

点電荷 H₄ モデルを用いた対称開殻 X-π-X (X=Donor/Acceptor) 系の励起プロパティと第二超分極率に関する研究

○福田 幸太郎, 中野 雅由

阪大院基礎工

k-fukuda@cheng.es.osaka-u.ac.jp

非線形光学 (NLO) 現象は将来の光エレクトロニクス技術の根幹をなす重要な現象の一つである。我々はこれまでに開殻一重項系に着目して研究を行い、三次 NLO 現象の分子レベルの起源である第二超分極率 γ が開殻一重項性の指標となるジラジカル因子 y と強い相関を持ち、特に中間的な領域で著しく増大するという $y - \gamma$ 相関を見出し、それに基づいて新規な NLO 物質設計指針の構築と実在可能な新規開殻 NLO 系の設計を行ってきた[1]。

近年、我々は従来 NLO 物質の設計指針とされてきた分子内対称電荷移動性と開殻性を併せ持った対称開殻電荷移動系の検討を行い、電荷移動性と $y - \gamma$ 相関との間の関係をモデル系、実在系を対象として明らかにした[2]。これらの結果により、「比較的大きな、完全開殻に近い開殻性を持つ系に強い電荷移動性を付与する」という新しい NLO 物質の設計指針を得たものの、対称開殻電荷移動系の基底及び励起状態を含む電子状態間の仮想遷移過程に基づく γ 値増大の詳細な機構は未解明であった。そこで、本研究では点電荷を配置した H₄ モデルを設計し、Full CI/STO-3G 法により全励起状態を算出し、Sum-Over-States (SOS) 法を用いて、対称開殻電荷移動系における γ 値増大の機構の解明を目指す。

対象とした点電荷 H₄ 系は中央の H 原子と外側の H 原子間距離 r と点電荷の電荷 q を変えることで開殻性と電荷移動性を変化させることができる対称開殻電荷移動系のモデルである (Figure 1)。ここで対称系において、摂動論による SOS 法を用いると長軸方向の γ 値は以下の式 (1) で表され、仮想遷移過程に基づいて解析を行うことができる。一例として $q = 0$ お

$$\gamma = \gamma^{\text{II}} + \gamma^{\text{III-2}} = -4 \sum_{n,m} \frac{(\mu_{n0})^2 (\mu_{m0})^2}{E_{n0}(E_{m0})^2} + 4 \sum_{n \neq m \neq n'} \frac{\mu_{0n} \mu_{nm} \mu_{mn'} \mu_{n'0}}{E_{n0} E_{m0} E_{n'0}} \quad (1)$$

よび -0.8 a.u. の場合の全 γ 値および分割された成分である γ^{II} 、 $\gamma^{\text{III-2}}$ を r に対してプロットしたグラフを示す (Figure 2)。いずれの場合も r の増大に対して全 γ および γ^{II} 、 $\gamma^{\text{III-2}}$ の絶対値が r の中間領域において最大値を取るベル型を示し、D-π-D 性を持つ際には r が比較的大きな領域で増大する傾向が得られた。これは D-π-D 性の導入によって全 γ に対して負の寄与をする γ^{II} (小さい r で大きさが極大) および正の寄与をする $\gamma^{\text{III-2}}$ (大きい r で極大) の両方がピーク付近で特に増大したことが原因であることが判明した。これらの変化の起源や D-π-D 系と A-π-A 系の違いについて、主寄与の仮想遷移過程における励起エネルギーと励起プロパティに基づいた解析を行った。詳細は当日報告する。

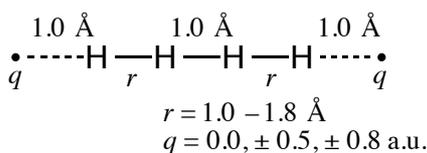


Figure 1. Model structure

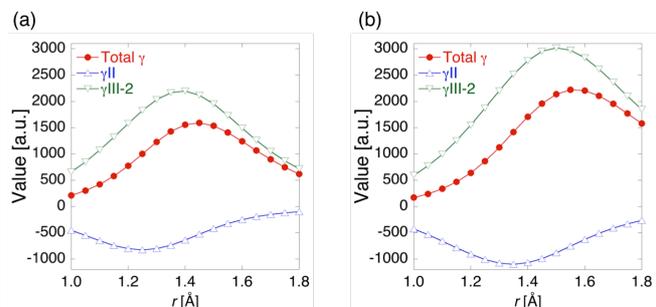


Figure 2. r dependence of total γ , γ^{II} , and $\gamma^{\text{III-2}}$ for (a) $q = 0$ a.u. and (b) $q = -0.8$ a.u.

- [1] For example, M. Nakano et al. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 033001(2007); *J. Chem. Phys.* **138**, 244306 (2013).
 [2] K. Fukuda et al. *J. Phys. Chem. A* **118**, 3463 (2014); *J. Phys. Chem. C* **119**, 1188 (2015).

二次電池負極表面における固体電解液相間(SEI)膜形成機構の理論的研究

○竹中 規雄^{1,2}, 鈴木 雄一², 酒井 裕史², Purushotham Uppula^{2,3}, 長岡 正隆^{1,2,3}¹京大 ESICB, ²名大院情報科学, ³CREST-JST

takenaka@ncube.human.nagoya-u.ac.jp

1. 序論

一般的に、エチレンカーボネート (EC) やプロピレンカーボネート (PC) 等の非プロトン性溶媒を用いた二次電池では、初期充電時における負極-電解液界面での複合的な化学反応により、電解液の還元分解を抑制する固体電解液相間 (SEI) 膜が形成される。SEI 膜は、キャリアイオンに対しては伝導性を示す一方で、電子伝導性を持たないことが理想的である。従って、SEI 膜は電池の寿命や安全性と密接に関わっており、その形成機構やマイクロ構造は、電池の高性能化には無くてはならない知見である。しかしながら、実験による膜形成過程の直接的観測は困難であるため、その微視的機構はまだ良く判っていない。そこで本研究では、SEI 膜形成に対する電解液の溶媒選択性や添加剤効果等の微視的機構を理論的に調査した。

2. 方法

最近我々が開発した混合モンテカルロ (MC) /分子動力学 (MD) 反応法[1]を用いて、実際に、リチウムイオン電池 (LIB) などの炭素負極界面 (図1参照) を想定し、SEI 膜形成過程を原子レベルからシミュレートした。本研究では、過去の実験データや量子化学計算の知見に基づいて、SEI 膜形成に関わる素反応過程群を考慮してシミュレーションを行った[2]。

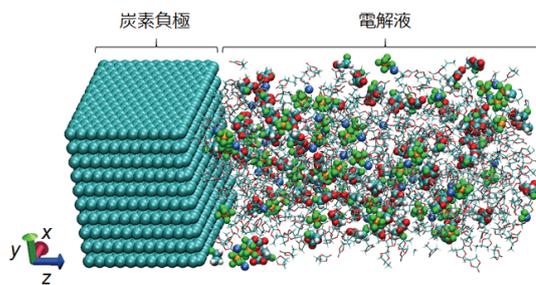


図1 本シミュレーションの計算モデル

3. 結果と考察

図2は、定常状態での SEI 膜の質量密度空間分布を示す。その結果、電解液溶媒の質量密度 ρ_m は、SEI 膜内を通過して負極表面 (0 Å) に近づくにつれて急激に減少しており、SEI 膜としての機能を有している。また、EC 系電解液と PC 系電解液それぞれで形成された SEI 膜の構造を比較すると、PC 系電解液における SEI 膜は疎となり、電解液の保護が不十分になることが判った。これは、SEI 膜形成過程において、PC およびその還元生成物のメチル基が重合反応を阻害するように働いた結果であり、PC 系電解液における SEI 膜形成の不安定性に繋がるものと考えられる[3]。一方、フルオロエチレンカーボネート (FEC) の添加により、実験と同様、SEI 膜形成に必要とされる電子消費量 (不可逆容量) が減少するとともに、SEI 膜の表面構造が滑らかになることが判った。当日は、FEC の添加剤効果の微視的起源についても詳細に議論する予定である。

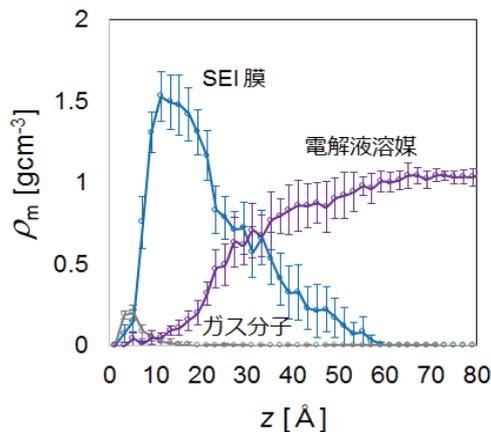


図2 定常状態での SEI 膜の質量密度空間分布

[1] M. Nagaoka, Y. Suzuki, T. Okamoto, N. Takenaka, *Chem. Phys. Lett.*, **583**, 80 (2013).[2] N. Takenaka, Y. Suzuki, H. Sakai, M. Nagaoka, *J. Phys. Chem. C*, **118**(20), 10874 (2014).[3] K. Xu, *Chem. Rev.*, **114**, 11503 (2014).

速度論に基づく複雑反応経路網の解析: 異性化反応への適用

○住谷 陽輔¹, 前田 理², 武次 徹也²¹ 北大院総合化学, ² 北大院理

y.sumiya@mail.sci.hokudai.ac.jp

【背景】近年、量子化学計算の発展により、ポテンシャルエネルギー曲面から反応経路を系統的に探索することが可能となった。今、アウトプットの情報から構築された反応経路ネットワークに対する解析手法が求められている。この解析には遷移状態理論に基づく反応速度解析が有効であるが、有機反応等にみられる複雑な反応経路ネットワークが対象となる場合、数学的問題に直面する。有機反応には、 10^{-12} 秒程度で起こる内部回転などの素過程と 10^3 秒程度で起こる結合組み換えの素過程が混在し、実験の時間に相当する数分から数日のスケール ($10^2 \sim 10^4$ 秒) の時間発展のシミュレーションは困難である。そこで本研究では、複雑な化学反応の反応経路ネットワークに対する新しい解析プログラムを作成した。本手法は、高速で進行する素過程を縮約し、得られたグループ間のオーバーオール速度定数を求めることで問題を解決する。本手法をアリルビニルエーテル (PhCHCHOCH₂CHCHMe) のクライゼン転位反応と C₆H₆ の異性化反応ネットワークに適用する。

【計算】2種の反応経路ネットワークは GRRM/SC-AFIR 法[1] と B3LYP/6-31G 計算で作成した。このとき、経路探索は SC-AFIR のオプションで低エネルギー領域に限定した。次に、得られたネットワークを M062X/6-311+G(2d,p)レベルで再構造最適化した。これらのネットワークに対し本手法を適用し、反応物から生成物に至るオーバーオール速度定数を算出した。

【結果】GRRM/SC-AFIR 法により、158 個の平衡構造と 366 個の遷移状態から成るアリルビニルエーテルの反応ネットワークが得られた(図 1 (a))。このネットワークに対し本手法を適用すると、クライゼン転位の時間スケールで重要となる反応ネットワークが抽出され、図 1 (b) に示したグループが得られた。このネットワーク中には反応物と、2種の生成物 (syn 体と anti 体) が含まれている。本手法では、指定した時間スケールの下で特に重要となるネットワーク・グループを抽出できる。得られたネットワークに対しマスター方程式を立て、分子の濃度のシミュレーションを行うと、反応収束に至るまでの経時変化を追跡できた。

より複雑な例として 725 個の平衡構造と 1820 個の遷移状態から成る C₆H₆ のネットワークについても報告する。また、手法の詳細についても当日報告する。

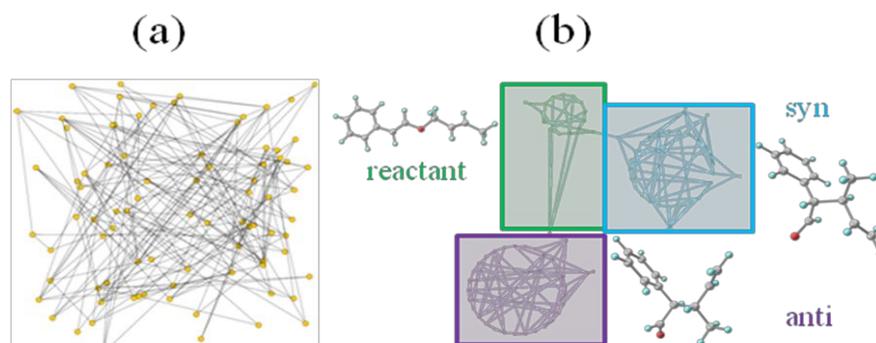


図 1 (a) アリルビニルエーテルのクライゼン転位のネットワーク
(b) クライゼン転位の時間スケールで重要となるグループ分け

2L04

高分子結晶中のキャビティーを利用した高性能 CO₂ 分離膜の分子シミュレーション

○玉井 良則

福井大院工

tamai@u-fukui.ac.jp

【緒言】 高分子膜を利用した気体分離は、省エネルギーかつメンテナンスフリーなプロセスとして注目されているが、実用化のためには、「高い分離係数」と「十分な透過量」を両立できる新規な膜の創成が必要とされる。著者らは、高分子結晶中の規則的なキャビティー構造を利用した物質分離に関して、分子シミュレーションを用いた研究を進めてきた[1]。本報告では、結晶中に分子サイズのキャビティーを持つシンジオタクチックポリスチレン(s-PS)の ϵ 型に応力を印加し、構造転移を経て得られた S-I 型結晶[2]による気体分離を取り上げる。CO₂ の高い選択透過性と透過量を両立できることを見出したので、報告する。

【シミュレーション】 三次元周期境界条件下（高分子鎖は c 軸方向に無限に連結）で分子動力学 (MD) シミュレーションを行った。応力テンソルおよび温度はParrinello-Rahman-Nosé 法を用いて制御した。実験で得られている ϵ 型結晶の構造を初期構造（原子数 9,216個）として与え、 b 軸方向に約400 MPaの圧縮応力を印加することによりS-I型の結晶構造を得た。応力を180 MPaまで下げた後に、気体（H₂, O₂, N₂, CO₂, または, CH₄）20分子を挿入し、各系について10 nsのシミュレーションを行い、気体の拡散係数を求めた。また、テスト粒子挿入法を用い、気体の溶解度を計算した。著者が開発したプログラムPAMPSを使用し、主に京都大学学術情報メディアセンターのスーパーコンピュータを利用して計算を行った。

【結果と考察】 S-I 型は応力下においてのみ安定であり、サブナノスケールの特徴的な空孔構造を持っている[2]。S-I 型中における気体の溶解度 S 、 c 軸方向の拡散係数 D_c および透過係数 P_c の計算値を Table 1 に示す。気体の拡散は c 軸方向の一次元拡散となっており、結晶中であるにもかかわらず、拡散係数はかなり大きい。また、気体間の D_c の差が顕著である。気体の分子サイズときわめて近いサイズの空孔構造により、効率的な拡散分離が行えることがわかる。 $P = DS$ より透過係数を求め、その比から気体の分離係数を求めると、極めて高い値となる（例えば $P_{CO_2}/P_{N_2} = 140$ ）。さらに、S-I 型における CO₂ の透過係数は 5000 Barrer を超えている。一般に、透過係数と分離係数は相反する関係にあり、既存の高分子膜で透過係数 5000 Barrer を確保する場合、分離係数の上限は 20 程度となる。S-I 型結晶膜を用いることにより、分離精度と分離効率を高次元で両立できることがわかる。

Table 1. Solubility S , diffusion coefficient along c -axis D_c , and Permeability P_c of gases in s-PS S-I form.

gas	S cm ³ (STP)/cm ³ atm	$D_c \times 10^5$ cm ² /s	P_c Barrer ^{a)}
H ₂	0.25	3.53	1175
O ₂	2.20	0.102	294
N ₂	0.66	0.041	36
CO ₂	13.73	0.281	5081
CH ₄	2.10	0.010	27

^{a)} 1 Barrer = 1×10^{-10} cm³(STP) cm/s cm² mmHg

[1] Tamai, Y.; Fukuda, M. *Polymer*, **2003**, *44*, 3279-3289.

[2] Tamai, Y. *ACS Macro Lett.*, **2013**, *2*, 834-838.

粒子-連続場ハイブリッド法を用いた高分子/膜系の組織構造と動力学

○川勝 年洋

東北大院理

kawakatu@cmpt.phys.tohoku.ac.jp

生体膜に代表される両親媒性分子の自己組織構造の動力学は、ミクロスケールの原子・分子とメソスケールの分子集合体(自己組織構造)が共存する、典型的なマルチスケールの現象である。このようなマルチスケールの現象を解析する際に、原子・分子のスケールの物質の特性(主として化学的な特性)に着目しない場合には、計算時間やモデルの簡単さの観点からは粗視化された場の記述が有用である。高分子系に関しては、そのような粗視化された場の理論として自己無撞着場(SCF)理論が知られている[1,2]。SCF 理論では高分子鎖をガウス鎖で近似し、その配位のエントロピーを経路積分法を用いて定量的に計算することで、高分子系の大規模な相分離構造や界面構造を効率よくシミュレートすることができる。しかしながら、この SCF 理論においては、ガウス鎖という非常に単純化された高分子のモデルを用いているため、系を構成する高分子の種類の違いによる相分離構造や界面の物性の違いや、ゲスト分子との相互作用の詳細などについて調べるには適していない。

我々は、この SCF 理論の弱点を克服し、SCF 理論に系のミクロな化学的詳細情報を取り入れることを目的として、united atom を用いた粗視化分子動力学(MD)法と SCF 理論を組み合わせた「粒子-連続場ハイブリッド・モデル」を開発し[3]、種々の高分子のメソスケールの構造のシミュレーションを行っている。この粒子-連続場ハイブリッド・モデルにおいては、SCF 理論で高分子の配位を計算するために用いられたガウス鎖の経路積分を、現実的な united atom モデルを用いた MD シミュレーションによるサンプリングに置き換える。1 本の高分子鎖の内部自由度は united atom モデルに基づき忠実に計算するが、異なる高分子に属する united atom 間の相互作用には平均場近似を用いることで、ミクロな化学的性質の取り込みと計算の大幅な高速化という相反する 2 つの特性を両立することに成功した[3,4]。

粒子-連続場ハイブリッド・モデルを用いて、Pluronic 等のトリブロック共重合体のミクロ相分離構造の相図の再現[4]や、リン脂質分子が構成する生体膜の構造の計算[5]や、ドラッグを内包するミセルと生体膜の相互作用によるミセルから生体膜へのドラッグの移動のプロセス[6]などの種々の現象を、ミクロな視点からシミュレートすることに成功した。

今後の拡張としては、粒子-連続場ハイブリッド・モデルをより粗視化の進んだ膜の場のモデル[7]と融合することが考えられる。このようなモデルでは、大規模な膜の変形は場の理論を用いるが、一方で膜の融合・分裂や膜にドラッグが取り込まれる際の膜の変形などのプロセスを調べる際には、膜の変形を伴う場所に粒子-連続場ハイブリッド・モデルを組み込むなどのマルチスケールのモデル化を進めることが考えられる。

参考文献

- [1] G.H. Fredrickson, *The Equilibrium Theory of Inhomogeneous Polymers* (Oxford, 2006).
- [2] T. Kawakatsu, *Statistical Physics of Polymers*, (Springer, Berlin, 2004).
- [3] G. Milano and T. Kawakatsu, *J. Chem. Phys.* **130** (2009) 214106.
- [4] A.De Nicola, T.Kawakatsu, and G.Milano, *Macromol Chem. Phys.*, **214** (2014) 1940.
- [5] G. Milano, T. Kawakatsu, and A.De Nicola, *Phys. Biol.* **10** (2013) 045007
- [6] A. De Nicola, S. Hezaveh, Y. Zhao, T. Kawakatsu, D. Roccatano, and G. Milano, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16** (2014) 5093.
- [7] Y.Oya, K. Sato, and T. Kawakatsu, *EPL*, **94** (2011) 68004; Y. Oya and T. Kawakatsu, *EPL*, **107** (2014) 28003.

分子動力学シミュレーションによるエントロピー計算法

肥喜里 志門¹, 吉留 崇², 〇池口 満徳¹

¹横浜市大院生命医, ²東北大院工

ike@tsurumi.yokohama-cu.ac.jp

タンパク質フォールディングや分子認識など、生命分子科学において、自由エネルギー変化は中心的な役割を果たしているが、その中でもエントロピー変化はしばしば重要な役割を果たしている。エントロピー変化には、溶質の構造多様性に由来するものと、溶媒効果に由来するものがあるが、溶媒効果に関するエントロピーに関しては、溶液の理論から様々な研究がなされてきた。それに対し、ここでは、溶質の構造多様性に由来する構造エントロピーの計算法についての研究を紹介する。

従来、振動のエントロピーとの関連から、構造分布を調和近似して、その構造エントロピーを計算する擬調和近似法がよく用いられてきた。一方、その構造の記述法は、デカルト座標系を用いる方法と、距離、角度、ねじれ角などの内部座標系を用いる方法に大別される。また、擬調和近似は用いるものの、独立項だけはボルツマンエントロピーの記述式を用いるというボルツマン擬調和近似法も提案されている。以上のように様々な方法が提案されているものの、どの方法の精度が高いのか、よくわからないという問題があった。

最近、クラウジウスの熱力学式を利用して、エントロピーを計算するという方法が提案された。この方法では、温度変化に限定されるものの、調和近似などに寄らない、非調和項も組み入れたエントロピーを評価することができる。この方法を利用して、従来提案されてきた種々の擬調和近似法、および利用する座標系による計算法の精度を評価した。

計算では、構造分布の十分な収束を得るために、レプリカ交換法を用い、低分子から、薬剤分子、タンパク質に至るまで、幅広いサイズの溶質について本方法を適用し、構造編トローピーを計算した。その結果、内部座標系を利用する方法の精度が、溶質のサイズに関わらず、高いことが示された。この方法は、創薬などへの幅広い応用が期待される。

ガラス転移の遅いダイナミクスと動的不均一性：多点相関関数による解析

○金 鋼

新潟大理

kk@phys.sc.niigata-u.ac.jp

ガラス転移とは過冷却状態でも構成する分子がランダムな配置のまま運動が凍結してしまうことであり、金属、高分子、分子性やイオン性液体、コロイド分散系など様々な物質で共通して見られる有史以来の良く知られた普遍的な現象であるが、ガラス転移の本質的起源は未解明のままである。特にガラス転移温度近傍では、粘性係数や構造緩和時間などの動力学がわずかな温度低下でも極端に緩慢になることが大きな特徴である。温度依存性にはアレニウス挙動を示すシリカガラスから、劇的な超アレニウス挙動を示す *o*-terphenyl、また中間的な性質を示すものなど、物質によって幅広く分布する。このような温度依存性は Vogel-Fulcher-Tammann 則を用いて整理され、ガラスのフラジリティ(脆弱性)という概念が提案されるに至っている。つまり、フラジリティは温度変化による構造緩和の感受性を定量化している量であり、ファンデルワールス力など相互作用が等方的な分子性液体では **fragile** 液体になりやすく、一方で分子間のネットワークがしっかりと保持されたシリカガラスは **strong** 液体になると分類される。さらに最近では、過冷却水のように分子間相互作用が同じでも温度領域によって **fragile** から **strong** へクロスオーバーする現象が見出されており、ガラス転移の物理へ多様性をもたらすフラジリティの重要性はここにきて一層増している。

しかし、動力学の温度依存性を整理するために用いられている一方で、残念ながらフラジリティを決める物理学的な起源や微視的なメカニズムについては未だ不明な点が多い。これまで、ガラス転移研究の分野では超アレニウス挙動を示す **fragile** 液体さえ徹底的に調べれば、フラジリティの物理的意味を理解できると信じられて研究が推進されてきた。なぜならば、アレニウス則を超えるためには分子の個別的な熱運動だけでなく、複数の分子が関与する協調的運動が必要であり、よって協調運動の強弱を調べればフラジリティの決定因子を見極められると推察されてきたからである。ガラスや過冷却液体における協調運動は、分子シミュレーションから動的不均一性とよばれる時空間に不均一に発生する運動相関領域として可視化され特定されてきた。特に最近では、分子運動の空間不均一性を解析するために密度場の 4 点相関関数が解析され、時空間構造の定量化が進められている。しかし残念ながら現在までのところ、動的不均一性の空間スケールや時間スケールがガラスのフラジリティとどのように関係しているのか、系統的に調べられたことがなかった。本研究では、当該分野で様々に調べられている Kob-Andersen などの **fragile** 液体モデル、ならびにシリカガラスのような 4 面体ネットワークを形成する **strong** 液体を同時にシミュレーションし、動的不均一性の時空間構造を解析する上で強力である多点・多時間相関関数[1]を適用することで、フラジリティとの関係について考察する[2, 3]。

[1] K. Kim and S. Saito; Phys. Rev. E **79**, 060501(R) (2009); J. Chem. Phys. **133**, 044511 (2010).

[2] K. Kim and S. Saito; J. Chem. Phys. **138**, 12A506 (2013).

[3] 金鋼, 齊藤真司; 分子シミュレーション研究会会誌「アンサンプル」 **16**, 103 (2014).

発光色が温度に依存するランタノイド化合物：機構解明と分子設計

○畑中 美穂¹, 諸熊 奎治²¹近大理工, ²京大福井謙一記念研究セ

hatanaka@chem.kindai.ac.jp

【序】ランタノイド三価陽イオン(Ln³⁺)の電子配置は、1s²…4f^{*N*}5s²5p⁶となっており、開殻 4f 電子が外側から閉殻 5s・5p 電子に囲まれるため、周囲環境の影響を受けにくい。そのため、4f^{*N*}準位間の励起エネルギーなどの 4f 電子に起因する物性は、周囲環境に依らないという特徴がある。例えば、Eu³⁺化合物は⁵D₀→⁷F₂遷移由来の赤色発光を、Tb³⁺化合物は⁵D₄→⁷F₆遷移由来の緑色発光を示す。この特性を利用した材料に、カメレオン温度センサー⁽¹⁾がある。カメレオン温度センサーは、β-ジケトン型配位子(hexafluoroacetylacetonato; HFA)を配位子に持つ Tb³⁺と Eu³⁺が“linkage 配位子”と呼ばれるリン酸化合物(dpbbp)によって架橋された構造を持つ(図 1)。Tb³⁺の存在比を Eu³⁺より多くしておく、低温条件下では Tb³⁺由来の緑色発光が強く見える。ここから温度を上昇させると、Tb³⁺由来の緑色発光のみが消光し、Eu³⁺由来の赤色発光が強く見えるようになるため、緑→黄色→橙→赤と徐々に変化していく。ここで、(a)Tb³⁺のみを含むポリマー、(b)Eu³⁺のみを含むポリマー、(c)Tb³⁺・Eu³⁺の両方を含むポリマー(カメレオン)を比較すると、(a)(b)よりも(c)の方が温度に対する発光強度の変化率が大きくなる。このことから(c)においては、Tb³⁺から HFA への励起エネルギー移動(EET)による消光だけでなく、Tb³⁺から Eu³⁺への EET による消光過程も存在すると示唆されていた。⁽¹⁾そこで本研究では、Ln³⁺化合物の励起状態の PES を簡便に記述する「エネルギーシフト法」⁽²⁾を用いて下記の 2 つの疑問を明らかにし、温度に対する“感度”の異なるポリマーの配位子設計を行う。

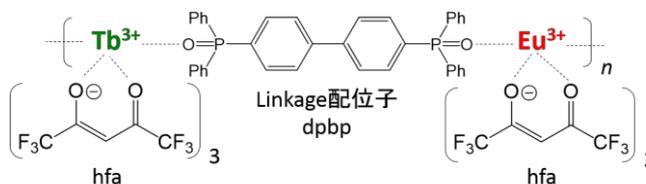
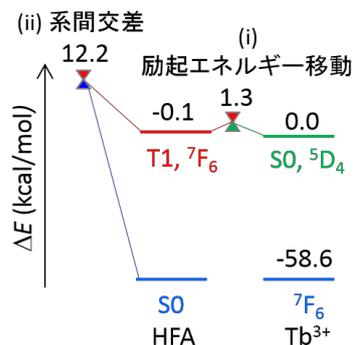


図 1：カメレオン温度センサー

疑問 1. 温度変化に対して、発光強度が Tb³⁺のみ変化し、Eu³⁺は変化しないのはなぜか？

疑問 2. Tb³⁺から Eu³⁺への EET 効率を決める因子は何か？その制御は可能か？

【結果・考察】まず疑問 1 に答えるため、Tb³⁺と Eu³⁺のモデル分子に着目した。図 2 に Tb³⁺(HFA)₃(H₂O)₂ の局所安定構造・ポテンシャル交差点のエネルギーを示す。Tb³⁺の⁵D₄と HFA の三重項状態は、同程度のエネルギー準位にあり、これらの状態間の EET の障壁(i)はほぼない。そのため、Tb³⁺発光強度が温度に対して減少する原因は、HFA の系間交差(ii)の起こりやすさで説明できる。Eu³⁺錯体についても同様の計算を行うと、HFA の系間交差のエネルギー準位はほとんど変わらないが、Eu³⁺の⁵D₀準位が Tb³⁺の⁵D₄よりも約 10 kcal/mol 低い。そのため、⁵D₀から HFA の系間交差に至る障壁が高くなるため、Eu³⁺系では、温度が上昇しても消光が起きにくいと理解できる。次に、疑問 2 に答えるため、Tb³⁺・Eu³⁺・HFA・dpbbp を含むモデル分子に着目した。その結果、Tb³⁺から Eu³⁺への EET は、dpbbp の三重項状態を介して起こることが分かった。発表では dpbbp 以外にも数種類の linkage 配位子を比較し、議論する。

図 2：Tb³⁺(HFA)₃(H₂O)₂ のエネルギー準位

【参考文献】(1) K. Miyata, Y. Konno, T. Nakanishi, A. Kobayashi, M. Kato, K. Fushimi, Y. Hasegawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 6413. (2) M. Hatanaka, K. Morokuma, *J. Chem. Theory Comput.* **2014**, 10, 4184.

環境依存発光を示すアセンの消光経路探索

○鈴木聡¹, 諸熊奎治¹京大・福井謙一記念研究センター

suzuki.satoshi.8v@kyoto-u.ac.jp

1. 序論

山口らによって合成された分子 **1-3** は、柔軟なサイクロテトラオクタエン(COT)部分が剛直なアセンで修飾された構造を持ち、蛍光波長が環境によって変化するという特徴を持つ。たとえば、分子 **3** はポリマーマトリクス中では青、溶液中では緑、結晶中では赤の発光をする。また、蛍光挙動はアセン長にも依存し、分子 **1** は液相でも固相でも発光しないのに対し、**2** の場合には液相では発光せず固相では発光する。**3** は液相、固相いずれの場合でも発光を示す。このような特徴を活かし、光機能性材料としての応用が期待できる。

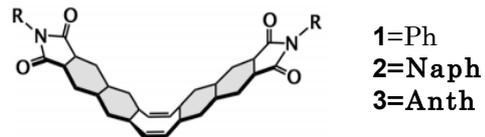


図 1) 分子 1-3

液相中での発光性は安定構造での遷移双極子モーメントの大きさを概ね理解できる。しかしながら **1,2** の違いは双極子モーメントだけでは説明できない。そこで、本研究では消光経路が周辺環境によって阻害されることが一因だと考え、どのように分子が消光するのかについて考察した。分子が無輻射失活を起こしやすいのは、状態間のエネルギー差が小さいときであり、Franck-Condon 状態近傍の円錐交差点(CI)を探す事で消光しやすい分子構造を推定することができ、環境依存消光現象の原理を探ることができる。

2. 理論と計算手法

分子 **1-3** の S_0/S_1 CI 探索を以下の手順で行った。まず、 S_0/S_1 CI の分子構造が S_0/T_1 の minimum seam of crossing(MSX)での分子構造に似ていることに着目し、SMF 法²⁾と ADDF 法³⁾の組み合わせによる S_0/T_1 MSX 探索を行い、多数の MSX 構造を得た。これらを S_0/S_1 CI 構造の初期推測とし、低エネルギーのものについて、 S_0/S_1 CI の構造最適化を行った。電子状態計算は GAMESS に実装されている DFT 及び SF-TDDFT により B3LYP/6-31+G(d) レベルで行い、構造最適化は GRRM プログラムで行った。

3. 計算結果と考察

分子 **1-3** の S_1 状態はどれも平面構造を安定構造とすることがわかった。しかしながら、アセン長の違いに由来し、分子 **3** のみが S_1 状態が 1B_2 となり、基底状態への遷移が許容である。

また、取り得る消光経路にも違いがある。分子 **1** では平面構造または CH 面外変角構造をもつ CI が低エネルギー領域にあるが、分子 **2** では分子全体がねじれた構造の CI が最低エネルギーの CI である。一方、分子 **3** ではねじれ構造を持つ CI が存在するものの、FC 状態や安定構造に比べ 50 kJ/mol 以上高いエネルギーを持ち、常温付近では到達し得ない。以上のことから、分子 **1,2** は発光しにくく消光しやすい、**3** は発光しやすく消光しにくい現象が説明できる。さらに、分子 **1** における、面外変角をとる消光経路は固体中でも起こる程度に分子構造の変化が小さい。これらの違いが分子間の発光性の違いの原因となっていると考えられる。

[参考文献]

- 1) C. Yuan, S. Saito, C. Camacho, T. Kowalczyk, S. Irle, and S. Yamaguchi, *Chem. Eur. J.* 2014, 20, 2193–2200.
- 2) S. Maeda, K. Ohno and K. Morokuma, *J. Phys. Chem. A* 113(8), 1704-1710 (2009).
- 3) S. Maeda and K. Ohno, *Chem. Phys. Lett.* 381(1-2), 177-186 (2003).

フラグメント分子軌道計算に基づく光応答タンパク質の励起エネルギーの算定

○坂口 正貴¹, 福澤 薫^{2,3}, 望月 祐志^{1,3}

¹立教大理, ²日大松戸歯, ³東大生産研

ms.sakaguchi@rikkyo.ac.jp

【序文】 タンパク質のような巨大分子系全体を *ab initio* で取り扱える計算手法の一つとしてフラグメント分子軌道(FMO)法がある。今回は、光応答タンパク質として DsRed と Phytochrome を取り上げ、それぞれについて FMO 法に基づく励起エネルギーの算定、及び詳細な相互作用解析を行った結果を報告する。なお、一連の FMO 計算は全て自主開発のプログラム ABINIT-MP[1]を用いて行った。

【DsRed】 緑色蛍光タンパク質(GFP)は Tyr-Gly に由来する発色団を持つが、GFP の類縁には DsRed などの赤色系のタンパク質がある。DsRed は GFP の発色団の π 共役系が Phe との酸化ペプチド結合によって延伸され、励起および発光エネルギーが赤方シフトして各々 558nm (2.22eV)と 583nm (2.13eV)となっている。蛍光タンパク質類に対する理論的なアプローチの有効性については、本研究グループによる DsRed に関する FMO 計算[2]をはじめ、多くの論文報告から既に示されている。しかしそうした中、クロモフォア内の水分子や発色団に隣接するアミノ酸残基の配向の影響については十分な検討がなされてこなかった。そこで今回、文献[2]と同様の手法を用い、これら 2 点について励起エネルギーを基準に検討・評価した。なお、一連の構造モデル群は高解像度の結晶構造(PDB-ID; 1ZGO / Resolution; 1.40Å) [3]を基に注意深く作成した。系統的な計算の結果、発色団や周辺アミノ酸残基と水素結合のネットワークを形成している水 2 分子の存在、および隣接アミノ酸残基である Ser69 側鎖の OH 基の配向が、励起エネルギー実験値を 0.1eV の精度で再現するのに重要であることが確認された。

【Phytochrome】 フィトクロムは、開環テトラピロール発色団 (ビリジン色素) を発色団として有する光感受性タンパク質で、植物や細菌等の様々な光応答の制御因子として知られている。フィトクロム最大の特徴は、赤色光吸収型(不活性種;Pr 型)と遠赤色光吸収型(活性種;Pfr 型)の間を光吸収によって可逆的に相互変換し、分子機能が光可逆的に ON/OFF されることにある。しかし、その光変換機構の詳細やそれに伴うシグナル伝達について未解明な部分が残されており、理論化学計算からも種々のアプローチが行われている。例えば、Falklof ら[4]による ONIOM スキームに基づく DFT 法を用いた計算では、様々な汎関数を用いて Pr 型からの垂直励起エネルギーが算定され、Q-band の実験値 1.77eV に対する誤差は 0.15eV と報告されている。こうした中で本研究では、FMO 法に基づいて励起エネルギー算定の再検証を行い、併せてクロモフォア環境の解析を行うことにした。構造は、文献[4]で用いられた Pr 型発色団結合ドメインの高解像度結晶構造(PDB-ID; 2O9C / Resolution; 1.45 Å)[5]をベースとしてモデリングした。得られた Q-band の励起エネルギーの計算値は 1.81eV で対応は良い (周辺のアミノ残基の寄与では Asp207 が比較的大きい)。Soret-band については、実験値の 3.26eV に対して計算のベスト値として 3.34eV が得られた。

[1] S. Tanaka, Y. Mochizuki, Y. Komeiji, Y. Okiyama, K. Fukuzawa, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** (2014) 10310.

[2] N. Taguchi, Y. Mochizuki, T. Nakano, S. Amari, K. Fukuzawa, T. Ishikawa, M. Sakurai, S. Tanaka, *J. Phys. Chem. B* **113** (2009) 1153.

[3] J.L. Tubbs, J.A. Tainer, E.D. Getzoff, *Biochem.* **44** (2005) 9833.

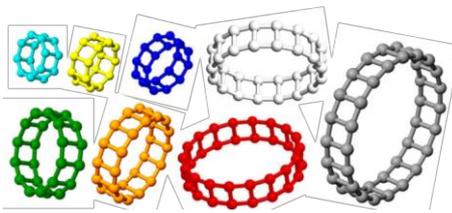
[4] O. Falklof, B. Durbeej, *J. Comp. Chem.* **34** (2013) 1363.

[5] J.R. Wagner, J. Zhang, J.S. Brunzelle, R.D. Vierstra, K.T. Forest, *J. Biol. Chem.* **282** (2007) 12298.

炭素の新単体 (Prism-C_{2n}) 2次元周期構造の探索○大野 公一^{1,2,3}, 佐藤 寛子², 岩本 武明¹¹ 東北大院理, ² 国立情報研, ³ 量子化学探索研

ohnok@m.tohoku.ac.jp

[序] 炭素の単体としては、古くから黒鉛やダイヤモンドが知られ、さらに近年、フラーレンやカーボンナノチューブ (CNT) が加わって、炭素を中心成分とする物質の研究は益々広範に行われている。炭素の結合のネットワークは、黒鉛・ダイヤモンドでは6員環が基本構造となり、フラーレン・CNTでは6員環に加え5員環が含まれる。炭素の4員環を基本構造とする物質としては、キュバン C₈H₈ やラダーラン C_{2n}H_{2n} のような炭化水素しか知られていない。最近我々は Fig.1 に示すように炭素4員環を連ねて丸めた構造をもつ多角柱型炭素分子 Prism-C_{2n} (n=6-10, 12, 14, 16, 18, 20) が存在しうることを DFT 計算によって明らかにした[1]。Prism-C_{2n} の CC 結合は、単結合より短く不飽和性をもつ。そこで、本研究では、Prism-C_{2n} の重合の可能性を検討したところ、興味深い結果が得られたので報告する。

Fig.1 Prism-C_{2n} (n=8-10, 12, 14, 16, 18, 20)

[方法] 多角柱型 Prism-C_{2n} を平面上に並べ、構造最適化により、重合の可能性を DFT 計算で調べた。得られた2量体構造の周囲の反応経路を GRRM 法で調べることにより、熱的安定性を検討した。多量化した極限的構造として2次元周期系の可能性を、周期境界条件を課した量子化学計算 (PBC/RHF) によって検討した。電子状態計算には Gaussian 09 を使用した。

[結果] 2組の Prism-C₁₆ を側面の4角形が 0.157 nm の距離で平行になるよう平面上に並べたところ、Fig.2 のように2量体を生じた。Bader の電子密度解析 (AIM 解析) を適用したところ、Fig.2 のすべての CC 結合は結合臨界点をもつ化学結合であることが確認された。ここで、2量化した部分の炭素原子は4価になっているので、2次元的に無限に重合した構造の形成があり得ると考え、正方格子や六方格子の形成の可能性を調べたところ、Fig.3 のように、Prism-C_{2n} を基本単位とする Prism-Carbon-Sheet が形成されることが見いだされた。

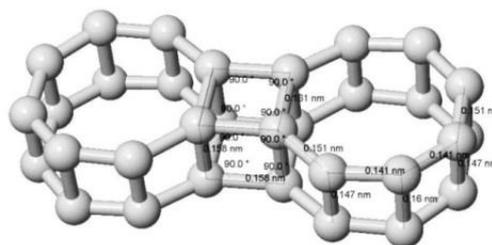
Fig.2 Prism-C₁₆ 2量体

Fig.3 の左上は、Prism-C₁₆ を正方格子に並べて重合させた形をしており、左下は、正六角柱を基本とする Prism-C₁₂ をハニカム状に重合させた形になっている。右上は、十二角柱型の Prism-C₂₄ が六方格子状に重合した形をしており、右下は、Prism-C₂₄ が正方格子状に重合した形になっている。これらの、Prism-Carbon-Sheet は、全体的に CC 単結合のネットワークになっており、バンドギャップが非常に大きいため、無色の絶縁体であると予想される。

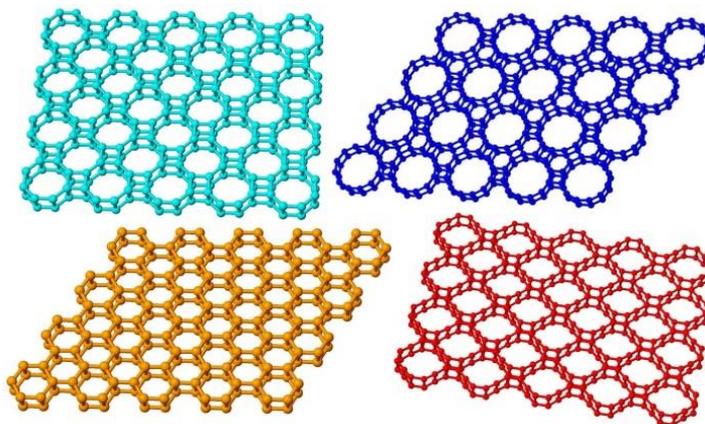


Fig.3 Prism-Carbon-Sheet

[1] K. Ohno, H. Satoh, T. Iwamoto, Chem. Lett. (in press) doi:10.1246/cl.150120.

N-メトキシ-N-プレニルベンズアミドにおける閉環反応の理論的研究

○寺前 裕之¹、小宮 和朗¹、島野 洋祐²、高山 淳²、坂本 武史²¹城西大理, ²城西大薬

teramae@gmail.com

【序論】高次元アルゴリズムは一般的な最適化手法で、分子構造の最適化に応用した場合には擬似的な分子動力学法を用いた最適化手法となる。今回は高次元アルゴリズムを使用して、表題化合物のカチオン中間体の構造を調べたので報告する。

近年、生理活性を有する 2-アザスピロ環化合物が数多く発見されているが、ナイトレニウムイオンを用いた 1-アザスピロ環化合物の合成例は多数報告されているが、フェノール類の脱芳香型酸化反応を利用した 2-アザスピロ環合成の報告例は少ない。そこで、比較的合成が容易であるアミド化合物を出発物質として、スピロ環化反応の検討が行われている[1]。

表 1 に示すように、アリル基の側鎖 R₁、R₂ に Me 基が置換したプレニル化合物 **1** を出発物質とした場合に、環化体生成物が得られるが、他の場合には生成物が得られない[1]。し

かしながら、このような置換基の違いがどのように環化反応に影響を及ぼしているのかは不明である。

そこで本研究では、N-メトキシ-N-プレニルベンズアミドの側鎖であるアリル基の置換基を、表 1 にあるように置換し、高次元アルゴリズムを用いた分子軌道計算により図 1 括弧内のカチオン中間体における置換基効果を検討した。

【計算方法】分子軌道計算プログラム GAMESS および Gaussian09 を使用し、高次元アルゴリズムで得られた HF/3-21G レベルの最適化構造から HF/6-311G**, MP2/6-311G** レベルでの構造最適化を行った。

【結果と考察】高次元アルゴリズムによる構造最適化を行ったところ、生成物が得られる R₁、R₂ に Me 基、R₃ に H を持つプレニル化合物 **1** のカチオン中間体は、スピロ[4.5]環構造である閉環構造を安定構造として持ち、さらにそれ以外にも安定構造を持つが、スピロ[4.5]環構造を持つ最も安定な中間体の HF/3-21G エネルギー値が-775.92545a.u.と、最も低く最安定構造であった。

R₁、R₂ に Me 基を持つプレニル化合物 **2** の中間体では、スピロ[4.5]環構造を安定構造として持たず、4 員環構造を持つスピロ[3.5]環構造が局所安定構造として得られたが、最安定構造はより複雑なトリシクロ環構造となった。R₃ に Me 基が置換したプレニル化合物 **3** の中間体では、5 員環構造を持つ中間体は得られなかったが、6 員環構造を持つスピロ[5.5]環構造を持つ中間体が局所安定構造として得られた。最安定構造はトリシクロ環構造となった。R₂ にのみ Me 基を置換したプレニル化合物 **4** の中間体では、5 員環を持つスピロ[4.5]環構造が局所安定構造として得られたが、最安定構造はトリシクロ環構造であった。以上のようにカチオン中間体の最安定構造がスピロ[4.5]環構造を持つプレニル化合物 **1** のみが環化体生成物が得られることがわかった。

より詳細な結果については当日発表する予定である。

【参考文献】[1] 島野 洋祐, 小玉 健太郎, 石原 友梨, 岩井 恵子, 玄 美燕, 高山 淳, 坂本 武史, 日本薬学会第 134 年会, 2014 年 3 月, 熊本

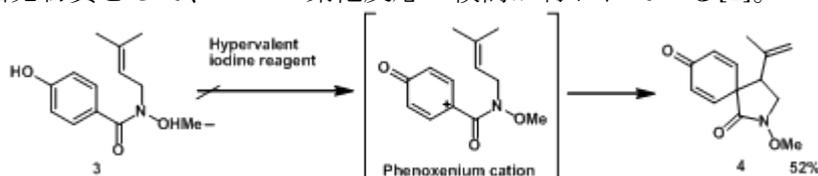


図 1 N-メトキシ-N-プレニルベンズアミドの反応過程

表 1. 置換基の違いと収率

Entry	R ₁	R ₂	R ₃	yield(%)
1	Me	Me	H	54
2	H	H	H	28 ^a
3	H	H	Me	12 ^a
4	H	Me	H	8 ^a

^arecovery of starting materials

2L13

高次複合光応答分子系構築のための実験、理論的課題について

○宮坂 博

阪大院基礎工

miyasaka@chem.es.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

電子励起分子はエネルギー・物質変換、光機能発現等において重要な役割を果たしている。しかし、凝縮系の10-20以上の原子からなる分子系には、① 高位電子励起状態から最低励起状態への迅速な緩和（Kasha則）や、② 集合系における多数励起分子間的高速励起子消滅（annihilation）など、光エネルギー（光量子や光子の数）利用に対し大きな制限が存在する。更に、③ 通常の光吸収では1光子光学許容状態のみが遷移可能であり、多様な電子状態を有効に利用することも困難であった。

しかし最近、多光子吸収や多重励起を利用した高位・禁制電子状態における選択的・特異的光反応、高位電子励起状態からの複数励起子の生成、局所場等の利用による摂動を超えた新奇電子状態作成、複数光子によって誘起される多重スイッチ過程や集合系における多数励起分子の協同的・階層的な光力学応答など、これらの三種の制限を超える新現象が報告されだしている。これらの研究動向に基づき、分子系の電子励起状態利用に関わる上記の制限を克服する手法として、多重・多光子励起、電子状態変調、分子協調反応開発、集合体設計等の方法を用い、従来の“一光子吸収と一分子応答”を超える“複合励起と応答”の学理構築と応用を目的とした科研費新学術領域が昨年度発足した（理工系 2606“高次複合光応答”）[1]。

本発表ではこの領域の紹介を行い、実験・理論的課題について説明させていただく。

2. 領域の構成

本領域では3つの計画項目を組織し、これらの緊密な連携、協同により研究を展開する。

研究項目 A01 では、高位電子励起状態へのアプローチ、機構解明・応用開拓を目的とする。多重、多光子励起による高位禁制電子状態や局所場を利用した強変調電子状態からの光反応、励起子分裂・融合等を対象に、実験理論両面から本研究推進において基礎となる複合励起による素過程制御と新規光応答・反応を開拓する。

項目 A02 では、分子間の協奏的な相互作用にもとづき、光・電子機能性を導出する分子組織構造の創出を目的とする。分子・分子集合体の設計と合成手法を用い、1分子レベルの機能からメゾスコピック・マクロレベルの物性変化への展開に必要な“加算性”や“増幅性”が確保できる光機能システムの開拓・確立を行う。

項目 A03 では、機能性分子集合体を基軸としたメゾスコピック複合光応答系を対象に、主に分子構造・集合体構造の変化に基づく機能開拓と機構解明を目的とする。分子集合系に特徴的な協奏的、またコヒーレントな複合過程を利用することによって複合励起と応答を顕在化させ、リアルワールドで光駆動する分子集合系、多光子吸収により駆動する光応答系や、光強度に閾値を持つ光応答系などの1光子1分子光反応では実現できない高度な集合体構造変化に基づく複合光応答システムを創出する。

3. 期待される成果と意義

本領域では、従来の化学・光化学の領域において、ほとんど顧みられなかった高位・禁制励起状態や変調電子状態、また多励起子の協同応答などを積極的に利用することにより、分子・分子集合系の新規光応答の開拓と応用を目指している。これらの研究成果は、分子系の光利用における先述の3種の制限の克服を通じて光子有効利用に対するパラダイムシフトを可能とするとともに、本研究で得られる学理は、幅広い分子系の光利用関連諸課題に対しても効果的な解決手段を提供するものと考えている。

[1] <http://photosynergetics.jp/>

2L14

分子構造と二光子吸収特性：実測と理論計算の対比から

○鎌田 賢司¹

¹産総研無機機能（関西セ）

k.kamada@aist.go.jp

二光子吸収は遷移レートが光強度の2乗に依存し、光強度が強いほど吸収が顕著に生じる。このため、集光レーザービームを用いることで光強度の強い焦点付近のサブマイクロメートルの空間のみを選択に光励起することが可能になり、3次元蛍光イメージングをはじめ、3次元微細造形など様々な応用が期待されている。分子の持つ二光子吸収能を強めることが出来れば、より低強度のコンパクトなレーザー光源が利用できる他、スキャン速度を早めてイメージングや造形にかかる時間を短縮できるなど利点は大きい。このため、どのような分子構造がどのような二光子吸収特性を示すのかという構造特性相関についての理解を深めることは重要である。

一光子吸収特性が主に基底状態と第1励起状態間のエネルギー差と遷移モーメントで決まるのに対して、二光子吸収特性はさらに高い励起状態準位、そして励起状態間の遷移モーメントを抜きに考えることができない。このため、高励起状態まで含めた準位構造と関与する分子軌道の理解が必要である。さらに対称性はその遷移特性を整理するための有効なツールとなる。分子が中心反転対称を持つ場合、二光子吸収は一光子吸収と異なった励起状態へと遷移するといった相補的な特性を示すが、 C_3 以上の高い対称性を持つ場合は、縮退軌道から生じる励起状態が二光子吸収特性に与える寄与が大きいと考えられる。実際に対称性の高い構造を持ついくつかの分子の二光子吸収スペクトル測定を行なった結果、概ね、最低励起状態は禁制で、強い二光子吸収は高い励起状態への遷移として現れる。この傾向は、中井による対称分子の励起状態の対称性に関する考察[1]の結果に沿うものである。講演では実測で得られた二光子吸収スペクトルと、量子化学計算から得られたスペクトルシミュレーションの結果を対比して、準位構造と対称性から二光子吸収特性をどう理解することができ、そしてどこまで予測できるのかについて議論する。

一方、これまで二光子吸収特性が調べられてきた分子のほとんどが基底状態で閉殻電子構造を持つものであるが、中野らによる中間開殻性の概念[2]はその枠組みを越える新しい設計指針である。このような中間開殻性を示す分子系の二光子吸収特性についても、レーザー分光による二光子吸収スペクトルの測定を行い、同程度の大きさの π 共役系を持つ分子に比べて強い二光子吸収を示すことを見いだした。この設計指針は従来から提案されて来ている電子供与(D)・受容(A)基の導入による二光子吸収の増大と相反することなく相乗的に作用することが見込めるほか、さらに同一分子で酸化・還元によって中間開殻性を変化させることで、二光子吸収強度をスイッチさせることも可能になる。これら新しい分子種である中間開殻性分子の二光子吸収特性の実測結果についても紹介する。

[1] H. Nakai, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **11**, 1 (2012).

[2] M. Nakano et al. *J. Chem. Phys.* **125**, 074113 (2006).

○實川 浩一郎

阪大院基礎工

jitkk@cheng.es.osaka-u.ac.jp

有機化合物の酸化反応には、酸素官能基が基質に取り込まれる酸素化反応とレドックスのみの酸化反応に大別できる。例えば我々が見いだした内部オレフィンへの酸素官能基導入反応は酸素下で進行するが、基質に取り込まれる酸素原子は酸素分子ではなく求核剤である水に由来し、酸素分子はパラジウムの再酸化を促進している¹。このような酸素分子が基質に取り込まれない酸化反応として Wacker 型の反応が知られているが、我々は金ナノ粒子を用いたシラン化合物の反応を検討中、Wacker 型とは異なる酸素分子の関与する新しい型の求核剤による置換反応を見いだした²。

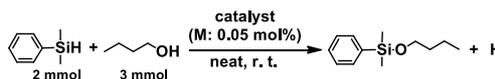
金ナノ粒子の触媒作用は急速に発展している分野であり、反応メカニズムには未解明の問題も数多く存在する。本報告では 3nm 程のサイズの金ナノ粒子触媒がシランの Si-H 結合を酸素求核剤によって置換する反応が、酸素分子によって加速された例を紹介する。

各種担体に担持した貴金属ナノ粒子を調製し、シランとアルコールを反応させた。その結果表 1 に示すように、ヒドロキシアパタイト(HAP)に固定化した金ナノ粒子触媒(Au/HAP)が本反応に最も活性を示した。また、他の貴金属に比べ、金ナノ粒子が特異的に高活性であった。注目するのは、金触媒がアルゴン下でも進行する本反応を、酸素下で加速したことであった。本反応は脱水素カップリングであるのでシランとアルコールより当量の水素が発生するが、酸素条件においても水は生成せずに水素発生が確認できた。つまり、酸素は酸化剤として消費されずに反応を著しく促進している。また担体として HAP が高活性を示すのは、シランの吸着を最も促進するためである。

本反応は表 1 の n-ブタノール以外の各種の 1 級 2 級アルコールも同様にカップリング反応が進行してシルルエーテルを与え、シラン側も芳香族脂肪族の各種シランを基質として用いることができた。さらにアルコールに換えて水を求核剤としてもシラノールが生成し、本触媒反応は非常に拡張性のあるものであった。

反応活性種を検討するために、IR スペクトルでシランの Si-H 結合を測定した。2130cm⁻¹に観測されるフリーの Si-H 結合がアルゴン下で HAP に吸着すると 2096cm⁻¹にシフトし、これが酸素下ではさらに 2075cm⁻¹までシフトした。これらの結果より図 1 に示すような金ナノ粒子の活性化状態を経由して金のルイス酸性質が大きくなり、求核置換反応が促進されたものと考えられる。

表 1. 各種触媒の効果



Catalyst	Atmosphere	Time (min)	Yield (%)
Au/HAP	Ar	20	>99
Au/TiO ₂	Ar	20	29
Au/SiO ₂	Ar	20	5
Au/HT	Ar	20	5
Au/HAP	Ar	5	35
Au/HAP	air	5	70
Au/HAP	O ₂	5	>99
Pd/HAP	air	5	7
Ag/HAP	air	5	5
Pt/HAP	air	5	3
Ru/HAP	air	5	2

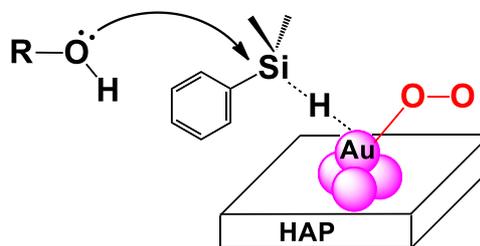


図 1. 反応の活性化状態

1. T. Mitsudome, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1236.2. T. Mitsudome, et al. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 14398.

フェナレニルラジカルの会合挙動に関する実験的考察

○久保 孝史¹, 内田 一幸¹¹ 阪大院理

kubo@chem.sci.osaka-u.ac.jp

多くの有機ラジカル種は自己会合により二量体を与える。ラジカル種の二量化は σ 結合の形成を伴うのが一般的であるが、 π 平面を重ね合わせる形で二量化する π ダイマーもまた、有機ラジカル種の二量化形態の一つであるという認識が近年広まりつつある。そしてフェナレニルラジカル(1)は、有機ラジカル種の二量化挙動の理解において、理論・実験の両面から最も研究が行われている化合物の一つである。無置換のフェナレニルラジカル(1)は、低温溶液中で σ ダイマーを形成すると言われている¹。一方で、2,5,8位に *tert*ブチル基を導入したフェナレニルラジカル(2)は、低温溶液中および固体中で π ダイマーを形成することが明らかになっている²。Kochiらの理論研究によると、1の σ ダイマーと π ダイマーのエネルギー差は小さいと予想されていることから^{3,4}、異なる種類の置換基の導入により多様な二量化形態をとると予想され、有機ラジカル種の会合挙動のより深い理解につながると思われる。

今回我々は、フェナレニルラジカルの会合挙動を実験的に精査するため、フェナレニルの2,5,8位に様々な置換基を導入した誘導体を合成・単離し、その会合モードを各種分光法ならびに単結晶X線構造解析を用いて明らかにした。その結果、ペンタフルオロフェニル基を導入した誘導体3は σ ダイマーを好む一方で⁵、それよりも小さな置換基であるフェニル基を導入した誘導体4は π ダイマーを形成することがわかった⁶。さらに、非常に小さな置換基であるメチル基を導入した誘導体5は、 σ ダイマーと π ダイマーの双方の結晶を与えることも分かった⁶。本発表では、これらの異なる会合挙動の原因を、分子間相互作用の違いの観点から考察する。

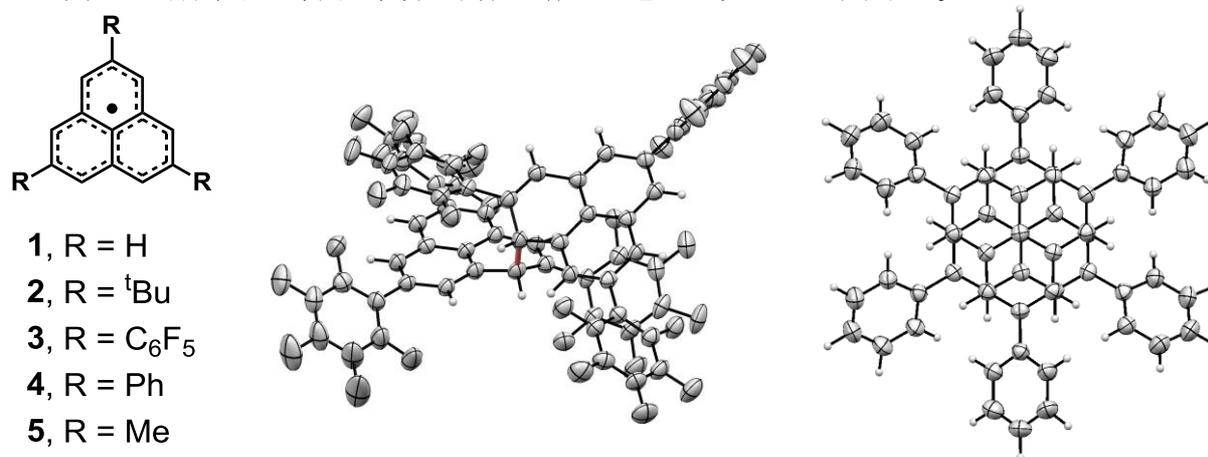


Figure. フェナレニル (左)、3の σ ダイマー (中央) 及び4の π ダイマー (右) の ORTEP 図

References. 1) Reid, D. H. *Quart. Rev.* **1965**, *19*, 274–302. 2) (a) Goto, K.; Kubo, T.; Yamamoto, K.; Nakasuji, K.; Sato, K.; Shiomi, D.; Takui, T.; Kubota, M.; Kobayashi, T.; Yakusi, K.; Ouyang, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1619–1620. (b) Suzuki, S.; Morita, Y.; Fukui, K.; Sato, K.; Shiomi, D.; Takui, T.; Nakasuji, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2530–2531. 3) (a) Small, D.; Rosokha, S. V.; Kochi, J. K.; Head-Gordon, M. *J. Phys. Chem. A.* **2005**, *109*, 11261–11267. (b) Zaitsev, V.; Rosokha, S. V.; Head-Gordon, M.; Kochi, J. K. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 520–526. 4) (a) Tian, Y.-H.; Kertesz, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10648–10649. (b) Kolb, B.; Kertesz, M.; Thonhauser, T. *J. Phys. Chem.* **2013**, *117*, 3642–3649. 5) Uchida, K.; Hirao, Y.; Kurata, H.; Kubo, T.; Hatano, S.; Inoue, K. *Chem. Asian J.* **2014**, *9*, 1823–1829. 6) Mou, Z.; Uchida, K.; Kubo, T.; Kertesz, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 18009–18022.

非交互系一重項ジラジカル性炭化水素の合成と特異な物性

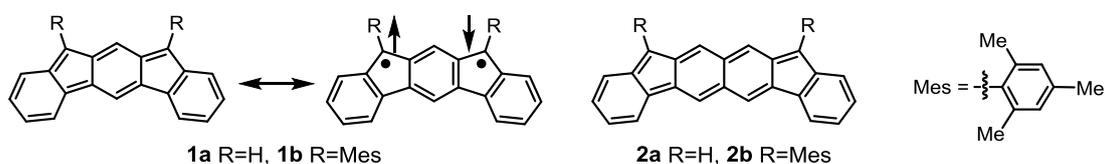
三好 宏和, 信末 俊平, 清水 章弘, 〇戸部 義人

阪大院基礎工

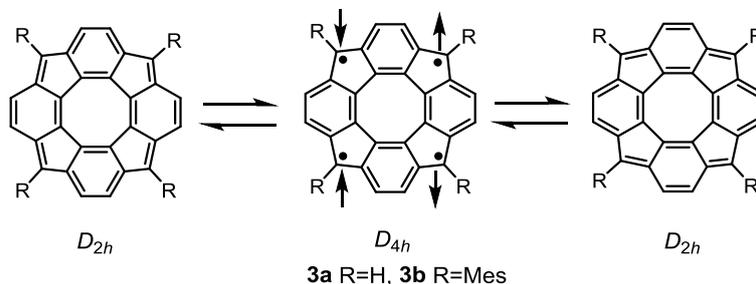
tobe@chem.es.osaka-u.ac.jp

近年、一重項ジラジカル性分子の化学が、合成、物性、理論の3分野において協奏的に発展してきた。ここで対象となっている分子の多くはベンゼン系交互炭化水素であるが、我々は非交互系の非ベンゼン系芳香族が特異な分子軌道の分布とエネルギー準位の配置をもつことに着目し、非交互系一重項ジラジカル性分子の合成と構造および基本物性の解明に関する研究を行っている。今回は、メタキノジメタン構造をもつインデノフルオレン誘導体 **1** およびその類縁体 **2** とテトララジカル性の発現が期待される環状共役系 **3** について報告する。

我々は、中程度のジラジカル性を有するインデノ[2,1-*b*]フルオレン(**1a**)のメシチル誘導体 **1b** を合成し、それが 1700 nm という著しく低エネルギーの第一励起電子遷移を示すことを見出した¹。さらに、その同族体でより大きな π 共役系をもつフルオレノ[2,3-*b*]フルオレン(**2a**)のメシチル誘導体 **2b** を合成したところ、その第一励起電子遷移帯は 1300 nm にあり、**1b** よりも大きな電子遷移エネルギーをもつことがわかった²。この結果は、一般に交互炭化水素で見られるように、 π 共役系が大きくなると第一励起電子遷移のエネルギーが小さくなるという常識が必ずしも成り立たないことを示しており、中野らの理論的考察により中程度のジラジカル性分子に特有の性質であることが明らかになった²。



テトラシクロペンタ[*def,jkl,pqr,vwx*]テトラフェニレン(**3a**)には、閉殻の D_{2h} 対称構造と開殻の D_{4h} 対称構造が考えられ、(i) D_{4h} 構造はテトララジカル性を示す可能性があること、(ii) D_{4h} 構造を経由する結合の移動による D_{2h} 構造間の相互変換(automerization)とシクロブタジエンに見られるようなトンネル効果の可能性、(iii) 外周 20π 、内周 8π という二重の反芳香族骨格で構成されていることなど、種々の観点から **3a** は非常に興味深い分子である。我々は、テトラメシチル誘導体 **3b** の合成とその構造解析に成功した³。NMR スペクトルからは **3b** が D_{2h} 構造間の速い変換を起こしていると推測された。また、これまで十分な精度で構造解析ができたいくつかの種類結晶では、**3b** は D_{2h} 構造をとっていることがわかった。現在、**3b** の D_{4h} 構造を検出すべく努力している。



1. Shimizu, A.; Kishi, R.; Nakano, M.; Shiomi, D.; Sato, K.; Takui, T.; Hisaki, I.; Miyata, M.; Tobe, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6076–6079.

2. 三好宏和, 三木雅仁, 平野慎太郎, 清水章弘, 岸亮平, 中野雅由, 戸部義人, 日本化学会第95春季年会, 4D2-28 (2015).

3. Nobusue, S.; Miyoshi, H.; Shimizu, A.; Hisaki, I.; Fukuda, K.; Nakano, M.; Tobe, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2090-2094.