

Academic Program [Oral A] | 02. Theoretical Chemistry, Chemoinformatics, and Computational Chemistry : Oral A

🏠 Sat. Mar 29, 2025 2:00 PM - 3:20 PM JST | Sat. Mar 29, 2025 5:00 AM - 6:20 AM UTC 🏠 [C]C302(C302, Bldg. 2, Area 2 [3F])

[[C]C302-4pm2] 02. Theoretical Chemistry, Chemoinformatics, and Computational Chemistry

Chair: Satoshi Takahashi, Junji Seino

◆ Japanese

2:00 PM - 2:10 PM JST | 5:00 AM - 5:10 AM UTC

[[C]C302-4pm2-01]

Kinetic analysis of domino-type dehydration-cyclization reaction of alkynols based on quantum chemical calculations

○ Takeshi Yoshikawa¹, Takashi Okitsu², Momoka Ito¹, Manabu Hatano³, Ken Sakata¹ (1. Toho Univ., 2. Univ. of Toyama, 3. Kobe Pharmaceutical Univ.)

◆ Japanese

2:10 PM - 2:20 PM JST | 5:10 AM - 5:20 AM UTC

[[C]C302-4pm2-02]

Theoretical Study of Catalytic Nitrogen Fixation Using Molybdenum Complexes

○ Taiji Nakamura¹, Akihito Egi², Hiromasa Tanaka³, Kazuya Arashiba⁴, Asuka Konomi², Yoshiaki Nishibayashi⁴, Kazunari Yoshizawa¹ (1. Kyoto Univ., 2. Kyushu Univ., 3. Daido Univ., 4. The Univ. of Tokyo)

◆ Japanese

2:20 PM - 2:30 PM JST | 5:20 AM - 5:30 AM UTC

[[C]C302-4pm2-03]

Elucidation of the mechanism of long-term proton transport in polymer electrolytes for fuel cells

○ Taketoshi Kitagawa¹, Yusuke Yasuda¹, Tetsuro Nagai², Kazushi Fujimoto¹ (1. The Univ. of Kansai, 2. The Univ. of Fukuoka)

◆ Japanese

2:30 PM - 2:40 PM JST | 5:30 AM - 5:40 AM UTC

[[C]C302-4pm2-04]

Theoretical Analysis of the Effect of Aqueous Solvent in the Passerini Reaction Using the RISM-SCF-cSED Method

○ Shoji Notake¹, Yudai Ichikawa², Sara Suzuki², Kanami Sugiyama², Hirofumi Sato^{2,3} (1. Faculty of Engineering, Kyoto Univ., 2. Graduate School of Engineering, Kyoto Univ., 3. Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto Univ.)

◆ Japanese

2:40 PM - 2:50 PM JST | 5:40 AM - 5:50 AM UTC

[[C]C302-4pm2-05]

Analysis of adhesion between cathode materials and aluminum in lithium-ion batteries using computational chemistry

○ Kaori Nagazumi¹, Katsunori Yamaguchi¹, Nilson Kuniishi¹ (1. Waseda University)

◆ Japanese

2:50 PM - 3:00 PM JST | 5:50 AM - 6:00 AM UTC

[[C]C302-4pm2-06]

Analysis of the Epitaxial Crystal Growth Mechanism of the Si(110) Surface via Quantum Chemical Calculations

○Ryoga Nishiyama¹, Wataru Norimatsu¹, Nilson Kuniوشي¹ (1. Waseda University)

🇯🇵 Japanese

3:00 PM - 3:10 PM JST | 6:00 AM - 6:10 AM UTC

[[C]C302-4pm2-07]

Comparing calcification mechanisms of different types of phospholipid molecules via quantum chemical calculations

○Keisuke Shibata¹, Emilio Satoshi Hara², Nilson Kuniوشي¹ (1. Waseda University, 2. Okayama University)

🇯🇵 Japanese

3:10 PM - 3:20 PM JST | 6:10 AM - 6:20 AM UTC

[[C]C302-4pm2-08]

Theoretical study of substituent effects on excited state reaction paths of pyrimidines

○Yuto Kobayashi¹, Yusuke Minegishi¹, Kenichiro Saita², Tetsuya Taketsugu^{2,3} (1. Grad. School Chem. Sci. Eng., Hokkaido Univ., 2. Fac. Sci., Hokkaido Univ., 3. WPI-ICReDD, Hokkaido Univ.)

量子化学計算に基づくアルキノールのドミノ型脱水ー環化反応 に対する速度論解析

(東邦大¹・富山大薬²・神戸薬科大³) ○吉川 武司¹、沖津 貴志²、伊藤 百花¹、波多野 学³、坂田 健¹

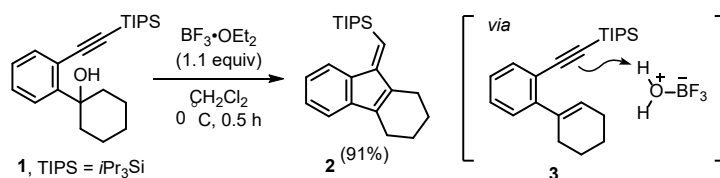
Kinetic analysis of domino-type dehydration-cyclization reaction of alkynols based on quantum chemical calculations (¹*Faculty of Pharmaceutical Sciences, Toho University*, ²*Faculty of Pharmaceutical Sciences, University of Toyama*, ³*Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kobe Pharmaceutical University*) ○Takeshi Yoshikawa¹, Takashi Okitsu², Momoka Ito¹, Manabu Hatano³, Ken Sakata¹

Aiming to utilize inexpensive boron-based Lewis acids, we have developed a domino-type dehydration-electrophilic cyclization reaction of silylalkynols. Our developed reaction affords 2,3-fused tricyclic benzofulvenes in high yields with high Z-selectivity. In this study, we performed quantum chemical calculations to clarify the reaction mechanism and stereoselectivity depending on the alkyne substituents. Furthermore, we will report the results of a comprehensive evaluation of the reaction mechanism obtained through kinetic analysis.

Keywords : *Density functional theory, Boron Lewis acid, Dehydration-electrophilic cyclization reaction, Kinetic analysis*

医薬品や機能性材料などの有用な化学物質は環式化合物であることが多く、それらを化学選択的かつ立体選択的に望みどおりに創り上げる合成技術の開発は、現代の有機合成化学において最も重要な課題のひとつである。我々は安価で入手容易なホウ素 Lewis 酸を活用する環式化合物の合成反応開発を行っている。ごく最近、トリイソプロピルシリル基を有するアルキノール **1** を $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ で処理すると、脱水ー環化反応がドミノ型で進行して生物活性天然物^{1),2)}にみられる三環式ベンゾフルベン **2** が Z 選択的に得られることを見出した³⁾ (**Scheme 1**)。また、本ドミノ反応の 2 段階目は $\text{BF}_3 \cdot \text{OH}_2$ を Brønsted 酸とする中間体 **3** の求電子的環化反応であることを実験化学的、理論化学的に明らかにした。本研究では、アルキンの置換基が異なる基質に対して量子化学計算を実行することで反応機構の違いや Z 選択性を理論的に検討した。さらに、速度論解析により、得られた反応機構を総合的に評価した結果を報告する。

Scheme 1



1) J. Hu, H. Hirao, Y. Li, J. Zhou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **52**, 8676 (2013).

2) N. Su, T. Deng, D. J. Wink, T. G. Driver, *Org. Lett.* **19**, 3990 (2017).

3) T. Okitsu, T. Yoshikawa, M. Morohashi, K. Aoki, T. Yakura, K. Sakata, M. Hatano, *Org. Lett.*, **26**, 1652 (2024).

モリブデン錯体を用いた触媒的窒素固定反応に関する理論的検討

(京大福井セ¹・九大先導研²・大同大教養³・東大院工⁴) ○中村 泰司¹・江木 晃人²・田中 宏昌³・荒芝 和也⁴・許斐 明日香²・西林 仁昭⁴・吉澤 一成¹

Theoretical Study of Nitrogen Fixation Catalyzed by Molybdenum Complex (¹*Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University*, ²*Institute for Materials Chemistry and Engineering and IRCCS, Kyushu University*, ³*School of Liberal Arts and Sciences, Daido University*, ⁴*Department of Applied Chemistry, School of Engineering, The University of Tokyo*)
○Taiji Nakamura,¹ Akihito Egi,² Hiromasa Tanaka,³ Kazuya Arashiba,⁴ Asuka Konomi,² Yoshiaki Nishibayashi,⁴ Kazunari Yoshizawa¹

Homogeneous catalytic reactions using Mo complexes allow nitrogen fixation to proceed under mild conditions. Nishibayashi and coworkers have reported an effective catalytic cycle using H₂O/SmI₂ as a proton/electron source.¹⁾ In this study, we theoretically designed PCP-type pincer ligands based on N-heterocyclic carbenes in order to improve the catalytic activity of Mo complexes in nitrogen fixation reactions. DFT calculations have demonstrated the possibility of controlling the catalytic activity by introducing substituents into the PCP ligands. In particular, focusing on the rate-limiting step of the catalytic reaction, the conversion of the Mo-nitride complex to the Mo-ammonia complex, the introduction of a strong electron-withdrawing substituent to the PCP-type pincer ligand has a significant effect on the bond dissociation enthalpy of the N-H bond formed in the rate-limiting step.

Keywords : Computational Chemistry; Nitrogen Fixation; Molybdenum Complex

西林らにより開発されたモリブデン(Mo)錯体を用いた均一系触媒反応では、H₂O/SmI₂をプロトン源/電子源とすることで、温和な条件下で窒素固定が達成される(Fig. 1).^{1),2)} 本研究では、窒素固定反応における触媒活性を向上させることを目的とし、N-ヘテロ環カルベンを分子骨格とする PCP 型ピンサー配位子の理論的分子設計を行った。密度汎関数法(DFT)計算によるスクリーニングにより、電子供与基や電子求引基を PCP 配位子に導入することで、触媒活性を制御できる可能性を理論的に示した。³⁾ 特に、触媒反応の律速段階である Mo-ニトリド錯体から Mo-アンモニア錯体への変換に着目したところ、PCP 型ピンサー配位子に強い電子求引性の置換基を導入することで、律速段階の反応で生成する N-H 結合の結合解離エンタルピーが上昇することが予測された。

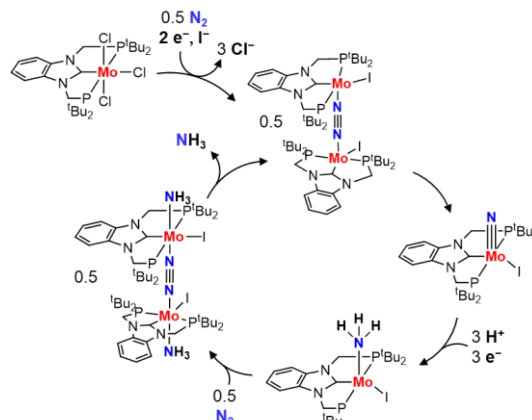


Figure 1. Expected catalytic reaction mechanism.

1) Y. Ashida, K. Arashiba, K. Nakajima, Y. Nishibayashi, *Nature*, **2019**, 568, 536.

2) Y. Ashida, T. Mizushima, K. Arashiba, A. Egi, H. Tanaka, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Nat. Synth.* **2023**, 2, 635.

3) A. Egi, H. Tanaka, T. Nakamura, K. Arashiba, Y. Nishibayashi, K. Yoshizawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2024**, 97, uoae041.

この成果は、NEDO (国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構) の委託業務 (JPNP21020) の結果得られたものである。

燃料電池高分子電解質中の長時間プロトン輸送機構メカニズムの解明

(関西大院理工¹・関西大 ORDIST²・福岡大理³・関西大化生⁴) ○北川 剛健¹・保田 侑亮²・永井 哲郎³・藤本 和士⁴

Molecular mechanism of long-term proton transport in polymer electrolyte for fuel cells (¹ Graduate School of Science and Engineering, Kansai University; ² ORDIST, Kansai University; ³ Faculty of Science, Fukuoka University; ⁴ Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering, Kansai University) ○Taketoshi Kitagawa¹, Yusuke Yasuda², Tetsuro Nagai³, Kazushi Fujimoto⁴

Proton exchange membrane fuel cells (PEFCs) are lightweight, compact, and highly efficient in power generation, making them increasingly applied in fuel cell vehicles. Previous studies using highly accurate simulations based on the empirical valence bond model have reported diffusion coefficients for the Grotthuss and vehicular mechanisms separately. However, the proton dynamics reflecting the mesoscale morphology of PEFCs remain unclear. In this study, we performed all-atom molecular dynamics (aa-MD) simulations to investigate the long-term dynamics of H_3O^+ on sub-microsecond and tens-of-nanometer scales. Simulations were conducted at hydration levels of $\lambda = 6, 10$, and 14 . Fig. 1 shows a snapshot of the system. The results revealed that H_3O^+ in Nafion[®] undergoes dynamic changes on the order of tens of nanoseconds, transitioning from anomalous diffusion to simple diffusion. Furthermore, some H_3O^+ ions were found to be trapped for extended periods due to the structural effects of SO_3^- groups and the Nafion[®] matrix.

Keywords : Molecular Dynamics; Fuel Cell; Proton Dynamics

固体高分子形燃料電池(PEFC)は、軽量、コンパクト、高い発電効率を持ち、燃料電池自動車への応用が進んでいる。先行研究では、empirical valence bond モデルを用いた高精度なシミュレーション¹⁾が行われ、グロータス機構とビークル機構の拡散係数について報告されている。しかしながら、短時間であるため、メソスケールの PEFC のモルフォロジーまで含めたプロトンのダイナミクスは明らかとなっていない。本研究では、全原子分子動力学 (aa-MD) 計算を用いて、サブ μs 、数十 nm スケールの H_3O^+ の長時間ダイナミクスの解明を試みた。系の含水率は $\lambda = 6, 10, 14$ について計算を行った。Fig. 1 に系のスナップショットを示す。得られた結果から、Nafion[®] 中の H_3O^+ は数十 ns オーダーでダイナミクスの変化が起こり、異常拡散から単純拡散に転移することが判明した。さらに、一部の H_3O^+ は長時間トラップされており、これは SO_3^- と Nafion[®] の構造効果に起因している。その他の詳細は当日報告する。

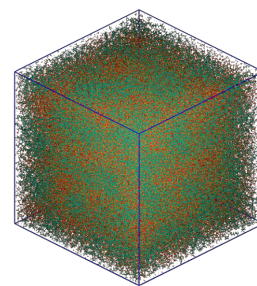


Fig. 1 Snapshot of the structure at $\lambda = 14$

1) T. Mabuchi, et al., Relationship between Proton Transport and Morphology of Perfluorosulfonic Acid Membranes: A Reactive Molecular Dynamics Approach. *J. Phys. Chem. B* **122**, 5922-5932 (2018).

RISM-SCF-cSED 法を用いた Passerini 反応における水溶媒の影響の理論的解析

(京大工¹・京大院工²・京大福井センター³) ○野竹 将司¹・市川 雄大²・鈴木 さら²・杉山 佳奈美²・佐藤 啓文^{2,3}

Theoretical Analysis of the Effect of Aqueous Solvent in the Passerini Reaction Using the RISM-SCF-cSED Method (¹Faculty of Engineering, Kyoto University, ²Graduate School of Engineering, Kyoto University, ³Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University) ○Shoji Notake,¹ Yudai Ichikawa,² Sara Suzuki,² Kanami Sugiyama,² Hirofumi Sato^{2,3}

While aprotic solvents are usually used for the Passerini reaction, it is reported that the reactivity is significantly accelerated in water. Ramozzi et al. computed two pathways (A and B), but it remains unclear how solvent structure affects the overall energy profile, prompting us to model the system with explicit solvent molecules. We employed RISM-SCF-cSED and examined the pathways (A) the three-molecule mechanism and (B) the four-molecule, acid-catalyzed mechanism in dichloromethane, methanol, and water solvents. The association of formaldehyde and methyl isocyanide was analyzed using the HNC and GF formulas. Compared to dichloromethane, the reaction in methanol is higher in free energy by 5.1 kcal/mol (HNC) or 5.8 kcal/mol (GF). In water, the free energy is 2.1 kcal/mol higher (HNC) than in methanol but 6.9 kcal/mol lower in the GF evaluation. These results suggest the need for precise solvation assessments to understand the reaction mechanism properly.

Keywords : *Passerini reaction; RISM-SCF-cSED method; Multicomponent reaction; PCM method*

Passerini 反応は通常、非プロトン溶媒が用いられている。しかし溶媒として水を用いると反応が加速されることが報告されている¹。Ramozzi らは、ホルムアルデヒド、メチルイソシアニド、蟻酸を反応物として選び、二つの経路 A,B を提案して、様々な溶媒中における反応プロファイルについて PCM 法を用いて計算している²。本研究では RISM-SCF-cSED 法を用いることで溶媒分子との微視的相互作用や溶媒の構造を取り込み、溶媒和の影響を詳細に調べた。さらに基底関数の再評価や CCSD(T) 計算を実行することで計算精度についても検討した。具体的には先行研究で提示された三分子機構 A と、酸が触媒として働く四分子機構 B についてそれぞれジクロロメタン、メタノール、水の三つの溶媒に対して計算を行った。RISM-SCF-cSED における自由エネルギー解析手法である HNC 表式と GF 表式を用いて律速段階と考えられているホルムアルデヒドとメチルイソシアニドの会合過程について解析した結果、メタノール中の反応はジクロロメタン中と比べ 5.1kcal/mol(HNC)あるいは 5.8kcal/mol(GF)高い。ところが、水中の反応についてはメタノール中と比べ、HNC では 2.1kcal/mol 高くなるのに対し、GF では 6.9kcal/mol 低くなった。このことは反応の理解には溶媒和の精緻な評価が必要であることを示唆している。

1) M. C. Pirrung, K. D. Sarma, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 444-445.

2) R. Ramozzi, K. Morokuma, *J. Org. Chem.* **2015**, 80, 5652-5657.

計算化学を用いたリチウムイオン電池における正極材と Al の固着性解析

(早大理工¹) ○永積 薫¹・山口 勉功¹・国吉 ニルソン¹

Analysis of Adhesion Mechanism between Cathode Material and Aluminum Foil in Lithium-Ion Batteries Using Computational Chemistry (¹*Graduate School of Environmental Resources Engineering, Waseda University*) Kaori Nagazumi,¹ Katsunori Yamaguchi,¹ Nilson Kunioshi,¹

Improving lithium-ion battery (LiB) performance necessitates understanding and controlling the adhesion between cathode materials and aluminum (Al) foil. This study utilized computational chemistry to investigate the interactions and reaction mechanisms among Al foil, cathode materials, and polyvinylidene fluoride (PVDF). Specifically, first-principles calculations and molecular dynamics simulations were used to assess the chemical reactions and energy barriers influencing adhesion.

Simulations involving the placement of cathode material ($\text{Li}_3\text{CoNiMnO}_6$) on Al foil and subsequent interfacial structure optimization revealed a tendency to form aluminum oxides and composite oxides. Additionally, simulations indicated that PVDF decomposes under heating, producing byproducts (HF and F_2) that react to form a fluoride layer (AlF_3) on the Al foil surface. Furthermore, modeling of complex interactions and reaction pathway analysis suggested that the fluoride layer formation might affect interactions with the cathode material.

This study provides insights into enhancing interfacial stability in LiBs, paving the way for advanced material design strategies.

Keywords: Lithium-Ion Battery; Adhesion; Aluminum Foil; Computational Chemistry; Fluoride Layer

リチウムイオン電池 (LiB) の性能向上には、正極材とアルミニウム (Al) 箔間の固着性の理解と制御が不可欠である。本研究では、計算化学を用いて、Al 箔、正極材、PVDF (ポリフッ化ビニリデン) 間の相互作用および反応メカニズムの解析を行った。具体的には、第一原理計算と分子動力学シミュレーションを用いて、固着性に関連する化学反応やエネルギー障壁の評価を行った。

Al 箔上に正極材 ($\text{Li}_3\text{CoNiMnO}_6$) を配置し、界面構造を最適化した結果、Al 酸化物および複合酸化物の形成が示唆された。また、PVDF が加熱により分解し、生成物 (HF 、 F_2) が Al 箔表面でフッ化物層 (AlF_3) を形成する可能性が示唆された。さらに、複合的な相互作用のモデル化、反応経路探索を通じて、フッ化物層の生成が正極材との相互作用に影響を及ぼす可能性があることを示唆した。

本研究は、LiB における界面安定性の向上に寄与し、今後の材料設計指針の構築に貢献することが期待される。

量子化学計算による Si(110)面の結晶エピタキシャル成長機構の解析

(早大理工) ○西山 凌雅・乗松 航・国吉 ニルソン

Analysis of the Epitaxial Crystal Growth Mechanism of the Si(110) Surface via Quantum Chemical Calculations (Waseda University)

○Ryoga Nishiyama, Wataru Norimatsu, Nilson Kuniوشي

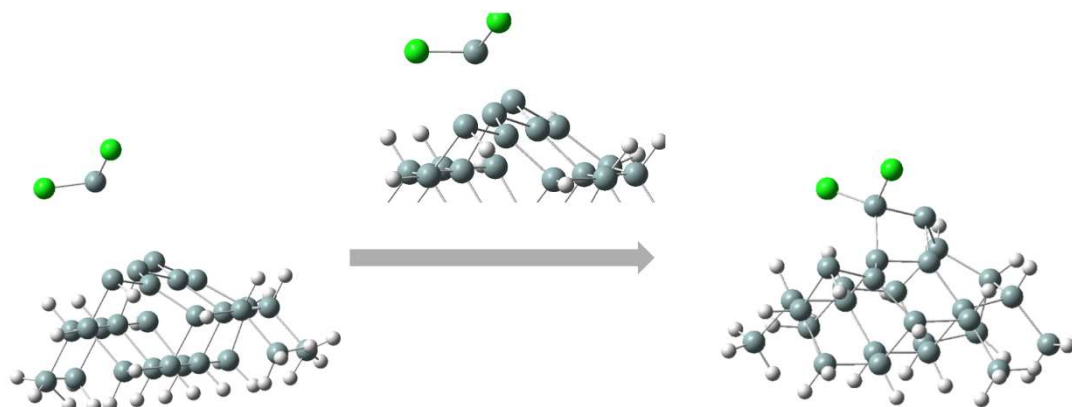
Currently, silicon (Si) is widely utilized as a primary material in electronic devices such as computers and smartphones. Among its various crystallographic orientations, the Si(100) surface has been extensively commercialized and plays a central role in the semiconductor industry. However, silicon possesses other crystallographic planes as well, and among them, the Si(110) plane exhibits unique electrical properties, presenting promising potential for new device applications. In particular, the Si(110) plane is characterized by high carrier mobility and distinct oxidation properties, making it a candidate for next-generation semiconductor materials. While the growth mechanism of the Si(100) surface has been extensively studied and thoroughly analyzed, it still remains poorly understood. Therefore, elucidating the fundamental mechanisms of crystal growth on the Si(110) surface could contribute significantly to advancements in materials science and semiconductor processing.

In this study, we analyzed the crystal growth mechanism of the Si(110) surface through theoretical calculations using Gaussian16. Specifically, molecular orbital methods were employed to investigate the reaction pathways involved in the growth process. 【164words】

Keywords : Chemical Vapor Deposition, Reaction Dynamics

パソコンやスマートフォンなどの電子デバイスにおいて、シリコン (Si) は主要な材料として活用されている。切断する結晶軸によって特性が変わる中で、Si(100)面が広く実用化されており、半導体産業の中心的な役割を担っている。しかしながら、Si には他にも結晶面が存在し、中でも Si(110)面は特異な電気的特性を有しており、新たなデバイス応用の可能性が期待されている。特に、高いキャリア移動度や異なる酸化特性を持つため、次世代半導体材料として注目されている。一方で、Si(100)面の成長機構はこれまでに広く研究され、詳細に解析されてきたものの、Si(110)面の成長機構については十分に理解されていない。このため、Si(110)面の結晶成長に関する基礎的なメカニズムを解明することは、材料科学や半導体プロセスのさらなる発展に寄与する可能性がある。

本研究では、Gaussian16 を用いた理論計算を通じて、Si(110)面の結晶成長機構を解析した。具体的には、分子軌道法を用いて、成長過程における反応経路を調べた。【403 文字】



量子化学計算による複数種類のリン脂質分子の石灰化機構の比較

(早大理工¹・岡山大医歯薬²) ○柴田啓輔¹・ハラ エミリオ サトシ²・乗松 航¹・国吉ニルソン¹

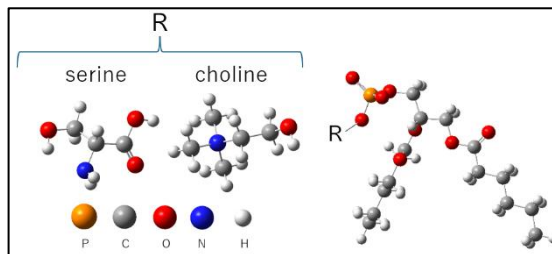
Quantum chemical calculations of the mineralization reactions of phospholipids

(¹*School of Science and Engineering, Waseda University*, ²*Graduate School of Medicine, Dentistry and Pharmaceutical Sciences, Okayama University*) ○Shibata Keisuke, ¹Hara Emilio Satoshi, ²Wataru Norimatsu, ¹Kunioshi Nilson¹

Apatite, the main inorganic component of bone, can be originated by the mineralization of phospholipids, but this mechanism is not fully understood. This study employed Gaussian16 to investigate phospholipid mineralization via optimizing structures before, after, and during reactions at the B3LYP/6-31G(d,p) level, refining activation energies with APFD/6-311+G(2d,p). Phosphatidylcholine (PC) and phosphatidylserine (PS) were studied for hydrolysis in calcium-phospholipid aggregates. Multiple hydrolysable bonds and proton transfer dynamics were analyzed, identifying reaction pathways and differences in PC and PS behavior.

Keywords: Phosphatidylcholine; phosphatidylserine; hydrolysis; proton transfer; reaction dynamics

人工骨材料として利用されているアパタイトは、細胞膜を構成するリン脂質から生成可能である。リン脂質の石灰化は実験的に確認されているが、石灰化の際に起こる化学反応機構は解明されていない。本研究では、石灰化機構を明らかにするために量子化学計算ソフトウェアである Gaussian16 を用いて計算を行い、反応前後の構造と遷移状態構造を B3LYP/6-31G(d,p) レベルで最適化し、活性化エネルギーを高精度で求めるために APFD/6-311+G(2d,p) でのシングルポイント計算を行った。複数種類存在するリン脂質分子のうち phosphatidylcholine (PC) と phosphatidylserine (PS) を研究対象とし、加水分解反応の計算を行った。2 個のリン脂質分子がカルシウムイオンと繋がった集合体での加水分解反応を起こす結合は複数ある。水溶液中で頻繁に起こる proton transfer が関わる化学反応の動力学を詳細に解析し、PC と PS それぞれの反応経路を比較して、差異を特定した。



ピリミジン塩基の励起状態反応経路における置換基効果の理論的研究

(北大院総化¹・北大院理²・北大 WPI-ICReDD³) ○小林 優斗¹・峯岸 佑典¹・斉田 謙一郎²・武次 徹也^{2,3}

Theoretical Study of Substituent Effects on Excited State Reaction Paths of Pyrimidines (¹*Grad. School Chem. Sci. Eng., Hokkaido Univ.*, ²*Fac. Sci., Hokkaido Univ.*, ³*WPI-ICReDD, Hokkaido Univ.*) ○Yuto Kobayashi,¹ Yusuke Minegishi,¹ Kenichiro Saita,² Tetsuya Taketsugu^{2,3}

Photostability of DNA is attributed to ultrafast internal conversion pathways from photoexcited to ground states in nucleic acid bases.¹⁾ This study explores the excited-state reaction pathways of uracil and its derivatives, examining how substituent types and positions affect potential energy surfaces and conical intersections (CI). Using the spin-flip TDDFT method, we analyzed S₁/S₀ CIs critical for internal conversion. For Uracil, the steepest descent pathway from the ¹ππ* state passes diathermally through a ¹nπ* crossing, reaching the S₁/S₀-CI barrierlessly as the C5-C6 bond twists. In thymine, methylation at C5 alters the pathway, leading to trapping at a ¹nπ* minimum via the S₂/S₁-CI, followed by structural distortion of the six-membered ring en route to the S₁/S₀-CI. Similar substituent effects were observed in other derivatives.

Keywords : Pyrimidines; Excited-State; Quantum Chemical Calculation; Reaction Path Search; Spin-Flip TDDFT

DNA の光耐性は、核酸塩基における光励起状態から基底状態への超高速内部転換経路に因ると考えられる¹⁾。本研究ではピリミジン塩基であるウラシルとその置換体に対して励起状態反応経路探索を行い、置換基の種類と位置の違いによってポテンシャル面の形状や円錐交差 (CI) 構造がどう異なるかを比較しダイナミクスを議論する。計算手法として、内部転換に重要な S₁/S₀-CI を取り扱うことができ二電子励起配置の寄与も取り込めるスピン反転 (spin-flip) TDDFT 法を用いた。

ウラシルの Franck-Condon 構造において明状態である ¹ππ* 状態からの最急降下経路を計算した結果を Fig. 1 に示す。ウラシルの内部転換経路は C5-C6 二重結合がねじれながら ¹nπ* 状態との交差領域を透熱的に通過しバリアレスに S₁/S₀-CI へ到達する経路であった。置換体のひとつであるチミンでは C5 位がメチル化された置換基効果によって内部転換経路が変わった。S₂/S₁-CI において ¹nπ* 状態へ遷移し極小点でトラップされた後に 6 員環の歪みを伴いながら S₁/S₀-CI へ構造変化する経路であった。他の置換体でもウラシルと異なり ¹nπ* 状態を経由する内部転換経路に変化する置換基効果がみられた。

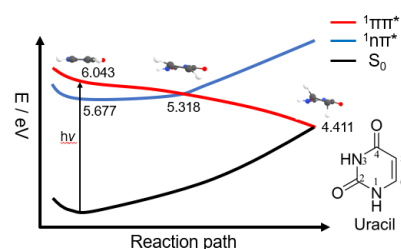


Fig. 1 Excited-state reaction paths of uracil obtained by the spin-flip

1) N. Orimo, Y. Yamamoto, S. Karashima, A. Boyer, T. Suzuki, *J. Phys. Chem. Lett.* **2023**, *14*, 2758.