

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 8 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C) (特設分野研究)

研究期間：2017～2019

課題番号：17KT0097

研究課題名(和文) ナノ空間反応場における閉じ込め効果のモデル化による遷移状態制御メカニズムの解明

研究課題名(英文) Elucidate the confinement effects on transition state in nanoreaction fields using quantum-chemical model

研究代表者

福田 良一 (Fukuda, Ryoichi)

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・特定准教授

研究者番号：40397592

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：化学反応系を非常に狭い空間に閉じ込める事で反応経路を制御し、反応性や選択性をコントロールする試みがある。遷移状態を含む反応経路を知るには、量子化学的な理論計算が不可欠であり、閉じ込め効果を考慮した理論計算の手法が必要となる。本研究では、量子化学のモデル系をキャビティに閉じ込めて計算を行う手法を開発し、環化反応や異性化反応に対する閉じ込め効果や高圧力の効果を検討した。閉じ込め効果による反応系の歪や、遷移状態での体積変化の効果が反応経路に影響し、その結果、反応性や選択性を制御できる可能性を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

熱力学的パラメータのうち温度や粒子数は、量子化学計算に比較的素直に取り込むことができ、反応自由エネルギーに対する温度やアンサンブルの効果は広く検討されている。一方で、体積や圧力は巨視的な量で、基本的に単分子を扱う量子化学計算で、体積や圧力をあらわに考慮する事は自明ではない。本研究では、単分子の量子化学計算に体積や圧力概念を取り入れ、さらに化学反応のエネルギーを議論する方法を提案することで、ミクロな視点での反応制御に、体積や圧力という新たな制御因子を加える事ができた。また、本研究の成果は、機械的エネルギーによる化学制御であるメカノケミカル法とも関連しており、さらなる展開が期待できる。

研究成果の概要(英文)：Chemical reaction pathways may be controlled by confining the system in tight space. To elucidate the reaction pathway, including transition states, we need to perform quantum chemical calculations. In this study, we developed the method of quantum chemical calculations for considering the confinement effect by confining the quantum chemical system in a small cavity. This method was applied to elucidate the reaction pathway, including transition states. We studied the mechanism of pericyclization reactions and isomerization reactions. The confinement effect gave stress to the reactant or suppressed the volume change in the transition state. Consequently, the overall reaction could be controlled by such confinement effects. Based on these findings, we proposed the new control factors, such as microscopic volume and pressure, for the chemical reaction mechanisms. Additionally, the proposed strategy may be extended for studying the mechanochemical methodologies.

研究分野：計算化学

キーワード：計算化学

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

反応系を狭い空間に閉じ込める事で化学反応を制御できる。そうした、ナノリアクターと呼ばれる狭空間内部での閉じ込め化学反応が多数報告されている。ナノリアクター自体は化学的に不活性であるならば、閉じ込めの物理化学的な効果は、局所的な圧力や濃度の上昇である。加えて分子科学的には、反応物の配向制御や閉じ込めによる電子状態への摂動の効果が考えられる。こうした閉じ込め効果により反応の遷移状態が変化し、通常条件とは異なる反応性や選択性が実現される。

遷移状態を含む化学反応の経路を分子構造レベルで得るには、量子化学計算が必要である。量子化学計算の原理は、基本的には孤立原子系を基に構築されているため、体積や圧力及び濃度といった、巨視的な熱力学的パラメータを考慮する事は自明ではない。周辺環境も含めた巨大なモデル系を用いる事も考えられるが、適用できる範囲も限られてしまう。加えて、膨大な自由度を考慮するためにモデルの簡潔さが損なわれてしまい、有用な化学的知見が得られるか不明である。我々は、量子化学系をキャビティ内に閉じ込めることで閉じ込め効果を考慮した様々な計算が実行できる手法を開発している。この方法を狭空間内の化学反応の経路決定や遷移状態探索に拡張することで、狭空間内反応の新たなモデルと知見を得ることができる。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、閉じ込め効果による遷移状態制御のメカニズムを明らかにすることである。そして分子の効率的・高選択的な化学変換を可能とする反応系の設計の基盤となる知見を得ることである。そのために、閉じ込め効果を考慮した量子化学計算の手法として我々が開発している XP-PCM 法を中心とした量子化学的な手法を用いる。

具体的な反応系としては、1) 狭空間内における周辺環化反応や異性化反応のメカニズムの解明を行う。また、2) 小分子の金属触媒による活性の過程における圧力・体積効果の解明を行う。

### 3. 研究の方法

XP-PCM 法の概要を示す。XP-PCM では、空間を連続誘電体で満たしその連続誘電体に分子の形状に沿ったキャビティを準備する。計算のターゲットとなる分子はキャビティ内部に置かれる。分子は量子力学的に考慮される。分子と誘電体との相互作用が静電的な相互作用に加えて、量子効果であるパウリ反発が考慮される。系の自由エネルギーは、

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

のように表せる。右辺の第一項は、分子のハミルトニアンであり、第二項が分子の電子密度  $\mathbf{Q}$  と誘電体のポテンシャル  $\mathbf{V}$  の静電相互作用である。第三項がパウリ反発を表す有効ポテンシャルである。最後の項が原子核間の相互作用となる。パウリ反発項は、キャビティの表面と分子の電子密度との反発から求められる。ゆえに、小さなキャビティ内に分子が閉じ込められる場合、キャビティとの反発を避けるように分子が歪んだり、さらには、反発の大きな反応経路が不利になったりするような効果を記述する。

XP-PCM では、キャビティの体積を  $V_c$  とした場合に系の圧力が

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

のように表される。このように、単一分子の計算の中に巨視的な熱力学パラメータである体積や圧力の効果を含めることができる。XP-PCM 法及びその他の量子化学的な計算法を用いて、化学反応における閉じ込め効果を解明した。

### 4. 研究成果

#### 1) アントラセンシクロファン分子の光環化付加反応とその逆反応に対する圧力効果の解明

ビスアントラセンは、分子内光環化反応により異性化し、光異性体は穏やかな分子内熱的解離を起こす事が知られている。この光異性体にギガパスカルオーダーの高圧力を印加することで、分子内解離が大幅に加速される事が報告されている(図1左上)。解離反応が加圧により加速されるのは化学的直感に反する稀有な例であり、そのメカニズムに興味を持たれる。そこで、XP-PCM と DFT (M06-2X/6-31G(d,p))を用い、圧力効果のメカニズム解明を試みた。XP-PCM では交換斥力を模したポテンシャル障壁を PCM のキャビティ境界に置くことで、高圧媒体中に閉じ込められた分子の電子状態や化学反応のポテンシャルエネルギー面を計算できる。

高圧力条件下の計算によると、光二量体が大きく歪んだ構造を取る(図1左下)。これは端のベンゼン環の面間距離が圧力で押し縮められたためである。各原子核に働く力を解析すると、この歪を解消するために、二量体間の結合を切る方向に力が働いている事が分かった。この方向は、分子内解離が進行する反応座標の方向である。アントラセンシクロファン分子の光環化付加逆反応に対する圧力効果は、出発物を反応の進行方向に歪ませて遷移状態との反応座標距離を小さくし、また、歪による不安定化から活性化エネルギーを減少させるといった機構による事が明らかとなった(図1右)。このメカニズムは、従来言われている圧力効果である、反応体積と活性化体積の変化といった捉え方では説明できない。この結果から、ミクロな分子構造や電子状態を圧力で制御することで、反応経路や分子物性を変えることが出来ることが提案された。

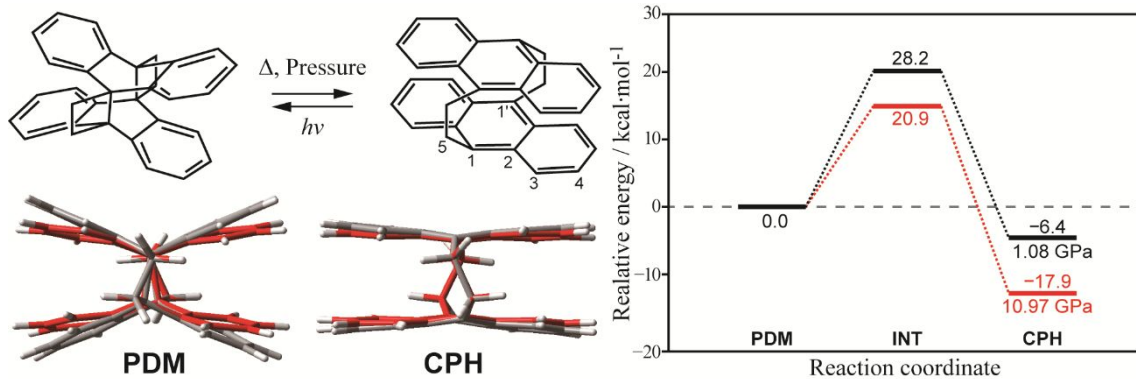


図 1. ビスアントラセンの分子内光環化反応(左上)、光二量体 (PDM)とシクロファン (CPH) の構造の高圧(濃色)と常圧(淡色)の重ね合わせ(左下)、反応エネルギーダイアグラムの圧力依存性(右)

## 2) 窒素酸化物の酸化吸蔵機構に対する酸素分圧の効果

ディーゼルエンジンの排ガスなど酸素過剰な系に含まれる窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ ) を除くため、 $\text{NO}_x$  を酸化吸蔵する触媒材料が開発されている。本研究では、鉄系酸化物材料  $\text{SrFeO}_3$  及び  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$  における  $\text{NO}_x$  の酸化吸蔵の活性点と反応メカニズムを量子化学計算により解析し、触媒活性の酸素分圧に対する依存性を調べた。材料として、最近の研究で  $\text{NO}_x$  の酸化吸蔵触媒としての応用が期待されている鉄-ストロンチウムの層状複合酸化物を対象とした。

層状複合酸化物では、多様な表面が露出する可能性がある(図2)。それら可能性がある面の表面自由エネルギーを計算し、その酸素分圧依存性を調べた。概要としては、酸化ストロンチウムによる岩塩構造を取る層で結晶開裂して得られる面が最も安定であった。一方で酸化鉄構造が露出する面は、酸素分圧を上げることで熱力学的な安定性が増すことが分かった(図2)。

酸化鉄は  $\text{NO}_x$  酸化の活性点であり、酸化ストロンチウム面は  $\text{NO}_x$  の吸蔵点として機能することが明らかとなった。また、 $\text{NO}_x$  酸化は格子酸素を用いる Mars-van Krevelen 機構で進行しその遷移状態は、表面酸素欠陥をバルクの格子酸素で埋める過程である事を明らかにした。さらにバルク中の酸素欠陥の割合は酸素分圧に依存することになる。

理論計算の結果から、酸素分圧が高い状態では酸化鉄面における  $\text{NO}_x$  酸化、特に  $\text{NO}$  から  $\text{NO}_2$  への酸化が優先する。酸素が消費され分圧が低下すると酸化ストロンチウム面による  $\text{NO}_2$  などの高酸化  $\text{NO}_x$  の吸蔵が優先するという、酸化吸蔵メカニズムを得た。こうした知見に基づき、材料組成を修飾して必要な表面を優先して露出させることで、触媒活性の向上が期待できる。

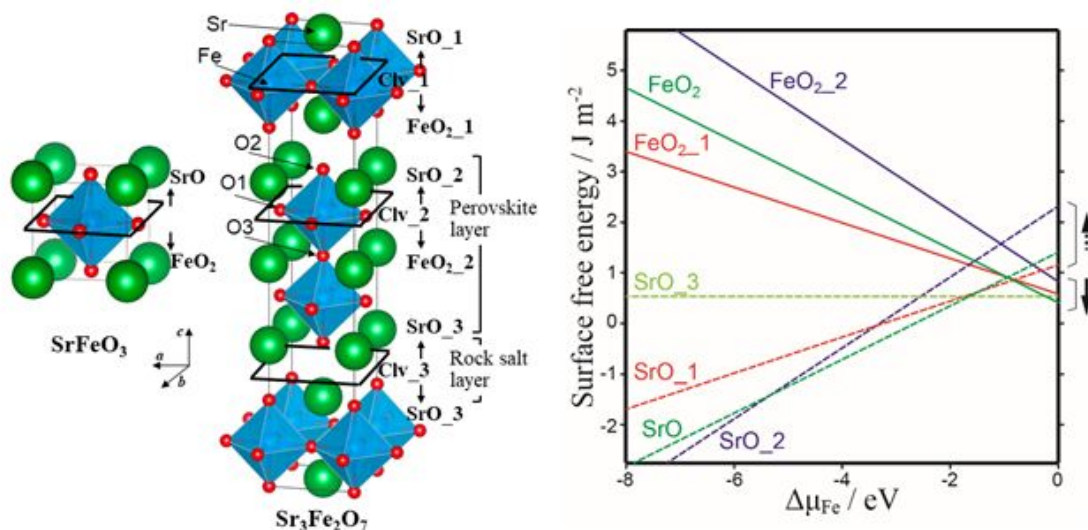


図 2. 複合酸化物  $\text{SrFeO}_3$  及び  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$  の構造と(001)表面を生成する開裂パターン(左)各面の表面自由エネルギーの鉄化学ポテンシャル依存性。酸素分圧を上げると右矢印の方向に表面自由エネルギーが変化する(右)

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 9件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Fukuda Ryoichi, Sakai Shogo, Takagi Nozomi, Matsui Masafuyu, Ehara Masahiro, Hosokawa Saburo, Tanaka Tsunehiro, Sakaki Shigeyoshi	4. 巻 8
2. 論文標題 Mechanism of NO-CO reaction over highly dispersed cuprous oxide on $\gamma$ -alumina catalyst using a metal-support interfacial site in the presence of oxygen: similarities to and differences from biological systems	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Catalysis Science & Technology	6. 最初と最後の頁 3833 ~ 3845
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c8cy00080h	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Shiraogawa Takafumi, Candel Gaelle, Fukuda Ryoichi, Ciofini Ilaria, Adamo Carlo, Okamoto Akimitsu, Ehara Masahiro	4. 巻 40
2. 論文標題 Photophysical properties of fluorescent imaging biological probes of nucleic acids: SAC-CI and TD-DFT Study	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Computational Chemistry	6. 最初と最後の頁 127 ~ 134
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/jcc.25553	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 FUKUDA Ryoichi	4. 巻 18
2. 論文標題 Electronic Origin of Catalytic Nitric Oxide Reduction upon Small Rhodium and Copper Clusters	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Computer Chemistry, Japan	6. 最初と最後の頁 95 ~ 101
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2477/jccj.2018-0037	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Fukuda Ryoichi, Nakatani Kaho	4. 巻 123
2. 論文標題 Quantum Chemical Study on the High-Pressure Effect for [4 + 4] Retrocycloaddition of Anthracene Cyclophane Photodimer	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 4493 ~ 4501
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.8b10825	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yang Tao, Fukuda Ryoichi, Cammi Roberto, Ehara Masahiro	4. 巻 121
2. 論文標題 Diels-Alder Cycloaddition of Cyclopentadiene and C60 at the Extreme High Pressure	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 4363 ~ 4371
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.7b02805	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Takagi Nozomi, Ishimura Kazuya, Fukuda Ryoichi, Ehara Masahiro, Sakaki Shigeyoshi	4. 巻 123
2. 論文標題 Reaction Behavior of the NO Molecule on the Surface of an Mn Particle (M = Ru, Rh, Pd, and Ag; n = 13 and 55): Theoretical Study of Its Dependence on Transition-Metal Element	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 7021 ~ 7033
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.9b04069	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ohyama Junya, Shibano Jumpei, Satsuma Atsushi, Fukuda Ryoichi, Yamamoto Yuta, Arai Shigeo, Shishido Tetsuya, Asakura Hiroyuki, Hosokawa Saburo, Tanaka Tsunehiro	4. 巻 123
2. 論文標題 Quantum Chemical Computation-Driven Development of Cu-Shell/Ru-Core Nanoparticle Catalyst for NO Reduction Reaction	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 20251 ~ 20256
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.9b03687	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Takagi Nozomi, Ishimura Kazuya, Miura Hiroki, Shishido Tetsuya, Fukuda Ryoichi, Ehara Masahiro, Sakaki Shigeyoshi	4. 巻 4
2. 論文標題 Catalysis of Cu Cluster for NO Reduction by CO: Theoretical Insight into the Reaction Mechanism	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 2596 ~ 2609
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.8b02890	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nakatani Kaho, Sato Hirofumi, Fukuda Ryoichi	4. 巻 741
2. 論文標題 Pseudo-Jahn-Teller effect on the lowest triplet state of para-benzoquinone involving inequivalent carbonyl bonds	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Physics Letters	6. 最初と最後の頁 137072 ~ 137072
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cpllett.2019.137072	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 R. Fukuda, K. Nakatani
2. 発表標題 Pressure effect on chemical reaction studied with molecular quantum chemistry
3. 学会等名 7th JCS SYMPOSIUM (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 福田良一
2. 発表標題 アミノ酸の真空紫外励起と円二色性及び光分解過程の理論計算
3. 学会等名 第23回HISOR研究会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中谷佳萌, 福田良一
2. 発表標題 アントラセンシクロファン異性化反応に対する圧力効果: XP-PCMによる研究
3. 学会等名 第21回理論化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中谷佳萌、福田良一
2. 発表標題 量子化学計算によるアントラセンシクロファン[4+4]環化付加反応に対する圧力効果の解明
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 福田良一
2. 発表標題 パラジウム触媒によるプロピレン完全酸化反応メカニズムの理論研究
3. 学会等名 第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 福田良一、梶谷暁
2. 発表標題 メトキシ置換 2-(2-hydroxyphenyl) benzimidazole 異性体の励起状態分子内プロトン移動反応における溶媒効果及び置換基効果
3. 学会等名 第22回理論化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中谷佳萌、福田良一
2. 発表標題 The mechanism of triplet-sensitized isomerization of stilbene
3. 学会等名 第22回理論化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 R. Fukuda, K. Nakatani, N. Takagi, M. Ehara, S. Sakaki
2. 発表標題 Theoretical Study on the Electronic Origin and Reaction Mechanism of Catalytic Nitric Oxide Reduction with Metal Clusters
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. R. Vignesh, A. Velloth, R. Fukuda, S. Hosokawa, T. Tanaka, M. Ehara
2. 発表標題 CO Oxidation and NO Reduction on Pd-loaded Sr <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>7</sub> - Catalyst: A Theoretical Approach
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 福田良一
2. 発表標題 理論計算化学の基礎から触媒化学へ
3. 学会等名 第13回触媒道場 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ryoichi Fukuda
2. 発表標題 Quantum Chemistry for Confined Molecular and Electronic Structures with XP PCM
3. 学会等名 Theoretical and Computational Chemistry of Complex Systems (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年



〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----