

計算分子科学研究部門

江 原 正 博（教授）（2008 年 6 月 1 日着任）

A-1) 専門領域：量子化学，理論化学，理論触媒化学，光物性科学

A-2) 研究課題：

- a) 多発色団系・集積系の励起子分解解析法の開発と応用
- b) 励起子相互作用に基づく近赤外光バイオプローブの理論解析
- c) 電子共鳴状態の理論開発と凝縮系への展開
- d) 不均一系触媒の理論解析：高効率アミド化反応の解明
- e) 多孔性結晶の空間特性を利用した光反応の変換機構の理論解明
- f) 4成分連結反応とクロスカップリング反応が競合する複雑系錯体触媒の理論解析

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 非対称分子系・集合系に特徴的な光学物性に円二色性（CD）や円偏光発光（CPL）がある。CD は蛋白質や生体分子等の立体構造の決定に利用され，CPL は生体プローブや次世代光学デバイスでの応用が期待される。多発色団系分子やその集積体は，高い発光量子収率を期待でき，有望な候補群である。しかし，CD や CPL の発現機構を解明することは容易ではなく，有用な解析法・設計法が期待される。本年度，励起子相互作用に基づいて CD と CPL の構造および物理的起源を分解・解析する方法を開発した。本方法は，多数の色素群から構成される分子系・集積系の CD および CPL の分割解析が可能であり，分子設計に有用な手法である。この方法を最近合成されたスルースペース共役オリゴマーに適用した。隣接する色素間の電気遷移双極子能率の相互作用が支配的であるが，電気・磁気遷移双極子能率の相互作用も無視できないことを明らかにした。さらに分子集合系の空間制御によって強い CPL を実現するための設計指針を提示した。
- b) 核酸の蛍光イメージングは，細胞の機能解析などに広く活用されている。最近，近赤外領域で発光し，細胞内の複数の RNA を同時計測可能な ECHO プローブが開発された。ECHO プローブは，励起子相互作用に起因する発光制御の原理に基づいて設計され，標的 DNA および RNA への配位により強い発光を示す。この機能は蛍光色素二量体が形成する H 会合体に起因することが示唆されたが，その機構や定量性は明確でなかった。本研究では，ECHO プローブの蛍光色素の基礎的光物性を理論計算を用いて調査した。複数の H 会合体の局所安定構造を求めて光吸収・発光を検討し，強い蛍光発光は単量体に起因し，発光の抑制が H 会合体形成に基づくという機構を明確に示した。蛍光色素間のストークスシフトは理論計算で定量的に解析することに成功し，H 会合体形成によるダビドフ分裂は若干過大評価された。
- c) 共鳴状態は準安定状態であり，電子状態では準安定アニオン，多価イオン，内殻ホール状態がある。これらの電子共鳴状態は，理論的には散乱理論， L^2 理論，外挿法で研究されるが，複素吸収ポテンシャル法（CAP, Complex Absorbing Potential）は L^2 理論に分類され，一般の電子相関理論を利用することができる。CAP 法では外部に散乱する波動関数を吸収して束縛状態の問題に帰着し共鳴エネルギーと寿命を求める。我々は，電子共鳴状態の計算法として独自の射影型 CAP/SAC-CI 法や ACCC SAC-CI 法を開発し，様々な形状の分子に適用できるボロノイ・ポテンシャルを開発した。本年度は，分子クラスターの共鳴状態における分子間相互作用の効果を検討した。とくにメタン，エタン，水分子とエチレンの共鳴状態との相互作用について詳細に検討した。ここで得られた知見に基づいて，

本理論の分子集合系や凝縮系への展開を開始した。

- d) アミド化合物は医薬品に広く利用されており、その効率的合成法の開発は極めて重要な課題である。カルボン酸やエステルとアミンからアミド縮合を行う触媒反応は、原子効率の高いアミド（環状イミド）合成法であるが、幅広い基質に対して有効かつ剛健な固体触媒は極めて少ない。最近、ニオブ表面（ Nb_2O_5 ）が本反応に高い活性を示し、反応基質について高い一般性を持つことが実験的に見出された。本研究では、カルボン酸とアミンからアミド化合物を合成する反応について、周期的 DFT 法を用いてアルミナ・チタニア・ニオブ表面における触媒活性を解析した。その結果、触媒活性は伝導バンドの d- バンド中心や基質と活性点の軌道混成と相関しており、これらの要因によって、ニオブ表面が特に触媒活性が高いことを見出した。さらにニオブ表面が水やアミンに対して強い耐性を持つことを理論的に明らかにした。
- e) これまで多孔性結晶の空間特性を用いて反応を制御した例は極めて少ない。最近、細孔表面に十種類の認識サイトを有する多孔性結晶 Metal-Macrocyclic Framework (MMF) が開発され、この MMF 中で光照射によって反応基質の [2+2] 環化付加反応は起きず、空間特異的にオレフィン移動反応が進行することが見出された。本研究では、実験計測法とともに、この選択的光反応のメカニズムを理論計算によって検討した。光照射による Pd 活性種の生成機構および反応機構・反応経路について、実験結果と Pd-MMF モデル系の理論計算に基づいて解明した。また MMF 中で反応基質が適切に Pd 活性種に配位することを QM/QM(ONIOM) 計算によって実証し、MMF の空間制御と光遮蔽効果によって [2+2] 環化付加が阻害されることを示した。
- f) 安価な炭素資源を複数連結して付加価値の高い有機分子を効率よく作る方法は、現代社会を支える技術である。ニッケルやパラジウムを触媒に用いたブタジエンの二量化反応は C8 化合物の工業的生産手法として重要であるが、これまでの触媒では導入できる官能基に制限があった。本研究では、ブタジエン二量体に様々な炭素骨格を導入する手法を開発し、その触媒作用の詳細、特に強固な炭素-フッ素結合の切断過程を理論的に解明した。本課題で研究した触媒系は目的の 4 成分連結反応とクロスカップリング型の反応が競合し、選択性が微細なエネルギーで制御される。理論計算により競合する 4 成分連結反応およびクロスカップリング反応の複雑な触媒反応のメカニズムの全容を明らかにした。特に本触媒系は、柔軟な構造を持ち、多数の局所安定構造が存在するため高度な理論解析が必要となる。反応サイクルのみならず、置換基効果や速度論に関する実験結果を極めて良く説明することに成功した。また溶媒の配位が反応障壁を安定化し、従来切断が困難と考えられてきた強固な炭素-フッ素結合切断反応の鍵となることを明確に示した。イオン同士の位置が定まらないため、モデル構築が困難であったアニオンとカチオンが協働的に作用する反応系を適切に表現する理論計算モデルを提案した。

B-1) 学術論文

H. YONEZAWA, S. TASHIRO, T. SHIRAOGAWA, M. EHARA, R. SHIMADA, T. OZAWA and M. SHIONOYA, “Preferential Photoreaction in a Porous Crystal, Metal-Macrocyclic Framework (MMF): Pd^{II} -Mediated Olefin Migration over [2+2] Cycloaddition,” *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 16610–16614 (2018).

Y. MAEDA, Y. KONNO, M. YAMADA, P. ZHAO, X. ZHAO, M. EHARA and S. NAGASE, “Control of Near Infrared Photoluminescence Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes by Functionalization with Dendrons,” *Nanoscale* **20**, 23012–23017 (2018).

P. HIRUNSI, T. TOYAO, S. M. A. H. SIDDIKI, K. SHIMIZU and M. EHARA, “Origin of Nb_2O_5 Lewis Acid Catalysis for Activation of Carboxylic Acids in the Presence of Hard Base,” *ChemPhysChem* **19**, 2848–2857 (2018). (Front Cover, p. 2804, Cover Profile p. 2809)

- R. FUKUDA, S. SAKAI, N. TAKAGI, M. MATSUI, M. EHARA, S. SAKAKI, S. HOSOKAWA and T. TANAKA**, “Mechanisms of NO–CO Reaction over Highly Dispersed Cuprous Oxide on γ -Alumina Catalyst Using Metal-Support Interfacial Site in the Presence of Oxygen: Similarity to and Difference from Biological Systems,” *Catal. Sci. Technol.* **8**, 3833–3845 (2018).
- T. IWASAKI, X. MIN, A. FUKUOKA, L. ZHU, R. QIU, T. YANG, M. EHARA, A. SUDALAI and N. KAMBE**, “Ni-Catalyzed Dimerization and Hydroperfluoroarylation of 1,3-Dienes,” *J. Org. Chem.* **83**, 9267–9277 (2018). [Highlighted in *Synfacts* **14**(9), 968 (2018)]
- A. JUNKAEW, S. NAMUANGRUK, P. MAITARAD and M. EHARA**, “Silicon-Coordinated Nitrogen-Doped Graphene as a Promising Metal-Free Catalyst for N₂O Reduction by CO: A Theoretical Study,” *RSC Adv.* **8**, 22322–22330 (2018).
- S. KINOSHITA, Y. MIYAZAKI, M. SHIMADA, Y. ONITSUKA, H. KOHGUCHI, Y. INOKUCHI, N. AKAI, T. SHIRAOGAWA, M. EHARA, K. YAMAZAKI, Y. HARABUCHI, S. MAEDA, T. TAKETSUGU and T. EBATA**, “Different Photoisomerization Routes Found in the Structural Isomers of Hydroxy Methylcinnamate,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 17583–17598 (2018).
- K. TAKAGI, Y. YAMADA, R. FUKUDA, M. EHARA and D. TAKEUCHI**, “ESIPT Emission Behavior of Methoxy-Substituted 2-Hydroxyphenylbenzimidazole Isomers,” *New J. Chem.* **42**, 5923–5928 (2018).
- T. SOMMERFELD, J. B. MELUGIN and M. EHARA**, “Temporary Anion States of Ethene Interacting with Single Molecules of Methane, Ethane, and Water,” *J. Phys. Chem. A* **122**, 2580–2586 (2018).
- P. ZHAO, X. ZHAO and M. EHARA**, “Theoretical Insights into Monometallofullerene Th@C₇₆: Strong Covalent Interaction between Thorium and Carbon Cage,” *Inorg. Chem.* **57**, 2961–2964 (2018).
- T. SHIRAOGAWA, M. EHARA, S. JURINOVICH, L. CUPELLINI and B. MENNUCCI**, “Frenkel-Exciton Decomposition Analysis of Circular Dichroism and Circularly Polarized Luminescence for Multichromophoric Systems,” *J. Comput. Chem.* **39**, 931–935 (2018).
- T. IWASAKI, A. FUKUOKA, W. YOKOYAMA, X. MIN, I. HISAKI, T. YANG, M. EHARA, H. KUNIYASU and N. KAMBE**, “Nickel-Catalyzed Coupling Reaction of Alkyl Halides with Aryl Grignard Reagents in the Presence of 1,3-Butadiene: Mechanistic Studies of Four-Component Coupling and Competing Cross-Coupling Reactions,” *Chem. Sci.* **9**, 2195–2211 (2018). [Highlighted in *Synfacts* **14**(3), 303 (2018)]

B-3) 総説, 著書

江原正博, 「クラスター触媒の理論研究: 合金効果と担体効果」, 「ナノ粒子・クラスター触媒の最前線」, 触媒 (*Catalysts and Catalysis*) **60**(3), pp. 158–164 (2018).

B-4) 招待講演 (* 基調講演)

- M. EHARA**, “Element Strategy for Catalysts and Batteries,” SOKENDAI Asian Winter School, “Challenges for New Frontiers in Molecular Science: From Basics to Advanced Researches,” Okazaki (Japan), December 2018.
- M. EHARA**, “Theoretical Approaches to Asymmetry: Photoreaction in MMF and Spectroscopy,” The 2nd International Symposium on Coordination Asymmetry, Tokyo (Japan), November 2018.
- M. EHARA**, “Photophysical Properties of Functional Molecules Studied by Correlated Wavefunction Theory,” Japan-India Mini Workshop, Kobe (Japan), November 2018.

M. EHARA, “Theoretical Chemistry for Complex Systems: Nanocluster and Heterogeneous Catalysts,” Pre-Conference of TOCAT8 and the 5th International Symposium of Institute for Catalysis, Sapporo (Japan), August 2018.*

M. EHARA, “Theoretical Molecular Spectroscopy using SAC-CI: Collaboration with ATR-FUV Spectroscopy,” International Conference on Advanced Molecular Spectroscopy, Nishinomiya, Hyogo (Japan), July 2018.*

江原正博,「光機能分子の励起状態に関する理論的研究」, 第3回キララルミネッセンスセミナー, 北海道, 札幌, 2018年8月.

江原正博,「担持クラスター触媒の理論・計算化学」, 第56回触媒研究懇談会, 和歌山, 2018年7月.

江原正博,「複雑系の理論・計算化学: 光機能分子への応用」, 近畿大学第14回光化学セミナー, 大阪, 2018年7月.

江原正博,「金属微粒子触媒の理論化学」, 第41回グリーンセミナー, 京都, 2018年1月.

B-6) 受賞, 表彰

江原正博, APATCC (Asia-Pacific Association of Theoretical & Computational Chemists) Pople Medal (2009).

江原正博, QSCP (Quantum Systems in Chemistry and Physics) Promising Scientist Award of CMOA (Centre de Mecanique Ondulatoire Appliquee) (2009).

江原正博, 特別研究員等審査会専門委員及び国際事業委員会書面審査員表彰 (2018).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

近畿化学協会幹事 (2007–2013).

日本化学会東海支部常任幹事 (2011–2012, 2015).

日本化学会東海支部会計幹事 (2016).

日本化学会学術賞・進歩賞選考委員会分野別選考委員(複合領域) (2017–2018).

触媒学会元素戦略研究会世話人会委員 (2013–).

触媒学会界面分子変換研究会世話人会委員 (2015–).

触媒学会コンピュータの利用研究会世話人会委員 (2018–).

理論化学研究会世話人会委員 (2018–).

学会の組織委員等

XIIth International Congress of Quantum Chemistry, Kyoto, Japan, Local Committee Member (2006).

VIIth Congress of International Society for Theoretical Chemical Physics, Organization Committee (2008).

第3回分子科学討論会実行委員 (2009).

The Vth Japan-Czech-Slovakia (JCS) Symposium on Theoretical Chemistry, Nara, Japan, Vice President, Organization Committee (2012–2013).

Charge Transfer Modeling in Chemistry: New Methods and Solutions for a Long-Standing Problem, Paris, France, Organization Committee (2014–2015).

Pacificchem 2015: Symposium (#277) Interplay between Theory and Experiment in Catalytic Research, Corresponding Symposium Organizer (2014–2015).

Japan-France-Spain Joint-Symposium on Theoretical and Computational Science of Complex Systems, Local Committee (2016).

第 33 回化学反応討論会 2017 実行委員 (2016–2017).

The VIIth Japan-Czech-Slovakia (JCS) Symposium on Theoretical Chemistry, Prague, Czech, Organization Committee (2017–2018).

The 21st International Annual Symposium on Computational Science and Engineering, International Advisory Board (2017).

第 21 回理論化学討論会実行委員 (2018).

第 13 回分子科学討論会実行委員 (2018–2019).

Pacificchem 2020: Triangle of Heterogeneous Catalysis, Surface Science, and Theory, Corresponding Symposium Organizer (2018–2020).

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

日本学術振興会科学研究費委員会専門委員 (2012–2013).

日本学術振興会特別研究員等審査会専門委員 (2016–2017).

日本学術振興会国際事業委員会書面審査員・書面評価員 (2016–2017).

日本学術振興会卓越研究員候補者選考委員会書面審査員 (2016–2017).

日本学術振興会外国人特別研究員(一般)書面審査員 (2017–2018).

科学技術振興機構(JST)専門評価委員 (2017).

学会誌編集委員

Journal of Computational Chemistry, Editor (2012–).

Theoretical Chemistry Accounts, Editorial Board (2015–).

Theoretical Chemistry Accounts, Special Issue of Charge Transfer Modeling in Chemistry, Guest Editor (2015–2016).

The Chemical Record, Editorial Board (2015–).

The Chemical Record, Special Issue of “Challenges in Catalysis: From Theory to Experiment,” Guest Editor (2015–2016).

The Chemical Record, Special Issue of “Next Generation Li and Na Rechargeable Batteries,” Guest Editor (2017–2018).

Journal of Computational Chemistry Japan, Special Issue of “Element Strategy for Catalysts and Batteries: Approach from Theoretical and Computational Chemistry,” Guest Editor (2018–2019).

その他

元素戦略プロジェクト「実験と理論計算科学のインタープレイによる触媒・電池の元素戦略研究拠点」電子論グループ・リーダー (2012–2021).

次世代スパコン戦略プログラム「計算物質科学イニシアティブ」CMSI 運営委員会委員, 企画室会議委員, 第3部会小委員会委員 (2011–2015).

シミュレーションによる「自然科学における階層と全体」連携研究委員会委員 (2016–2018).

量子化学ウィンタースクール世話人 (2011–2018).

計算物質科学人材育成コンソーシアムイノベーション創出人材育成委員会委員 (2015–2018).

次世代ナノ統合シミュレーションソフトウェアの研究開発ナノ統合ソフト担当 (2008–2011).

総合研究大学院大学物理科学コース別教育プログラム運営委員 (2016–2018).

物質機能の解明・開拓先端研究統合教育プログラム WG 委員 (2016–2018).

B-8) 大学での講義、客員

総合研究院大学院大学物理科学研究科,「理論化学」,2018年7月3日-6日.

大阪大学大学院工学研究科,非常勤講師,2008年-2018年,集中講義「計算機化学」,2018年4月25日-26日.

京都大学大学院工学研究科,「量子化学II」,2018年4月-7月.

京都大学実験と理論計算科学のインタープレイによる触媒・電池の元素戦略研究拠点ユニット,拠点教授,2012年9月-.

北海道大学触媒研究所,招へい教員,2018年4月-2019年3月.

B-10) 競争的資金

科研費新学術領域研究「配位アシンメトリー：非対称配位圏設計と異方集積化が拓く新物質科学」(代表：塩谷光彦)(計画研究),「非対称金属配位場を有する超分子系の構造・物性・反応に関する理論研究」,江原正博(2016年-2020年).

科研費基盤研究(B),「複雑量子状態の理論開発とナノ・バイオ系への応用」,江原正博(2016年-2018年).

元素戦略プロジェクト「実験と理論計算科学のインタープレイによる触媒・電池の元素戦略研究拠点」,江原正博(2012年-2021年).

科研費基盤研究(B),「強相関電子状態と電子共鳴状態の基礎理論の開発と複雑な量子状態への応用」,江原正博(2012年-2015年).

科学技術振興機構先導的物質変換領域(ACT-C),「多核金属の協働作用で生み出すクラスター触媒の新反応」,江原正博(共同研究者)(2012年-2017年).

科研費特別推進研究,「d-電子複合系の理論化学：新しい高精度大規模計算法による微視的理解と予測」,江原正博(研究分担者)(2010年-2014年).

科研費基盤研究(B),「内殻電子過程の超精密理論分光」,江原正博(2009年-2011年).

科学技術振興機構CREST研究,「マルチスケール・マルチフィジックス現象の統合シミュレーション」,江原正博(研究分担)(2008年-2012年).

科研費特定領域研究(計画研究),「高精度電子状態理論の開発と励起状態化学への展開」,江原正博(2006年-2009年).

B-11) 産学連携

自動車用内燃機関技術研究組合(AICE),「計算化学による次世代ゼオライトの構造提案」,江原正博(2017年-2018年).

C) 研究活動の課題と展望

我々は、高精度電子状態理論を基盤として、光機能性分子の電子過程や金属微粒子・バルク触媒を主たる対象とした理論研究を実施し、新しい化学概念を構築することを目的として研究を進めている。近年、電子状態理論では大規模化が進展し、ナノ材料やバイオ系への応用が展開している。しかし、複雑な励起状態や固体表面などに対して信頼性のある情報を提供できる理論は未だ開発途上にあり、さらに開発を進める必要がある。高機能化と大規模化の観点から我々の方法を発展させるとともに、固体表面を高精度に記述できる理論開発を行う。光機能性分子の電子過程の研究では、励起状態における構造緩和や分子間相互作用について検討し、分子システムとしての機能設計へと展開する。分子系・分子集合系の非対称性に関わる励起子相互作用や非対称因子、錯体光化学反応に関する理論研究を実験と協力して進める。また、表面-分子系の電子状態を適切に表現できる方法を確立し、金属微粒子触媒、バルク触媒、表面光化学を理論的に解析する。触媒・電池元素戦略プロジェクトにおいて重要課題である自動車排ガス浄化触媒や化成品合成触媒に関する研究を実施する。