

計算分子科学研究部門

江 原 正 博 (教授) (2008 年 6 月 1 日着任)

ZHAO, Pei (特任研究員)

金澤 悠紀 (研究員)

白男川 貴文 (大学院生)

羽鳥 敦也 (大学院生)

川口 律子 (事務支援員)

杉本 縁 (事務支援員)

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) 金属ナノクラスターの安定性とキラル光物性の起源
- b) ヒドロキシフェニルtriaザスマネンの分子内励起プロトン移動による固相二重発光の起源
- c) シアノゲンの電子共鳴状態の振動構造に関する理論解析
- d) Pd-Au 合金触媒によるヒドロシリル化反応の Pd サイトと周辺サイトの重要性
- e) Pd₅₅ および Rh₅₅ ナノ粒子の電子構造とプロベン酸化の触媒活性の相関
- f) リン修飾 CHA ゼオライトの ³¹P NMR 化学シフトによる構造解明
- g) 複雑系錯体触媒の理論解析：ノルボルネンの立体効果を利用したメタ選択的 C-H 活性化

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 金属ナノ粒子の非対称性は、局在表面プラズモンによるキラル光物性増強など新規な機能発現への展開が期待できる。最近、実験的に不斉配位子で修飾した銀ナノクラスターのエナンチオ過剰誘導が成功し、キラル光物性が観測された。この光学活性の起源を解明するため、銀ナノクラスターの電子構造と光学物性について密度汎関数法に基づく理論研究を実施した。その結果、クラスターのコアが超原子の閉殻電子構造をとり安定であること、円二色性の起源が銀ナノクラスターのヘリカルな構造の電子状態を反映した金属-配位子電荷移動励起であることを理論的に解明した。
- b) 分子内に3つの OH-N 型水素結合をもつトリス (2-ヒドロキシフェニル) トリアザスマネン (OHPhTAS) は、固相で二重発光を示すが、非極性溶液中では発光しない。この二重発光は励起状態分子内プロトン移動 (ESIPT) に起因するが、分子内に3つの OH-N 型水素結合があり、その詳細は不明であった。TD-DFT 計算による S₁ 状態の断熱エネルギー曲面から、OHPhTAS ではトリエノール体 (EEE*) → モノケト体 (KEE*) の ESIPT が支配的であり、固相の二重発光はエネルギー障壁の低い EEE* および KEE* の2つの構造からの発光であること、液相では KEE* 状態から T₁/S₀ のポテンシャル交差を經由して基底状態に非断熱緩和し、二重発光が消失することを明らかにした。
- 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、内殻ホール状態などがある。我々は、電子共鳴状態の理論として独自の射影型 CAP/SAC-CI 法や ACCC SAC-CI 法を開発した。本年度は、シアノゲン (NCCN) の過渡的アニオン状態を、電子エネルギー損失分光法、正規化された解析接続理論、および複素ポテンシャル吸収法を用いて研究した。4つの共鳴状態 (0.36, 4.1, 5.3, 7.3 eV) を解析し、閾値付近 (0.36 eV) の ²Π_g 状態

の振動構造を複素ポテンシャル曲面に基づいて解明した。

- d) 内部アルキンや α,β -不飽和ケトンのヒドロシリル化反応を高効率で触媒する Pd-Au 合金触媒が開発された。そこで Pd-Au 合金クラスターと Pd-Au(111) 表面における内部アルキンのヒドロシリル化反応の反応機構を調査した。反応は Chalk-Harrod 機構に従うこと、律速段階は Pd-Au 合金クラスターではヒドロメタル化であり、Pd-Au(111) 表面では Si-C の還元的脱離であることを明らかにした。Pd サイトおよび周辺の Pd-Au サイトが吸着や活性中心として重要であり、これは均一系触媒にはない不均一系合金触媒の特徴であることを示した。
- e) 自動車排ガス浄化触媒（三元触媒）では、Pt, Pd ナノ粒子が CO や炭化水素の酸化に有効であり、Rh ナノ粒子は NO_x の還元にも有効である。Pd₅₅ および Rh₅₅ ナノクラスターの電子構造とプロペン酸化の触媒活性について調査し、プロペンがアクロレインと水に酸化される反応機構が有利であることを明らかにした。表面酸素への水素移動、OH のプロピレンへの攻撃、CHO からの水素移動で進行すること、Pd と Rh クラスターの反応性の違いが M-OH 結合の強さと相関すること、さらに M の d-バンドトップの位置と相関することを明らかにした。
- f) リン修飾したゼオライト (P-CHA) は、水熱処理に対して NO の NH₃ 選択的還元反応の耐久性が高い。この P-CHA の水熱耐久性について ³¹P MAS NMR および理論計算により解析した。水熱処理中の P-CHA の ³¹P NMR 化学シフトは -27 ~ -42 ppm の範囲で変化するが、これが水熱処理によるリン種の構造変化と相関することを明らかにした。理論計算によってフレームワーク内外のリン種の ³¹P NMR 化学シフトを計算し、水熱処理初期の -42 ppm のピーク増大はフレーム内のシリコアルミノリン酸塩 (SAPO) 種の生成に起因し、水熱処理後期の -29 ppm のピーク増大はフレーム分解後の縮合リン酸塩またはアルミノリン酸塩種であることを明らかにした。
- g) C-H 結合活性化は、C-H 結合を C-C 結合や C-X 結合に変換する重要な合成法であり、様々な方法が開発されてきた。これまで遷移金属錯体触媒によるオルト、パラ C-H 結合活性化は多く開発されてきたが、メタ選択的 C-H 活性化は限定されていた。最近、Yu らは Catellani 反応を参考にして、Pd(II) 錯体がノルボルネンとピリジン骨格を有する配位子により、オルト選択的な反応をメタ選択的な反応に変換できることを見出した。本研究では、DFT 計算によって、メタ選択的 C-H 結合活性化のメカニズムを解明した。Pd(II) および Pd(IV) を経由する様々な反応経路を検証し、このメタ選択的な C-H 結合活性化が、主にノルボルネンの立体効果によって制御されていることを明らかにした。

B-1) 学術論文

N. TAKAGI, M. EHARA and S. SAKAKI, "Theoretical Study of NO Dissociative Adsorption onto 3d Metal Particles M₅₅ (M = Fe, Co, Ni, and Cu): Relation between the Reactivity and Position of Metal Element in the Periodic Table," *ACS Omega* **6**, 4888–4898 (2021). DOI: 10.1021/acsomega.0c05838

A. TAKAMATSU, K. TAMAI, S. HOSOKAWA, T. TANAKA, M. EHARA and R. FUKUDA, "Oxidation and Storage Mechanisms for Nitrogen Oxides on Variously Terminated (001) Surfaces of SrFeO_{3- δ} and Sr₃Fe₂O_{7- δ} Perovskites," *ACS Appl. Mater. Interface* **13**, 7216–7226 (2021). DOI: 10.1021/acсами.0c20724

M. OGURA, Y. SHIMADA, T. OHNISHI, N. NAKAZAWA, Y. KUBOTA, T. YOKOI, M. EHARA, K. SHIMIZU and N. TSUNOJI, "AFX Zeolite for Use as a Support of NH₃-SCR Catalyst Mining through AICE Joint Research Project of Industries-Academia-Academia," *Catalysts* **11**, 163 (13 pages) (2021). DOI: 10.3390/catal11020163

P. ZHAO, B. BOEKFA, K. SHIMIZU, M. OGURA and M. EHARA, "Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃ over Cu-Exchanged CHA, GME, and AFX Zeolites: A DFT Study," *Catal. Sci. Technol.* **11**, 1780–1790 (2021). DOI: 10.1039/d0cy02342f

- S. XU, M. LI, G. PEI, P. ZHAO, X. ZHAO, G. WU, C. KONG, Z. YANG, M. EHARA and T. YANG**, “Stabilities, Electronic Structures, and Bonding Properties of 20-Electron Transition Metal Complexes $(Cp)_2TMO$ and their One-Dimensional Sandwich Molecular Wires ($Cp = C_5H_5, C_5(CH_3)H_4, C_5(CH_3)_5$; $TM = Cr, Mo, W$),” *J. Phys. Chem. A* **125**, 721–730 (2021). DOI: 10.1021/acs.jpca.0c07402
- H. YONEZAWA, T. SHIRAOGAWA, M. HAN, S. TASHIRO, M. EHARA and M. SHIONOYA**, “Mechanistic Studies on Photoinduced Catalytic Olefin Migration Reactions at the Pd(II) Centers of a Porous Crystal, Metal-Macrocyclic Framework,” *Chem. –Asian J.* **16**, 202–206 (2021). (Front Cover) DOI: 10.1002/asia.202001306
- P. ZHAO, M. EHARA, A. SATSUMA and S. SAKAKI**, “Theoretical Insight into Oxidation Catalysis of Chromite Spinel MCr_2O_4 ($M = Mg, Co, Cu, \text{ and } Zn$): Volcano Plot for Oxygen-Vacancy Formation and Catalytic Activity,” *J. Catal.* **393**, 30–41 (2021). DOI: 10.1016/j.jcat.2020.11.006
- S. KINOSHITA, Y. HARABUCHI, Y. INOKUCHI, S. MAEDA, M. EHARA, K. YAMAZAKI and T. EBATA**, “Substitution Effect on the Nonradiative Decay and *trans* → *cis* Photoisomerization Route: A Guideline to Develop Efficient Cinnamate Based Sunscreens,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23**, 834–845 (2020). (Front Cover) DOI: 10.1039/D0CP04404D
- Y. PATHAK, K. S. JUNEJA, G. VARMA, M. EHARA and U. DEVA PRIYAKUMAR**, “Deep Learning Enabled Inorganic Material Generator (DING),” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22**, 26935–26943 (2020). DOI: 10.1039/D0CP03508D
- G. PEI, P. ZHAO, S. XU, X. ZHAO, C. KONG, Z. YANG, M. EHARA and T. YANG**, “Stabilities, Electronic Structures and Bonding Properties of Iron Complexes $(E_1E_2)Fe(CO)_2(CNAr^{Tripp2})_2$ ($E_1E_2 = BF, CO, N_2, CN^-, \text{ or } NO^+$),” *ChemistryOpen* **9**, 1195–1201 (2020). DOI: 10.1002/open.202000248
- R. NAG, R. ČURÍK, M. TARANA, M. POLÁŠEK, M. EHARA, T. SOMMERFELD and J. FEDOR**, “Resonant States in Cyanogen $NCCN$,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22**, 23141–23147 (2020). DOI: 10.1039/D0CP03333B
- Y.-X. ZHAO, M.-Y. LI, Y.-B. HAN, K. YUAN, M. EHARA and X. ZHANG**, “Theoretical Insight into Thermodynamically Optimal $U@C_{84}$: Three-Electron Transfer Rather Than Four-Electron Transfer,” *Inorg. Chem.* **59**, 12650–12658 (2020). DOI: 10.1021/acs.inorgchem.0c01756
- M.-Y. LI, Y.-X. ZHAO, Y.-B. HAN, K. YUAN, K.-N. ZHANG, Y.-Q. CHEN, M. EHARA, S. NAGASE and X. ZHAO**, “Covalent Interactions Depended on the Distances between Metals and Fullerenes for Thermodynamically Stable $M@C_{78}$ ($M = La, Ce, \text{ and } Sm$),” *Inorg. Chem. Front.* **7**, 2538–2547 (2020). DOI: 10.1039/D0QI00428F
- R. N. DHITAL, K. NOMURA, Y. SATO, S. HAESUWANNAKIJ, M. EHARA and H. SAKURAI**, “Pt–Pd Nanoalloy for the Unprecedented Activation of Carbon-Fluorine Bond at Low Temperature,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **93**, 1180–1185 (2020). DOI: 10.1246/bcsj.20200112
- T. SHIRAOGAWA and M. EHARA**, “Theoretical Design of Photofunctional Molecular Aggregates for Optical Properties: An Inverse Design Approach,” *J. Phys. Chem. C* **124**, 13329–13337 (2020). (Supplementary Journal Cover) DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c01730
- H. YOSHIDA, J. KUMAR, M. EHARA, Y. OKAJIMA, F. ASANOMA, T. KAWAI and T. NAKASHIMA**, “Impact of Enantiomeric Ligand Composition on the Photophysical Properties of Chiral Ag_{29} Nanoclusters,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **93**, 834–840 (2020). (Selected Paper) DOI: 10.1246/bcsj.20200089

- B. ZHU, M. EHARA and S. SAKAKI**, “Propene Oxidation Catalysis and Electronic Structure of M_{55} Particle ($M = Pd$ or Rh): Differences and Similarities between Pd_{55} and Rh_{55} ,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22**, 11783–11796 (2020). (Inside Front Cover) DOI: 10.1039/d0cp00169d
- Q. M. PHUNG, Y. KOMORI, T. YANAI, T. SOMMERFELD and M. EHARA**, “Combination of a Voronoi-Type Complex Absorbing Potential with the XMS-CASPT2 Method and Pilot Applications,” *J. Chem. Theory Comput.* **16**, 2606–2616 (2020). DOI: 10.1021/acs.jctc.9b01032
- M. PROMKATKAEW, S. SURAMITR, T. KARKIRD, M. EHARA and S. HANNONGBUA**, “DFT/TD-DFT Investigation on the Photoinduced Electron Transfer of Diruthenium and Viologen Complexes,” *J. Lumin.* **222**, 117121 (9 pages) (2020). DOI: 10.1016/j.jlumin.2020.117121
- M.-Y. LI, Z.-B. GAO, Y.-B. HAN, Y.-X. ZHAO, K. YUAN, S. NAGASE, M. EHARA and X. ZHAO**, “Potential Molecular Semiconductor Devices: Cyclo- C_n ($n = 10$ and 14) with Higher Stabilities and Aromaticities than Acknowledged Cyclo- C_{18} ,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22**, 4823–4831 (2020). DOI: 10.1039/D0CP00167H
- T. SADHUKHAN, A. JUNKAEW, P. ZHAO, H. MIURA, T. SHISHIDO and M. EHARA**, “Importance of the Pd and Surrounding Site in Hydrosilylation of Internal Alkynes by Palladium-Gold Alloy Catalyst,” *Organometallics* **39**, 528–537 (2020). (Supplementary Journal Cover) DOI: 10.1021/acs.organomet.9b00745
- S. SARTYOUNGKUL, M. EHARA and H. SAKURAI**, “Time-Dependent Density Functional Theory Investigation of Excited State Intramolecular Proton Transfer in Tris(2-hydroxyphenyl)triazasumanene,” *J. Phys. Chem. A* **124**, 1227–1234 (2020). DOI: 10.1021/acs.jpca.9b10340
- H. YOSHIDA, M. EHARA, U. DEVA PRIYAKUMAR, T. KAWAI and T. NAKASHIMA**, “Enantioseparation and Chiral Induction in Ag_{29} Nanoclusters with Intrinsic Chirality,” *Chem. Sci.* **11**, 2394–2400 (2020). DOI: 10.1039/c9sc05299b
- S. HU, P. ZHAO, W. SHEN, M. EHARA, Y. XIE, T. AKASAKA and X. LU**, “Crystallographic Characterization of $Er_2C_2@C_{80-88}$: Cluster Stretching with Cage Elongation,” *Inorg. Chem.* **59**, 1940–1946 (2020). DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b03269
- M.-Y. LI, Y.-X. ZHAO, Y.-B. HAN, K. YUAN, S. NAGASE, M. EHARA and X. ZHAO**, “Theoretical Investigation of the Key Roles in Fullerene-Formation Mechanisms: Enantiomer and Enthalpy,” *ACS Appl. Nano Mater.* **3**, 547–554 (2020). DOI: 10.1021/acsanm.9b02110
- P. ZHAO, B. BOEKFA, T. NISHITOBA, N. TSUNOJI, T. SANO, T. YOKOI, M. OGURA and M. EHARA**, “Theoretical Study on ^{31}P NMR Chemical Shifts of Phosphorus-Modified CHA Zeolites,” *Microporous Mesoporous Mater.* **294**, 109908 (12 pages) (2020). DOI: 10.1016/j.micromeso.2019.109908
- T. YANG, C. KONG, S. YANG, Z. YANG, S. YANG and M. EHARA**, “Reaction Mechanism, Norbornene and Ligand Effects, and Origins of Meta-Selectivity of Pd/Norbornene-Catalyzed C–H Activation,” *Chem. Sci.* **11**, 113–125 (2020). DOI: 10.1039/c9sc04720d

B-4) 招待講演

- M. EHARA and T. SHIRAOGAWA**, “Theoretical Design of Photofunctional Molecular Aggregates for Optical Properties: An Inverse Design Approach,” Japan-Norway Bilateral Symposium from Fundamental Chemistry to Porous Materials: Theory and Experiment, Okazaki (Japan) (online), August 2020. (Invited Talk)

江原正博,「不均一系触媒の構造と機能に関する理論研究」,第126回触媒討論会「コンピューターの利用」(特別講演),静岡(オンライン開催),2020年9月.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

分子科学会運営委員 (2020-).

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-).

理論化学会幹事, 選出方法検討委員, 企画委員 (2019-), 懸賞委員 (2020-2021).

学会の組織委員等

Pacificchem 2021: Symposium (#393) Triangle of Heterogeneous Catalysis, Surface Science, and Theory, Corresponding Symposium Organizer (2018-2021).

The Vth Theory and Applications of Computational Chemistry (TACC) Conference, Sapporo, Japan, Organizing Committee (2019-2022).

The VIIIth Japan-Czech-Slovakia (JCS) Symposium on Theoretical Chemistry, Sapporo, Japan, Organization Committee (2019-2021).

Bilateral Programs (JSPS joint research projects, Japan-Norway), Symposium: Japan-Norway Bilateral Symposium from Fundamental Chemistry to Porous Materials: Theory and Experiment, 所内対応 (2020).

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

日本学術振興会学術システム研究センター専門研究員 (2020-).

学会誌編集委員

Journal of Computational Chemistry, Editor (2012-).

Theoretical Chemistry Accounts, Editorial Board (2015-).

The Chemical Record, Editorial Board (2015-).

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).

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-).

量子化学スクール世話人 (2011-).

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-).

計算物質科学スパコン共用事業運営委員会委員 (2019-).

計算物質科学連絡会議委員 (2019-).

計算物質科学協議会準備委員会委員 (2019-), 運営委員会委員 (2020-).

東京大学物性科学研究所 CCMS 運営委員会委員 (2020-).

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-).

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-).

B-8) 大学での講義, 客員

大阪大学大学院理学研究科, 非常勤講師, 集中講義「量子化学特論」, 2021年1月20日-21日.

東京都立大学, 非常勤講師, 集中講義「物理化学特別講義I」, 2020年12月16日-17日

総合研究院大学院大学物理科学研究科, 分光学基礎コース, 2020年7月27日-29日.

大阪大学大学院工学研究科, 非常勤講師, 2008年-2020年, 集中講義「計算機化学」, 2020年4月16日-17日.

京都大学大学院工学研究科, 非常勤講師, 講義「量子化学II」, 2020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-2022年3月.

B-9) 学位授与

白男川貴文, 「Theoretical Study on the Design of Photofunctional Molecular Aggregates and Molecule-Plasmon Systems」, 2021年3月, 博士(理学).

金澤悠紀, 「Theoretical Study on the Excited States of Peralkylated Oligosilanes and the Resonance States of DNA and RNA Bases」, 2020年3月, 博士(理学).

B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(B), 「先進的量子状態理論に基づく不均一系触媒および光機能システム系の研究開発」, 江原正博(2020年-2022年).

二国間交流事業共同研究(日本-ノルウェー), 「錯体超分子構造体の理論化学」, 江原正博(2019年-2021年).

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-2021年).

科研費基盤研究(S), 「光エネルギーの高度活用に向けた分子システム化技術の開発」(代表: 君塚信夫), 江原正博(研究分担者)(2020年-2024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」(代表: 田中庸裕), 江原正博(研究分担者)(2012年-2021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。