

第一原理分子動力学計算による CO₂ 吸収液の反応中間生成物の安定性○窪田 善之¹, Tomáš Bučko^{2,3}¹ 関電技研, ²Comenius Univ., ³Slovak Acad. Sci.

kubota.yoshiyuki@c4.kepco.co.jp

火力発電所から排出される二酸化炭素 (CO₂) を分離回収する技術として、一般的にアミン水溶液を用いた化学吸収法が用いられる。1 級、2 級アミンと CO₂ との反応機構として、反応中間生成物であるアミンツヴィッターイオン (AMZW) を介する機構と AMZW を介さない機構が提案されている。CO₂ 吸収速度の実験から、2-aminoethanol (慣用名:MEA) 水溶液については MEAZW を介さない機構が、2,2'-Iminodiethanol (慣用名:DEA) 水溶液については両方の機構が実験値をよく再現することが報告されている[1,2]。Sumon らは第一原理分子動力学 (AIMD) 計算を用いて、水溶液中での MEAZW は 0.6 ps で自発的に脱水素が起きること、DEAZW は 110 ps の MD 時間まで安定であることを報告した[3]。著者らは AIMD-ブルームーン・アンサンブル (BME) 法を用いて、水溶液中では MEA カーバメートイオン (MEAC) + H₃O⁺ が MEAZW よりわずかに安定であることを予測した[4]。本研究では、BME 法を用いて、DEAZW の安定性について調べる。

全ての計算は、VASP5.3.3 を用いて実行された。DEAZW 水溶液は、一辺 1.5054 nm の繰り返し立方体に水 106 分子と DEAZW1 分子を入れることにより構築された。AIMD は、Nosé-Hoover 熱浴により標的溫度 300 K で制御され、NVT アンサンブルにより実行された。イオンの時間ステップは 1 fs とした。電子状態は、密度汎関数理論により計算された。

Sumon らの結果と同様に、水溶液中では DEAZW が 300 ps の MD 時間にわたって変化しなかった[3]。次に、DEAZW と隣接する水分子の水素移動の自由エネルギーを計算するために制約条件のある AIMD 計算を実行した。DEAZW からの脱水素の自由エネルギー障壁は、

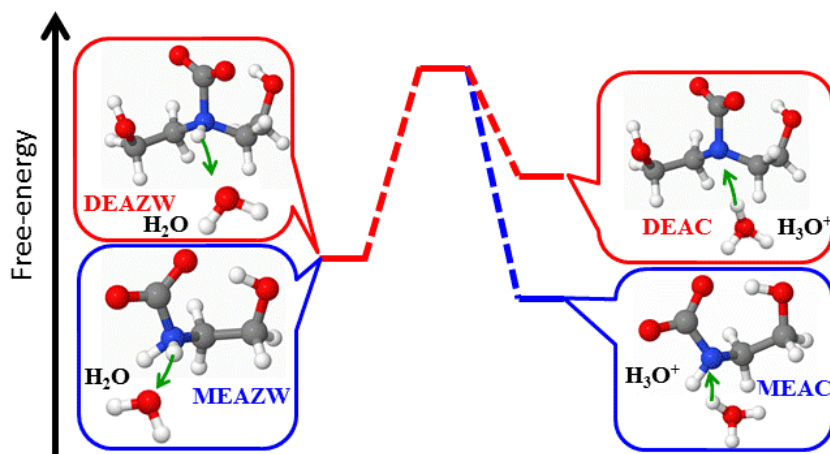


Fig. 1 Schematic free-energy profiles of the proton transfer between carbamate ion and water molecule for MEAZW and DEAZW

Blue, red, gray, and white spheres represent the atoms N, O, C, and H.

MEAZW のそれとほとんど同じであったが、H₃O⁺ から DEA カーバメートイオン (DEAC) への水素移動の自由エネルギー障壁は、MEAC へのそれと比べてずっと小さかった。したがって BME により予測された自由エネルギープロファイルは、DEAZW が安定であるという AIMD の予測を支持した (Fig. 1)。詳細は当日、報告する。

参考文献

- [1] A. Aboudheir, P. Tontiwachwuthikul, A. Chakma, R. Idem, Chem. Eng. Sci. **58**, 5195–5210 (2003).
 [2] M. Siemieniec, H. Kierzkowska-Pawlak, A. Chacuk, Ecol. Chem. Eng. S. **19**, 55–66 (2012).
 [3] K. Z. Sumon, A. Henni, A. L. L. East, J. Phys. Chem. Lett. **5**, 1151–1156 (2014).
 [4] Y. Kubota, T. Ohnuma, T. Bučko, J. Chem. Phys. **146**, 094303 (2017).

3L02

第一原理分子動力学法による

金属酸化物担体上でのプラチナクラスター凝集過程のシミュレーション

○小泉 健一^{1,2}, 信定 克幸^{1,2}, Mauro Boero³

¹分子研, ²京大 ESICB, ³IPCMS

koizumi@ims.ac.jp

プラチナは三元触媒に用いられるなど、実用的な触媒の作成に有望な元素である。近年の第一原理分子動力学によるシミュレーションでは、クラスターがある決まった形状を持つというこれまでの直感的なイメージは覆されてきており、遷移金属クラスターは柔らかく、容易に構造変化することが明らかになってきている[1]。この構造の柔らかさから、クラスターは担体上で凝集することで、大きなクラスターとなり、表面積を減少させ、触媒活性を低下させてしまう。第三周期の遷移金属元素はプラチナよりも強力な酸素への親和性を持っており、これをうまくプラチナクラスターにドーピングすることで、金属酸化物担体への吸着力を上げて凝集を防ぐことが可能であることを第一原理に基づいた化学反応シミュレーションから実証する。純粋な 8 原子のプラチナクラスターを 5.0 オングストローム離れた所からシミュレーションを行うと、グラフェン、MgO 及び TiO₂ の担体で自発的に凝集することが確認された。先行研究から 8 原子サイズのプラチナクラスターでは、ニッケル原子はクラスターの内部に潜り込むことがすでに明らかになっている[2]。このためクラスターの下部にニッケルがドーピングされた際には、ニッケル元素が MgO 及び TiO₂ 表面の酸素と強い結合を作ることが確認されている[2]。系に拘束条件を与えて化学反応を強制的に進行させるブルームーンアンサンブルの自由エネルギー・サンプリング法と密度汎関数理論に基づいた Car-Parrinello 分子動力学を結合させ、ドーピングをおこなったクラスターの凝集過程をシミュレートすると、ドーピングを行っていないクラスターとは異なり、凝集過程に自由エネルギーのバリアが現れることが明らかとなった。拘束条件はクラスターに存在する各原子の平均配位数に設定する拘束を新たに導入し、シミュレーションを行った。クラスターの構造変化及びその柔らかさは温度によって大きな影響を受けるため、自動車触媒として重要な高温時(700K)のシミュレーションを行った所、同様の結果を得た。40 原子を用いた大きなクラスターの場合、10 個程度の多数のニッケルのドーピングがクラスターと金属酸化物担体を接着させるのに必要であることが明らかとなった。さらなる詳細は当日報告する[3]。

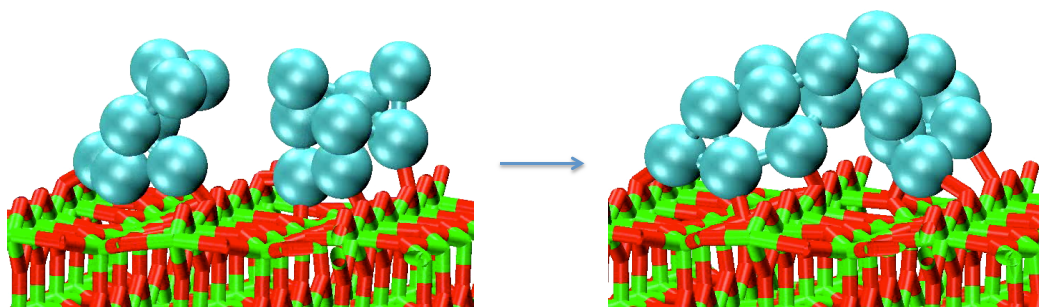


図: TiO₂ 表面上でのプラチナクラスターの自発的凝集

[参考文献]

[1]Santarossa, G.; Vargas, A.; Iannuzzi, M.; Baiker, A. *Phys. Rev. B* 2010, 81, 174205

[2]Koizumi, K.; Nobusada, K.; Boero, M. *Chem. Eur. J* 2016, 22, 5181

[3]Koizumi, K.; Nobusada, K.; Boero, M. *Chem. Eur. J* 2017, 23, 1531

(Highlighted as “Hot paper” and “Frontispiece”)

金属有機構造体内部における分子の近接場光二倍波励起

○野田 真史¹, 山口 真生², 信定 克幸¹¹分子研, ²東大院工

noda@ims.ac.jp

光近接場は光をナノ構造体に照射したときに、構造体付近に現れる急峻な勾配をもつ電磁場である。その空間的非一様性により、従来の光を照射したときには見られなかったさまざまな興味深い物理現象が見られることが指摘されている[1]。しかしながら、これまで分子の形状を反映した光近接場光源は考慮されてこなかった。そこで我々は光近接場光源が存在するときの分子の光誘起電子ダイナミクスの第一原理計算を行い、励起ダイナミクスの一例として金属有機構造体(IRMOF-10)におけるアセチレン分子の二倍波励起の解析を行った。

これまで我々は数 nm 以上の実在系ナノ構造体の光誘起電子ダイナミクスを扱うことができる第一原理計算手法プログラム GCEED を開発してきたが[2]、このプログラムに周期系を取り扱う機能を実装し計算を行った。

吸収スペクトル計算から、IRMOF-10 単体には 3.38eV に、アセチレン分子単体には分子軸に垂直な方向に 7.10eV の吸収があることが分かった。また、IRMOF-10 単体に共鳴である 3.38eV の振動数を持つ $10^{10}\text{W}/\text{cm}^2$ のレーザーを照射した結果、IRMOF-10 周辺に 1 桁大きな強度を持つ近接場光が生じ、その近接場光はレーザー偏向方向に垂直な向きに二倍波の成分を持つことが分かった。そこで、この近接場光下におけるアセチレン分子の電子励起を調べるために、本来ならば複合系におけるアセチレン分子の電子励起を調べるべきであるが、IRMOF-10 が発する近接場光を先に計算し、その近接場光下でのアセチレン分子単体の電子状態を時間発展させた。このとき、アセチレン分子はもともとの入射レーザーの偏向方向と平行になるように配置した。その結果、アセチレン分子に平行な向きには基本波に相当する誘起双極子モーメントが生じているのに対し、垂直な向きには二倍波に相当する誘起双極子モーメントが発生した(図 1)。また、アセチレン分子単体に、近接場光と同程度の強度で分子軸に垂直方向に偏向を持つ 3.39eV のレーザーを入射した結果、二光子励起に相当する誘起双極子モーメントのパワースペクトルは近接場光の二倍波励起に比べ6桁小さかった。このことから、二光子励起よりも圧倒的に効率的に、近接場光により二倍波励起を起こせると言える。また、IRMOF-10/アセチレン分子複合系に 3.38eV の振動数を持つレーザーを照射したところ、アセチレン分子には分子軸に垂直な方向に二倍波の成分を持つ誘起双極子モーメントが生じ、その大きさは近接場光下で得られたものと同程度であった。詳細は当日発表する。

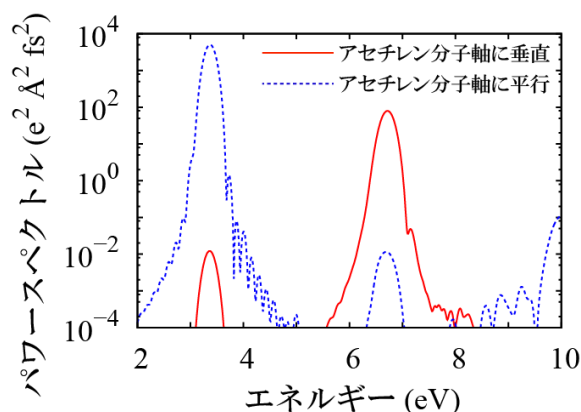


図 1 近接場光下においてアセチレン分子に発生する誘起双極子モーメントのパワースペクトル。

[1] M. Yamaguchi *et al.*, Appl. Phys. Lett. **106**, 191103 (2015); M. Yamaguchi *et al.*, Phys. Rev. A, **92**, 043809 (2015); M. Yamaguchi *et al.*, J. Phys. Chem. C **120**, 23748 (2016).

[2] M. Noda *et al.*, J. Comput. Phys., **265**, 145 (2014); M. Noda *et al.*, JPS Conf. Proc., **5**, 011010 (2015); K. Iida *et al.*, J. Phys. Chem. C, **120**, 2753 (2016).

XFEL 誘起超高速ダイナミクスの実験・理論展開

○河野 裕彦¹, 中村公亮¹, 落合宏平¹, 岡田朝彦¹, 及川啓太¹, 菱沼直樹¹,
花崎浩太¹, 菅野学¹, 高梨司², 永谷清信³, 上田潔²

¹東北大院理, ²東北大多元研, ³京大院理

hirohiko-kono@m.tohoku.ac.jp

【序】X線自由電子レーザー (X-ray Free Electron Laser: XFEL) は物質科学に新たなイノベーションをもたらす光として期待されており, 我が国でも XFEL 施設 SACLA が完成した。高強度 X 線パルスを用いると, 結晶化していない試料からでも X 線回折像が得られ, 単一粒子レベルでの構造が決定できると期待されている。すでに, フェムト秒の XFEL パルスと光学レーザーとのポンプ・プローブ計測を利用して分子ダイナミクスを追う研究も始まっている。しかしながら, 高強度の X 線に試料が曝されると, 内殻イオン化に続いて起こるオージェ効果によって数フェムト秒のオーダーで多価イオンが生成し, クーロン爆発によって試料が損傷を受ける。たとえば, ヨウ素などの重原子は XFEL に敏感に反応し, 内殻電子脱離や原子オージェ過程の後, 分子オージェなどを経て重原子に局在した正電荷が速やかに分子全体に行き渡る[1]。この問題を克服する一つの方法として, 10 fs 程度の超短 XFEL パルスを利用して, 大きな構造変化が起こる前に X 線の回折信号を取得する diffract-before-destroy scheme [2] が提案, 応用されている。一方, XFEL によるクーロン爆発自体の研究も, 解離イオンの運動量を利用した分子イメージング法の確立や放射線損傷の機構解明にも寄与するものとして注目されている。本研究では, XFEL 誘起クーロン爆発の動力学シミュレーション法の開発と応用を目指して, 放射線増感剤として使われる 5 ヨードウラシル(5-IU)などを対象に, 解離イオンの運動量分布や角度相関を求め, その有用性を実験結果と比較しながら検証した。

【方法】現状では, 内殻イオン化からクーロン爆発に至る全過程を第一原理的に追跡することは, きわめて困難である[3]。本研究では, 化学結合の効果や原子核の動きは密度汎関数法に基づく半経験的電子状態計算法, 密度汎関数強束縛(DFTB)法を使うこととし, 内殻イオン化から分子オージェによる正電荷の発生と生成した電子励起状態からの振動緩和をモデル化して, 統計サンプリングが可能な高速の動力学シミュレーション法を開発した[4]。

【結果・考察】5-IU などに適用した結果, その各解離イオンの運動エネルギーのピークと数 10 eV に及ぶ幅を再現することができた。5-IU の実験結果によれば, ほぼ同じ質量を持つ O, N, C イオンでは, O イオンの運動エネルギーが最も高く, C イオンが最も低いが, これはイオン原子が多価イオン分子から飛び出す順番に対応していることがわかった。つまり, 運動エネルギーがクーロン爆発の時系列を反映している。ウラシル環の外側の O の放出が他の 2 つのイオンより早いことから予想されるように, 環の外側の O や H とヨウ素イオンとの二体角度相関は分子の構造そのものを反映しており, 超高速の分子イメージングの可能性が実験的・理論的に確認できた。本手法を用いれば, 分子がもつクーロン爆発のエネルギーや時間スケールが予測でき, 実験では得られない全イオンのコインシデンス情報が手に入る。

最近, DNA の 1 本鎖切断は熱や OH ラジカルによって引き起こされるが, 2 本鎖切断の引き金は OH ラジカルだけであるという実験結果が報告された[5]。その分子論的な機構解明にも, XFEL を使ったラジカル発生の時空間制御や鎖切断の実時間追跡などの展開が期待できる。ただし, 本手法では生成した正電荷が瞬時に分子全体に広がると仮定しており, DNA のような大きな分子の電荷が時空間上をどのように伝搬するかという根本的な問いに答えるには励起状態の動力学を組み込む必要がある。より第一原理的な方法との融合が必須である[3]。

[1] K. Motomura et al., J. Phys. Chem. Lett. **6**, 2944 (2015). [2] C. H. Yoon et al., Sci. Rep. **6**, 24791 (2016).

[3] L. Inhester et al., Phys. Rev. A **94**, 023422 (2016). [4] K. Nagaya et al., Faraday Discussions **194**, 537(2016). [5] A. K. Dharmadhikari et al., Phys. Rev. Lett. **112**, 138105 (2014).

3L05

QM/MM 計算による銅、亜鉛を含む活性酸素除去触媒の反応機構の解明

○リントウルオト正美¹、山田知明¹、リントウルオトユハミカエル²

¹京府大生命環境, ²京大院工

masami@kpu.ac.jp

銅、亜鉛を含む細胞外活性酸素除去酵素 (SOD3) の電子およびプロトン移動を含む全酵素触媒反応機構を明らかにした。SOD は酸素アニオンラジカル $O_2^{\cdot-}$ を過酸化水素分子に変換する。ヒトの SOD は三種存在しており、そのうち細胞内に存在する SOD1 と細胞外に存在する SOD3 は銅と亜鉛を反応活性サイトに有する。SOD1 の点変異が家族性筋萎縮性側索硬化症と関連性があり、SOD3 は糖尿病患者の様々な疾患発症と関連性があることが報告されている。SOD1 と SOD3 の反応活性サイトの周辺はほぼ同じで銅は4つの His 残基に亜鉛は3つの His 残基と1つの Asp 残基に配位されている。配位 His 残基のうち一つの残基が2つの金属原子を架橋している。

我々の提案する反応機構の第1ステップにおいて $O_2^{\cdot-}$ から SOD3 への電子移動が結合の生成なしで起こり、酸素分子と還元 SOD3 を生成する。還元 SOD3 では Cu のゆがんだ4配位構造は保たれ、Cu(II)は Cu(I)へと還元される。Cu(I)への還元が銅と亜鉛を架橋している His113のプロトン化をもたらすことがわかった。His113のプロトン化により3配位のCu(I)が生成する。 $O_2^{\cdot-}$ の銅に対する結合はCu(I)の状態であつ His113がプロトン化後しか起こらないことがわかった。Cu(I)への結合を経て $O_2^{\cdot-}$ のプロトン化により過酸化水素が生成し、SOD3 は resting 状態に戻る。

また、His113のプロトン化の結果、Arg186側鎖の conformation 変化が起こる。His113のプロトン化前には Asn180 とともに基質の分子認識と静電的ガイダンスの役割を果たすと考えられている Arg186 はその役割を果たせず、His113のプロトン化によってもたらされる conformation 変化の結果、その役割を果たすことがわかった。また、Arg186の conformation 変化によってプロトン供給経路の切り替えが起こることがわかった(Figure 1)。

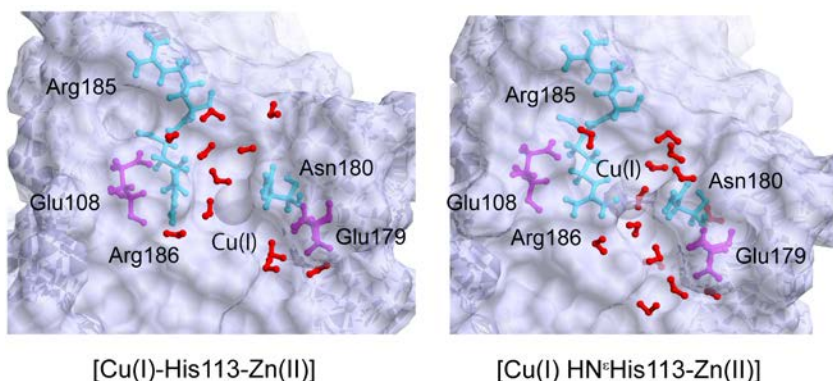


Figure 1. His113のプロトン化による水分子の分布変化

Rh(I)-BINAP 触媒によるアリルアミンの異性化経路の
探索とグラフを用いた経路最適化

○吉村 誠慶¹, 前田 理², 澤村 正也², 武次 徹也², 諸熊 奎治³, 森 聖治¹

¹茨城大理, ²北大院理, ²京大・福井謙一記念研究センター

13nd506s@vc.ibaraki.ac.jp

大塚らは高位置選択かつ高エナンチオ選択的 1,3-水素転位反応を報告している(図 1)。¹この反応はアキラルな diethylgeranylamine からキラルな citronellal(*R,E*)-enamine を生成する。また、異性化の途中に C-H 結合開裂段階を含むため、反応機構を解析することにより C-H 結合の官能基化への応用が期待できる。

人工力誘起反応(AFIR)法は反応経路自動探索法の一つで、他の自動化された方法と比較して計算コストが低いため、原子数が多い系への応用も可能である。本研究は、カチオン性 Rh(I)-BINAP 触媒と *N,N*,3-trimethylbut-2-en-1-amine をモデル分子に用い、AFIR 法を用いた反応経路探索によって、反応経路ネットワークを得た。ONIOM 法を用いて、密度汎関数法(DFT)と universal force field(UFF)を組み合わせることによって、計算コストのさらなる削減も行っている。

網羅的な探索によって得られるネットワークは多くの回路を含み、そこからある経路を選択することは一般に困難である。そのため、ネットワークの解析手法が議論の対象となる。本研究は、反応経路ネットワークをグラフ(頂点と辺の接続によって表現される図)の形で表した。さらに、Prim のアルゴリズムを応用することによって、グラフから回路を取り除き、対象の反応機構を特定した。得られた経路は、(*R*)-enamine の生成が(*S*)-enamine の生成に対して有利であることを示しており、この結果から本手法の有用性が示された。

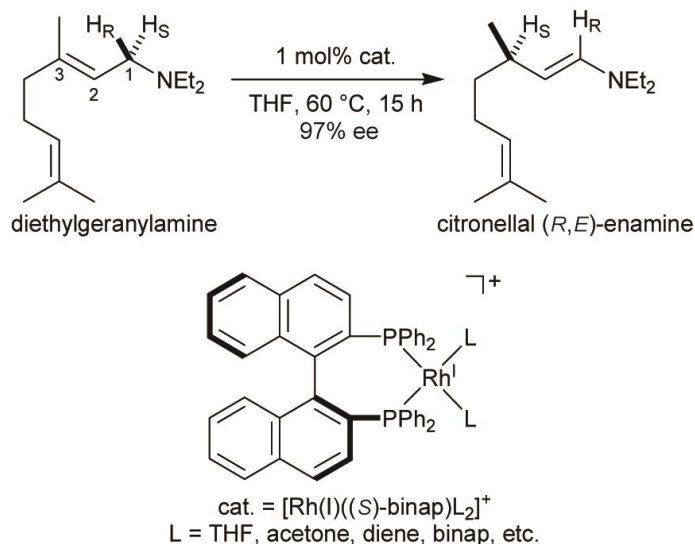


図 1 Rh(I)-BINAP 触媒によるジエチルゲラニルアミンの不斉 1,3-水素転位反応

[1] K. Tani, T. Yamagata, S. Otsuka, S. Akutagawa, H. Kumobayashi, T. Taketomi, H. Takaya, A. Miyashita and R. Noyori, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1982, 600601.; K. Tani, T. Yamagata, S. Akutagawa, H. Kumobayashi, T. Taketomi, H. Takaya, A. Miyashita, R. Noyori and S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 5208-5217.

[2] T. Yoshimura, S. Maeda, T. Taketsugu, M. Sawamura, K. Morokuma, S. Mori, *Chem. Sci.*, in press.

多成分連結反応の反応経路ネットワークとその速度論的理解：

パッセリーニ反応

○住谷 陽輔¹, 前田 理²¹ 北大院総合化学, ² 北大院理

y.sumiya@sci.hokudai.ac.jp

【背景】 多成分連結反応は、アトムエコノミーが高く、医薬品開発などで需要の高い反応形式である。この種の反応は、3種類以上の基質が相互作用し、複数の反応が競合する複雑な多段階反応となる。このような化学反応の機構を調べるとき、ある化学組成の起こり得る全反応経路を得ることができれば理想的である。しかしながら、反応経路の全面探索を行うと、得られる安定構造・反応経路の数は10原子を超えるあたりから爆発的に増大し、多大な計算時間が必要となる。近年開発された反応経路自動探索(GRRM)プログラム^[1]では、反応経路を系統的に探索できるが、複雑な有機反応に対して単純に適用するだけでは本筋の反応に関係のない反応経路を調べてしまい、実際に起こる反応経路を迅速に得ることは難しかった。

そこで最近我々は、今まで開発を進めてきた速度解析法(速度定数行列縮約法^[2,3])を GRRM プログラムに搭載し、与えた初期構造から速度論的に有利な反応経路のみを選択的に追跡するプロトコルを作成した。縮約法には、初期構造から各平衡構造への到達し易さを表す量である交通量の計算法を導入し、反応経路自動探索のナビゲーションシステムとして改良を加えた。当日は、本手法を多成分連結反応の一つであるパッセリーニ反応に適用した例を示す。

【理論】 縮約法では、短時間で行き来する安定構造同士を一つにまとめ、安定構造の重み付き総和として得られる超状態間の速度定数を求めることができる。この超状態を作成する操作を縮約と呼んでいる。超状態間の遷移に対応する速度定数は、全系のボルツマン分布を再現するように決定される。これにより、熱力学平衡においてボルツマン分布を再現できる。この縮約を利用して交通量を求めるには、初期構造のもつ初期ポピュレーションも縮約の度に分配する。そして各平衡構造で初期ポピュレーションがどれくらい通ったかを計算する。これにより、指定した初期構造・温度・反応時間の下で到達し得る反応経路を抽出できる。

さらに、同手法を人工力誘起反応法と組み合わせることで、速度解析を行いながら、反応が実際に進む方向へと反応経路ネットワークを拡張するアルゴリズムを開発した。本アルゴリズムでは、交通量の大きい安定構造からの経路探索を行うことで、実際の反応とは無関係に存在する膨大な素反応過程を追跡せずに、効率よく反応経路ネットワークを構築できる。

【結果】 パッセリーニ反応に本手法を B3LYP+D3/6-31G* レベルで適用し、620 個の平衡構造と 4523 個の遷移状態から成る右図の反応経路ネットワークを得た。各平衡構造を結合様式からグループ分けし、反応機構を書くことができる。図中のネットワークには複数の副反応や反応効率を落とす休止状態、生成物へ向かう多数の反応経路も含まれる。当日は探索アルゴリズムや反応ネットワークに対して縮約法を応用した速度解析を行った結果と、反応ネットワークの時間階層構造について報告する。



図. パッセリーニ反応の反応ネットワーク

[1] S. Maeda, Y. Harabuchi, M. Takagi, T. Taketsugu, K. Morokuma, Chem. Rec., 2016, 16, 2232.

[2] Y. Sumiya, Y. Nagahata, T. Komatsuzaki, T. Taketsugu, S. Maeda, J. Phys. Chem. A, 2015, 119, 11641.

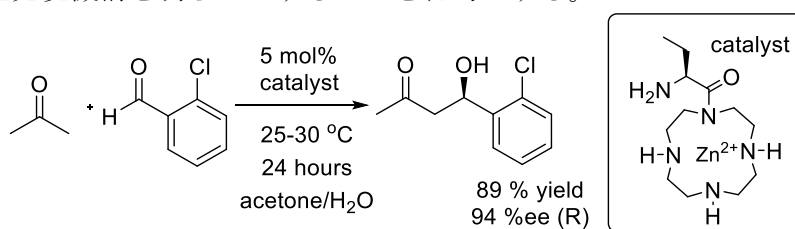
[3] Y. Sumiya, T. Taketsugu, and S. Maeda, J. Comput. Chem., 2017, 38, 101.

不斉亜鉛触媒を用いるアルドール反応の立体選択性発現機構

○畑中 美穂^{1,2}, 日下部 彩³, 青木 伸⁴¹奈良先端大研究推進, ²JST さきがけ, ³近大理工, ⁴東京理科大薬

hatanaka@ms.naist.jp

【序】触媒設計の指針の一つに酵素の模倣がある。青木らは、C-C 結合生成を促進する酵素としてアルドラーゼに着目し、 Zn^{2+} とリジンを含む Scheme 1 の錯体を合成し、これを触媒として用いることで、水中でのアルドール反応が高収率・高立体選択的に進行することを報告している。^[1]しかし、この触媒がどのように生成物の立体選択性を制御しているのか、未だ明らかになっていない。そこで、本研究では、自動反応経路探索(GRRM)^[2]を用い、反応機構及び立体選択性発現機構を明らかにすることを目的とする。



【計算方法】GRRM に含まれる 2 種の方法(非調和下方歪(ADDF)法・人工力誘起反応(AFIR)法)を用いた。触媒のコンフォーマーは、PM6-D3 法で求めたポテンシャルエネルギー曲面上を ADDF 法によって追跡することで、網羅的に探索した。反応経路の探索は、B3LYP-D3 法を用い、反応に関わる原子間に人工力をかける AFIR 法を用いて行った。得られた局所安定構造や遷移状態(TS)構造は全て B3LYP-D3/cc-pVDZ 法を用いて再度構造最適化した。なお、溶媒効果は PCM 法(アセトン)を用いて考慮した。

【結果・考察】まず、触媒のコンフォーマーを網羅的に探索したところ、29 個の構造が得られ、特に 4 つの構造が安定に共存することが分かった。最も安定なコンフォーマーに着目して反応経路を調べたところ、 Zn^{2+} に配位した水酸化イオンがアセトンからプロトンを引き抜いた後、アセトンと 2-クロロベンズアルデヒドの C-C 結合生成が進行することが分かった。そこで、 Zn^{2+} 錯体がどのように生成物の立体を制御しているのか調べるため、立体選択性を決める段階である C-C 結合生成段階に着目し、AFIR 法を用いて TS を網羅的に探索したところ、253 個の TS が得られた。ここで、AFIR 法による TS の探索は、現実的な計算時間に収めるため、ユーザーが決めた条件を満たした段階で、探索を終了している。この方法では、全ての TS を探索できているとは限らないため、得られた TS 構造をユーザーが解析して、重要な構造を見逃していないか判断する必要がある。この作業は、経験のあるユーザーが時間をかければ行うことができるが、初心者には非常に難しいという問題があった。そこで、この作業を効率化するために、教師なし学習の一つである k-means 法を利用したところ、TS 構造をグループ分けする際に着目すべき構造パラメータが自動的に抽出され、解析を簡単に行うことが可能になった。重要な TS の見逃しがないと判断できたため、得られた TS のうち、安定な構造に着目したところ、立体選択性を決める要因が水分子と配位子の水素結合にあることが分かった。講演では、k-means 法を用いる解析と立体選択性発現機構の詳細を述べる。

【参考文献】 [1] S. Itoh, T. Tokunaga, S. Sonoike, M. Kitamura, A. Yamane, S. Aoki, *Chem. Asian J.* **8**, 2125 (2013). [2] (i) S. Maeda, K. Ohno, K. Morokuma, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 3683 (2013). (ii) S. Maeda, Y. Harabuchi, M. Takagi, T. Taketsugu, K. Morokuma, *Chem. Rec.* **16**, 2232 (2016).