水分子へプロトン移動が起こることによって  $\text{H}_3\text{O}^+$  が生成することが予想された [2]。さらに、イオン脱離観測前後の X 線吸収スペクトルの変化から、乾燥 dR 薄膜への軟 X 線照射では、フラノース五員環の分解に由来した C-O 結合の切断が観測されたが、水和 dR 薄膜では、その変化は大幅に抑えられる一方、新たにカルボキシル基の生成に由来したスペクトルの変化が見られた。カルボキシル基の生成する過程として、Fig. 3 のような過程が起こると予想した。

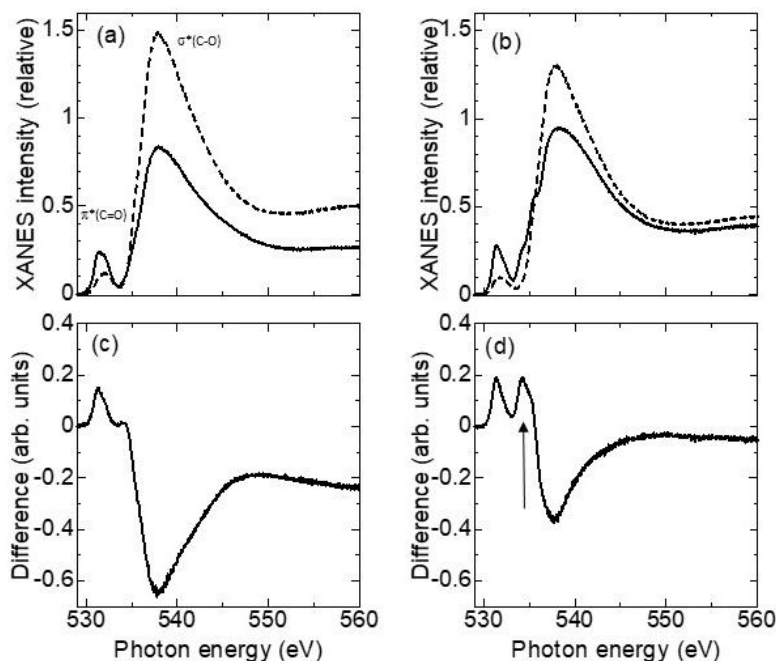
この過程が DNA 主鎖で起こった場合は、OH 基が鎖切断の末端に現れることになる。これに対して、乾燥 dR で見られたフラノース五員環の分解によって生成する鎖切断末端構造は、フラノースが欠失した構造になる可能性がある。このような末端構造は、その後の修復過程では、修復が困難な損傷になることが知られている [3]。OH 基が末端に存在した場合は、修復酵素ではほとんどが修復されることも知られている。これらのことから、水と水分子は電離放射線の直接効果によって dR 部位が修復困難な構造になることを抑える働きを持つと推察した。



**Fig. 3.** Proposed reaction scheme.

### 【参考文献】

- [1] A. Yokoya, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 8859-8866.
- [2] K. Fujii, et al., *Radiat. Res.* **189** (2018) 264-272.
- [3] M.H. David-Cordonnier, et al., *Nucl. Acids Res.* **29** (2001) 1107-11113.



**Fig. 2.** Oxygen  $K$ -edge X-ray absorption spectra obtained before (dashed line) and after (solid line) the  $K$ -ionization of oxygen of (a) dry and (b) hydrated dR film. Each of subtraction spectrum is shown in (c) and (d), respectively.

## ベシクル型人工細胞の自己生産ダイナミクスにおける異なるDNA鎖長が及ぼす効果

<sup>1</sup>神奈川大院理, <sup>2</sup>東大院総合

○平田結子<sup>1</sup>, 松尾宗征<sup>2</sup>, 鈴木健太郎<sup>1</sup>, 菅原正<sup>1</sup>

### Influence of Different Length of DNA on Self-reproduction of Vesicle-based Artificial Cells

○Yuiko Hirata<sup>1</sup>, Muneyuki Matsuo<sup>2</sup>, Kentaro Suzuki<sup>1</sup>, Tadashi Sugawara<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Kanagawa University, Japan

<sup>2</sup>Department of Basic Science, Graduate School of Arts and Science, University of Tokyo, Japan

#### 【Abstract】

We have developed a giant vesicle (GV)-based artificial cell in which a self-reproduction of the GV (compartment) takes place linked with amplification of template DNA in GV. We expect that the chain length of the encapsulated DNA influences the frequency and pattern of the GV division because the amplified DNA intrudes into the membrane and complexes with amphiphilic catalysts (C) to construct an active site for the membrane lipid (V) production. Hence GV-based artificial cell containing different length of DNA (374 bp, 1164 bp, 3200 bp) may exhibit difference in the proliferation efficiency through the competitive feeding of nutrients (precursor of the membrane lipid V\*). A buffer solution of V\* was added to the vesicular dispersion after 0.5 h, 24 h and 72 h of incubation times. Their morphological changes were observed by a confocal laser scanning microscope 0.5 h and 2 h after the addition of V\*. It was found that GVs containing 1164 bp DNA became a dominant group in these competitions.

#### 【序】

近年我々は、情報物質としての DNA 複製と、ベシクル自己生産とが連動したベシクル型人工細胞の構築に成功した。この自己生産過程で増幅した DNA は、カチオン性膜分子との静電相互作用により表面が疎水化し、膜内部に取り込まれて、触媒分子 C と複合体 (C@DNA) を形成する[1]。従って、ベシクル型人工細胞内に含まれる DNA の性状の違いによって C@DNA のもつ触媒としての性質が変調すると期待される。このことから、

我々は内封する DNA の長さを変えればベシクルの分裂しやすさに違いが生じ、異なる長さの DNA を内封したベシクルを共存させ、一定量の膜分子前駆体を与えれば、自己増殖の競争が起こるのではないかと考えた。そこで、3 種の異なる長さの DNA (374 bp, 1164 bp, 3200 bp) を用意し、それぞれ内封されたベシクルを同一条件下で競争的に自己生産させる実

#### Phenotype (DNA-A)

Rate of membrane-lipid production : (fast)



#### Phenotype (DNA-B)

Rate of membrane-lipid production : (slow)

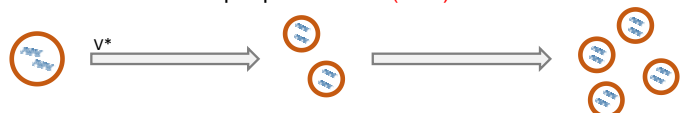
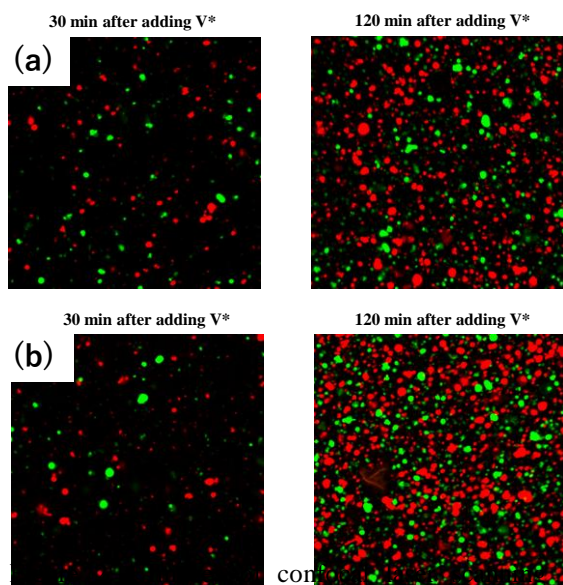


Figure 1 : difference of division speed of GVs by included DNA's lengths

験を行った。作成したベシクルの膜組成比は、両性イオン型リン脂質 POPC : カチオン性膜分子 V : 触媒分子 C : PEG 部位を有するリン脂質(DSPE-PEG<sub>1000</sub>) : コレステロール= 78 : 4.2 : 8.4 : 0.84 : 8.4 (mol%)である。PCR で内封 DNA を増幅させた後、この溶液に膜分子前駆体である V\* 入り buffer 溶液を添加し、共焦点レーザー走査型顕微鏡にて V\* 添加前後でのベシクル数の変化を観測・解析した。なお、1164 bp 入り GV は Texas Red(赤)で、374 bp と 3200 bp 入り GV は BODIPY(緑)で染色し、374 bp と 1164 bp、1164 bp と 3200 bp の組み合わせで観測した。PCR 後 30 分、24 時間、72 時間静置したベシクル分散溶液に V\* を添加し、30 分後及び 120 分後の共焦点顕微鏡像を取得した後、プレパラート内(340 μm 四方)について 5 か所(中央、四隅)に含まれる直径 5 μm 以上のベシクル(約 1000 個)を計測することで GV の増殖率を求めた。

### 【結果・考察】

膜分子前駆体添加後に、膜の蛍光色より内封した DNA の鎖長の違いがわかる GVn の総数を数えあげることで、両競争系における優勢 GV を判定したところ、2つの組み合わせにおいて、共に 1164 bp-GV が優勢であることがわかった(Figure 2, Table 1, 2)。その理由として、以下のことが考えられる。まず、374 bp の DNA は、鎖長が短いために触媒 C を集める数に限りがあり、小さめのベシクルが多くできる。次に、3200 bp の DNA は、鎖長が長く膜を修飾している PEG 鎖により、膜への陥入が阻害されており、DNA が膜へ陥入しにくく活性点の形勢に時間がかかることが挙げられる。現在、ベシクル自己生産に対する DNA 鎖長の影響を顕著にすることを想定して、ベシクル膜に担持された PEG 量を増大した試料についての測定も行っている。この結果については、当日発表する予定である。



microscopy of (a) a mixture of GV's (green) with short DNA(374 bp) and GV's (red) with middle DNA(1164 bp) at 30 min and 120 min after addition of V\*, (b) a mixture of GV's with long DNA(3200 bp) (Green) and GV's (red) with middle DNA(1164 bp). Diameters of counted GV's were larger than 5 μm.

Table 1. Ratio of number of 1164 bp-GV to number of 374 bp-GV (a) or 3200 bp-GV (b) after addition of V\*.

(a)

PCR後の 静置時間 /h	V*添加後 0.5 h	V*添加後 2 h
0.5	1.3	1.5
24	1.3	1.3
72	1.4	1.5

(b)

PCR後の 静置時間 /h	V*添加後 0.5 h	V*添加後 2 h
0.5	1.6	1.9
24	1.8	1.7
72	2.0	1.4

【参考文献】 [1] K. Kurihara, K. Suzuki, T. Sugawara *et al.*, *Nature Chem.* **4**, 1-6 (2011).

## クモ糸の分子構造と配向に関する偏光赤外ラマンスペクトル

<sup>1</sup>名古屋市システム自然科学, <sup>2</sup>農研機構, <sup>3</sup>日本分光  
○片山詔久<sup>1</sup>, 宮澤光博<sup>2</sup>, 副島武夫<sup>3</sup>, 湯本政昭<sup>3</sup>, 赤尾賢一<sup>3</sup>

### Polarized Infrared and Raman Spectroscopic Study on Molecular Structure and Orientation of Spider's Thread

○Nori-hisa Katayama\*<sup>1</sup>, Mitsuhiro Miyazawa<sup>2</sup>, Takeo Fukushima<sup>3</sup>,  
Masaaki Yumoto<sup>3</sup> and Ken-ichi Akao<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Natural Sciences, Nagoya City University, Japan

<sup>2</sup> National Agriculture and Food Research Organization, Japan

<sup>3</sup> JASCO Corporation, Japan

**【Abstract】** Spider's threads, which are fibrous silk proteins, have marvelous properties both in strength and elasticity. While the examination of the industrialization by mimic spider silk has begun in recent years, the molecular structure and functional mechanism of the silk protein is still under the discussions. Therefore, study on molecular structure of spider silks for dragline with constant spinning speed, as well as capture thread, for an oriental golden orb-web spider *Nephila clavata* has been performed by polarized microscopic FT-IR and Raman spectroscopy. In this study, it is recognized that both order structures and degree of molecular orientation in spider silks increase with respect to spinning speed. As for the spider's capture thread, it is also clarified that the molecular structure of the viscid droplets is  $\alpha$ -helix rich, while the fiber-formed protein is  $\beta$ -sheet rich.

**【序】**クモ糸は高強度としなやかさを併せ持つ繊維として知られており、クモ糸を真似た新しい機能性繊維の実用化に向けて注目を集めている。一方で、クモは縦糸や横糸などさまざまな種類の糸を使い分けることで、目的に見合った物性を利用している。牽引糸は最も丈夫であるのに対し横糸は柔軟性に優れているなど、糸の多様性は面白い。このように多様な機能性を示す物性に対する、分子構造に関する研究はあまり進んでおらず、とりわけ紡糸条件を変化させた場合のタンパク質構造の変化に関する報告例は少ない。そこで本研究では、ジョロウグモ(*Nephila clavata*)の牽引糸の吐糸速度を制御することで各試料を作成したほか、横糸などのいくつかの糸を採取し、それぞれの糸タンパク質の立体構造や配向について、顕微偏光赤外法およびラマン分光法により、分子構造や配向と吐糸速度との関係性から構造と機能の関係を考察した。

**【実験】**牽引糸の採取は、速度制御型モーターを用い、クリップを取付けたモーター軸にクモから牽引糸を巻き取った。この際に、吐糸速度が 0.5 - 100 mm/s の範囲で 13 段階になるように速度を制御して、吐糸速度が異なるそれぞれの試料を作成した。顕微赤外吸収スペクトルは、顕微ユニットを接続した Perkin Elmer 社製 FT-IR (Spectrum One) で測定した。偏光子を使用しない無偏光での赤外スペクトルの他、顕微ユニット部分に偏光子を取付け、糸軸に平行な方向を 0° として、偏光角度 0°, 30°, 45°, 60°, 90° についての偏光赤外スペクトルを測定した。なお、測定条件は透過法・分解能 4 cm<sup>-1</sup>・積算回数を 128 回とし、測定する位置は牽引糸が一様に並ぶ部分を CCD カメラで確認して決定した。一方、偏光顕微ラマンスペクトルの測定は、日本分光製 NRS-5200 spectrometer を用いて行った。



**【結果・考察】** 図1に、各種のクモ糸の無偏光赤外吸収スペクトルを示す。(A)は粘球が存在する横糸、(B)は粘球が存在しない横糸、(C)は牽引糸である。1630 $\text{cm}^{-1}$ ならびに1540 $\text{cm}^{-1}$ 付近の大きなバンドは、糸タンパク質のそれぞれアミドIならびにアミドIIバンドに帰属されるが、これらのバンド形状が互いに異なっているほか、粘球があるものでは3300 $\text{cm}^{-1}$ および1400~1000 $\text{cm}^{-1}$ などに、特徴的なバンドが見られる。これらの比較から、粘球のマーカバンドが明らかになったほか、粘球の1655 $\text{cm}^{-1}$ に表れていることからそのタンパク質二次構造が $\alpha$ ヘリックスに富んでいること、また、横糸と牽引糸での糸タンパク質の $\beta$ シート含有量が異なることなどが、明らかとなった。

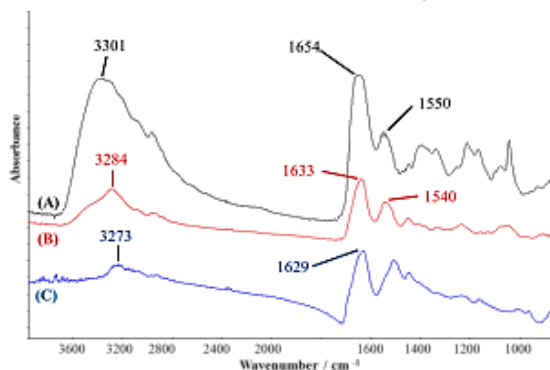


Fig. 1: The infrared spectra of capture thread covered with viscid droplets (A), without droplets (B) and dragline (C).

縦糸・横糸・牽引糸について、顕微偏光ラマンスペクトルの測定結果を図2に示す。

それぞれ、糸方向に平行な励起光で同じ偏光方向のラマン光を測定した結果 (XX) と、糸方向に平行な励起光に対し垂直な方向のラマン光を測定した結果 (XY) を並べて示してある。これらのスペクトル強度の比較から、縦糸ではタンパク質の二次構造を形成する分子配向が、おおむね秩序だって配向しているのに対し、横糸では配向秩序は低く、牽引糸では縦糸よりも配向秩序が高いことが明らかとなった。

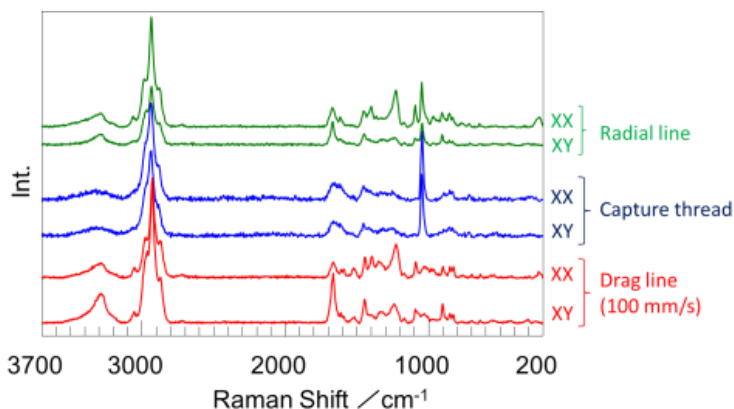


Fig. 2: Polarized Raman spectra of Radial line, Capture thread and Drag line.

図3は、吐糸速度が異なる条件で採取した牽引糸について測定した偏光ラマンスペクトルを比較したものである。偏光方向はいずれもXXである。1250 $\text{cm}^{-1}$ 付近に表れているアミドIIIのバンドの強度ならびに形状が、吐糸速度が速くなるにしたがってシャープになっていることがわかる。このバンド形状の変化ならびに他のバンドの強度などの変化から、吐糸速度が速くなることで、牽引糸を構成するタンパク質の二次構造における $\beta$ シート含有量が増加するとともに配向性も増加し、より強度の高い糸を形成していることが明らかとなった。

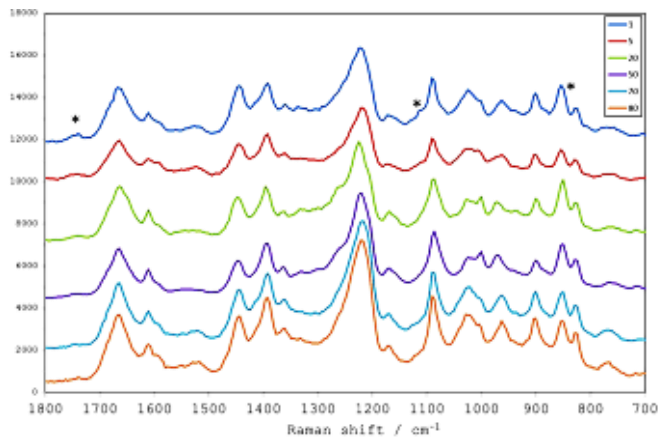


Fig. 3: The polarized Raman spectra (XX) of drag line by spinning speeds.

以上のように、顕微偏光赤外およびラマン分光法により、各種クモ糸のタンパク質分子構造と物性との関係が明らかとなり、機能発現メカニズムの解明の基礎が構築された。

**【参考文献】**

[1] A. Scott, "Spider Silk Poised For Commercial Entry," Chemical and Engineering News, 92(9), 24-27 (2014).



## 単一分子励起スペクトル測定による光化学系 I の光捕集過程の研究

<sup>1</sup>東北大院理, <sup>2</sup>岡山大異分野基礎科学研, <sup>3</sup>名古屋大院・理  
○小林 誉宗<sup>1</sup>, Jana Sankar<sup>1</sup>, 長尾 遼<sup>2</sup>, 野口 巧<sup>3</sup>, 柴田 穰<sup>1</sup>

### Study on light harvesting of photosystem I by observation of single molecule excitation spectra

○Kobayashi Takanori<sup>1</sup>, Jana Sankar<sup>1</sup>, Nagao Ryo<sup>2</sup>, Noguchi Takumi<sup>3</sup>, Shibata Yutaka<sup>3</sup>  
<sup>1</sup> Graduate School of Science, Tohoku University, Japan  
<sup>2</sup> Research Institute for Interdisciplinary Science, Okayama University, Japan  
<sup>3</sup> Graduate School of Science, Nagoya University, Japan

#### 【Abstract】

Photosystem I (PSI) is a pigment-protein complex playing the role of the light-induced electron transfer in photosynthesis. The reaction center chlorophyll (Chl) is called P700. In the other 94 Chls acting as antenna, there are special ones called red Chl with the excitation energy lower than P700. The binding site of the red Chl is unknown. Here, we conducted the single molecule spectroscopy of PSI to get insight into the binding site of the red Chl. We succeeded in measuring excitation spectra of single PSI for the first time. The measured excitation and fluorescence spectra of single PSI slightly differ from each other. When the fluorescence peak was blue shifted, the intensity in the longer wavelength side of the excitation spectrum tended to increase. We explained the above observation by assuming two Chl pools having different excitation energies. The red Chl was suggested to belong to the lower Chl pool.

#### 【序】

光化学系 I(以下 PSI)は、酸素発生型光合成において光誘起電子伝達を担うタンパク質である。PSI 単量体には 96 個のクロロフィル(Chl)-*a* 分子が結合しており、中心にある 2 つの Chl-*a*(反応中心 P700)が光誘起電荷分離反応を担う。その他の Chl-*a* は、吸収した光エネルギーを P700 に伝達するアンテナとして働き、それぞれ異なる励起エネルギーを持つ。中でも P700 よりも励起エネルギーが顕著に低い数個の Chl-*a* は red Chl と呼ばれ、低温では光エネルギーを P700 へ伝達出来ず蛍光として放出する。PSI の X 線結晶構造はいくつかの生物について明らかになっているが、red Chl の位置は明らかになっていない。PSI の単一分子分光の先行研究では、蛍光ピーク位置の時間変化や蛍光明滅など、red Chl の結合サイトの構造揺らぎに関する情報が得られてきた。一方、励起波長を変化させ励起スペクトルを取得することで、red Chl 以外のアンテナ Chl の情報も得ることが可能となる。本研究では、PSI 単一分子の励起スペクトルを初めて測定し、蛍光スペクトルとの関係から、エネルギー準位を元に red Chl とその他のアンテナ Chl との位置関係について考察した。

#### 【方法 (実験・理論)】

Photonic 結晶ファイバーに fs パルスレーザーを入射し得られる白色光を、プリズムで分光する光路を構築した。LabView により、蛍光検出のための CCD カメラと同期した波長掃引が可

能となるシステムとした。サンプルとしては、X 線結晶構造が明らかになっている *Synechocystis* PCC 6803 から精製した PSI を用いた。タンパク質濃度は、本研究室で開発された極低温顕微鏡<sup>[1]</sup>の分解能で各分子を分離可能となる 20 pM まで希釈し、実験温度は PSI の red Chl からの蛍光強度が増大する 80 K に保った。単一の PSI 分子の位置を特定した後、その分子の位置に励起光を固定し、励起波長を掃引しながら蛍光を検出することで励起スペクトルを取得した。

**【結果・考察】** 計 17 個の PSI 分子について、励起スペクトルおよび蛍光スペクトルを各 10 回ずつ測定した。多くの分子で測定中に蛍光退色が見られ、中には退色に伴い励起スペクトルの形や蛍光ピークの位置が変化する分子も見られた。得られた 170 個のスペクトルについて、蛍光ピーク位置ごとに全励起スペクトルを分類すると、Fig.1 の矢印で示すように、蛍光ピークが短波長のものほど励起スペクトルの長波長側強度が大きいという傾向が見出された。この結果を説明するため、Fig.1~3 に示すように、アンテナ Chl を励起エネルギーの異なる 2 つのグループに分類するモデルを提案する。このモデルでは、長波長の Chl グループ(黄色)から red Chl へのエネルギー伝達効率は red Chl の励起エネルギーに依存するが、短波長のグループ(緑色)のそれは red Chl の励起エネルギーに依存しないと仮定する。このことは、長波長の Chl グループから red Chl へ直接励起エネルギーが伝達されることを示唆する。各 Chl の励起エネルギーを理論的に計算した先行研究<sup>[2]</sup>では、Fig.3 に示した PSI 構造のうち、下側に励起エネルギーの低い Chl が集中していることが示された。この結果を踏まえ、Fig.3 に黄色で示した部分の Chl が長波長グループを形成し、その中に red Chl が存在すると結論した。

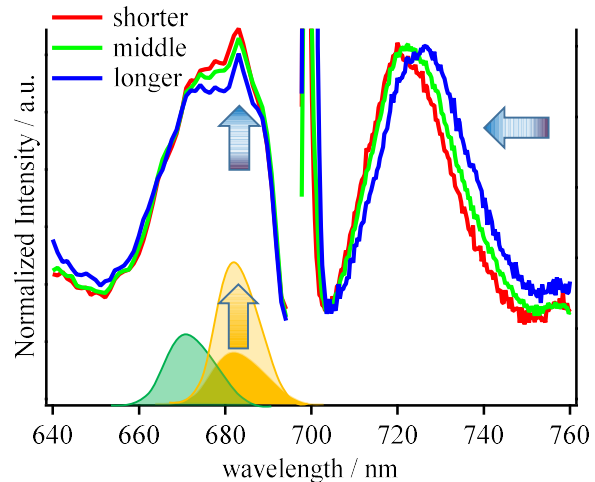


Fig.1. Average of excitation and emission spectra of PSI molecules.

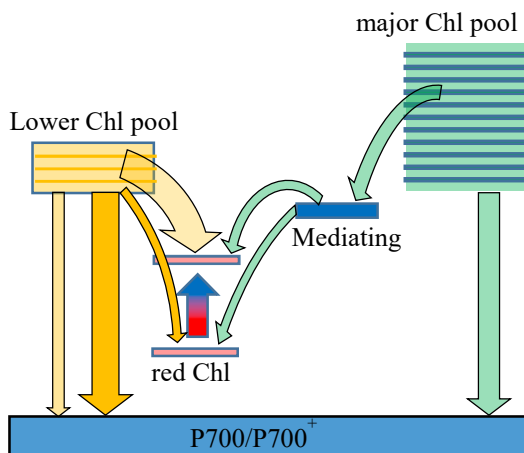


Fig.2. Model of energy transfer from antenna Chls

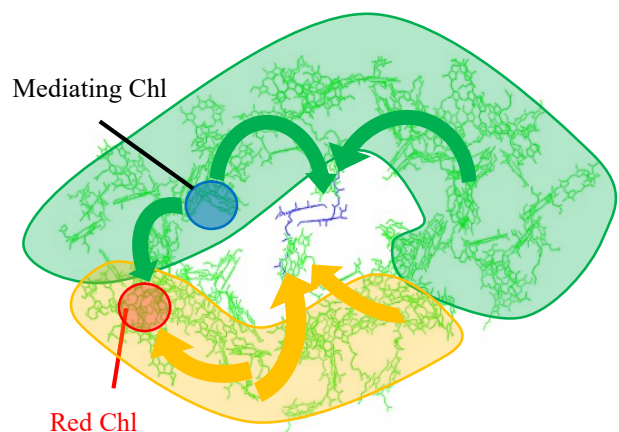


Fig.3. The assumed location of Red chl

**【参考文献】**

- [1] Shibata et al., BBA 2014
- [2] Adolphs et al., JACS 2010

## 変分経路積分分子動力学法を用いた プロトン化水クラスターの同位体効果に関する研究

<sup>1</sup>金沢大院自然

○杉澤宏樹<sup>1</sup>, 井田朋智<sup>1</sup>, 三浦伸一<sup>1</sup>

### Isotope Effect Study of Protonated Water Clusters using Variational Path Integral Molecular Dynamics Method

○Hiroki Sugisawa<sup>1</sup>, Tomonori Ida<sup>2</sup>, Shinichi Miura<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, Japan

**【Abstract】** The study of protonated water clusters  $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$  is important to understand the chemical phenomena such as the protonic-transferring process and acid/base reactions because such structures are present everywhere in aqueous solution. Since the  $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$  is strongly influenced by proton-driven nuclear quantum effect, the quantum properties of the structures should be carefully investigated. Therefore, to discuss the quantum properties, we analyze the isotopic effects on  $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$  ( $n = 1\sim 4$ ) by changing protons to deuterium D and tritium T in this study. Here, we used the variational path integral molecular dynamics method which can handle strictly the nuclear quantum effect as the analysis method.

**【序】** プロトン化水クラスター $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ は、水溶液中の至る場所に存在する化学種であり、プロトン移動や酸塩基反応などの化学現象を理解するために、その性質の解明が重要とされる。特にこの構造は、プロトン由来の量子効果を強く受けることが想定され、その量子特性を慎重に調べる必要がある。このために本研究では、プロトンを重水素 D、三重水素 T に変化させることにより、 $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ の分子物性に対する同位体効果を詳細に解析する。

量子効果を正確に評価する方法として、本研究では、変分経路積分分子動力学 (VPIMD) 法[1]を採用する。VPIMD 法は、量子モンテカルロ法の一つであり、多体系の基底状態を厳密に計算することができる。本研究では、VPIMD 法を用いて  $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$  ( $n = 1\sim 4$ )におけるプロトンの同位体効果を詳細に議論する。

**【理論】** 変分経路積分[2]を構築するために、試行関数 $|\phi_T\rangle$ から系の基底状態 $|\Psi_0\rangle$ を取り出す次の関係式を用いる：

$$|\Psi_0\rangle = \lim_{\beta \rightarrow \infty} e^{-\frac{\beta}{2}\hat{H}} |\phi_T\rangle \quad (1)$$

ここで、時間発展演算子との対応から、 $\beta$ は虚時間と呼ばれる。この状態 $|\Psi_0\rangle$ の内積 $Z_0$ をとると：

$$Z_0 = \langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle = \langle \phi_T | e^{-\beta\hat{H}} | \phi_T \rangle = \int \int dR dR' \langle \phi_T | R \rangle \langle R | e^{-\beta\hat{H}} | R' \rangle \langle R' | \phi_T \rangle \quad (2)$$

ここで、 $\beta$ を逆温度とみなせば、行列要素 $\langle R | e^{-\beta\hat{H}} | R' \rangle$ は密度行列と一致する。つまり、式(2)を離散化した経路積分の形式で書き直すことができる：

$$Z_0 = \langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle \propto \int dR^0 \dots \int dR^M \phi_T(R^{(0)}) e^{-S(\{R^{(s)}\}; \Delta\tau)/\hbar} \phi_T(R^{(M)}) \quad (3)$$

ここで、 $\Delta\tau = \beta/M$ は虚時間ステップ、 $M$ は虚時間スライスの数、 $S(\{R^{(s)}\}; \Delta\tau)$ は離散化された虚時間作用である。擬分配関数 $Z_0$ は、有限温度の経路積分分子動力学法の場合と同様に古典的な高分子の配位積分とみなすことができる。この時、有限温度の場合と異なり、“閉環高分子”をとり扱うことになる。本研究では、分子動力学法を用いてサンプリングを実行する VPIMD 法を用いた。

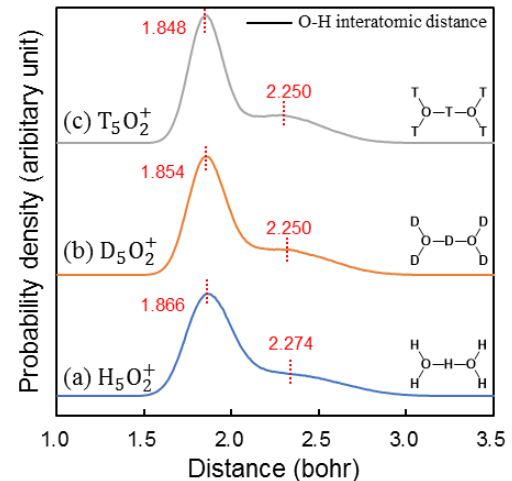
**【結果・考察】** Table. 1 にまとめた計算条件に基づいて VPIMD 計算を実行した。同位体効果と量子構造揺らぎの関係を調べるため、 $n = 2$  の場合を例にとり Fig.1 に $H_5O_2^+$ および $D_5O_2^+$ 、 $T_5O_2^+$ に対する O-H 原子間距離の分布を示した。ここで、1.8 bohr 付近の分布は O に直接結合した水素、2.3 bohr 付近の分布は二つの酸素に共有された水素である。Fig.1 において、水素の質量が増加するにつれ、O-H 原子間距離の期待値が減少した： $\langle R_{OH} \rangle > \langle R_{OD} \rangle > \langle R_{OT} \rangle$ 。これは、質量の大きな同位体の導入により、非調和なポテンシャル面上で粒子の確率密度が局在化したために生じた現象である。

続いて、同位体効果と構造の安定性との関係を調べるために、 $n = 4$  の場合を例にとり、 $H_9O_4^+$ および $D_9O_4^+$ 、 $T_9O_4^+$ に対するエネルギーダイアグラムを Fig.2 に示した。ここで、Fig.2 (a)は三つの構造が持つ OSS3 ポテンシャルの最小値を示し、図 2 (b)~(d)は VPIMD 法によって計算された全エネルギーを示している。Fig.2 (a)において、三つの構造が持つエネルギーは、branched < cyclic < linear の順であったが、Fig.2 (b)~(d)では核の量子効果を加味したことで、branched < linear < cyclic の順に変化した。また、水素の同位体効果によって、三つの構造のエネルギー差が Fig.2 (a)に接近した。具体的には、Fig.2 (b)において cyclic 構造と linear 構造のエネルギー差は 2.34 kcal/mol であったが、Fig.2 (d)では 0.35 kcal/mol まで減少した。詳細については当日のポスターにて発表する。

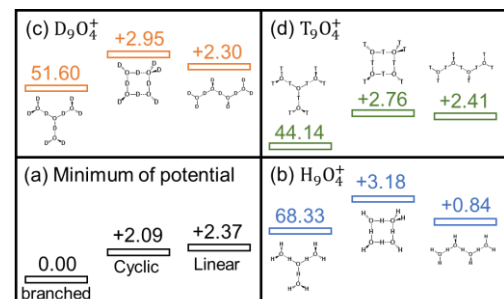
### 【参考文献】

- [1] S. Miura, Chem. Phys. Lett. 482, 165 (2009).
- [2] D. M. Ceperley, Rev. Mod. Phys. 67, 279 (1995).
- [3] L. Ojamäe, et. al., J. Chem. Phys. 109, 5547 (1998).
- [4] G.J. Martyna, et. al., J. Chem. Phys. 97, 2635 (1992).

$\beta$	0.020 ( $K^{-1}$ )
$\Delta\tau$	$1.0 \times 10^{-4}$ ( $K^{-1}$ )
$M$	200
time increment	OSS3 <sup>[3]</sup>
potential	0.2 (fs)
sampling	1 000 000 (times)
Thermostat	Nose-hoover chain <sup>[4]</sup>



**Fig. 1.** Distributions of O-H interatomic distance. (a), (b) and (c) show the results for  $H_5O_2^+$ ,  $D_5O_2^+$ , and  $T_5O_2^+$ , respectively. Red numbers indicate the expected value of internuclear distance  $\langle R_{OH} \rangle$ .



**Fig. 2.** Energy diagrams for each structure of  $n = 4$ . Minimum potential energy of OSS3 in (a); total energies by VPIMD in (b)  $H_9O_4^+$ , (c)  $D_9O_4^+$  and (d)  $T_9O_4^+$ , respectively. Energies of cyclic and linear structures are presented by the difference from the energy of the branched one. Where kcal/mol was used as unit.

## ナノカーボン正四面体への単一原子封入による キュビット分子素子の理論的設計

東海大院・理  
○奥村颯子, 石川滋

### Theoretical Design of the Qubit Molecular Device made by Enclosing a Single Atom in a Nanocarbon Tetrahedron

○Sayako Okumura, Shigeru Ishikawa  
*Department of Chemistry, Tokai University, Japan*

**【Abstract】** We propose a tetrahedron-shaped nanocarbon for the qubit molecular device that uses a single atom having nuclear or electron spins. We use a truncated tetrahedron hydrocarbon as a host of the atom. The atoms enclosed in this molecule are  $^3\text{He}$  with the nuclear spin  $I = 1/2$ ,  $^{21}\text{Ne}$  with  $I = 3/2$ , and  $^{14}\text{N}$  with the electron spin  $S = 3/2$  and  $I = 1$ . The binding energies of He, Ne, and N atoms calculated by the MP2/cc-pVTZ method are  $-14$ ,  $-39$ , and  $-118$  meV, respectively. The occupancy of the atom is evaluated by the Langmuir isotherm. The electronic structure of the N atom enclosed in the molecule is similar to that of the isolated atom. The unpaired electrons still remain on the N atom after enclosing. The charge and spin density of the N atom enclosed in the molecule are  $-0.010$  and  $2.97$ , respectively.

**【序】** 量子ビットとして核スピンまたは電子スピンを利用するには、母体結晶やホスト分子内に原子 1 個を孤立させて保持する必要がある。このような素子には、シリコン結晶にリン原子などの不純物を添加した格子欠陥型の素子[1]や、窒素原子など核スピンや電子スピンをもつ原子を、 $\text{C}_{60}$  のような空洞分子に封入したスピン包接型素子[2]などがある。格子欠陥型素子は、母体結晶の核スピンの状態を乱すという欠点がある。スピン包接型素子は、格子欠陥型素子に比べて、よりスピンを孤立させると期待できるが、実際に合成されている  $\text{N}@ \text{C}_{60}$  の収率は低く、不安定である。そこで、本研究では、容易かつ安定に単原子を包接できるナノカーボン分子として、切頭正四面体型炭化水素  $\text{C}_{36}\text{H}_2$ [3]を選び、これに、ヘリウム、ネオン、窒素原子各 1 個を包接させたときの吸着エネルギーと電子状態を検討した。これらの同位体原子はスピンを持ち、ヘリウム 3、ネオン 21 及び窒素 14 同位体の核スピン  $I$  はそれぞれ、 $1/2$ ,  $3/2$ ,  $1$  であり、窒素原子の電子スピン  $S$  は  $3/2$  であり、電子項は  $^4\text{S}_{3/2}$  である。

**【計算方法】** スピン包接型素子  $\text{M}@ \text{C}_{36}\text{H}_2$  ( $\text{M}=\text{He}, \text{Ne}, \text{N}$ ) の最適化構造を MP2/cc-pVTZ 理論レベルで求めた。得られた各原子の吸着エネルギーから、包接の占有率  $\theta$  を Langmuir の等温吸着式

$$\theta(p, T) = \frac{p}{p + p_0(T)}$$

より求めた。ここで、 $p_0(T)$  は占有率 0.5 を与える特性圧力である。

$$p_0(T) = \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\varepsilon_0/kT}$$

ここで、 $\varepsilon_0 (> 0)$  は吸着エネルギーを表す。

【結果・考察】包接分子  $C_{36}H_{24}$  は、4 個のベンゼン環の 1, 3, 5 位を 6 個のビニレン基で架橋した切頭正四面体型の構造をもつ。この分子の中心にヘリウム、ネオン、窒素の各原子を包接させたところ、それぞれの束縛エネルギーは、 $-14$ ,  $-39$ ,  $-118$  meV となった。Table 1 と 2 に包接された各原子の  $p_0$  の値を示す。

希ガス原子を  $C_{36}H_{24}$  の  $C_3$  軸に沿って分子の開口部に接近させて、原子包接過程を調べた。ネオン原子包接の過程を Fig.1 に示す。ネオン原子は、包接分子の外側に一度吸着された後、遷移状態を経て空洞内に吸着された。外側での吸着エネルギーと活性化エネルギーは、それぞれ、 $-50.8$  と  $+796.7$  meV であった。ヘリウム原子吸着過程では、それぞれ  $-6.2$  と  $+526.8$  meV であった。

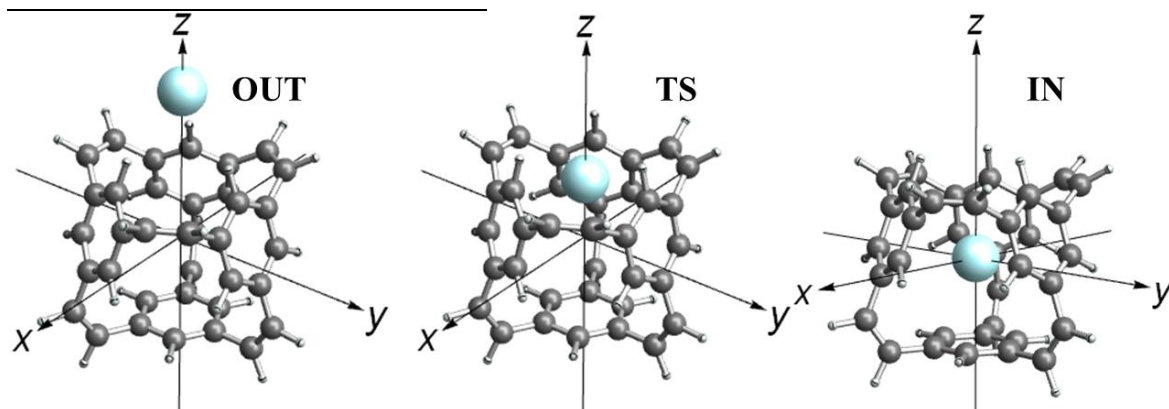
窒素原子の不対電子は、包接後も窒素原子上に残ったままであった。MP2 密度に基づいて包接された窒素原子の電荷とスピン密度を求めたところ、それぞれ、マリケンポピュレーション解析で  $-0.014$  と  $+2.96$ 、ナチュラルポピュレーション解析電子で  $-0.010$  と  $+2.97$  であった。包接前の窒素原子の電子状態がほぼ保たれていることがわかった。

**Table 1.** Characteristic pressure  $p_0$  for He and Ne atoms.

$T / K$	$p_0 / \text{bar}$	
	He	Ne
20	0.1	$6.0 \times 10^{-7}$
30	5.5	$3.2 \times 10^{-3}$
40	41.6	0.3
50	159.4	4.8
60	424.2	34.3
70	906.0	148.4
80	1673.9	465.5

**Table 2.** Characteristic pressure  $p_0$  for N atom.

$T / K$	$p_0 / \text{bar}$
100	0.2
140	18.0
180	295.7
200	822.8



**Fig.1.** Equilibrium structures in the Ne adoption process: *OUT* the structure adsorbing the Ne atom outside the opening, *TS* the transition state of process, *IN* the structure adsorbing the Ne atom inside the molecule.

#### 【参考文献】

- [1] S. C. Benjamin et al., *J. Phys. Condens. Matter* **18**, S867(2006).
- [2] M. Eckardt, R. Wiczorek, W. Harneit, *Carbon* **95**, 601(2015).
- [3] S. Ishikawa, T. Yamabe, *Appl. Phys. A* **123**, 119 (2017).



## フッ素置換基を含んだ核酸分子が及ぼす DNA特性と相互作用変化に対する理論的考察

<sup>1</sup>阪大院医, <sup>2</sup>阪大院薬, <sup>3</sup>大鵬薬品

○小関準<sup>1</sup>, 今野雅允<sup>1</sup>, 浅井歩<sup>1</sup>, 堀江直宏<sup>2</sup>, 常國健太<sup>3</sup>, 川本弘一<sup>1</sup>,  
佐藤太郎<sup>1</sup>, 小比賀聡<sup>2</sup>, 土岐祐一郎<sup>1</sup>, 森正樹<sup>1</sup>, 石井秀始<sup>1</sup>

### Theoretical analysis of DNA characteristics and interaction changes exerted by nucleic acids containing fluorine substituent

○Jun Koseki<sup>1</sup>, Masamitsu Konno<sup>1</sup>, Ayumu Asai<sup>1</sup>, Naohiro Horie<sup>2</sup>, Kenta Tsunekuni<sup>3</sup>, Koichi Kawamoto<sup>1</sup>, Taroh Satoh<sup>1</sup>, Satoshi Obika<sup>2</sup>, Yuichiro Doki<sup>1</sup>, Masaki Mori<sup>1</sup>, Hideshi Ishii<sup>1</sup>

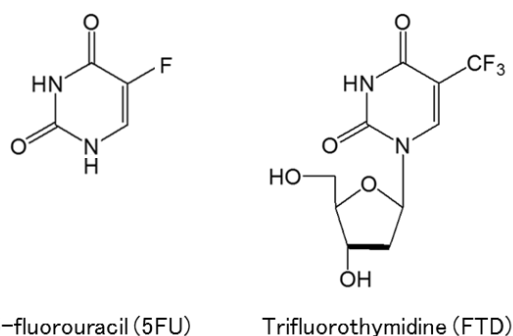
<sup>1</sup> Graduate School of Medicine, Osaka University, Japan

<sup>2</sup> Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Osaka University, Japan

<sup>3</sup> Translational Research Laboratory, Taiho Pharmaceutical Co., Ltd., Tokushima, Japan

**【Abstract】** Fluorine-modified nucleic acid molecules, such as 5-fluorouracil (5FU) and trifluorothymidine (FTD), are widely used in medical science and clinical site. The pharmacological compounds of these anti-tumor drugs could be incorporated into DNA. Although it is unknown whether to occur a significant effect by the incorporation of 5FU, the incorporation of FTD produces highly anti-tumor effect. Then, the molecular dynamics simulations and molecular orbital calculations have been performed to understand the reason why there is large differences between 5FU and FTD. In addition, some verification experiments have been performed based on the results of computational analyses. From our results, we propose the hypothesis of unique pharmaceutical function retained by FTD. To justify our hypothesis, administration tests have been performed with subcutaneous implantation model of even the pancreatic cancer cell line.

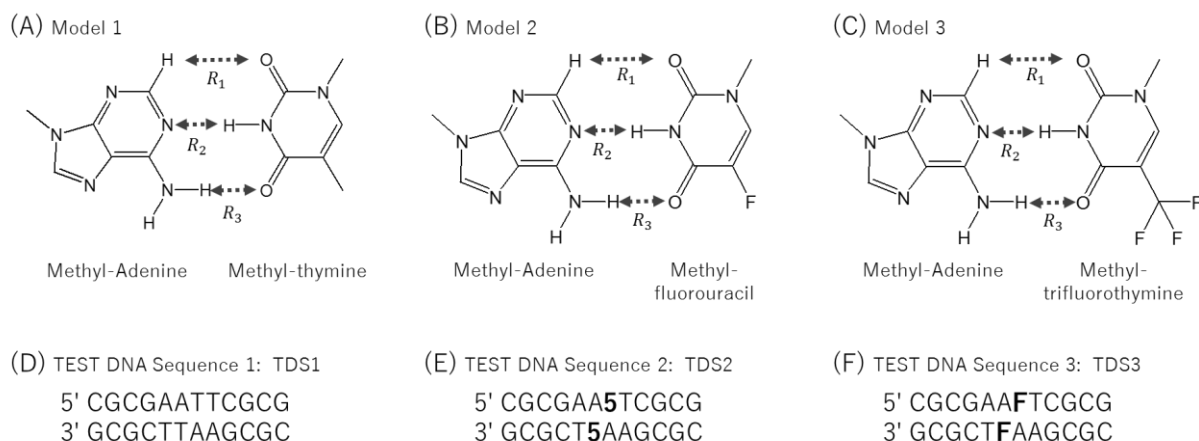
**【序】** 近年、5-fluorouracil (5FU) や Trifluorothymidine (FTD) のようなフッ素置換基を有した核酸分子 (Fig. 1) が、抗がん剤として臨床現場や医学研究で広く使用されている。5FU はウラシルと同じ経路を経て RNA に組み込まれてリボソーム RNA の形成を阻害する、もしくは 5-fluoro-deoxyurasil となりチミジル酸の合成を阻害することで抗腫瘍効果を発揮する。一方で FTD では、詳細こそ分かっていないが、リン酸化体を経由して DNA に取り込まれることで抗腫瘍効果を発揮すると推定されている。また最近になって、5FU も DNA に取り込まれることが分かった。しかしながら、DNA に取り込まれることでの抗腫瘍効果は観測できていない。5FU と FTD では塩基部分構造が非常に似ているにもかかわらず、抗腫瘍効果に対して大きな差が生じる理由が明らかになっていない。そこで本研究では、DNA に取り込まれた FTD と 5FU がもたらす物理的特性の違いを明らかにするために、分子動力学計算と量子化学計算を用いて解析す



**Fig. 1.** Structural formulas of main components of anti-tumor drugs with fluorine substituent

ることと、FTD が取り込まれた DNA が誘導する機能障害メカニズムを解明することを目的とした。

**【方法 (理論)】**フッ素置換基が含まれる事によって変化する相補塩基との相互作用を理解するために、塩基部分の単純化モデル (Fig. 2A-C) を作成し MP2/6-31++G\*\*レベルで最適化し乖離エネルギーを算出した。さらに相補塩基以外の相互作用を解明する為に参照 DNA のチミジンの一部に 5FU (5), FTD (F) に置換した二本鎖 (Fig. 2D-F) を作成した。エネルギー最小化の後、Amber Force Field を用いて 310 [K]の水相環境下で分子動力学計算を実施した。注目している塩基間相互作用を解析するため、サンプリングしたトラジェクトリを用いて MP2/6-31G\*レベルで NBO 解析を実施した。



**Fig. 2.** Simple base-pair models: methylated adenine and (A) methylated thymine, (B) methylated fluorouracil, and (C) methylated trifluorothymine pair model. TEST DNA Sequences 1, 2, and 3: containing (D) thymidine, (E) 5FU, and (F) FTD.

**【方法 (実験)】**フッ素置換基が含まれる事によって変化する物理学的特性を観測するため、それぞれの TEST DNA (Fig. 2D-F) の紫外分光光度計 (SHIMADZU UV-1800 spectrometer) を用いて吸光度を測ることで、 $T_m$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta H$  を測定した。さらに、理論計算からの仮説を実証する目的で、ヌードマウスに膵がん細胞株 (Panc1) を移植し、5FU, FTD それぞれに相当した抗がん剤を経口投与し、腫瘍体積変化を比較した。

### 【結果・考察】

当然ながら単純化モデルを用いた計算では、通常チミジンよりもフッ素原子が入った 5FU, FTD の方が乖離エネルギーは大きく二量体は安定化する。一方で二本鎖 DNA ではその傾向は逆転し、通常 DNA が一番安定化し FTD が入った DNA では FTD と相補アデニン間の水素結合が断裂し不安定化した。これは、フッ素原子が同一鎖の隣接した塩基と電子的なドナーアクセプター相互作用で強くひきつけあうことにより生じていると考えられた。この理論結果を支持するように、通常 DNA, 5FU 含有 DNA, FTD 含有 DNA の  $T_m$  値はそれぞれ 64.2, 58.9, 56.8 [°C] となり、FTD 含有 DNA は熱力学的にも不安定化が示された。このことから、DNA に取り込まれた FTD が抗腫瘍効果を発揮する理由が、FTD がもたらす二重らせん構造の不安定性から、DNA 認識タンパク質に認識されることが要因と考えられる。この仮説が正しければ、FTD はがん種を選ばずに効果を発揮することが考えられる為、難治性がんである膵がん細胞株を用いた動物実験で抗腫瘍効果を確認したところ、膵がんに対する抗がん剤である Gemcitabine と同等かそれ以上の抗腫瘍効果を確認できた。詳細は当日発表する。

## 分子物性に対する高圧力の効果と分子の圧力応答に対する量子化学計算

京都大学 触媒・電池元素戦略研究拠点

○福田 良一

**High pressure effect on the molecular properties and molecular piezoresponse studied by quantum chemical method**

○Ryoichi Fukuda

*Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries, Kyoto University*

**【Abstract】** Pressure may change properties of materials. Piezoelectric effect – polarization induced by pressure – is a typical example. Piezo-response of molecular materials has been receiving increasing attention. For a rational design of piezo-response molecules, we need to consider the deformation of molecules. Then we have to evaluate the variation of molecular properties induced by the pressure and the deformation consistently. Constructing reasonable and consistent models is still challenging. Here, we study the piezo-response of molecular properties using XP PCM (eXtreme Pressure Polarizable Continuum Model) that is an extension of the PCM for studying high-pressure effect within molecular quantum chemical models. We applied the XP PCM for the pressure-induced polarization of donor-acceptor substituted [6]helicene molecule. The polarization is induced by applying the pressure due to the enhancement of the intramolecular charge-transfer between -NH<sub>2</sub> and -NO<sub>2</sub> groups. The molecular deformation by high-pressure enhances the intramolecular charge-transfer. We found a mechanism of the piezoelectric effect caused by the variation of electronic structure induced by the molecular deformation.

**【序】**物質に圧力をかけると、物性の変化が観測される。加圧により分極を誘起する圧電効果 (piezoelectric effect) は代表的な例である。圧電効果を示す材料として、酸化亜鉛 (ZnO) やポリフッ化ビニリデン (Polyvinylidene Difluoride: PVDF) に代表される無機・高分子材料が多数知られている。圧力に応答する分子性材料としては、分子性結晶の分子間相互作用を制御したり、圧力による分子変形を利用したりする手法が考えられており、分子設計が行われている[1–3]。合理的な分子設計や、圧力応答物性の理解と予測のためには、圧力による構造変化と、それによって誘起される物性値の変化を矛盾なくモデル化する手法が必要である。我々は、高圧力下の分子を量子化学的にモデル化する手法である XP PCM[4]を開発している。XP PCM は高圧力による分子構造の変化と[5]、高圧力下における分子物性を[5,6]分子系の量子化学計算法により計算する事が可能であり、分子物性の圧力応答の予測や圧力応答分子の設計に応用できると考えている。

**【方法】**XP PCM では、通常の PCM に加え、高圧力下で重要となる溶質の電子密度と連続体溶媒との間の Pauli 斥力( $V_{\text{rep}}$ )を考慮する。

$$G_{\text{er}} = \langle \Psi | H^0 + \frac{1}{2} \mathbf{Q}(\Psi) \cdot \mathbf{V} + V_{\text{rep}} | \Psi \rangle + V_{\text{in}} \quad (1)$$

圧力は系の自由エネルギー( $G$ )の体積微分で表せるが、XP PCM では、系の体積変化を PCM のキャビティの体積変化( $\partial V_c$ )と関連づける。

$$p = -(\partial G / \partial V) = -(\partial G_{\text{er}} / \partial V_c) \quad (2)$$

PCM のキャビティは溶質分子を構成する原子の位置を中心とする重なった球体で構成され、球体の半径は各原子の van der Waals 半径に適切なスケール因子( $f$ )を掛けて決める。すると、PCM のキャビティ体積はスケール因子の連続関数( $v_c(f)$ )となり、式 (2)に基づき圧力効果を考慮できる。

Pauli repulsion 項は、キャビティの位置を含むため、高压下での分子構造の最適化はキャビティを固定して行い、得られた最適化構造の原子位置で改めてキャビティを構築し直し、構造最適化を繰り返す。高压下の分子物性は、通常のエネルギー微分法等により算出することができる。

ここでは、Donor-acceptor 置換した[6]helicene (Fig. 1) を取り上げる。Donor/acceptor として NH<sub>2</sub>/NO<sub>2</sub> を考える。Helicene は、高压に応答する適度な剛直性を有すると考えられる[2,3]。構造最適化に  $\omega$ B97XD/cc-pVDZ の密度汎関数法を用い、物性は  $\omega$ B97XD 及び PBE0 汎関数で評価した。

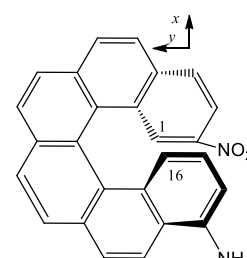


Fig. 1. Structure of D/A substituted [6]helicene

【結果・考察】 Table 1 に計算された圧力 (静水圧) ( $p$ )における、目的分子の双極子モーメントと分極率の等方成分を示す。また、C1-C16 距離と NH<sub>2</sub>/NO<sub>2</sub> の N-N 距離の圧力変化も示す。圧力をかけると、主に  $z$  軸方向に分子が圧縮された。一方で双極子モーメントや分極率は圧力をかける事で増大した。つまり加圧により分子はより分極し、誘電率も大きくなる事を示す。これは、D/A 置換基の距離 (N-N 距離) が加圧により縮まっている事と矛盾するように見える。確かに、双極子モーメントの  $\mu_z$  成分は加圧により小さくなった。しかし、双極子モーメントの主要な成分は  $\mu_x$  であり、 $\mu_x$  成分は加圧により増大している。これは、NH<sub>2</sub> と NO<sub>2</sub> 間の電荷移動による。D/A 置換基の距離が縮まる事により分子内の電荷移動が促進され、D (NH<sub>2</sub>)は、より大きな正電荷を、A (NO<sub>2</sub>)は負電荷を帯びることになる。結果 D- $\pi$ -A 構造が加圧により、より大きく分極する事になる。分極率テンソルの主成分も  $\alpha_{xx}$  と  $\alpha_{yy}$  であり、構造変化の方向と分極率の変化の方向が異なっている。このように圧力などの外部の力学的な刺激が分子構造を変化させ、その構造変化により誘起される電子状態の変化が物性に影響するメカニズムを見出した。

Table 1. Pressure ( $p$  in GPa) effect on C1-C16 and N-N distances ( $\text{\AA}$ ), dipole moment ( $\mu$  in D), and isotropic component of polarizability ( $\alpha$  in  $\text{\AA}^3$ ).

$p$ / GPa	C1-C16 / $\text{\AA}$	N-N / $\text{\AA}$	$\omega$ B97XD		PBE0	
			$\mu$ / D	$\alpha$ / $\text{\AA}^3$	$\mu$ / D	$\alpha$ / $\text{\AA}^3$
0.9	2.986	3.877	3.25	48.96	3.16	50.36
1.4	2.973	3.775	3.33	49.22	3.23	50.66
2.2	2.960	3.710	3.40	49.52	3.31	50.98
3.9	2.936	3.607	3.51	49.80	3.41	51.30
6.9	2.920	3.598	3.58	50.14	3.48	51.67
9.7	2.848	3.372	3.70	50.27	3.59	51.85
13.5	2.865	3.300	3.75	50.16	3.66	51.74

## 【参考文献】

- [1] K. A. Werling, G. R. Hutchison, D. S. Lambrecht, *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 1365 (2013).
- [2] X. Quan, C. W. Marvin, L. Seebald, G. R. Hutchison, *J. Phys. Chem. C* **117**, 16783 (2013).
- [3] O. Stetsovych, P. Mutombo, M. Švec, M. Šámal, J. Nejedlý, I. Čisárová, H. Vázquez, M. Moro-Lagares, J. Berger, J. Vacek, I. G. Stará, I. Starý, P. Jelínek, *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 940 (2018).
- [4] R. Cammi, V. Verdolino, B. Mennucci, J. Tomasi, *Chem. Phys.* **344**, 135 (2008).
- [5] R. Cammi, C. Cappelli, B. Mennucci, J. Tomasi, *J. Chem. Chem. C* **137**, 154112 (2012).
- [6] R. Fukuda, M. Ehara, R. Cammi, *J. Chem. Theory Comput.* **11**, 2063 (2015).

4P091

## 第一原理計算を用いた不均一Ziegler–Natta触媒の アルキル化過程の解析

九大院・総理工

坂上弘樹, ○顔忍, 水上渉, 青木百合子

### First principle study on alkylation process of Ziegler–Natta catalysis

Hiroki Sakaue, ○Shinobu Gan, Wataru Mizukami, Yuriko Aoki

*Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University, Japan*

**【Abstract】** The heterogeneous Ziegler–Natta (ZN) catalyst, where catalytically active species  $\text{TiCl}_4$  are supported on the surface of  $\text{MgCl}_2$ , is a well-known and massively-used catalyst for olefin polymerization. Despite its long history, the reaction mechanisms of ZN have not understood well at atomistic scale compared with other olefin synthesis catalyst, such as metallocene. Especially, it is not clear how the titanium atom is alkylated by organoaluminum compounds (e.g.,  $\text{AlEt}_3$ ) prior to polymerization steps. Stukalov and Zakharov proposed that the alkylation process consists of the formation of a complex between  $\text{TiCl}_n$  and two organoaluminum molecules, and its dissociation. Their model, however, has not been verified by electronic structure calculations so far. In this research, we have performed first principle calculations with considering the effects of a  $\text{MgCl}_2$  surface explicitly to investigate the Stukalov–Zakharov model. Our results show that not one but two organoaluminum molecules are indeed the key to making the alkylation step possible.

### 【序】

ポリプロピレン(PP)は低比重、耐熱性、加工性に優れるという特徴があり、フィルム・自動車の工業部品など幅広い使用用途を持つ。現在 PP の製造用触媒としては、 $\text{MgCl}_2$ 表面に触媒活性種  $\text{TiCl}_4$  を担持された Ziegler–Natta(ZN)不均一触媒が独占的地位を占めている。そのシェアの大きさと裏腹に、不均一系である ZN 触媒は構造が明確な錯体を用いる均一系メタロセン触媒などと比べ、その反応機構は分子論的理解が進んでいるとは言い難い。例えば、オレフィン重合自体は Cossee–Arlman 機構によって進むことが明らかとなっているが、その前段階である Ti へのエチルなどのアルキル基導入過程がどのようになっているかはよくわかっていない。アルキル化反応が  $\text{AlEt}_3$  などの有機アルミニウムによって進むことは間違いない。しかし、有機アルミニウムと Ti が  $\text{MgCl}_2$  表面上で具体的にどのような反応をおこしているかは未解明のままとなっている。このアルキル化に関して Stukalov らは Ti が二つの有機アルミニウム分子と錯形成することで反応が進むとするモデルを提唱している[1]。ただし、彼らは  $\text{TiCl}_4$  分子と有機アルミニウムとの気相素反応に対する単純な量子化学計算から反応機構を提唱しており、 $\text{MgCl}_2$  表面の効果を一切考慮しておらず、遷移状態なども求めていない。そこで本研究では ZN 触媒におけるアルキル化反応機構の解明を目指して、表面層を露わに考慮したスラブモデルを使用して第一原理計算による Stukalov

らによる仮説の検証をおこなった。

### 【計算方法】

本研究では、第一原理計算電子状態計算に VASP を、遷移状態探索には Henkelman らの VTST コードを用いた。交換相関汎関数には PBE を用いた。内殻の記述には PAW を使い、Cutoff energy は 400eV とした。ZN 触媒の計算モデルとしては、 $2 \times 4$  の  $\text{MgCl}_2(110)$  表面に触媒活性種  $\text{TiCl}_4$  を担持させたスラブモデルを用いた。表面層は 3 層まで考慮し、最終層の構造は常に固定したままとした。遷移状態探索は NEB、CI-NEB、Dimer method の 3 手法を段階的に引き継ぎおこなった。また、Gaussian09 を使用し、気相モデルやクラスターモデルでの計算もおこなった。

### 【結果・考察】

Fig.1. に示すように二つの  $\text{AlEt}_3$  分子と錯体を形成することで ZN 触媒におけるアルキル化が進行することが確認された。二つ目の  $\text{AlEt}_3$  が存在することにより、有機アルミニウムの脱離に必要な反応エネルギーは  $\text{AlEt}_3$  が 1 分子のみの場合の 19.6kcal/mol から 1.1kcal/mol へと 18.5kcal/mol も低下することがわかった。気相モデルやクラスターモデルの二つの計算モデルでも、それぞれ 10.4kcal/mol と 10.0kcal/mol と同様の傾向が見られた。二つ目の  $\text{AlEt}_3$  分子が  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  を引き抜くための補助となっていることがわかる。 $\text{AlEt}_3$  は単量体よりも二量体のほうが 4.6kcal/mol ほど安定であり(B3LYP/def2-TZVPP レベル)、その性質を活かしたメカニズムとなっている。脱離反応の反応障壁はスラブモデルの場合で 20.6 kcal/mol となっており、この反応が進みうることを示された。

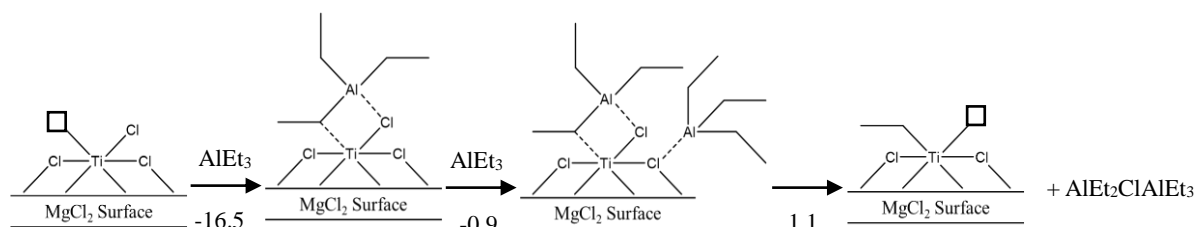


Fig.1 Alkylation reaction mechanism of ZN including complex formation and heat of reaction using the slab model. The values are reaction energies in kcal/mol. Open square indicates a vacancy site at the titanium atom.

当日は上述の  $\text{TiCl}_4$  と  $\text{AlEt}_3$  が 4 員環を形成する TS だけでなく、Trischler らが唱えている 6 員環状を経由するモデル[2]についての計算結果も合わせて報告する予定である。

### 【参考文献】

- [1] D. V. Stukalov and V. A. Zakharov, J. Phys. Chem. C **113**, 21376 (2009)
- [2] H. Trischler, W. Schöfberger, C. Paulik, Macromol. React. Eng. **7**, 146 (2013)



## イジング様モデルを用いたモンテカルロシミュレーションによる 2Dスピントスオーバー錯体の分子間相互作用の解明

日女大院・理<sup>1</sup>

○榎川 佐保<sup>1</sup>, 村岡 梓<sup>1</sup>

### A Monte Carlo simulation for intermolecular interaction of 2D spin-crossover compounds using the Ising-like model

○Saho Kajikawa<sup>1</sup>, Azusa Muraoka<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Mathematical and Physical Sciences, Japan Women's University, Japan

**【Abstract】** Spin-crossover (SCO) complexes show the SCO phenomenon: a remarkable bistability between diamagnetic low spin (LS) and paramagnetic high spin (HS) states depending on several parameters such as temperature, light, magnetic field, pressure, etc. In recent years, owing to the marked transformation of magnetic properties, colors, and molecular structures of transition metal complexes following the SCO phenomenon, SCO complexes have been attracting much attention for technological applications, e.g., high-density information storage, display devices, and micro-sensors.

For magnetic property of SCO, intermolecular cooperative interaction plays an important role. The purpose of this study is to clarify the influence of intermolecular interaction on the phase transition. To evaluate the model and clarify intermolecular interaction on phase transition, we perform Monte Carlo simulation of 2D SCO complexes using Ising like model and calculate differences of magnetic susceptibility curves due to particle size and shape of SCO complex.

#### 【序】

温度、光、圧力などの外場によって、低スピン (LS) と、高スピン (HS) の間でスピン状態が変化する現象をスピントスオーバー (SCO) という (Fig. 1)。この SCO 現象を伴う遷移金属錯体である SCO 錯体は、電子状態を変化させることによって、分子構造や色、磁性を大きく変化させるため、光磁性メモリやディスプレイなどへの応用が近年注目を集めている<sup>[1]</sup>。

SCO 錯体における磁性発現には、分子間の協同的な相互作用が重要である。本研究では、分子磁性素子の実現に向けて分子間相互作用が相転移に与える影響の解明を目的とする。具体的には、イジング様モデルを用いて 2D SCO 錯体のモンテカルロシミュレーションを行うことで、SCO 錯体ナノ粒子の径や形状による磁化率曲線の違いを理論計算する。そして、モデルの評価と分子間相互作用が相転移に与える影響について議論する。

#### 【計算モデル】

村岡らによって、Ising モデルを用いた SCO 錯体ナノ粒子のモデル化が行われている<sup>[2]</sup>。Ising モデルでは、HS と LS 状態をそれぞれ仮想スピン演算子  $S$  の  $+1$  と  $-1$  に対応させる。本研究ではさらに系の表面 (エッジ) 分子が与える効果をハミルトニアン (式(1)) に導入した。

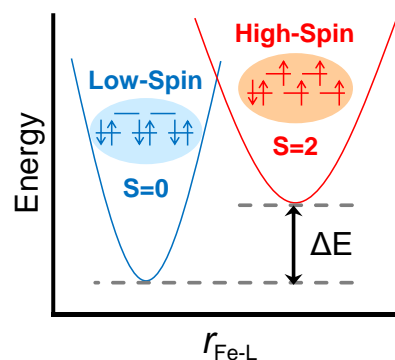


Fig. 1 Spin crossover diagram.

$$H = -J \sum_{(i,j)} \sum_{i'=\pm 1} \sum_{j'=\pm 1} S(i,j)S(i+i',j+j') + \left(\frac{\Delta}{2} - \frac{k_B T}{2} \ln g\right) \sum_{(i,j)} S(i,j) \quad \dots(1)$$

$\Delta$  は孤立分子のスピン状態間のエネルギー差  $E_{HS}-E_{LS}$ 、 $J$  は隣接分子にのみ働く強磁性的相互作用のパラメータである。各値は、実験値より 1300 K、160 K を用いた。本研究では正方形 SCO ナノ粒子をモデル化するため、 $L \times L$  の平方格子に分子が並んでいると考え、SCO 現象におけるサイズ効果を調べた。系をナノ粒子と対応づけると、表面分子はコア分子（表面以外の分子）よりも弱い配位子場を受けるため、HS に捉われやすく、 $S(i,L) = S(L,j) = S(i,1) = S(1,j) = +1$  である。 $(L-2)^2$  個のコア分子は、メトロポリス法を用いて、カノニカル分布に基づいてスピン状態が更新される。すなわち、 $\exp(-\beta\Delta E)$  を基準として各温度、各分子についてスピン変換が起こるかどうか判断する。強磁性的相互作用は隣接分子のみに働くため、常に 2 つ、あるいは 1 つの HS に固定された表面分子と接しているコア分子はエッジ効果を受けやすい。系の秩序変数は HS 分率であり、 $n_{HS} = (1 + \langle S \rangle) / 2$  と定義され、

$$\langle S \rangle = \frac{4(L-1) + \sum_{i=1}^{(L-1)^2} S_i}{L^2} \quad \dots(2)$$

と示すことができる。平衡温度  $T_{eq}$  はスピン分率が等しくなる時の温度として定義され、 $g = g_{HS}/g_{LS}$  は状態の縮退度の比である。アルゴリズムは Fortran を用いてプログラミングした。1 K ずつ  $T = 170$  K から 220 K まで加熱し、その後 170 K まで冷却して各温度の HS 分率を求めた。第一 MC ステップでは、表面分子を HS 状態に、コア分子を 50% の確率でランダムに LS 状態に設定した。その後、各温度について 1000 MC ステップ計算し、異なったランダムシードを用いて 20 回計算し、各サイズについて平均した。

### 【結果】

Fig.2 に、各粒子サイズ ( $L = 4, 12, 30, 100$ ) における残留 HS 分率を示す。 $2 \times 2$  のコア粒子を持つ  $L = 4$  では 110 K においてヒステリシスを持たないなだらかな遷移を示した。そして、粒子サイズが大きくなるにつれて、遷移温度は高温側へシフトし、ヒステリシス幅は広くなるのがわかる。これは、非常に小さなナノ粒子では、分子間の協同的効果が小さく、サイズが大きくなるにつれてヒステリシスが現れると考えられる。遷移温度のサイズ依存性は実験的にも確認されており、今回のプログラムによって実験をよく再現できた。また、粒子サイズが大きくなるにつれて、残留 HS 分率は低下している。本シミュレーションでは、低温での残留 HS 分率はエッジ/コア分子数の比  $4(L-1)/L^2$  に厳密に等しくなる。エッジ効果が大きく影響する系では、HS 状態を好む負圧が働いていることが分かる。現在までに、同数の分子を持つ系でも、形状によって熱的ふるまいが異なることが報告されている<sup>[3]</sup>。長方形や、3D の系との比較を行い、エッジ効果が SCO ナノ粒子に与える影響について報告する。

### 【参考文献】

[1] S. Amabilino, R. J. Deeth, *Inorg. Chem.* **56**, 2602-2613 (2017) [2] A. Muraoka, K. Boukheddaden, J. Linares, F. Varret, *Phys. Rev. B*, **84**, 054119 (2011) [3] D. Chiruta, C. M. Jureschi, J. Linares, Y. Garcia, A. Rotaru, *J. Appl. Phys.*, **115**, 053523 (2014)

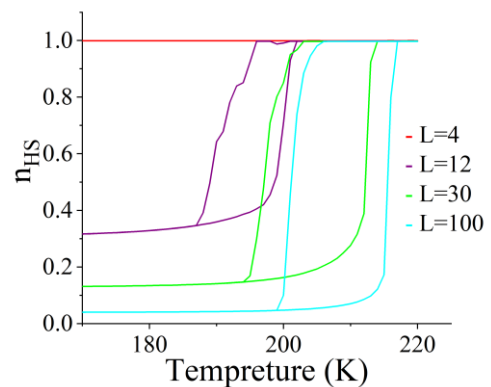


Fig.2 Calculated thermal dependence of the HS fraction. ( $L = 4, 12, 30, 100$ )

## 二核ルテニウム錯体を用いた亜硝酸還元の理論的研究

<sup>1</sup>九州大先導研, <sup>2</sup>九州大院・工, <sup>3</sup>大同大・教養, <sup>4</sup>長崎大院・工  
○江木晃人<sup>1</sup>, 池田京<sup>2</sup>, 田中宏昌<sup>3</sup>, 塩田淑仁<sup>1</sup>, 有川康弘<sup>4</sup>, 吉澤一成<sup>1</sup>

### Theoretical study on the reduction of nitrite to ammonia on a diruthenium complex

○Akihito Egi<sup>1</sup>, Kei Ikeda<sup>2</sup>, Hiromasa Tanaka<sup>3</sup>, Yoshihito Shiota<sup>1</sup>,  
Yasuhiro Arikawa<sup>4</sup>, Kazunari Yoshizawa<sup>1</sup>

<sup>1</sup>IMCE, Kyushu Univ., Japan

<sup>2</sup>Graduate School of Engineering, Kyushu Univ., Japan

<sup>3</sup>School of Liberal Arts and Sciences, Daido Univ., Japan

<sup>4</sup>Graduate School of Engineering, Nagasaki Univ., Japan

**【Abstract】** In the nature nitrogen cycle, reduction of nitrite ( $\text{NO}_2^-$ ) to ammonia ( $\text{NH}_3$ ) is achieved by a heme protein called cytochrome *c* nitrite reductase (CcNiR). CcNiR catalyzes a direct reduction of nitrite to ammonia using seven protons and six electrons ( $\text{NO}_2^- + 7\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ ) under ambient conditions, but its detailed reaction mechanism is still unclear. Very recently Arikawa and co-workers have reported a stepwise reduction of nitrite on a diruthenium platform  $\{(\text{TpRu})_2(\mu\text{-pz})\}$  ( $\text{Tp} = \text{HB}(\text{pyrazol-1-yl})_3$ ) in Fig. 2. They demonstrated the transformation of a nitrito-bridged complex **1** to a nitrido ( $\text{N}_3^-$ ) complex **2** via a nitrosyl (NO)-bridged complex **3** at room temperature in the presence of a proton source ( $\text{HBF}_4$ ) and an electron source ( $\text{Cp}^*\text{Fe}$ ). The nitrido group of **2** can be converted to ammonia by the reaction with  $\text{HBF}_4$ . In the present study, we performed theoretical calculations to propose a plausible mechanism of the reduction of **1** to **2** via **3**.

**【序論】** 亜硝酸イオン ( $\text{NO}_2^-$ ) をアンモニア ( $\text{NH}_3$ ) に還元するプロセスは、自然界の窒素サイクルにおいて重要である。ヘムタンパク質であるシトクロム *c* 亜硝酸レダクターゼ (CcNiR) は、亜硝酸イオンを直接アンモニアに変換する酵素である ( $\text{NO}_2^- + 7\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ )。詳細な反応機構は未だに不明であるものの、変換反応の初期段階では、亜硝酸イオンの1電子還元により一酸化窒素 (NO) が生成すると考えられている。実際に、ヘム鉄に結合したNOが分光学的に観測されている。<sup>1</sup>

最近有川らは、鉄の同族元素であるルテニウムをコアとした二核錯体を用いて、プロトン化剤と還元剤の存在下、亜硝酸イオンを段階的にアンモニアへ変換するサイクルを構築した (Fig. 1)。<sup>2</sup>プロトン化剤と還元剤の当量を変えることで、亜硝酸錯体 **1** からニトリド錯体 **2** とニトロシル錯体 **3** を個別に単離した。また、錯体 **3** はプロトン化剤との反応により錯体 **2** に変換された。このルテニウム錯体による亜硝酸還元反応の機構を詳細に解析することで、酵素反応機構について有用な知見を得ることができる。本研究では、量子化学計算を用いて、亜硝酸錯体 **1** をニトリド錯体 **2** に還元する反応機構を詳細に検討した。具体的には、錯体 **1** の還元による錯体 **3** の生成と、錯体 **3** へのプロトン付加による錯体 **2** の生成について、反応経路のエネルギープロファイルを作成した。

**【計算手法】** Gaussian16 プログラムを用いて密度汎関数計算を行った。汎関数に Grimme の分散力補正を取り込んだ B3LYP-D3 を、基底関数には SDD (Ru) および

D95\*\* (その他) を採用した。プロトン化剤に  $\text{HBF}_4$ 、還元剤にデカメチルフェロセン ( $\text{Cp}^*_2\text{Fe}$ ) を使い、各反応ステップの反応熱を計算した。構造最適化では反応溶媒 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) の溶媒効果を PCM で取り込んだ。反応熱は 298 K での自由エネルギー  $\Delta G_{298}$  で評価した。

**【結果と考察】** 亜硝酸イオンの一酸化窒素への還元 ( $\text{NO}_2^- + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ ) は、Fig.2(a) に示すように錯体 **1** の  $\text{NO}_2^-$  配位子へのプロトン付加で始まる。 $\text{NO}_2^-$  の 2 個の酸素原子のうち、Ru と結合した O1 へのプロトン付加がエネルギー的に有利であり、プロトン付加が還元を優先することがわかった。ニトロシル錯体 **3** の生成は発熱的に進行する。

次に、錯体 **3** のプロトン化によるニトリド錯体 **2** の生成について検討した。機構の詳細が不明なため、 $\mu$ -nitroxyl ( $\mu$ -HNO) 基が配位した二核 Mo 錯体<sup>3</sup> を参考として、 $\mu$ -HNO 中間体 **4** を経由する反応機構を検討した (Fig. 2(b))。プロトンが NO 配位子の酸素原子に付加するため、**3** から **4** が生成するには、配位様式の変換と分子内プロトン移動が必要である。プロトン付加が発熱的である一方で、生じた NOH 配位子の配位様式の変換が強い吸熱反応 ( $\Delta G_{298} = 32.0 \text{ kcal/mol}$ ) であることがわかった。この結果は、**4** の室温での生成が困難であることを示唆している。

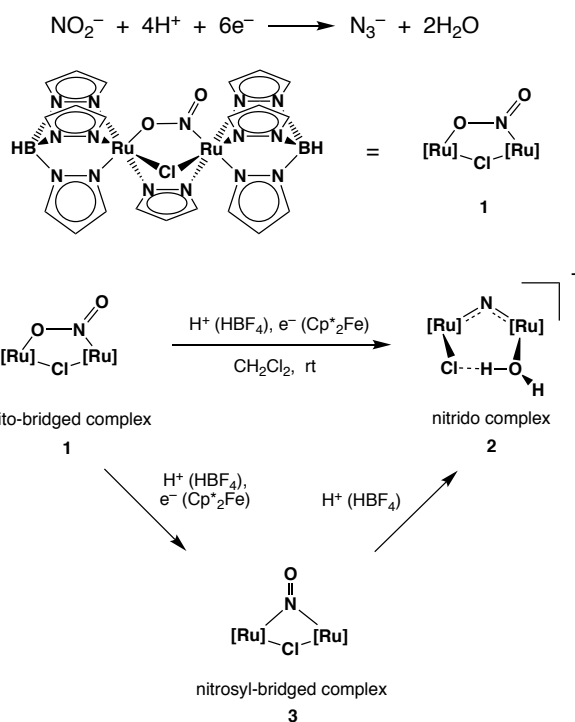
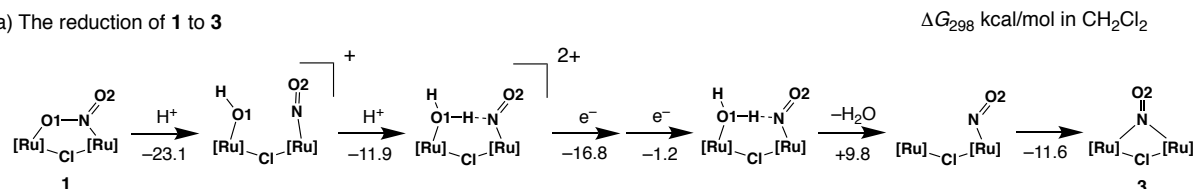


Fig. 1. Reduction of **1** to **2** via **3**.

(a) The reduction of **1** to **3**



(b) The reduction of **3** to **2**

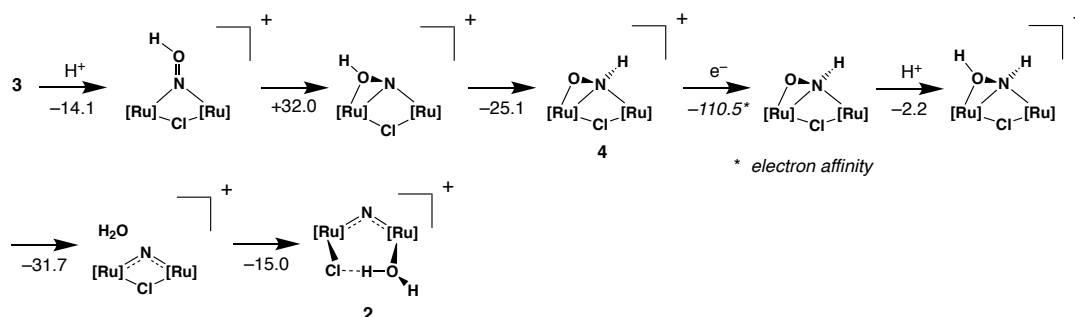


Fig. 2. A calculated reaction pathway for the transformation **1** to **2** via **3**.

### 【参考文献】

- [1] P. Stach *et al.* *J. Inorg. Biochem.* **79**, 381-385 (2000).  
 [2] Y. Arikawa *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 842-847 (2018).  
 [3] M. A. Alvarez *et al.* *Inorg. Chem.* **54**, 10536-10538 (2015).

## 一重項分裂誘起三次非線形光学特性の 分子間パッキング効果に関する理論研究

阪大院基礎工

○當波孝凱, 永海貴識, 山根正暉, 岡田健治, 岸亮平, 中野雅由

### Theoretical Study on Intermolecular Packing Effect of Third-Order Nonlinear Optical Properties Induced by Singlet Fission

○Takayoshi Tonami, Takanori Nagami, Masaki Yamane,  
Kenji Okada, Ryohei Kishi and Masayoshi Nakano

*Department of Materials Engineering Science, Osaka University, Japan*

**【Abstract】** Nonlinear optical (NLO) phenomena have attracted much attention due to its potential for wide applications to future optoelectronics. Our previous studies have predicted that weak open-shell molecules have the possibility to enhance the second hyperpolarizability ( $\gamma$ ), which is microscopic origin of third-order NLO property at molecular scale, by increasing the spin-multiplicity. Meanwhile, pentacene is known to have a weak open-shell singlet character and to efficiently create triplet excitons by singlet fission (SF) process. Therefore, pentacene is expected to be a good prototype for a new class of NLO materials by combining the small open-shell singlet character for efficient SF molecules and the design guideline for open-shell NLO systems. In this study, we investigate  $\gamma$  at the correlated triplet pair (TT) states created by SF process in various pentacene dimer configurations to explore the optimal molecular packing for SF-induced third-order NLO phenomena.

**【序】** レーザー光のような強い光を物質に照射すると、光電場の高次に比例する非線形分極が誘起され、それに起因する様々な非線形光学(NLO)現象が生じる。特に三次NLO現象は、将来の光エレクトロニクスへの多様な応用が期待されているため、理論と実験の両面から盛んに研究がなされている。高効率なNLO現象の実現のためには、三次NLO物性の分子レベルの起源である第二超分極率( $\gamma$ )の大きな分子系を見出すことが必要である。我々は、以前の理論研究において、(i)中間開殻一重項系が大きな $\gamma$ を示すこと[1]、(ii)小さな開殻性を有する系ではスピン多重度の増加に伴い $\gamma$ が増大すること[2]を明らかにした。(i)については数多くの高精度量子化学計算や実験による検証が行われ分子設計指針としての有用性が示される一方、(ii)については一般的に開殻性の小さな系では高スピン状態の生成が容易ではなく、実在系における適用性は未解明であった。

他方、一つの一重項励起子から二つの三重項励起子を生成する一重項分裂(singlet fission, SF)という現象が、高効率に三重項を生成する過程として注目されている[3]。SFに関する励起エネルギーの観点から、以前我々は、開殻性に基づくSF発現分子の設計指針を提案した[4]。これにより、小さな開殻性を有する系が高効率SFの候補分子となることを見出している。実際に、弱開殻性を有するペンタセンは、その集合系で高効率にSFを起こし三重項励起子を生成することが知られている。これらSFと(ii)の開殻NLO設計指針を組み合わせると、ペンタセンはSF誘起の新奇開殻NLO系となることが期待される。そこで本研究では、種々のペンタセン二量体モデル構造においてSFにより生成される相関三重項状態(TT)における $\gamma$ を量子化学計算により算出し、SF誘起三次NLO現象に有効的な分子配向を探索した。

**【計算手法】**ペンタセンの Herringbone 型結晶構造から SF 二量体モデルの二分子相対配置として **A, B** (Fig. 1(a))を検討した[5]。**A**は長軸方向へのスリップがないのに対し、**B**はベンゼン環が約1個分(2.2 Å)ずれ重なった配向をしている。また、対面二量体モデル(Fig. 1(b))を単量体に対して SF-BHLYP/6-311G\*レベルで最適化した構造を用いて構築した。対面二量体モデルでは、二分子間の相対変位( $x, z$ )を変化させることで生成する種々の二量体配置を考える。 $\gamma$ の長軸( $z$ 軸)方向成分を LC-UBLYP( $\mu = 0.33$ )/6-311+G\*レベルで有限場法を用いて算出した。

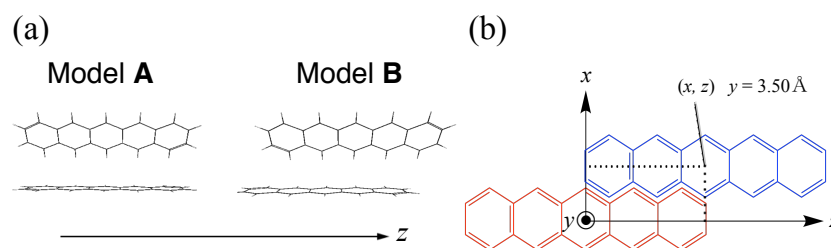


Fig. 1. Molecular packing of (a) herringbone and (b) face-to-face slip stack pentacene dimer models.

**【結果・考察】**二量体モデル **A, B** において算出した各スピン状態の  $\gamma_{zzzz}$  を Table 1 に示す。我々の設計指針通り、基底状態  $S_0S_0$  から SF で生成する相関三重項対 TT へとスピン状態が変化すると  $\gamma$  が增大することが判明した。さらに、モデル **B** の  $^1(TT)$  における  $\gamma$  はその増大が顕著であり、 $^1(TT)$  は分子配向依存性を有することが示唆される。次に、対面二量体モデルを用いて  $^1(TT)$  における  $\gamma$  の分子間配向依存性を検討した。このモデルにおいて算出した二量体  $^1(TT)$  状態の  $\gamma$  値を、単量体三重項状態( $T_1$ )において算出した  $\gamma$  値( $5.71 \times 10^5$  a.u.)で割った値(単量体からの増大率)を Fig. 2 に示す。 $^1(TT)$  の  $\gamma$  が最大となるのは  $(x, z) = (1.5 \text{ \AA}, 7.0 \text{ \AA})$  のスリップ構造であり、単量体  $T_1$  に比べ 10.3 倍( $58.7 \times 10^5$  a.u.)の増大を示した。この顕著な  $\gamma$  増大の起源を明らかにするため自然軌道や超分極率密度の空間分布を用いた解析を行った。さらに、各二量体配置において SF 速度に関する電子カップリング  $|V_{SF}|$  を算出した。詳細な結果は当日報告する。

Table 1. Spin state dependence of  $\gamma_{zzzz}$  [a.u.]

Model	$S_0S_0$	$^1(TT)$	$^5(TT)$
<b>A</b>	$1.66 \times 10^5$	$5.22 \times 10^5$	$5.32 \times 10^5$
<b>B</b>	$1.86 \times 10^5$	$9.33 \times 10^5$	$6.00 \times 10^5$

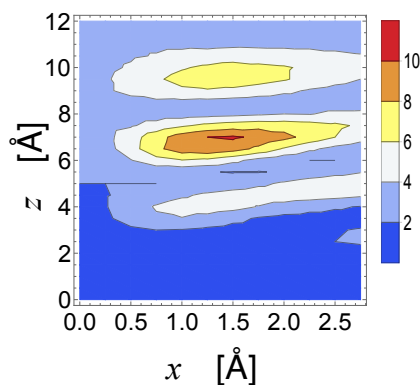


Fig. 2. Intermolecular packing dependence of  $\gamma_{zzzz}(^1(TT), \text{dimer})/\gamma(T_1, \text{monomer})$  in pentacene dimer models.

## 【参考文献】

- [1] M. Nakano *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 885.; *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 3236.
- [2] H. Matsui *et al.*, *Phys. Rev. A* **2016**, *94*, 042515.
- [3] M. B. Smith, J. Michl, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6891.
- [4] (a) T. Minami, M. Nakano *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 145. (b) S. Ito, T. Nagami, M. Nakano, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **2018**, *34*, 85.
- [5] D. Holmes *et al.*, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3399.



## 新規に合成されたジボリンのB≡B三重結合の反応性と その反応機構の予測

神奈川大理

山崎龍河, 堀智紀, 森久保真菜, ○松原世明

### Prediction of the reactivity and the reaction mechanism of the B≡B triple bond of newly synthesized diboryne. A quantum mechanical study.

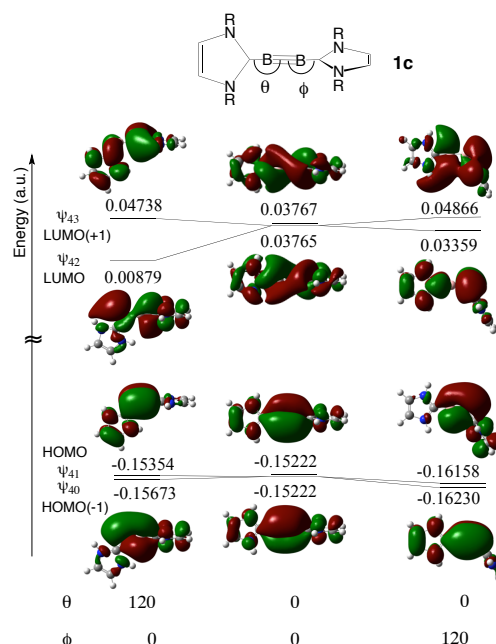
Ryouga Yamasaki, Tomonori Hori, Mana, Morikubo, ○Toshiaki, Matsubara  
Department of Chemistry, Kanagawa University, Japan

**【Abstract】** Diboryne, NHC-B≡B-NHC, was first synthesized by Braunschweig et al. They reported that CO is easily activated on the B≡B triple bond. If a charge transfer interaction really occurs, the breaking of the chemical bond would be possible on the B≡B triple bond. We therefore examine the mechanism of the  $\sigma$  bond cleavage on the B≡B triple bond of bis(NHC)-stabilized diboryne by the density functional method. Our calculations showed that both  $\sigma$  bonds of the nonpolar H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> are broken relatively easily through an electron donation and back-donation at one of B atoms. These are homolytic cleavage as well-known for transition metals. Meanwhile, the  $\sigma$  bonds of the polar H<sub>2</sub>O and NH<sub>3</sub> are heterolytically broken not on the one site but on the two sites of the B≡B bond, both reactions being also easy. Thus, it was clarified that the B≡B triple bond has high reactivities for both polar and nonpolar molecules, flexibly changing the reaction channels.

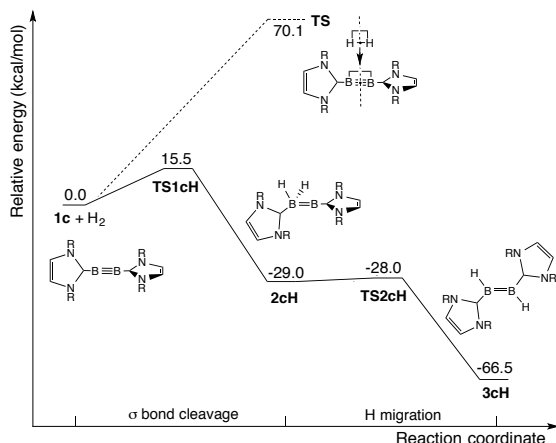
**【序】** N-ヘテロサイクリックカルベン(NHC)を配位子としてもつジボリンは、Braunschweig らによって初めて合成された<sup>1)</sup>。彼らはまた、B≡B 結合上で一酸化炭素が容易に活性化されることを報告しており<sup>2)</sup>、このことは、B≡B 結合から CO への電子の逆供与が起こっていることを示唆している。電子の供与および逆供与により基質との間で電荷移動相互作用が起これば、B≡B 結合上で結合開裂反応が可能である。B≡B 結合がこのような金属同様の性質を持つとすれば極めて興味深い。本研究では、B≡B 結合上での  $\sigma$  結合開裂反応について密度汎関数法により解析を行った。

**【計算方法】** 基質は、無極性分子として H<sub>2</sub> および CH<sub>4</sub>、極性分子として NH<sub>3</sub> および H<sub>2</sub>O を用いた。計算は、M06-2X レベルで行った。基底関数は、基質に 6-311++G\*\*、ジボリンに 6-311+G\*を用いた。

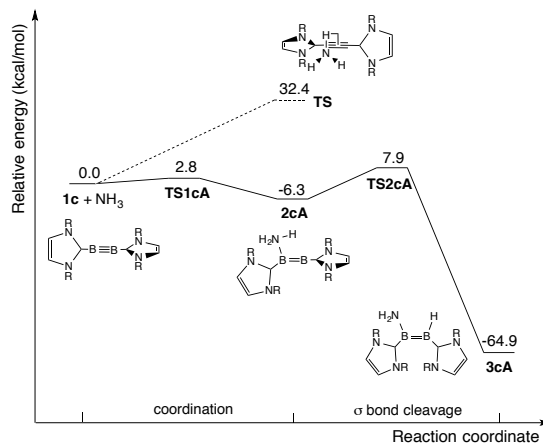
**【結果・考察】** ジボリン NHC-B≡B-NHC(**1c**) の2つの NHC カルベン配位子は、B≡B 三重結合の2つの $\pi$ 軌道からの電子の逆供与によってそれぞれ相互作用している。そのため、



**Fig. 1.** Changes in the energy level and the shape of the selected molecular orbitals by the bend of the NHC ligand in **1c**.



**Fig. 2.** Potential energy profile of the reaction of **1c** with the  $\text{H}_2$  molecule.



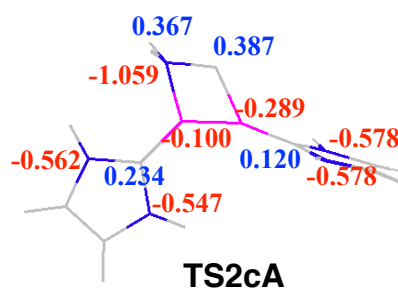
**Fig. 3.** Potential energy profile of the reaction of **1c** with the  $\text{NH}_3$  molecule.

互いに垂直である方がエネルギー的に安定になる。また、NHCのN原子をC原子に置き換えると、その逆供与が強くなるため三重結合の性質は減少する。基質と反応する際は、**1c**の左側のNHCが折れ曲がる。これによって、Fig. 1に示すように、LUMOのエネルギー準位が下がり、基質からの電子の供与が容易になる。また、LUMOとともに基質へ電子を逆供与するHOMOのローブも電荷移動相互作用が容易になるように大きくなる。したがって、基質が $\text{H}_2$ 分子の場合、左側のB原子(one site)において、電子の供与、逆供与によって金属でよく見られるホモリティックな開裂が起こる(Scheme 1)。このエネルギー障壁は15.5 kcal/molであり反応は進行し易い(Fig. 2)。 $\text{CH}_4$ の場合も同様に反応が進行し、エネルギー障壁は29.9 kcal/molだった。

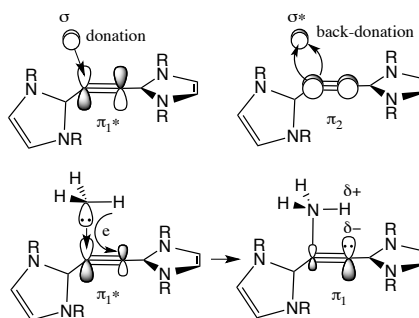
一方 $\text{NH}_3$ の場合は、まず、電子の供与によって左側のB原子に配位する(Fig. 3)。その後、 $\text{B}\equiv\text{B}$ 結合上(two site)で結合が開裂する。遷移状態**TS2cA**はエネルギー的に安定でエネルギー障壁は低い。左側のB原子(one site)での反応を想定するとエネルギー障壁は非常に高くなる。 $\text{NH}_3$ の場合は、**TS2cA**の電荷分布(Fig. 4)からも分かるように、Scheme 1に示すヘテロティックな開裂により右側のB原子がH原子をプロトンとして引き取っていると考えられる。 $\text{H}_2\text{O}$ の場合も、 $\text{H}_2\text{O}$ が配位した平衡構造は存在しないものの同様に反応が進行し、エネルギー障壁は小さい。このようにジボリンは、分子によって反応経路を異にしてうまく対応でき反応性が高いと予測される。

### 【参考文献】

- [1] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, *Science*, **336**, 1420-1422 (2012).
- [2] H. Braunschweig, T. Dellermann, R. D. Dewhurst, W. C. Ewing, K. Hammond, J. O. C. Jimenez-Halla, T. Kramer, I. Krummenacher, J. Mies, A. K. Phukan, A. Vargas, *Nat. Chem.*, **5**, 1025-1028 (2013).



**Fig. 4.** NBO charges (e) of the transition state **TS2cA** in the reaction of **1c** with the  $\text{NH}_3$  molecule.



**Scheme 1.**

## 超臨界ヘリウム4の静的・動的詳細状態と原子の量子性の及ぼす影響の 経路積分分子動力学計算による解明

奈良女大院・人間文化  
竹元 亜由美, ○衣川 健一

### Path integral molecular dynamics exploration of the static and dynamic detailed states and the influence of the atomic quantum nature in the supercritical helium-4

Ayumi Takemoto and ○Kenichi Kinugawa  
*Division of Chemistry, Graduate School of Humanities and Sciences,  
Nara Women's University, Japan.*

**【Abstract】** Detailed states hidden in the supercritical state of  $^4\text{He}$  were revealed by the isothermal-isobaric path integral centroid molecular dynamics simulations. The thermodynamic, structural, dynamic, and quantum boundaries were detected from the detailed analysis of relevant physical properties. We clarified the atomic quantum dispersion effect on the state and the thermodynamic properties. It is found that the Widom line is not only the thermodynamic boundary but also the quantum boundary which separates the temperature dependence of isobaric quantum wavelength of atoms. The milder temperature dependence of this wavelength in the liquid(like) state causes the lower isobaric heat capacity in this state than in the gas(like) state. With use of the pseudo-Claapeyron equation, the milder slope of the boiling line and the Widom line than in classical fluids is also explained by this effect or, equivalently, the decreasing kinetic energy with temperature in the liquid(like) state.

**【目的】** 近年臨界点以上の高圧高温の超臨界流体において、各種の物理量を基にした尺度によって区別できる複数の詳細状態が存在することが明らかになってきた[1]。例えば、 $P$ - $T$  平面上で定圧熱容量  $C_p$  極大を与え気液境界線の延長ともみなせる Widom 線を境に、流体の性質が「液体様」「気体様」に区別できることが明らかになっている。また、動的性質に関して液体様・気体様の区別をする Frenkel 線など、他にも超臨界状態における詳細状態の研究は現今の物理化学の一大テーマとなっている。しかし対象は専ら古典流体であり、量子流体である超臨界  $^4\text{He}$  に対してこの観点からの研究は稀である。本発表では超臨界  $^4\text{He}$  の詳細状態と原子の量子性・波動性が及ぼす効果を経路積分セントロイド分子動力学 (CMD) 計算によって調べた成果を述べる。

**【シミュレーション手法】** 定温定圧アンサンブルに対し、256 原子のバルク系の Nosé-Hoover-chain-Andersen 型の normal-mode CMD 計算を、臨界点を中心に計 636 点の  $P$ ,  $T$  条件に対して行った。 $^4\text{He}$  原子間相互作用には、Aziz の HFD-B3-FC11 ポテンシャル[2]を用いた。各点での平衡状態で 200,000 ステップ(200 ps)から物理量を求めた。

**【結果と考察】 A. 詳細状態の検出** 計算された  $P$ - $V$  関係より、計算上の臨界圧力  $P_c$  は 5.0 bar, 臨界温度  $T_c$  は 9.0 K と決定された。解析して得られた熱力学的, 構造的, 動的状態境界を換算  $P$ - $T$  面 (**Fig. 1**) に示す。Widom 線, Frenkel 線等以外にも, 新しい criterion による状態境界を検出した。一般的な特徴として, 種々の物理量に由来する状態境界が必ずしも一致しない。Frenkel 線は古典流体と同様に, 気液境界線上の

0.73–0.76 $T_c$  から分岐した。フォノンの状態密度の振動数依存性の冪  $\beta = 0$  の境界線と気液境界線で挟まれた領域は、動的な亜臨界状態であることもわかった。

**B.  $^4\text{He}$  原子の量子効果** Feynman 虚時間経路の平均自乗変位[3]の最大振幅の平方根  $\lambda_{\text{quantum}}$  は、原子の量子分散の空間的な広がりを表す。一定圧に対する  $\lambda_{\text{quantum}}$  の温度依存性 ( $\lambda_{\text{quantum}} \sim T^\chi$ ) を調べたところ、ちょうど Widom 線を境に冪  $\chi$  が、液体様状態で-0.3、気体様状態で-0.5 と変わった。すなわち、Widom 線が量子性境界線にもなっている。また、絶対エントロピーを、理想エントロピー (Sackur-Tetrode 式) に含まれる de Broglie の熱波長  $\lambda_{\text{dB}} (= h / \sqrt{2\pi m k_B T})$  を  $\lambda_{\text{quantum}}$  に取り代えた式と、動径分布関数から得られる過剰エントロピーとの和として求めた。これより  $C_p = (\partial S / \partial \log T)_p$  で評価された  $C_p$  は、液体様、気体様状態の直接的に求めた  $C_p$  あるいは実測値をよく表した。この解析の結果、液体様状態では、気体様状態より冪  $\chi$  が緩いことが  $C_p$  を著しく低下させていることがわかった。これは、Widom 線の温度以下の液体様状態では量子論的運動エネルギーが温度の減少関数である事実と等価である。これらは温度上昇とともに Feynman 虚時間経路を表す necklace が収縮することによって由来しており、結局、液体様状態では運動エネルギーから  $C_p$  への寄与は、驚くべきことに負となる。

また、気液境界線または Widom 線を跨いだ、相転移または状態転移において、(pseudo-)Clapeyron 式 [4]からそれぞれの状態境界線の

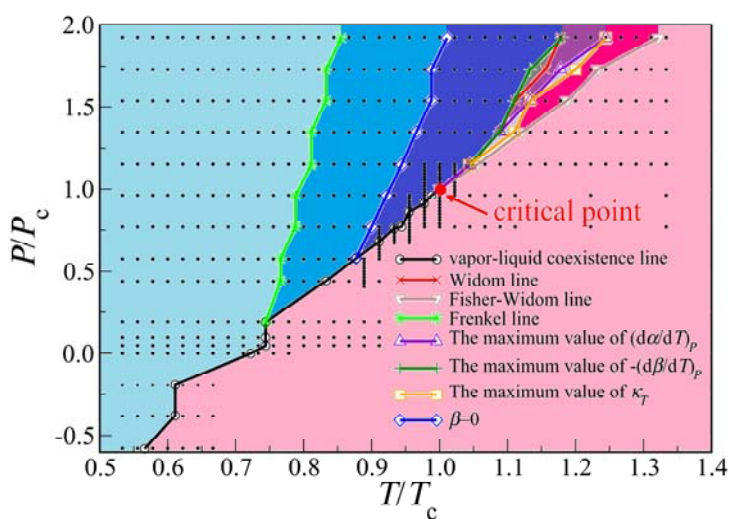


Fig. 1. The state diagram of  $^4\text{He}$ .

換算圧力温度の傾き  $d\tilde{P} / d\tilde{T}$  を求めたところ、Fig. 1や実測の傾向をよく再現した。 $^4\text{He}$ はこの傾きが古典流体に比べて小さいが、これも上記の運動エネルギーの負の温度依存性、すなわち量子分散の効果が原因であることがこの解析からわかった。

**【結論】** ①  $^4\text{He}$  の臨界点近傍の超臨界状態に隠れていた詳細状態を解明した。詳細は当日に譲る。状態図上の量子的特徴は、気液境界線・Widom 線の傾きが古典流体よりも緩いことであり、原因は次項以下で述べる原子の量子分散であることが解明された。② Widom 線は  $C_p$  極大線であると同時に、量子性境界線にもなっている。この量子性境界は、原子の量子分散の空間的な広がり  $\lambda_{\text{quantum}}$  の温度依存性が変化する境界である。③  $^4\text{He}$  の液体 (様) 状態の  $C_p$  が、気体 (様) 側に比べて著しく低い原因は、この原子の量子分散の温度依存性が緩いことにある。これは、原子の量子論的運動エネルギーが液体 (様) 側でのみ温度に対する減少関数である事実と等価である。この量子分散効果は  $^4\text{He}$  に限らず、 $\text{H}_2$ ,  $\text{Ne}$ ,  $^3\text{He}$  に共通すると考えられ、実測で観察される量子流体の液体 (様) 状態に共通する  $C_p$  の特異性の原因がこれで説明できる。

#### 【参考文献】

- [1] P. F. McMillan et al., *Nat. Phys.* **6**, 479 (2010).
- [2] R. A. Aziz et al., *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1586 (1995).
- [3] A. L. Nichols et al., *J. Chem. Phys.* **81**, 5109 (1984).
- [4] D. T. Banuti, *J. Supercrit. Fluids* **98**, 12 (2015).

## Pyridinium *N*-Phenoxide Betaine とその $\pi$ 拡張系の 開殻性と非線形光学物性の理論研究

<sup>1</sup>阪大院基礎工, <sup>2</sup>分子科学研究所

○渡部晃希<sup>1</sup>, 岸亮平<sup>1</sup>, 清水章弘<sup>1</sup>, 中野雅由<sup>1, 2</sup>

### Theoretical Study on Open-Shell Characters and Nonlinear Optical Properties of Pyridinium *N*-Phenoxide Betaine and Its $\pi$ -Extended Systems

○Koki Watanabe<sup>1</sup>, Ryohei Kishi<sup>1</sup>, Akihiro Shimizu<sup>1</sup>, Masayoshi Nakano<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup>Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Japan

Institute for Molecular Science, Japan<sup>2</sup>

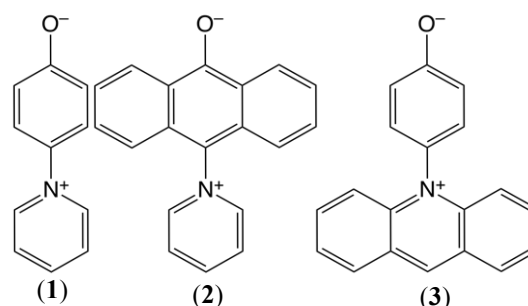
**【Abstract】** Recently, introduction of charge asymmetry to open-shell singlet molecules is predicted to cause a significant enhancement of third-order nonlinear optical (NLO) properties. Twisted intramolecular charge transfer (TICT) chromophores are considered as candidates of such asymmetric open-shell systems, since the intramolecular interaction between the donor and acceptor parts can be tuned by changing the dihedral angle between them. In this study, we investigate the dihedral angle dependences of open-shell characters, asymmetries, and third-order NLO properties of pyridinium *N*-phenoxide betaine and its  $\pi$ -extended systems by using the *ab initio* correlated molecular orbital and density functional theory methods.

**【序】** 最近の我々の理論研究から、一重項開殻分子に電荷分布の非対称性を導入した場合、開殻性や非対称性の程度によって非線形光学 (NLO) 物性が著しく増大する領域が存在すること示されている[1]。このような増大領域の条件を満たす可能性がある実在非対称開殻分子系の候補として Twisted Intramolecular Charge Transfer (TICT) 化合物が考えられる。TICT 化合物は、ドナーとアクセプターを単結合によって直接結合させた部分を持つ分子であり[2]、ドナー-アクセプター間の基底・励起状態における CT 性がねじれ角を通じて制御されうることを利用して、主に二次 NLO 材料としての検討が理論・実験両面から行われている[3, 4]。TICT 状態を取る最も単純な骨格の1つである Pyridinium *N*-phenoxide betaine (Fig. 1, **1**) では、Zalesny らによる半経験的分子軌道計算から、二面角が 80° 付近で大きな三次 NLO 物性 (第二超分極率  $\gamma$ ) を有することが予想されている[5]。

これら既往の TICT 化合物の NLO 物性に関する研究は開殻分子を対象としたものであったが、分子 **1** の骨格をもとにした分子設計により、非対称性を保ちつつ開殻性を発現することも期待できる。本研究では分子 **1** の  $\pi$  共役拡張系 (Fig. 1, **2, 3**) について、開殻性、非対称性および三次 NLO 物性の二面角依存性を量子化学計算により検討した。

**【方法 (実験・理論)】** 各分子 **1-3** について、完全構造最適化と、ドナー-アクセプター間の二面角  $\theta$  を 30° ~ 90° の間で固定

した部分構造最適化を UB3LYP/6-31+G\* レベルで、真空中で行った。開殻性の指標であるジラジカル因子  $y$  は LC-UBLYP/6-31+G\* レベルで求めた自然軌道 LUNO の占有数として定義し、基底状態の電荷分布の非対称性はドナー側・アクセプター側の Mulliken 電荷の部分和を用いた。C-N 結合軸方向成分の静的第二超分極率  $\gamma$  は、全エ



**Fig. 1.** Pyridinium *N*-phenoxide betaine (**1**) and its  $\pi$ -extended systems (**2-3**)



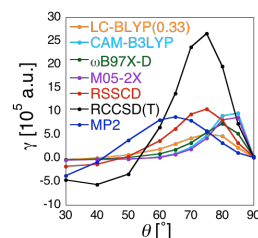
エネルギーの外部静電場に関する差分に基づく有限場法を用いて計算した。分子 **1** については CCSD および CCSD(T) 法による全エネルギーを用いて  $\gamma$  の計算を行い、種々の DFT 汎関数を用いた場合の結果と比較した。全ての計算は Gaussian09 を用いて行った。

**【結果・考察】** 各分子の完全構造最適化後の  $\theta$  とその構造における  $y$  の計算結果を Table 1 に示す。安定構造における  $\theta$  は  $1 < 2 < 3$  の順に大きくなり、分子 **1**、**2** は安定構造で閉殻である一方、分子 **3** は中間の開殻性を示す結果が得られた。最も単純な閉殻分子 **1** の  $\gamma$  の  $\theta$  および手法依存性の結果を Fig. 2 に示す。参照となる RCCSD(T) の  $\gamma$  の結果は、 $30^\circ - 50^\circ$  では負の値を持つがその後急激に増大して正の値に転じ、 $75^\circ$  で最大値 ( $26.6 \times 10^5$  a.u.) を取った後、再び減少した。大きな  $\theta$  で最大値を取る結果は、Zaleśny らが得た結果と同様の傾向である。RCCSD も同様の傾向を示したが、 $\gamma$  のピーク値 ( $10.4 \times 10^5$  a.u.) は RCCSD(T) の約 39% であり、高次の電子相関が  $\gamma$  の絶対値の記述において重要であることが示唆される。今回検討した種々の DFT 汎関数のうち、LC-BLYP ( $\mu = 0.33 \text{ bohr}^{-1}$ ) は、ピーク値は RCCSD(T) の 19%、RCCSD の 49% であるが、これら高精度電子状態法と同じく  $75^\circ$  でピーク値を与えた。CAM-B3LYP、 $\omega$ B97X-D、M05-2X はピーク位置が角度の大きな領域にシフトする結果を得た。以上の結果より、LC-BLYP ( $\mu = 0.33 \text{ bohr}^{-1}$ ) が検討した中で最も  $\gamma$  の  $\theta$  依存性を定性的に再現できると考え、 $\pi$  共役拡張系の計算に適用した。

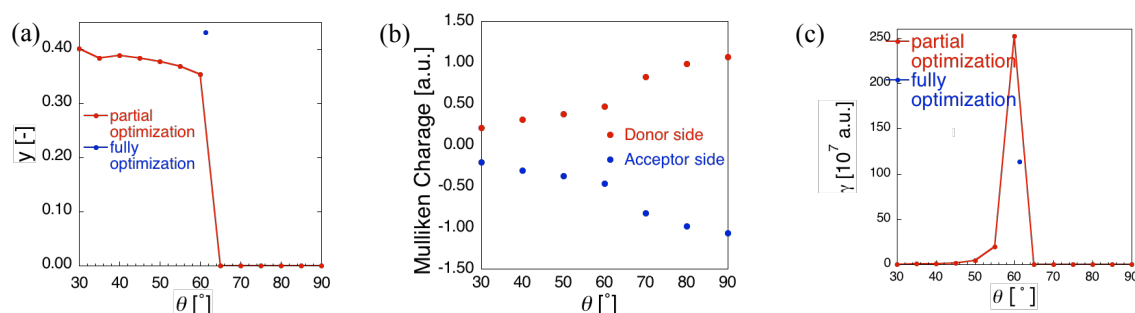
次に開殻性を示した分子 **3** に着目し、 $y$  とドナー側およびアクセプター側の Mulliken 電荷の部分和および  $\gamma$  の  $\theta$  依存性を検討した (Fig. 3)。その結果、 $y$  は  $\theta$  が  $30^\circ$  では 0.4 程度であり、 $60^\circ$  付近までは徐々に減少していき、 $65^\circ$  以降からは  $y=0$  の閉殻となる結果が得られた。Mulliken 電荷の部分和の結果から、 $\theta$  の増大に伴い基底状態の双性イオン性が強くなる結果が得られ、 $60^\circ$  付近は開殻性と非対称性が共存する領域であることが示唆される。 $\gamma$  の結果はこの領域で顕著に増大しており、分子 **3** は非対称開殻系の有望な候補である可能性が示された。その他の分子の結果に関する詳細な解析は当日報告する。

**Table 1.** Dihedral angle  $\theta$  and diradical character  $y$  of fully optimized geometry

	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
$\theta$ [ $^\circ$ ]	30.9	54.5	61.3
$y$ [-]	0	0	0.43



**Fig. 2.** Dihedral angle  $\theta$  dependences of  $\gamma$  of **1**



**Fig. 3.** Dihedral angle  $\theta$  dependences of  $y$  (a), partial sums of Mulliken charges (b) and  $\gamma$  (c) of **3**

### 【参考文献】

[1] M. Nakano, B. Champagne, *J. Chem. Phys.*, **138**, 244306 (2013) [2] Z. R. Grabowski et al., *J. Lumin.*, **18/19**, 420 (1979) [3] I. D. L. Albert et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 11174 (1998) [4] H. Kang et al., *Angew. Chem, Int. Ed. Engl.*, **44**, 7922 (2005) [5] R. Zaleśny et al., *J. Phys. Chem.*, **4032**, 106 (2002)

## AIMDおよび電子ダイナミクスを用いた 解離性再結合反応 $\text{NH}_2^+ + \text{e}^-$ に関する理論的研究

<sup>1</sup>北大院総合化学, <sup>2</sup>北大院理

○小山拓也<sup>1</sup>, 赤間知子<sup>2</sup>, 武次徹也<sup>1,2</sup>

### Theoretical study on dissociative recombination reaction of $\text{NH}_2^+ + \text{e}^-$ by AIMD and electron dynamics simulation

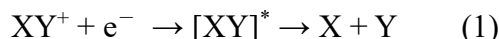
○Takuya Koyama<sup>1</sup>, Tomoko Akama<sup>2</sup>, Tetsuya Taketsugu<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University, Japan

<sup>2</sup> Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University, Japan

**【Abstract】** The dissociative recombination (DR) reaction is a combination of an electron and a positive molecular ion, followed by the dissociation into several neutral fragments, represented as “ $\text{XY} + \text{e}^- \rightarrow [\text{XY}]^* \rightarrow \text{X} + \text{Y}$ ”. The DR reaction proceeds via the direct process or the indirect process. In the direct process, the molecular system directly hops to the dissociative excited state of neutral molecule after capturing an electron, while in the indirect process, this transition proceeds via Rydberg states. In the previous studies for DR reactions, AIMD calculation was performed only for the direct process [1-3]. On the other hand, in this study, we investigate the indirect process of the DR reaction of  $\text{NH}_2^+$ , by applying electron dynamics method to the process where the cationic molecule captures an electron.

**【序】** 解離性再結合 (dissociative recombination : DR) 反応とは、一般に



という反応式で表され、カチオン分子  $\text{XY}^+$  が電子を捕獲した際に中性の解離性励起状態  $[\text{XY}]^*$  への遷移が起こり、その後いくつかの解離生成物を生じる反応である。DR 反応の電子捕獲プロセスには、電子捕獲時にカチオンの基底状態から中性の解離性励起状態へ直接遷移が起こる *direct process* と、分子の周りに大きく広がる Rydberg 状態を経由して遷移が起こる *indirect process* が考えられている。

当グループではこれまで、非断熱遷移を考慮した *ab initio* 分子動力学 (AIMD) 法を用いて  $\text{HCNH}^{+1}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^{+2}$ ,  $\text{HD}_2\text{O}^{+3}$  の DR 反応に関して理論的研究を行ってきた。本研究では、これまで理論計算による報告のない  $\text{NH}_2^+$  の DR 反応「 $\text{NH}_2^+ + \text{e}^- \rightarrow [\text{NH}_2]^* \rightarrow$  解離生成物」の反応メカニズムを解明することを目的とする。先行研究では *direct process* を仮定した AIMD 計算のみを行っていたが、本研究では *direct process* だけでなく *indirect process* についても考慮する。

昨年度の本討論会では、まず *direct process* における  $\text{NH}_2$  解離過程に対して CASSCF レベルの AIMD 計算を行うことで解離生成物分岐比を求めた<sup>[4]</sup>。また、*indirect process* に対しては、電子捕獲後に Rydberg 状態に分布する過程を記述するために電子ダイナミクス計算を適用した<sup>[4]</sup>。今年度は、*direct process* に対して、より精度の高い計算方法である CASPT2 を適用し、信頼できる生成物分岐比を計算によって得ることを目指した。また、*indirect process* に対しては、電子ダイナミクス計算の詳細な解析のために密度行列の各成分について調べ、電子捕獲後の電子状態分布の決定を目指した。その後の遷移と解離過程の追跡には、AIMD 計算を適用する。

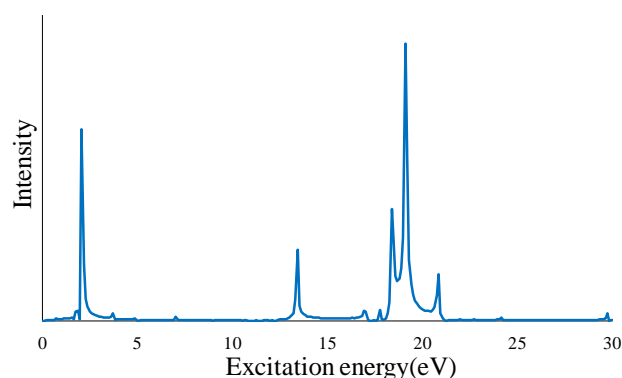
**【direct process】** *direct process* については、 $\text{NH}_2$  解離過程に対する AIMD 計算を行っ

た。計算方法には9状態を状態平均に含めたSA9-CASSCF、およびCASPT2を用い、基底関数にはSapporo-TZPを用いた。1000本の古典軌道に対して計算を行ったところ、得られた解離生成物の分岐比はSA9-CASSCFでは実験値をほぼ再現していたが、CASPT2では実験値とは大きく異なる結果が得られた。現在、AIMD計算で得られたポテンシャルが妥当なものかを検証し、計算結果の妥当性を確認中である。また、NH+Hに解離するものとN+H+Hに解離するものとは、初期条件にどのような違いがあるのかをデータ科学的な観点から解析し、解離生成物の分岐比がこのような結果になる理由についても検討する予定である。

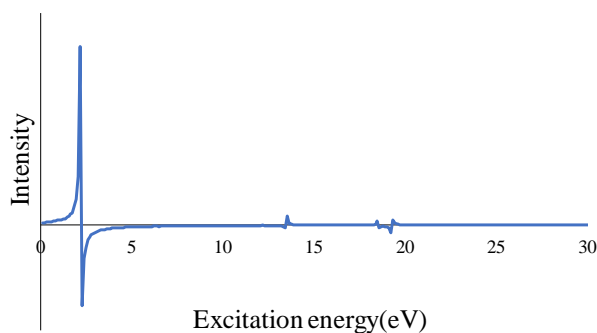
**【indirect process】** indirect process では、NH<sub>2</sub><sup>+</sup>による電子捕獲後にまずRydberg状態に分布し、その後励起状態間の遷移を経て解離に至ると考えられている。本研究では、NH<sub>2</sub><sup>+</sup>による電子捕獲とその直後のRydberg状態への分布を近似的に記述するため、NH<sub>2</sub><sup>+</sup>のRydberg軌道に電子を付加した電子配置を初期条件とする電子ダイナミクス計算を行った。計算方法には実時間発展TDHF法を用い、基底関数にはSTO-3GにRydberg functionを加えたものを用いた。

まず、NH<sub>2</sub><sup>+</sup>に電子を捕獲させた系について電子ダイナミクス計算を行い、密度行列の時間変化を計算した。電子捕獲直後の電子状態分布を得るため、密度行列から分極ベクトルの時間変化を計算し、Fourier変換することによりスペクトルを求めた(Fig. 1)。より詳細な解析のために密度行列の各成分 $D_{ij}(t)$ のFourier変換による解析を行った。ここで、密度行列の基底 $i, j$ にはNH<sub>2</sub>の分子軌道を用いた。Fig. 2に $\beta$ 電子の密度行列の4行8列成分( $D_{4,8}^{\beta}$ )の時間変化をFourier変換して得られたスペクトルを示す。Fig. 2で2.17eVに大きなピークが現れていることから、Fig. 1の2.17eVのピークには、NH<sub>2</sub>の $\beta$ 電子の4番目と8番目の分子軌道間の電子遷移が寄与していることが分かった。同様に密度行列の他の成分を調べることで、各ピークを帰属し電子状態分布を決定することができると考えられる。

電子ダイナミクス計算によって得られた電子捕獲直後の電子状態分布をAIMD計算の初期条件にすることで、NH<sub>2</sub>の解離過程に対してindirect processを考慮したAIMD計算を行うことを目指す。これらの計算に基づき、NH<sub>2</sub><sup>+</sup>のindirect processにおけるDR反応の生成物分岐比やその反応メカニズムについて検討する。



**Fig. 1.** Spectrum obtained from Fourier transform of polarization vectors.



**Fig. 2.** Spectrum obtained from Fourier transform of density matrix ( $D_{4,8}^{\beta}$ ).

### 【参考文献】

- [1] T. Taketsugu, A. Tajima, K. Ishii, and T. Hirano, *Astrophysical journal* **608**, 323 (2004).
- [2] M. Kayanuma, T. Taketsugu, and K. Ishii, *Chem. Phys. Lett.* **418**, 511 (2006).
- [3] M. Kayanuma, T. Taketsugu, and K. Ishii, *Theor. Chem. Acc.* **120**, 191 (2008).
- [4] 仙台, 第11回分子科学討論会, 1P087 (2017).
- [5] Y. C. Minh, E. F. Van Dishoeck, "Astrochemistry from molecular clouds to planetary systems", pp. 269.



## 分子動力学シミュレーションによる核酸のミスマッチ部位に結合する小分子に関する研究

<sup>1</sup>大阪大院・理, <sup>2</sup>大阪大・産研, <sup>3</sup>筑波大・計算科学セ, <sup>4</sup>大阪大・ナノデザインセ  
○宮川 晃一<sup>1,2</sup>, 庄司 光男<sup>3</sup>, 中谷 和彦<sup>2</sup>, 重田 育照<sup>3</sup>, 山口 兆<sup>2,4</sup>

### Study of Binding Small Molecular for DNA mismatching site with Molecular Dynamics Simulation approach

○Koichi Miyagawa<sup>1,2</sup>, Mitsuo Shoji<sup>3</sup>, Kazuhiko Nakatani<sup>2</sup>, Yasuteru Shigeta<sup>3</sup>, Kizashi Yamaguchi<sup>2,4</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Science, Osaka University, Japan

<sup>2</sup> Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University, Japan

<sup>3</sup> Center for Computational Sciences, University of Tsukuba, Japan

<sup>4</sup> Institute for NanoScience Design, Osaka University, Japan

#### 【Abstract】

Expansion of CAG triplet nucleotide repeat is related to genetic disorder such as Huntington's disease. Nakatani et al. reported that a small molecular, NA, could uniquely bind to A-A mismatching site in the CAG repeat and contributed to big stabilization of mismatching-duplex. On the other hand, the study of structure-activity relationships of the NA indicates that a little structure change of NA led to the weakness of binding capability. To find out these differences of binding capability, we performed the molecular dynamics calculation for binding state of DNA duplex and NA-derivative and focused on the complex structure changes or its bond condition differences. The result of calculation shows that the binding states of between the small molecular and N7 site of Adenosine or Guanosine are possibly related to the duplex-NA complex stability.

#### 【序】

CAG のトリヌクレオチドのリピートの伸長は Huntington 病などの遺伝子に起因する疾病と関連する。小分子 NA は核酸の CAG リピートの A-A ミスマッチ部位に特異的に結合し(Fig.1)、さらに二本鎖の安定性に大きく寄与することが報告されている[1]。一方、NA 分子の構造活性相関研究から、わずかな構造変化によりほとんど結合に寄与しなくなることが示されている[2]。これらの分子構造と結合能の差を明らかにするために、分子動力学シミュレーションにより DNA の二本鎖と NA 誘導体との結合状態を起点として、その構造や結合状態の解析を行った。

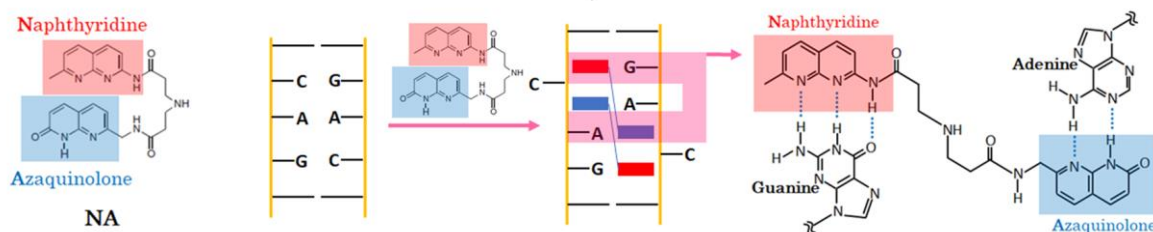


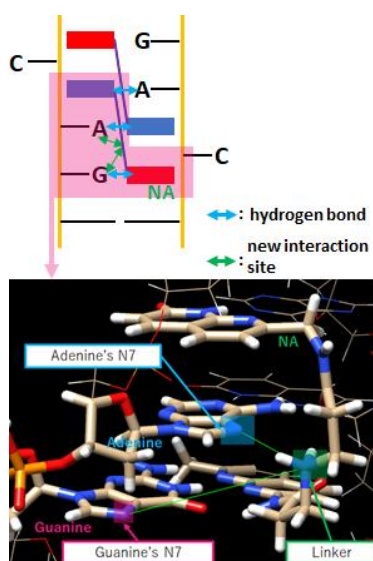
Fig. 1. Schematic diagram of NA binding to A-A mismatching site

## 【方法 (実験・理論)】

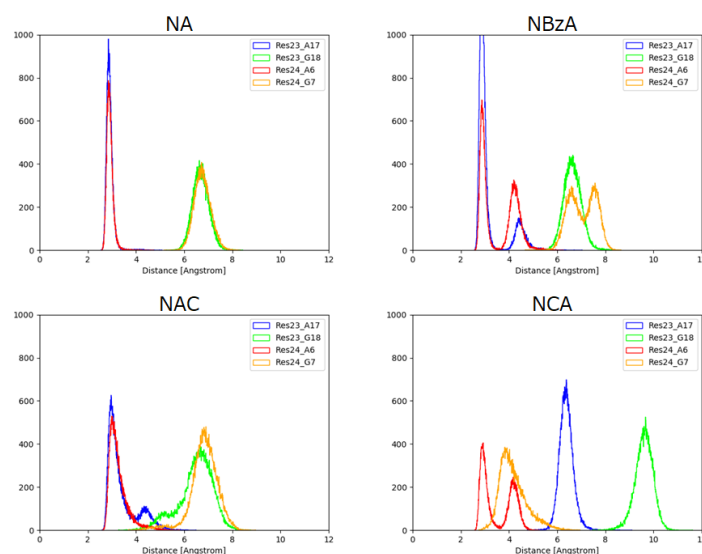
CAG ミスマッチに NA が結合した構造は中谷らによる NMR 構造[1] (PDBID: 1X26) を用いた。NA の誘導体が結合した状態は、NMR 構造をもとに作成し、Generalized Born (GB) モデル中で構造最適化を行った後、計算に用いた。力場は DNA に対しては Amber Force Field (OL15) を適用し、一方、小分子に対しては General Amber Force Field (GAFF) を適用した。分子の電荷は Gaussian09 を用いて、B3LYP/6-311G\*\*レベルで計算した後、Amber16 の Antechamber プログラムを用いて RESP 電荷へと変換した。また、すべての MD 計算は、Amber16 パッケージの Sander と Pmemd を用いて行い、Particle Mesh Ewald 法をカットオフ値 10 Å として用いた。計算系の設定においては、DNA の負電荷を中和するために、Na<sup>+</sup>を加えた後、TIP3P の水モデルを 1 万分子程度加え、実験条件の塩濃度を再現するために Na<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>をそれぞれ 20 原子加えた。温度は 300K に設定し、100 ns の分子動力学シミュレーションを行った。

## 【結果・考察】

NA 誘導体のダイナミクス中では、グアニンとナフチリジン間とアデニンとアザキノロン間の水素結合の様子に大きな変化は見られなかった。しかし、NA 誘導体のリンカー部位の二級アミンが新たな水素結合を形成していることが判明した。そこで、Fig.2 のようにリンカーの N 原子と水素結合を形成しうるアデニンまたはグアニンの N7 位と距離に着目し、その距離の分布を求めた(Fig.3)。結合性が現れる小分子では、アデニンの N7 位とよく結合している傾向があるのに対し、結合性が示されない分子では、アデニンの N7 から離れる構造や、グアニンの N7 に近づく構造を取りうるということが分かった。



**Fig. 2.** New interaction site (green arrow line) of NA with Adenine and Guanine



**Fig. 3.** Distribution of the distance between NA derivatives' linker and N7 site of Adenine or Guanine

結合する分子同士でも NA と NBzA との結合性の違いについては、小分子と核酸塩基部分とのスタッキングの効果に関わっていると考えられる。現在、これらの差異を考察するために、量子化学計算を試みている。

## 【参考文献】

- [1] K. Nakatani, S. Hagihara, Y. Goto, et al., *Nat. Chem. Biol.*, **1**, 39 (2005).
- [2] J. Li, A. Sakata, H. He, et al., *Chem. Asian J.*, **11**, 1971 (2016).

## *ansa*-zirconocene触媒によるオレフィン重合反応における 活性点解放機構の理論的解析

<sup>1</sup>名大院情報, <sup>2</sup>CREST-JST, <sup>3</sup>名大院情報科学,  
<sup>4</sup>滋賀大データサイエンス情報研究センター, <sup>5</sup>名大価値創造研究センター, <sup>6</sup>京大ESICB  
○田中佑一<sup>1,2</sup>, 守屋宏一<sup>1</sup>, 松本健太郎<sup>3</sup>,  
Karakkadparambil Sankaran Sandhya<sup>2,3</sup>, 高柳昌芳<sup>4</sup>,  
古賀伸明<sup>1,2,5</sup>, 長岡正隆<sup>1,2,5,6</sup>

### Theoretical analysis of the active site opening mechanism in olefin polymerization reaction by *ansa*-zirconocene catalyst

○Yuichi Tanaka<sup>1,2</sup>, Hirokazu Moriya<sup>1</sup>, Kentaro Matsumoto<sup>3</sup>,  
Sandhya Karakkadparambil Sankaran<sup>2,3</sup>, Masayoshi Takayanagi<sup>4</sup>,  
Nobuaki Koga<sup>1,2,5</sup>, Masataka Nagaoka<sup>1,2,5,6</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Informatics, Nagoya University

<sup>2</sup> Core Research for Evolutional Science and Technology, Japan Science and Technology Agency

<sup>3</sup> Graduate School of Information Science, Nagoya University

<sup>4</sup> The Center for Data Science Education and Research, Shiga University

<sup>5</sup> Future Value Creation Research Center, Nagoya University

<sup>6</sup> Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries, Kyoto University

**【Abstract】** We investigated the active site opening (ASO) mechanism in propylene polymerization reaction by  $C_2$  symmetric *ansa*-zirconocene catalyst,  $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{indenyl})_2\text{ZrCH}_3]^+[\text{CH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  (**1**). The replica-exchange molecular dynamics (REMD) simulations showed that there are two characteristic structures of the catalytic ionpair system **1**. In one structure, the  $\text{CH}_3$  group of the counter-anion coordinates to the Zr atom of the cation, while, in the other structure, the propylene monomer coordinates to the Zr atom of the cation. These structures resemble the structures emerging in (pyridylamide)Hf(IV) catalytic system that shows the associative ASO (AASO) mechanism. In conclusion, it is indicated that the catalytic system **1** should also show AASO.

**【序論】** *ansa*-zirconocene 触媒は立体規則性を持つポリオレフィンを生成する重合触媒であり、例えば  $C_2$  対称性をもつ  $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{indenyl})_2\text{ZrCH}_3]^+[\text{CH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  触媒系(**1**) (Fig. 1)はイソタクチックなポリオレフィンを生成することが知られている[1,2]。1が活性化する際に対アニオンによって塞がれているカチオンの活性点が解放される(活性点解放(Active Site Opening; ASO))必要があるが、その微視的描像は不明である。そこで本研究では、分子動力学(MD)法とレプリカ交換分子動力学(REMD)法を用いた理論的解析を通して、**1**の微視的 ASO 機構を調査した。

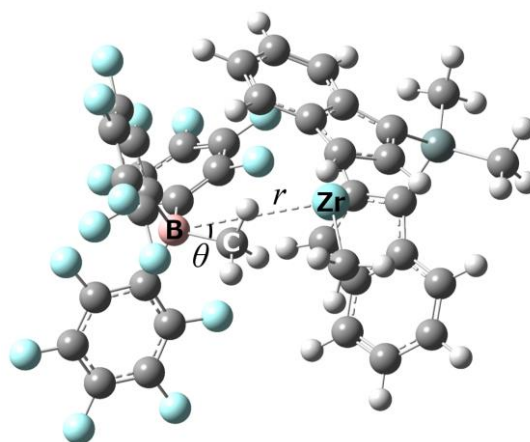


Figure 1. *ansa*-zirconocene catalytic system **1**

**【計算方法】** まず、密度汎関数理論(DFT)計算に基づいて力場開発を行った。GAFF (General AMBER Force Field)のうち、① **1** のカチオンの分子内力場、②カチオン-対アニオン間、および③カチオン-プロピレン(オレフィン単量体)間の分子間力場の調製を行い、さらに④GAFFに存在しない力場を新規に開発した。DFT 計算には Gaussian 09 を用い、汎関数として M06 を、基底関数として Zr 原子には LANL2DZ と f 軌道を、それ以外の原子には 6-31G(d,p)を使用した。次に、MD 計算では、触媒系 **1** 1 分子(イオン対)、プロピレン 63 分子、および有機溶媒ペンタン 135 分子からなる系を、NPT アンサンブルとして、300 K、1 bar で 1 ns 平衡化させた後、1.2  $\mu$ s のトラジェクトリー計算を行った。また REMD 計算では、300 K から 800 K までの 36 個のレプリカを用意し、1 ps ごとのレプリカ交換を 30,000 回を行い、300 K におけるトラジェクトリーを解析した。MD 計算および REMD 計算には AMBER 14 を用いた。

**【結果と考察】** Fig. 2 に REMD 計算によって得られた分子構造分布を示した。ここで  $r(\text{Zr-B})$  はカチオンの Zr 原子-対アニオンの B 原子間の距離、 $\theta(\text{Zr-B-C})$  は Zr 原子-B 原子-CH<sub>3</sub> 基(対アニオン)の C 原子がなす角度を表す(Fig. 1 参照)。Fig. 2 より、領域 A( $4.0 < r < 5.0$  Å,  $0 < \theta < 60$  deg.)、領域 B( $5.3 < r < 9.0$  Å,  $0 < \theta < 100$  deg.)、領域 C( $5.3 < r < 9.0$  Å,  $100 < \theta < 180$  deg.) が存在することがわかる。領域 A は対アニオンが配位した構造、領域 B と C はプロピレンが配位した構造に対応している。領域 A では、対アニオンの CH<sub>3</sub> 基がカチオンの Zr 原子に対して配位している。領域 B では、この配位が解放されプロピレンが活性点に配位している。すなわち、領域 A から B への遷移は ASO が起こることを意味している。また領域 C では、対アニオンがカチオンに対してさまざまな配向を取れるようになっている。我々の先行研究[3-5]において、(pyridylamide)Hf(IV)触媒系では、協同的 ASO(AASO)機構が見つかっており、分子構造が対アニオンの CH<sub>3</sub> 基と F 原子による配位から対アニオンの F 原子のみによる配位へ、さらに対アニオンの解離とオレフィン単量体(エチレン)の配位へと遷移していくことが明らかになっているが、今回の結果は **1** でも同様の分子構造の変化(触媒イオン対の AASO 機構)が発現している可能性を示唆している。当日は MD 計算の結果についても報告する予定である。

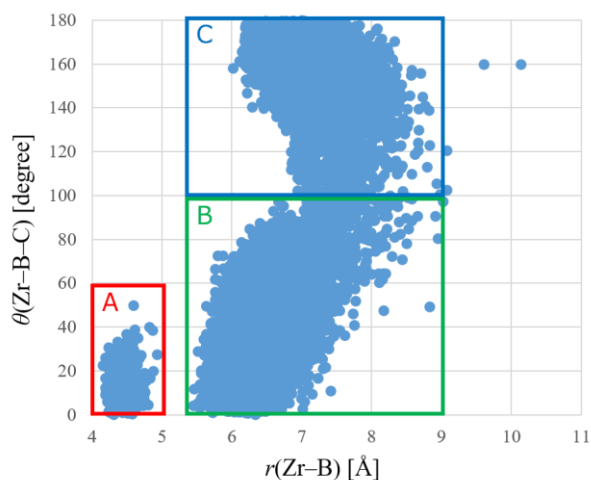


Figure 2. Distributions of  $r$  and  $\theta$

## 【参考文献】

- [1] Resconi, L.; Cavallo, L.; Fait, A.; Piemontesi, F. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1345.
- [2] Sandhya, K. S.; Koga, N.; Nagaoka, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2016**, *89*, 1093.
- [3] Matsumoto, K.; Sandhya, K. S.; Takayanagi, M.; Koga, N.; Nagaoka, M. *Organometallics* **2016**, *35*, 4099.
- [4] Matsumoto, K.; Takayanagi, M.; Sankaran, S. K.; Koga, N.; Nagaoka, M. *Organometallics* **2018**, *37*, 343.
- [5] Matsumoto, K.; Takayanagi, M.; Suzuki, Y.; Koga, N.; Nagaoka, M. *J. Comput. Chem.* **2018**, in revision.