

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 5 月 29 日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24750015

研究課題名(和文)統計力学と量子化学を組み合わせた溶媒和理論によるイオン液体中の化学反応の理論研究

研究課題名(英文)Theoretical study of chemical reactions in ionic liquids based on quantum chemistry and statistical mechanics

研究代表者

横川 大輔 (Yokogawa, Daisuke)

名古屋大学・理学研究科(WPI)・准教授

研究者番号：90624239

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、イオン液体中での化学反応の理論的解明を目指し、積分方程式理論と量子化学計算を組み合わせた理論の開発を行った(RISM-SCF-SEDD法)。本手法を用いて、イオン液体中におけるセロビオースからグルコース、グルコースから5-ヒドロキシメチルフルフラールへの加水分解反応の研究を行った。両方の反応において、溶質分子のプロトン化が重要であることがわかった。さらに、今回検討したイオン液体に含まれる塩化物イオンが、反応の活性化自由エネルギーを低くする上で非常に重要であることも明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In this work, we developed a new method (RISM-SCF-SEDD) in order to elucidate the mechanisms of chemical reactions in solution theoretically on the basis of quantum chemical approach and statistical mechanics. The developed methods were applied to the chemical reactions in ionic liquids, hydration reaction of cellobiose to glucose and hydration reaction of glucose to 5-hydroxymethylfurfural. In both cases, we found that protonation of solute molecules is an important step. The difference between activation free energies in ionic liquid and in aqueous phase is not large. This is because the protonation step in ionic liquid is stabilized by solvent chloride anions.

研究分野：物理化学

キーワード：イオン液体 水和反応 グルコース 量子化学計算 RISM法

### 1. 研究開始当初の背景

イオン液体は NaCl のように、カチオンとアニオンのみから構成された塩であるにも関わらず、融点は非常に低く 20 度前後であるものも多い。このような特異な性質を持つ物質のため、基礎と応用の両面で盛んに研究がなされている。

その一方で、ミクロな視点からの理解は未だ不十分である。特に原子・分子レベルの理論的解析は非常に限られている。その理由として、イオン液体の大きな特徴である ③莫大な数の溶媒分子、④莫大な数の分子間相互作用、⑤イオン液体の大きな構造ゆらぎ、⑥溶質分子の並進・回転運動の制限に関する問題を同時に考慮できる理論が非常に限られていることが挙げられる。

### 2. 研究の目的

上記の3つの問題を解決するために、統計力学的手法と量子化学的手法を組み合わせた新規溶媒和理論の開発を目指した。さらに、開発した手法を用いて、イオン液体中における反応、特にグルコースの加水分解反応の反応メカニズム解明を試みた。本研究では理論開発、応用研究を通して、イオン液体のような非常に溶媒からの影響が大きな溶液内における量子化学計算を行える手法の獲得を目的としている。

### 3. 研究の方法

本研究で基づいた理論は、統計力学的手法の一つである Reference Interaction Site Model (RISM 法) である。本手法は溶媒構造などのミクロな溶媒情報が得られるだけでなく、溶媒和自由エネルギーなども精度良く求めることができる優れた手法である。本手法と量子化学計算を組み合わせた RISM-SCF 法はこれまでに様々な溶液中の反応に適用されてきた。しかしながら、RISM-SCF 法は溶媒効果を過大評価する問題があった。

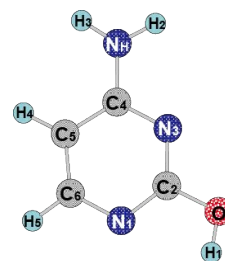
申請者は従来の RISM-SCF 法の問題を解決する新規溶媒和理論を開発してきた (RISM-SCF-SEDD 法)。本研究課題ではさらに信頼性、計算の安定性を改善すべく、溶質-溶媒間のポテンシャルの改善を進めた。

開発した RISM-SCF-SEDD 法を用いて、イオン液体中におけるセロビオースからグルコースへの加水分解反応、グルコースから 5-ヒドロキシメチルフフルール(HMF)への加水分解反応の解析を行った。自由エネルギーに基づいた定量的な議論を行うために、量子化学計算では、結合クラスター法の一つである CCSD(T)法を用いた。反応の条件(溶媒密度、温度、圧力)は実験で用いられているものと同じように設定した。

### 4. 研究成果

ポテンシャルの改善では、幾つかの大きな成果が得られた。文献では分子間相互作用で重要な項である交換反発相互作用を精度

良く再現できる新規ポテンシャルを提案した。これにより、従来の Lennard-Jones ポテンシャルのような経験的なポテンシャルを用いなくても、溶媒中での量子化学計算が可能となった。文献では、分子間の静電ポテンシャルを構築する新規手法を提案した。これにより、静電ポテンシャルの構築が困難であった共役系分子などでも、安定してポテンシャルを構築することが可能となった。ここでは一例として、水中におけるシトシンの結果を示す。



Scheme 1

表 1 には Scheme 1 に示したシトシンの構造(HO2-C)における C<sub>4</sub>、N<sub>H</sub>、

表 1. 水中における HO2-C 構造における C<sub>4</sub>、N<sub>H</sub>、H<sub>2</sub> サイトの点電荷 (今回の手法による結果を太字で示す)

	ACCD	311DP	ACCT
C <sub>4</sub>	1.35	<b>1.26</b>	1.89
N <sub>H</sub>	-1.30	<b>-1.19</b>	-2.06
H <sub>2</sub>	0.46	<b>0.44</b>	0.69

H<sub>2</sub> サイトの水中における電荷を示した。本手法の妥当性を検討するために、ここでは3つの基底関数、aug-cc-pVDZ (ACCD), 6-311+G\* (311DP), aug-cc-pVTZ (ACCT)を用いて計算を行った。比較的小さい ACCD 基底関数の場合、従来法、今回の手法ともに妥当な値を示すことがわかった。一方で、ACCD よりも少し大きい基底関数である 311DP を用いると、従来法で得られた点電荷は、今回の手法で得られた値よりも絶対値で見ても大きな値となった。より大きな基底関数 ACCT の場合、従来法では収束した点電荷を得ることが出来なかったのに対し、今回の手法はこのような大きな基底関数を用いても収束した値を与えることが確認された。このような安定した手法は、様々な溶媒中における量子化学計算を行う上で非常に重要になると考えている。

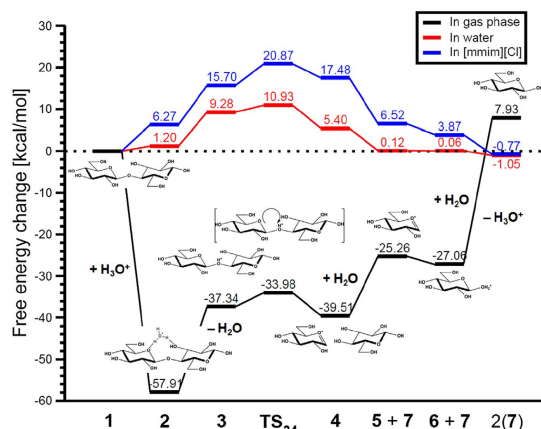


図 1: 気相中、水溶液中、イオン液体中における自由エネルギーダイアグラム (kcal/mol)

応用分野では、これまでに開発してきた RISM-SCF-SEDD 法を用いて、セロピオースの加水分解反応の解析を行った(文献)。図 1 に得られた気相中、水溶液中、イオン液体中における自由エネルギーダイアグラムを示す。イオン液体中、水中ともに発熱反応となった。活性化自由エネルギーについても、イオン液体中で 20.87 kcal/mol、水中で 10.93 kcal/mol と反応が進行するのに十分低いことがわかった。

グルコースから HMF への加水分解反応についても同様のアプローチで検討を行っている。検討した反応スキームを図 2 に示した。

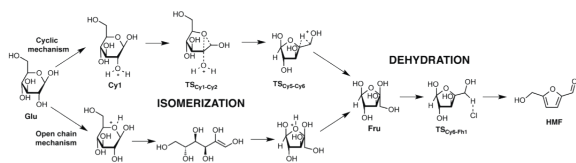


図 2: 今回検討したグルコースから HMF への加水分解の反応経路

グルコースから HMF への加水分解反応は、フルクトースへの異性化を経て起こる。またその異性化反応には、6 員環が開裂する経路と開裂せずに直接 5 員環に異性化する経路の 2 通りあることを明らかにした。フルクトースから HMF への反応では、3 分子の水が脱離することにより進行することがわかった。イオン液体中、ならびに水溶液中における自由エネルギーダイアグラムを図 3 に示す。水中ではオキソニウムカチオンからプロトンが移動することにより反応が始まる。一方でイオン液体中では、系に含まれる HCl からのプロトン移動が最初のステップである。どちらの溶媒中であっても、活性化自由エネルギーは 21.5, 16.0 kcal/mol と非常に低いことがわかり、用いられている実験条件で反応が十分に起こりうることが確認された。

水中での反応は、200 °C, 10MPa という条件であるのに対し、イオン液体中の反応では 100 °C, 0.1MPa とより温和な条件が用いられている。このような反応条件の差があるにも関わらず、イオン液体中での活性化自由エネルギーは水中における値とそれほど大きな

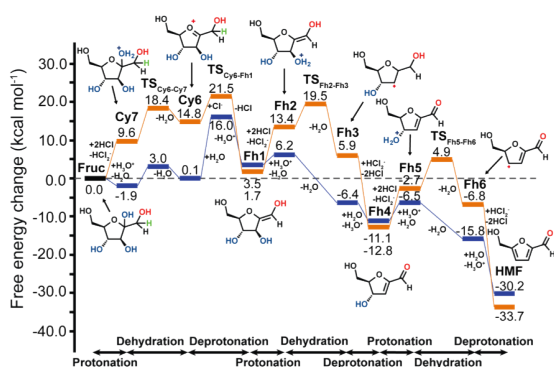


図 3. 水中 (青色)、イオン液体中(橙色)での自由エネルギーダイアグラム (kcal/mol)

違いはなかった。この点を明らかにするために我々は、溶質分子の周りの溶媒と構造を動径分布関数に基づき議論した。その結果、イオン液体中の塩化物イオンが、HCl から溶質分子へのプロトン移動を促進していることがわかり、これがイオン液体中における活性化自由エネルギーの低下に重要であることが解明された。この結果は現在、学術論文誌に投稿直前である。

今回開発した RISM-SCF-SEDD 法を用いることで、イオン液体中での量子化学計算を行えることを示した。しかし、本手法はイオン液体中だけでなく様々な溶媒中での量子化学計算にも適用できると考えている。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 12 件)

K. Kido, D. Yokogawa, and H. Sato, The development of a revised version of multi-center molecular Ornstein-Zernike equation, *Chem. Phys. Lett.*, 査読有, **531**, 2012, 223-228

DOI: [10.1016/j.cpllett.2012.02.005](https://doi.org/10.1016/j.cpllett.2012.02.005)

K. Kido, D. Yokogawa, and H. Sato, A modified repulsive bridge correction to accurate evaluation of solvation free energy in integral equation theory for molecular liquids, *J. Chem. Phys.*, 査読有, **137**, 2012, 024106

DOI: [10.1063/1.4733393](https://doi.org/10.1063/1.4733393)

D. Yokogawa, Development of the isotropic site-site potential for exchange repulsion energy and combination with the isotropic site-site potential for electrostatic part, *J. Chem. Phys.*, 査読有, **137**, 2012, 204101

DOI: [10.1063/1.4766312](https://doi.org/10.1063/1.4766312)

M. Sumimoto, D. Yokogawa, Y. Kawashima, K. Hori, and H. Fujimoto, Theoretical and experimental study on the excited states of the X-, - and -forms of lithium phthalocyanine, *Spectrochim. Acta A*, 査読有, **91**, 2012, 118-125

DOI: [10.1016/j.saa.2012.01.077](https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.01.077)

M. Sumimoto, T. Kuroda, D. Yokogawa, H. Yamamoto, and K. Hori, Theoretical study on a new active species for the Pd(II)-catalyzed Mizoroki-Heck reaction, *J. Org. Chem.*, 査読有, **710**, 2012, 26-35

DOI: [10.1016/j.jorgchem.2012.03.00](https://doi.org/10.1016/j.jorgchem.2012.03.00)

M. Sumimoto, Y. Kawashima, D. Yokogawa, K. Hori, and H. Fujimoto, Influences of dispersion and long-range corrections on molecular

structures of three types of lithium phthalocyanine dimer, *Int. J. Quantum Chem.*, 査読有, **113**, 2013, 272-276

DOI: [10.1002/qua.24072](https://doi.org/10.1002/qua.24072)

D. Yokogawa, Linear response approximation to reference interaction site model self-consistent field explicitly including spatial electron density distribution. Free energy, *J. Chem. Phys.*, 査読有, **138**, 2013, 164109

DOI: [10.1063/1.4802001](https://doi.org/10.1063/1.4802001)

H. Tanaka, K. Akagi, C. Oneyama, M. Tanaka, Y. Sasaki, T. Kanou, Y-H Lee, D. Yokogawa, M-W. Dobenecker, A. Nakagawa, M. Okada, and T. Ikegami, Identification of a New Interaction Mode between the Src Homology 2 Domain of C-terminal Src Kinase (Csk) and Csk-binding Protein/Phosphoprotein Associated with Glycosphingolipid Microdomains, *J. Biol. Chem.*, 査読有, **288**, 2013, 15240-15254

DOI: [10.1074/jbc.M112.439075](https://doi.org/10.1074/jbc.M112.439075)

D. Yokogawa, New fitting approach of electrostatic potential for stable quantum mechanical calculations using the reference interaction site model, *Chem. Phys. Lett.*, 査読有, **587**, 2103, 113-117

DOI: [10.1016/j.cplett.2013.09.062](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2013.09.062)

Y. Nishimura, D. Yokogawa, and S. Irle, Theoretical Study of Cellobiose Hydrolysis to Glucose in Ionic Liquids, *Chem. Phys. Lett.*, 査読有, **603**, 2014, 7-12

DOI: [10.1016/j.cplett.2014.04.014](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2014.04.014)

N. Suzuki, A. Fukazawa, K. Nagura, S. Saito, H. Kitoh-Nishioka, D. Yokogawa, S. Irle, and S. Yamaguchi, A Strap Strategy for Construction of an Excited-State Intramolecular Proton Transfer (ESIPT) System with Dual Fluorescence, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有, **53**, 2014, 8231-8235

DOI: [10.1002/anie.201404867](https://doi.org/10.1002/anie.201404867)

Y. Nishimoto, D. Yokogawa, H. Yoshikawa, K. Awaga, and S. Irle, Super-Reduced Polyoxometalates: Excellent Molecular Cluster Battery Components and Semipermeable Molecular Capacitors, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, **136**, 2014, 9042-9052

DOI: [10.1021/ja5032369](https://doi.org/10.1021/ja5032369)

[学会発表](計 1 1 件)

西村 好史, 横川 大輔, イレ ステファン, イオン液体中におけるセロビオースからグルコースへの加水分解に関する理論的研究, 第 6 回分子科学討論会

2012(2012、9 月、東京大学本郷キャンパス)

横川 大輔, 西村 好史, イレ ステファン, イオン液体中のセロビオースの加水分解に関する理論的研究, 第 3 回イオン液体討論会(2012、12 月、沖縄県男女共同参画センター)

横川 大輔, イレ ステファン, RISM-SCF-SEDD 法と組み合わせた TD-DFT 法の開発ならびに溶液内励起状態計算への応用, 日本化学会第 93 春季年会(2013、3 月、立命館大学びわこ・くさつキャンパス)

山口 恵理子, 深澤 愛子, Andreas Feldmann, 小坂 洋平, 臼井 孝介, 横川 大輔, Irle Stephan, Gerhard Erker, 山口 茂弘, 3 位で 拡張したホスホールオキシドの蛍光特性と励起状態ダイナミクス, 日本化学会第 93 春季年会(2013、3 月、立命館大学びわこ・くさつキャンパス)

臼井 孝介, 横川 大輔, イレ ステファン, RISM-SCF-SEDD 法を用いた蛍光プローブ内での電子移動過程に関する理論的解明, 第 36 回溶液化学シンポジウム(2013、10 月、北海道大学学術交流会館)

横川 大輔, 線形応答近似と新規静電場フィッティング法を組み合わせた LR-RISM-SEDD 法の開発, 第 7 回分子科学討論会 2013(2013、9 月、京都テルサ) Yoshio Nishimoto, Daisuke Yokogawa, Hirofumi, Yoshikawa, Kunio Awaga, and Stephan Irle, Formation of Metal Atom Triangles Accompanies the Super-Reduction of Polyoxometalate (POM) Clusters, 日本化学会第 94 春季年会(2014、3 月、名古屋大学)

鈴木 直弥, 名倉 和彦, 深澤 愛子, 鬼頭 宏任, 横川 大輔, Stephan Irle, 齊藤 尚平, 山口 茂弘, アルキルアミン鎖で架橋した 2,5-ジチエニルピロールの ESIPT 発光特性, 日本化学会第 94 春季年会(2014、3 月、名古屋大学)

臼井 孝介, 横川 大輔, イレ ステファン, スチルベン骨格を有する分子の 2 光子吸収に関する理論的研究, 第 17 回理論化学討論会(2014、5 月、名古屋大学)

Arifin, Maneeporn Puripat, Vudhichai Parasuk, Daisuke Yokogawa, and Stephan Irle, Glucose transformation reaction to 5-hydroxymethylfurfural in acidic aqueous and ionic liquid solvents, 日本化学会第 95 春季年会(2015、3 月、日本大学 理工学部船橋キャンパス)

Daisuke Yokogawa, Theoretical study of chemical reactions in solution, 11th International Conference of

Computational Methods in Sciences and  
Engineering (ICCMSE) 2015 (2015、3  
月、アテネ)

〔図書〕(計 1件)

佐藤 啓文, 横川 大輔 (共著), 錯体化学選書 10 金属錯体の量子・計算化学 (2.4 章 金属錯体の溶媒和理論), 三共出版 (2014)

〔その他〕

ホームページ等

<http://qc.chem.nagoya-u.ac.jp/wordpress/>

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

横川 大輔 (YOKOGAWA, Daisuke)

名古屋大学トランスフォーマティブ生命  
分子研究所・特任准教授

研究者番号：90624239

(4)研究協力者

臼井 孝介 (USUI, Kosuke)

名古屋大学大学院理学研究科・博士後期課程

Arifin

名古屋大学大学院理学研究科・博士後期課程