

様 式 C - 7 - 1

平成 2 9 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）

所属研究機関名称		奈良先端科学技術大学院大学	機関番号	1 4 6 0 3
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 17H064453 . 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 2 9 年度 ~ 平成 3 3 年度 5 . 領域番号・区分 2907 計画研究

## 6 . 研究実績の概要

本年度はハイブリッド触媒系設計の足掛かりとして、反応経路自動探索(Global Reaction Route Mapping: GRRM)を用いた種々の反応の機構解明に取り組んだ。初めに着目したのは、相間移動触媒を用いたアミノ化による不斉四級炭素の構築における立体選択性発現機構である。本研究で着目した相間移動触媒は、触媒中心となる二つのアミンの間にアルキル鎖があるため、触媒自体が柔軟に構造変化し、多数のコンフォメーションを取る可能性がある。そこでGRRMの一つである非調和下方歪跡法(Anharmonic downward distortion following: ADDF)を用い、触媒のコンフォメーションを網羅的に探索したところ、多数のコンフォマーが得られたが、ほとんどのコンフォマーは触媒内の立体反発により安定に存在せず、一つのコンフォマーだけが安定に存在することが分かった。さらに触媒の安定なコンフォマーと反応物の会合体の構造を調べることで、生成物の立体選択性が反応前駆体の安定性によって決まっていることが分かった。

着目した反応二つ目は不斉トリアゾリウム塩を用いる開環付加反応である。本反応では、反応物にアジリジンのラセミ体を用いると、S体だけが反応し、R体は未反応のまま回収されることが実験的に明らかにされている。そこで、この理由を明らかにするために、GRRMのもう一つの方法である人工力誘起反応法(Artificial force induced reaction: AFIR)を用いて、触媒と二つの反応物（オキシインドールとアジリジン）の安定構造、及び、それらの間の炭素-炭素結合生成段階の遷移状態を網羅的に調べた。その結果、アジリジンと触媒の会合体形成による安定化エネルギーがS体・R体で大きく異なり、R体は触媒との立体反発が大きく、会合体を形成しにくいことが分かった。

## 7 . キーワード

反応経路自動探索

## 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  
複数の反応の理論的機構解明を同時に行っているが、当初の計画以上に早く機構を明らかにできたものもあれば、機構解明の後に理論的触媒設計の足掛かりが得られ、当初の計画以上の進展があったものもある。逆に、計画時には予期していなかった計算上問題により、進捗状況の芳しくないものもあるため、一概には言えないが、全体的にはおおむね順調に進展していると言える。

2 版

## 9. 今後の研究の推進方策

反応経路自動探索による触媒反応の機構解析を行うことで、反応性や選択性を決める鍵を効率的に抽出することは可能になりつつある。この情報を元に、鍵となる段階の遷移状態を様々な触媒に対して求めれば、理論的触媒スクリーニングも可能になり、従来よりも高効率な触媒設計が可能になると期待できる。しかし、遷移状態の計算は（反応経路自動探索を用いたとしても）容易な計算ではないため、高速な理論的触媒スクリーニングの実現には未だ到達していない。そこで、反応性や選択性を決める鍵を（遷移状態よりも簡便に計算できるパラメタとして）数値化し、このパラメタのスクリーニングによって望む活性を持つ触媒を理論的に見つけることを目指す。

## 10. 研究発表（平成29年度の研究成果）

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件 / うち国際共著論文 1件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Hatanaka Miho, Osawa Ayato, Wakabayashi Tomonari, Morokuma Keiji, Hasegawa Miki	4. 巻 20
2. 論文標題 Computational study on the luminescence quantum yields of terbium complexes with 2,2 - bipyridine derivative ligands	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 3328 ~ 3333
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/C7CP06361J	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 Oku Tomoharu, Okada Masaki, Puripat Maneeporn, Hatanaka Miho, Morokuma Keiji, Choi Jun-Chul	4. 巻 25
2. 論文標題 Promotional effect of CH <sub>3</sub> I on hydroxycarbonylation of cycloalkene using homogeneous rhodium catalysts with PPh <sub>3</sub> ligand	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of CO <sub>2</sub> Utilization	6. 最初と最後の頁 1~5
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jcou.2018.02.015	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 S. Ogata, N. Goto, S. Sakurai, A. Ishii, M. Hatanaka, K. Yoshihara, R. Tanabe, K. Kayano, R. Magaribuchi, K. Goto, M. Hasegawa	4. 巻 印刷中
2. 論文標題 Alkyl chain elongation and acyl group effects in a series of Eu/Tb complexes with hexadentate -electronic skeletons and their enhanced luminescence in solutions	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	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） なし	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 畑中 美穂	4. 巻 16
2. 論文標題 自動反応経路探索を用いる不斉触媒反応の機構解明と機械学習による効率的解析	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Computer Chemistry, Japan	6. 最初と最後の頁 163 ~ 164
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2477/jccj.2017-0065	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 Sharma Akhilesh K., Sameera W. M. C., Jin Masayoshi, Adak Laksmikanta, Okuzono Chiemi, Iwamoto Takahiro, Kato Masako, Nakamura Masaharu, Morokuma Keiji	4. 巻 139
2. 論文標題 DFT and AFIR Study on the Mechanism and the Origin of Enantioselectivity in Iron-Catalyzed Cross-Coupling Reactions	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 16117 ~ 16125
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.7b05917	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 Stenger-Smith Jenny, Chakraborty Indranil, Sameera W.M.C., Mascharak Pradip K.	4. 巻 471
2. 論文標題 Antimicrobial silver (I) complexes derived from aryl-benzothiazoles as turn-on sensors: Syntheses, properties and density functional studies	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Inorganica Chimica Acta	6. 最初と最後の頁 326 ~ 335
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ica.2017.11.022	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 Ogawa Tomohiro, Sameera W. M. C., Yoshida Masaki, Kobayashi Atsushi, Kato Masako	4. 巻 47
2. 論文標題 Luminescent ionic liquids based on cyclometalated platinum(II) complexes exhibiting thermochromic behaviour in different colour regions	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 5589-5594
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8DT00651B	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 -

2 版

〔学会発表〕 計21件（うち招待講演 13件 / うち国際学会 8件）

1. 発表者名 畑中美穂
2. 発表標題 反応経路自動探索による機構解析と理論的材料設計に向けた試み
3. 学会等名 第31期CMMフォーラム 本例会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 畑中美穂
2. 発表標題 自動反応経路探索による光機能性材料の機能予測
3. 学会等名 日本化学会 第98春季年会（2018）（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 畑中美穂
2. 発表標題 自動反応経路探索を用いる触媒反応の機構解析と機械学習を用いた効率化への試み
3. 学会等名 さきがけマテリアルズインフォマティクス 第1回公開シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 畑中美穂
2. 発表標題 自動反応経路探索を用いる機構解明と機械学習を用いる計算の効率化
3. 学会等名 大阪大学産業科学研究所 ナノテクセンター若手セミナー（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 畑中美穂
2. 発表標題 自動反応経路探索を用いる不斉アルドール反応の機構解明と機械学習を用いた効率的解析
3. 学会等名 分子合成オンデマンドを実現するハイブリッド触媒系の創製 第一回公開シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 畑中美穂
2. 発表標題 自動反応経路探索を用いる触媒反応の機構解析と機械学習を用いた効率化への試み
3. 学会等名 分子系の複合電子機能第181委員会 第28回研究会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Miho Hatanaka
2. 発表標題 Lanthanide Chemistry: Catalytic Reaction and Luminescence
3. 学会等名 The 21th East Asian Workshop on Chemical Dynamics (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 畑中美穂
2. 発表標題 柔らかな不斉触媒系における立体選択性発現機構の解明
3. 学会等名 新学術領域「柔らかな分子系」第24回ワークショップ 若手研究者が描く分子理論の未来 (招待講演)
4. 発表年 2017年

2 版

1. 発表者名 Miho Hatanaka
2. 発表標題 Computational study on the thermosensitivity of the emission intensities from lanthanide materials
3. 学会等名 9th Asian Consortium on Computational Materials Science (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Miho Hatanaka
2. 発表標題 Global Reaction Route Mapping Study on Asymmetric C-C Bond Formation
3. 学会等名 4th Challenges in Computational Homogeneous Catalysis (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 畑中美穂
2. 発表標題 自動反応経路探索を用いる不斉触媒反応の機構解明と機械学習による効率的解析
3. 学会等名 日本コンピュータ化学会2017秋季年会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Miho Hatanaka
2. 発表標題 Theoretical Study on the Origin of the Enantioselectivity of Flexible Catalytic Systems
3. 学会等名 11th Triennial Congress of the World Association of Theoretical and Computational Chemists (WATOC 2017) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Maneeporn Puripat, Miho Hatanaka, Keiji Morokuma
2. 発表標題 Theoretical Investigation of Catalytic Hydrocarboxylation of Olefins with CO <sub>2</sub>
3. 学会等名 第11回分子科学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 瀬川実礼, 中井英隆, 若林知成, 畑中美穂
2. 発表標題 イリジウム二核錯体を用いる第一級アルコールの酸化反応に関する理論的研究
3. 学会等名 第11回分子科学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Takayoshi Yoshimura, Yohei Ogiwara, Norio Sakai, Miho Hatanaka
2. 発表標題 Theoretical study on palladium(0)-catalyzed intramolecular cyclization: formation of $\beta$ -lactam
3. 学会等名 第15回京都大学福井謙一記念研究センターシンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 鎌田安奈, 畑中美穂
2. 発表標題 不斉トリアゾリウム塩を触媒とする開環アルキル化における立体選択性発現機構の解明
3. 学会等名 第15回京都大学福井謙一記念研究センターシンポジウム
4. 発表年 2018年

2 版

1. 発表者名 宮崎文, 畑中美穂
2. 発表標題 不斉希土類 N,N' - ジオキシド誘導体を触媒とするマイケル付加反応の立体選択性発現機構の解明
3. 学会等名 第15回京都大学福井謙一記念研究センターシンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 W. M. C. Sameera
2. 発表標題 A hybrid QM/MM approach to calculate binding energies of radical species on crystalline water ice.
3. 学会等名 255th ACS National Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 W. M. C. Sameera
2. 発表標題 On the mechanism and selectivity of transition metal-catalyzed N-N and C-C bond formation reactions
3. 学会等名 8th Asia pacific conference in theoretical and computational chemistry (APCTCC8) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 W. M. C. Sameera
2. 発表標題 On the selectivity of transition metal catalysis: DFT and MC-AFIR studies
3. 学会等名 International conference on theoretical and high performance computational chemistry 2017 (国際学会)
4. 発表年 2017年



1. 発表者名 W. M. C. Sameera
2. 発表標題 Computational catalysis using quantum mechanics/molecular mechanics (QM/MM) and artificial forceinduced reaction (AFIR) methods
3. 学会等名 BIT's 8th Annual Global Congress of Catalysis 2017 (GCC-2017) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

## 〔図書〕 計2件

1. 著者名 畑中美穂	4. 発行年 2018年
2. 出版社 情報機構	5. 総ページ数 237
3. 書名 "マテリアルズ・インフォマティクスにおけるデータの取り扱い", マテリアルズ・インフォマティクス ～データ科学と計算・実験の融合による材料開発～	

1. 著者名 Romain Ramozzi, W. M. C. Sameera, Keiji Morokuma	4. 発行年 2018年
2. 出版社 World scientific publishing	5. 総ページ数 624
3. 書名 "Predicting reaction pathways from reactants", Applied Theoretical Chemistry	

## 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

-