

様式 C - 7 - 1

令和元年度科学研究費助成事業（科学研究費補助金）実績報告書（研究実績報告書）

機関番号	14603
所属研究機関名称	奈良先端科学技術大学院大学
研究代表者	部局 研究推進機構 職 特任准教授 氏名 畑中 美穂

1. 研究種目名 新学術領域研究（研究領域提案型）

2. 課題番号 17H06445

3. 研究課題名 自動反応経路探索を用いるハイブリッド触媒系の機構解明と反応性決定因子の抽出

4. 研究期間 平成29年度～令和3年度

5. 領域番号・区分 2907 計画研究

6. 研究実績の概要

複数の触媒が協働的に作用するハイブリッド触媒系のメカニズム解明には、反応経路の網羅的探索が不可欠である。本研究では、反応経路を自動的に探索する方法論の一つである「人工力誘起反応法(Artificial Force Induced Reaction: AFIR法)」を駆使し、領域内で研究が進められる様々なハイブリッド触媒系の機構解明に取り組んだ。

今年度は、前年度に引き続き、不斉トリアゾリウム塩を用いる開環付加反応の機構解明に取り組んだ。本反応は、律速段階において触媒2分子が関与することが実験的に明らかにされている。そこで、律速段階の遷移状態に着目し、AFIR法を用いることで、コンフォメーションの異なる60個の構造を求めた。得られた構造を効率よく解析すべく、新しい解析法を提案した。まず、遷移状態間のエネルギー差を目的変数に、各原子上の部分電荷から求まる静電相互作用エネルギー項、および、ファンデルワールスエネルギー項を説明変数とした上で、PLS回帰モデルを構築し、エネルギー差に大きく寄与する原子間ペアのランキングを作った。その結果、複雑な構造の中から、遷移状態の安定性に大きく寄与する原子間ペアを効率よく抽出することが可能となった。この手法は、PLS回帰モデル作成に利用するデータの範囲を変えることで、比較的安定な遷移状態のエネルギーに寄与する原子ペア、大きく不安定化した遷移状態のエネルギーに寄与するペアを分けて抽出できることが大きな利点の一つであると言える。

7. キーワード

反応経路自動探索 密度汎関数法

8. 現在までの進捗状況

区分 (2) おおむね順調に進展している。

理由

複数の触媒系の反応機構の研究を進めている。非常に複雑な系の解析には時間がかかっているものの、反応機構の調べを進める上で、新たな解析手法の提案に結び付いたものもあるため、全体としてはおおむね順調に進展していると言える。

9. 今後の研究の推進方策

ハイブリッド触媒系は、複数の触媒が関与するため、計算コストが高くなってしまう。そのため、反応経路を(数か月単位のスケースで)計算するためには、電子状態の計算を大胆に近似せざるを得ない。しかし、ハイブリッド触媒系の中には、反応中心が未知であったり、反応中心が反応の進行に伴い変化するなど、従来の手法(ONIOM法など)の適用にも困難が伴っていた。そこで、今後は反応中心が未知の場合であっても、適切に反応中心を選びながら、反応経路の探索が行えるよう、検討していく予定である。

10. 研究発表(令和元年度の研究成果)

〔雑誌論文〕 計10件(うち査読付論文 8件 / うち国際共著論文 0件 / うちオープンアクセス 1件)

1. 著者名 Domon K.、Puripat M.、Fujiyoshi K.、Hatanaka M.、Kawashima S. A.、Yamatsugu K.、Kanai M.	4. 卷 6
2. 論文標題 Catalytic Chemoselective O-Phosphorylation of Alcohols	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Central Science	6. 最初と最後の頁 283 ~ 292
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1021/acscentsci.9b01272	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 Aoki Shin、Kikuchi Chiharu、Kitagawa Yuichi、Hasegawa Yasuchika、Sonoike Shotaro、Saga Yutaka、Hatanaka Miho	4. 卷 2019
2. 論文標題 Evaluation of Zn ²⁺ Coordination Structures in Chiral Zn ²⁺ Complexes Based on Shape Measurement Factors: Relationships between Activity and the Coordination Structure	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 European Journal of Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 4740 ~ 4751
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1002/ejic.201900934	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 Miyazaki Aya、Hatanaka Miho	4. 卷 11
2. 論文標題 The Origins of the Stereoselectivity and Enantioswitch in the Rare Earth Catalyzed Michaeli Addition: A Computational Study	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ChemCatChem	6. 最初と最後の頁 4036 ~ 4042
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1002/cctc.201900555	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 Kurosaki Ryo, Hayashi Hironobu, Suzuki Mitsuharu, Jiang Julong, Hatanaka Miho, Aratani Naoki, Yamada Hiroko	4.巻 10
2.論文標題 A remarkably strained cyclopyrenylene trimer that undergoes metal-free direct oxygen insertion into the biaryl C-C -bond	5.発行年 2019年
3.雑誌名 Chemical Science	6.最初と最後の頁 6785 ~ 6790
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) DOI: 10.1039/c9sc01777a	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 Ogata Shuhei, Komiya Hiroaki, Goto Naoto, Tanabe Ryota, Sugimoto Kunihisa, Kawaguchi Shogo, Goto Kenta, Hatanaka Miho, Ishii Ayumi, Hasegawa Miki	4.巻 48
2.論文標題 Strong Luminescent Europium Complexes Induced by the Unprecedented Anti-chelate Effect of Acyl Groups on a N6-Hexadentate Ligand	5.発行年 2019年
3.雑誌名 Chemistry Letters	6.最初と最後の頁 593 ~ 596
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1246/cl.190140	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 Sata R., Suzuki H., Ueno N., Morisawa Y., Hatanaka M., Wakabayashia T.	4.巻 32
2.論文標題 UV-polarizing linear polyyne molecules aligned in PVA	5.発行年 2019年
3.雑誌名 Chinese Journal of Chemical Physics	6.最初と最後の頁 175 ~ 181
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1063/1674-0068/cjcp1812273	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 Endo Asuka, Hatanaka Miho, Ueno Nami, Morisawa Yusuke, Wakabayashi Tomonari	4.巻 45
2.論文標題 Bi2Ne: Weakly bound cluster of diatomic bismuth with neon	5.発行年 2019年
3.雑誌名 Low Temperature Physics	6.最初と最後の頁 689 ~ 696
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) DOI: 10.1063/1.5111288	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 Harabuchi Yu、Hatanaka Miho、Maeda Satoshi	4.巻 2
2.論文標題 Exploring approximate geometries of minimum energy conical intersections by TDDFT calculations	5.発行年 2019年
3.雑誌名 Chemical Physics Letters: X	6.最初と最後の頁 100007 ~ 100007
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1016/j.cpletx.2019.100007	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 Ishihara Kodai、Araki Yuna、Tada Mizuki、Takayama Tsutomu、Sakai Yoichi、Sameera W. M. C.、Ohki Yasuhiro	4.巻 -
2.論文標題 Synthesis of Dinuclear Mo-Fe Hydride Complexes and Catalytic-Silylation of N2	5.発行年 2020年
3.雑誌名 Chemistry: A European Journal	6.最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1002/chem.202000104	査読の有無 無
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 Takeda Youhei、Matsuno Tetsuya、Sharma Akhilesh K.、Sameera W. M. C.、Minakata Satoshi	4.巻 25
2.論文標題 Asymmetric Synthesis of 2-Aryl Amino Acids through Pd-Catalyzed Enantiospecific and Regioselective Ring-Opening Suzuki-Miyaura Arylation of Aziridine 2-carboxylates	5.発行年 2019年
3.雑誌名 Chemistry: A European Journal	6.最初と最後の頁 10226 ~ 10231
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1002/chem.201902009	査読の有無 無
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19件 (うち招待講演 11件 / うち国際学会 7件)

1.発表者名 M. Hatanaka
2.発表標題 Database and Machine-Learning Enabled New Insights into the Lanthanide Luminescence Materials
3.学会等名 The 9th Asia-Pacific Association of Theoretical and Computational Chemists(招待講演)(国際学会)
4.発表年 2019年

1. 発表者名 M. Hatanaka
2. 発表標題 Application of automated reaction path search method to a systematic search of transition states
3. 学会等名 The 1st International Symposium on Hybrid Catalysis for Enabling Molecular Synthesis on Demand (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 M. Hatanaka
2. 発表標題 Theoretical prediction of luminescent intensities lanthanide complexes
3. 学会等名 International Symposium on Circularly polarized luminescence and Related Phenomena (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 M. Hatanaka
2. 発表標題 Computational Chemistry Meets Machine Learning: A Case Study of Lanthanide Luminescence Material
3. 学会等名 The 19th Tateshina Conference (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 畠中美穂
2. 発表標題 量子化学計算と機械学習の融合による化学現象の理解の深化と新規材料の設計
3. 学会等名 大阪府立大RIMED第21回研究会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名
畠中美穂

2. 発表標題
量子化学と機械学習の効率的活用

3. 学会等名
新化学技術推進協会 先端化学・材料技術部会 コンピュータケミストリ分科会講演会（招待講演）

4. 発表年
2019年

1. 発表者名
畠中美穂

2. 発表標題
Database and Machine-Learning Enabled New Insights into the Lanthanide Luminescence Materials

3. 学会等名
大阪府立大学マテリアル工学コロキウム（招待講演）

4. 発表年
2019年

1. 発表者名
畠中美穂

2. 発表標題
マテリアルズ・インフォマティクスの概念と要素技術～今日から始める機械学習・化学屋編～

3. 学会等名
分析化学近畿支部若手の会（招待講演）

4. 発表年
2019年

1. 発表者名
畠中美穂

2. 発表標題
反応経路自動探索を用いる機構解析と機械学習による効率的材料探索

3. 学会等名
有機合成化学協会「AIと有機合成化学」第3回勉強会（招待講演）

4. 発表年
2019年

1. 発表者名 畠中美穂
2. 発表標題 量子化学計算によるマイクロ波効果の解明2
3. 学会等名 電磁波励起反応場第188委員会 2019年度第2回ワークショップ（招待講演）
4. 発表年 2019年
1. 発表者名 畠中美穂
2. 発表標題 消光経路のデータベースと機械学習を用いるランタノイド発光材料の理解・分子設計
3. 学会等名 光機能材料研究会第73回講演会（招待講演）
4. 発表年 2019年
1. 発表者名 吉村誠慶, 松尾司, 畠中美穂
2. 発表標題 ハーフペアレント型ジアゾメタンの光反応に関する理論的研究
3. 学会等名 第42回ケモインフォマティクス討論会
4. 発表年 2019年
1. 発表者名 奥野博貴, 畠中美穂
2. 発表標題 14族元素化合物の安定性と結合性に関する理論的研究
3. 学会等名 第42回ケモインフォマティクス討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名

永野駿介, 中野宏明, 高橋亮則, 畑中美穂

2. 発表標題

金属錯体を触媒とするアルキド樹脂重合機構の理論的解明

3. 学会等名

第42回ケモインフォマティクス討論会

4. 発表年

2019年

1. 発表者名

吉村誠慶, 萩原陽平, 坂井教郎, 畑中美穂

2. 発表標題

人工力誘起反応法を用いたパラジウム触媒による分子内環化反応経路の探索

3. 学会等名

第13回分子科学討論会

4. 発表年

2019年

1. 発表者名

永野駿介, 中野宏明, 高橋亮則, 畑中美穂

2. 発表標題

金属錯体を触媒とするアルキド樹脂重合機構の理論的解明

3. 学会等名

第13回分子科学討論会

4. 発表年

2019年

1. 発表者名

W. M. C. Sameera

2. 発表標題

Exploring mechanistic puzzles in Pd-catalyzed aziridine ring-opening reactions

3. 学会等名

The Asia-Pacific Association of Theoretical and Computational Chemists (招待講演) (国際学会)

4. 発表年

2019年

1. 発表者名

W. M. C. Sameera, F. Maseras

2. 発表標題

Combining modern force fields with ONIOM(QM/MM): the SICTWO interface.

3. 学会等名

The Asia-Pacific Association of Theoretical and Computational Chemists (国際学会)

4. 発表年

2019年

1. 発表者名

W. M. C. Sameera

2. 発表標題

in the reaction mechanisms: quantum mechanics/molecular mechanics (QM/MM) studies.

3. 学会等名

The 1st Symposium International on Hybrid Catalysis for Enabling Molecular Synthesis on Demand (国際学会)

4. 発表年

2019年

(図書) 計0件

1.1. 研究成果による産業財産権の出願・取得状況

計0件 (うち出願0件 / うち取得0件)

1.2. 科研費を使用して開催した国際研究集会

計0件

1.3. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

-

1.4. 備考

-