

令和 2 年 6 月 16 日現在

機関番号：62603

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K17720

研究課題名(和文)ゼオライト系触媒設計に向けた軌道間相互作用に基づく酸強度の予測法の構築

研究課題名(英文)Construction of prediction method for acid strength based on orbital interactions toward zeolitic catalyst design

研究代表者

林 慶浩 (Hayashi, Yoshihiro)

統計数理研究所・ものづくりデータ科学研究センター・特任助教

研究者番号：80739029

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：ゼオライト触媒における酸強度の予測法の構築を目指し、ゼオライトにおける酸点構造(Si-(OH)-Al基)の局所構造が、酸強度を表す指標の一つである脱プロトン化エネルギー(DPE)に及ぼす影響を調べた。その結果、Si-(OH)-Al基の酸素上の孤立電子対軌道と、隣接したSi-OやAl-O結合の反結合軌道との軌道相互作用( $n-p$ 相互作用)が、DPEの減少に寄与することがわかった。加えて、種々のゼオライト骨格におけるSi-(OH)-Al基の局所構造とDPEとの関係は、 $n-p$ 相互作用の軌道の重なり大きさにより説明できることが示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ゼオライトの構造と酸強度との間の相関を、軌道相互作用に基づき理論的に説明した。これにより、従来は複雑な構造パラメータを用いて記述されていた構造と酸強度の関係性を、軌道の重なりを用いて単純かつ直観的な取り扱いを可能とした。この成果は、ゼオライト系触媒のスクリーニングや、近年着目されている機械学習を用いた触媒開発手法である、触媒インフォマティクス分野にも適用できると考えられる。

研究成果の概要(英文)：The aim of this study is to develop a method for predicting the acidity of zeolite catalysts. This study investigated influence of the acid site structure in zeolites (Si-(OH)-Al group) on the deprotonation energy (DPE), which is one of the index of the acid strength. The results show that the lone pair orbitals on the oxygen of the Si-(OH)-Al group interact the anti-bonded orbitals on adjacent Si-O and Al-O bonds ( $n-p$  interactions). The  $n-p$  interactions contribute to the reduction of DPE. In addition, the relationship between the local structure of Si-(OH)-Al groups in various zeolite frameworks and DPE was found, and the relationship can be explained by the orbital overlap of the  $n-p$  interactions.

研究分野：計算化学

キーワード：量子化学計算 ゼオライト 軌道相互作用

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

ゼオライトの酸点は、格子内の Si 原子が Al 原子に置換された Si-(OH)-Al 部分構造により発現する。酸触媒であるゼオライトの触媒活性は酸強度に依存する。ブレンステッドの定義に基づくと、酸強度はプロトンの供与能である。即ち、ゼオライトの酸強度には、酸構造 (Si-(OH)-Al) とその共役塩基構造 ([Si-O-Al]<sup>-</sup>) 間のエネルギー差 (Figure 1 中、DPE) が考慮されるべきである。DPE が低いほど、強いブレンステッド酸であることを示す。そのため、ゼオライトの構造と DPE の相関を明らかにすることで、触媒活性を予測した触媒設計が可能となる。

近年では、酸点の位置と骨格の幾何構造の違いにより多様であるゼオライトの構造と、DPE の相関に関する研究が、計算化学的アプローチにより大きく進展している。2015 年度の研究代表者らの理論計算と実験から、ITQ-21 ゼオライトは、異なる 2 つの Al 置換サイトに酸点を有しており、2 つの酸点間で DPE と触媒活性が異なることを示した。(A. Miyaji, Y. Hayashi et al., 2015) また、ゼオライト酸点の DPE は、ゼオライトの骨格の幾何構造に依存する。ゼオライトの酸点の位置と骨格の幾何構造は、酸点周辺の複数の局所構造パラメータ (例えば Si-O-Al 結合角や Si-O, Al-O 結合長) に影響を与える。ゼオライト酸点の局所構造パラメータである Si-O-Al 結合角と Si-O 及び Al-O 結合長が DPE と相関する。

(I. N. Senchenya et al., 1986) したがって、これまでのゼオライトの構造と DPE の相関の研究から明らかなのは、DPE が酸点周辺の局所構造に関する多くのパラメータ (例えば、Si-O-Al 結合角や Si-O, Al-O 結合長) を変数として複雑に相関することである。

さらに、Si-(OH)-Al 基の Al を B や Ga に置換することによっても酸強度は変化する (C. T.-W. Chu et al., 1985)。ゼオライト類縁体である、シリコアルミノリン酸塩 (SAPO) についても、その酸強度に関する研究がなされており、ゼオライトに比べて低い酸強度を有することと、低い酸強度がメタノール-to-オレフィンプロセスの生成物選択性に重要な役割を果たすと考えられている。これら様々な要因に対して複雑に相関する酸強度を予測し、ゼオライト触媒の設計指針を構築するためには、基本的な相互作用により酸強度を記述する予測法の構築が望まれる。

そこで、ゼオライト酸点の局所構造パラメータが DPE に及ぼす影響を、軌道間相互作用によって説明することで、ゼオライト触媒活性の予測法をより単純で扱いやすくと考えた。酸の DPE が低くなることは、共役塩基構造を安定化する軌道間相互作用が強くなることで説明できる。例えば、シラノール (R<sub>3</sub>Si-OH, R = H, CH<sub>3</sub>) の DPE は、アルコール (R<sub>3</sub>C-OH) の DPE よりも低い。このことは、シラノールの共役塩基 (R<sub>3</sub>Si-O<sup>-</sup>) の、酸素上の孤立電子対軌道と Si-R 反結合性軌道間の超共役相互作用 (Figure 2 中、n<sub>O</sub>→σ\*<sub>SiR</sub>) が、アルコールの共役塩基 (R<sub>3</sub>C-O<sup>-</sup>) の酸素上の孤立電子対軌道と C-R 反結合性軌道間の超共役相互作用 (n<sub>O</sub>→σ\*<sub>CR</sub>) よりも強いことで説明される。

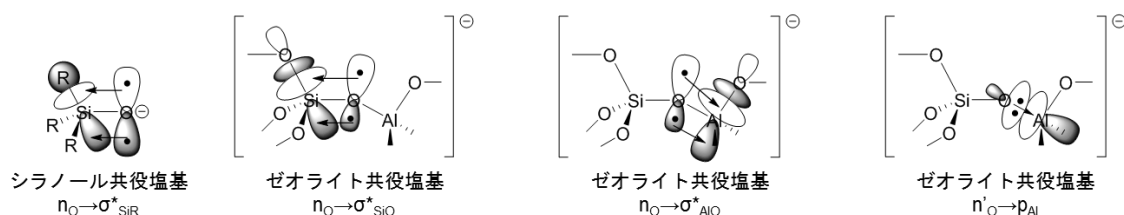


Figure 2. Orbital interactions on conjugated bases of silanole and acid site of zeolites.

このような n-σ\*作用は、Figure 2 に示すように、ゼオライトの酸点にも適用できるであろう。加えて、分子の局所構造と反応性との相関、即ち立体電子効果は、n-σ\*相互作用のような超共役相互作用によってしばしば説明される。これは、局所構造によって軌道の重なりが変わることによる。そこで、『種々のゼオライト骨格において、Si-(OH)-Al 基の DPE と n-σ\* 相互作用の軌道の重なり大きさとの相関を解明する』ことによって、DPE と局所構造との複雑な相関を、DPE と軌道の重なり大きさとの単純な相関に置き換えることができると考えた。この単純な相関は、ゼオライト酸性質の予測を簡便化し、高速な触媒スクリーニング法の構築に繋がると期待できる。

### 2. 研究の目的

- (1) ゼオライトにおける酸点構造 (Si-(OH)-Al 基) 上の軌道相互作用が、DPE に及ぼす影響を明らかにする。
- (2) ゼオライトの骨格構造が、DPE と軌道相互作用に及ぼす影響を明らかにする。
- (3) ゼオライト類縁体である、シリコアルミノリン酸塩 (SAPO) における酸点の (Si-(OH)-Al 基)

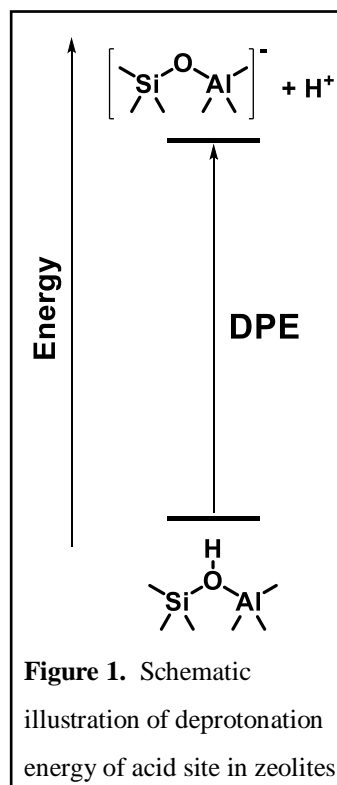


Figure 1. Schematic illustration of deprotonation energy of acid site in zeolites

の酸強度がゼオライトに比べて低い原因を調べる。

### 3. 研究の方法

計算に用いるゼオライト骨格モデルとして、FAU (Fig. 3a), CHA, AFI, LTA, RHO 構造を用いた。周期境界条件を用い PBE-D3(BJ)/TZVP レベルにて構造最適化を行った。プログラムには CP2K を用いた。DPE の計算と軌道相互作用の解析に用いるため、Si-(OH)-Al 基を含むゼオライト骨格とその共役塩基の最適化された構造に基づいて、2 つのクラスターモデル、Si-(OH)-Al model (Fig. 1b) と [Si-O-Al]<sup>-</sup> model を構築した。このクラスターモデルに対し、 $\omega$ B97X-D/6-311G(d,p) で一点計算を行った。プログラムには Gaussian 16 と NBO 6.0 を用いた。

### 4. 研究成果

ゼオライトの DPE に軌道相互作用が及ぼす影響について、DFT 計算と Natural Bond Orbital (NBO) 解析を用いた次の 3 点を明らかにした。

- Si-(OH)-Al 基の酸素上の孤立電子対軌道と、隣接した Si-O や Al-O 結合の反結合軌道との軌道相互作用 ( $n\rightarrow\sigma^*$ 相互作用) が、DPE の減少に寄与する。
- 種々のゼオライト骨格における Si-(OH)-Al 基の局所構造と DPE との関係は、 $n\rightarrow\sigma^*$ 相互作用の軌道の重なり大きさにより説明できる。
- シリコアルミノリン酸塩 (SAPO) の酸強度がゼオライトに比べて低い原因は、主に局所構造の違いに由来する。

以下詳細を記載する。

#### (1) 軌道相互作用が DPE に及ぼす影響

Si-(OH)-Al model と [Si-O-Al]<sup>-</sup> model のポテンシャルエネルギーの差として DPE を計算すると、 $1201 \text{ kJ mol}^{-1}$  であった。軌道相互作用がこの DPE に及ぼす影響を明らかにするために、Si-(OH)-Al model と [Si-O-Al]<sup>-</sup> model における軌道間の相互作用エネルギーを NBO 法で解析した。Figure 4 に、[Si-O-Al]<sup>-</sup> model の代表的な軌道相互作用であった  $n\rightarrow\sigma^*$  相互作用と、これに対応する Si-(OH)-Al model の軌道相互作用の図、及び相互作用エネルギー  $E^{(2)}$  を示した。 $E^{(2)}$  の値は、[Si-O-Al]<sup>-</sup> model の方が Si-(OH)-Al model よりも大きかった。このことは、 $n\rightarrow\sigma^*$  相互作用による安定化は [Si-O-Al]<sup>-</sup> model の方が Si-(OH)-Al model より大きいことを示している。即ち、 $n\rightarrow\sigma^*$  相互作用が Si-(OH)-Al 基の DPE の減少 (プロトン解離能の増大) に寄与する。

軌道相互作用の強さは、軌道の重なり大きさ強く依存する場合が多い。Si-(OH)-Al と [Si-O-Al]<sup>-</sup> 基における種々の  $n\rightarrow\sigma^*$  相互作用について、軌道の重なり大きさが相互作用エネルギー  $E^{(2)}$  に及ぼす影響を明らかにするために、Si-(OH)-Al model と [Si-O-Al]<sup>-</sup> model における  $n\rightarrow\sigma^*$  相互作用の重なり積分  $S$  を解析した。 $S^2$  に対して  $E^{(2)}$  をプロットすると、Figure 5 に示した比例関係が得られた。従って、Si-(OH)-Al 基における  $n\rightarrow\sigma^*$  相互作用の相互作用エネルギーは、軌道の重なり大きさ強く依存することが示された。

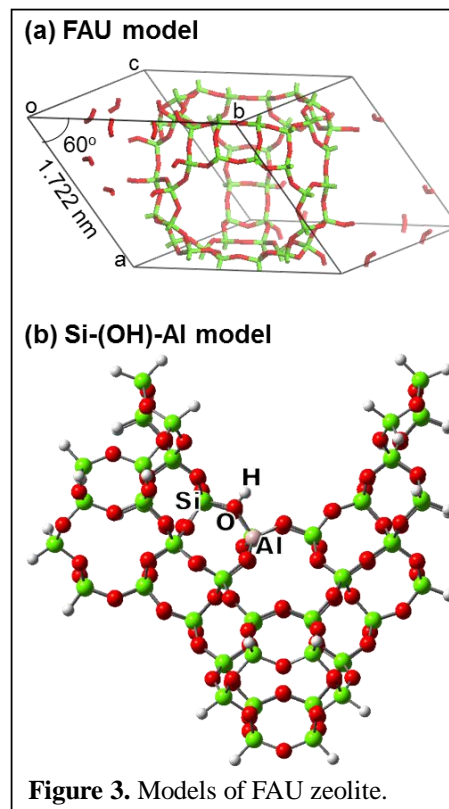


Figure 3. Models of FAU zeolite.

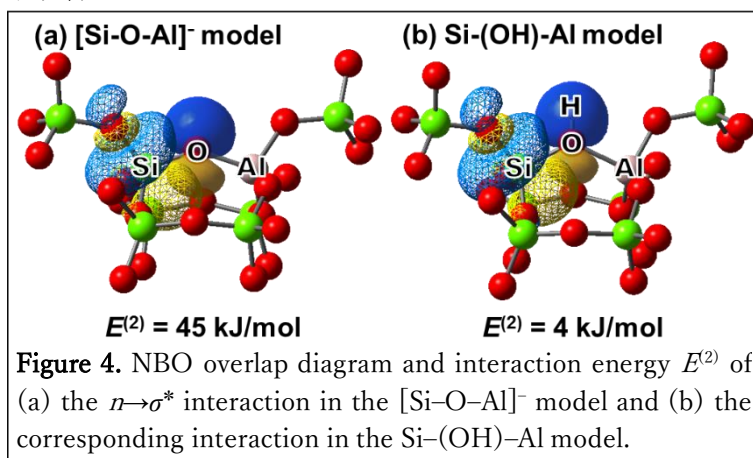


Figure 4. NBO overlap diagram and interaction energy  $E^{(2)}$  of (a) the  $n\rightarrow\sigma^*$  interaction in the [Si-O-Al]<sup>-</sup> model and (b) the corresponding interaction in the Si-(OH)-Al model.

軌道の重なり大きさは局所構造に依存する。例えば、Figure 4a の  $n-\sigma^*$  相互作用では、 $[\text{Si}-\text{O}-\text{Al}]^-$  基の  $\text{Si}-\text{O}$  結合が短いほど、軌道の重なりが大きくなる。よって、 $n-\sigma^*$  相互作用の軌道の重なりが大きい局所構造を有する  $\text{Si}-(\text{OH})-\text{Al}$  基が、小さな DPE (高いプロトン解離能) であると予測できる。

(2) 軌道相互作用に基づいたゼオライト構造が DPE に及ぼす影響の解析

ゼオライトの構造が DPE に及ぼす影響を調べるために、CHA, AFI, LTA, RHO 骨格の酸点構造のモデルを構築した。ゼオライトの酸性 H 原子は、Al 原子に結合した 4 つの酸素原子のいずれかに結合している。酸性 H 原子が結合している酸素原子を推定するため、CHA, AFI, LTA, RHO 骨格について、4 つの酸素原子 (O1, O2, O3, O4) にそれぞれ酸性 H 原子を結合させたモデルのエネルギー計算を行なった。その結果、CHA では O1 または O3, AFI では O1 または O2, LTA では O2, RHO では O2 に酸性 H 原子が結合していると推定された。

酸性 H 原子が結合していると推定された 7 つのモデル (FAU-O1H, CHA-O1H, CHA-O3H, AFI-O1H, AFI-O2H, LTA-O2H, RHO-O2H) における  $\text{Si}-(\text{OH})-\text{Al}$  基の DPE を計算した。7 つのモデルについて、DPE はそれぞれ異なる値 ( $1191 \sim 1216 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) となった。この DPE の違いは、 $\text{Si}-(\text{OH})-\text{Al}$  基の局所構造の違いに起因すると考えられる。例えば、AFI-O1H と LTA-O2H の  $\text{Si}-(\text{OH})-\text{Al}$  基は格子内酸素原子と水素結合を形成しており、DPE はそれぞれ 1212,  $1216 \text{ kJ mol}^{-1}$  と比較的大きな値であった。この大きな DPE は、水素結合の形成によって  $\text{Si}-(\text{OH})-\text{Al}$  基が安定化されたためと説明できる。

Figure 5 から、脱プロトン化に伴う  $n-\sigma^*$  相互作用の軌道の重なり増加量が大きくなる局所構造を有する  $\text{Si}-(\text{OH})-\text{Al}$  基では、DPE が小さくなると予測できる。 $n-\sigma^*$  相互作用の軌道の重なり増加量を推定するため、NBO 法により  $n-\sigma^*$  相互作用の軌道の重なり積分 ( $S$ ) を解析した。その結果、Figure 6 に示したように、水素結合を形成している AFI-O1H と LTA-O2H を除き、 $S^2$  の脱プロトン化に伴う増加量 ( $\Delta[S^2]$ ) が大きいほど、DPE は直線的に減少した。よって、水素結合を形成していない  $\text{Si}-(\text{OH})-\text{Al}$  基において、 $n-\sigma^*$  相互作用の軌道の重なり脱プロトン化に伴う増加量が大きいほど、DPE が減少することが示された。これにより、従来は複雑な構造パラメータを用いて記述されていた構造と酸強度の関係性を、軌道の重なり大きさによってシンプルに記述できることが示された。

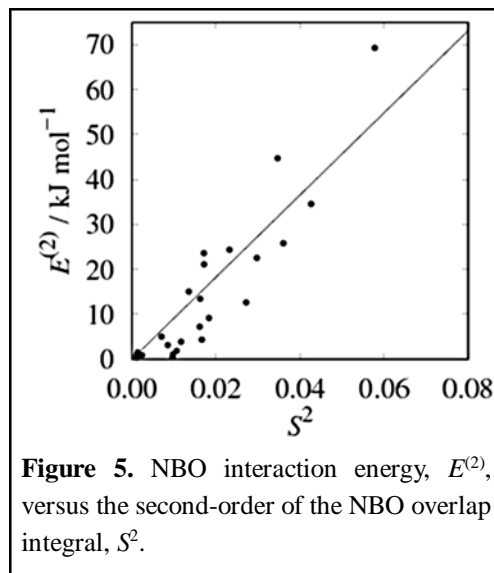


Figure 5. NBO interaction energy,  $E^{(2)}$ , versus the second-order of the NBO overlap integral,  $S^2$ .

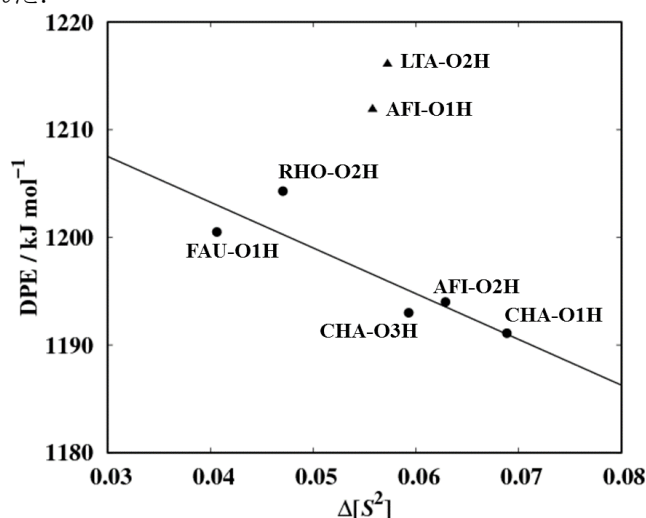


Figure 6. Plots of DPE against different of a square of overlap integral of  $n-\sigma^*$  interactions ( $\Delta[S^2]$ ) accompanying deprotonation for various zeolites.

(3) シリコアルミノリン酸塩 (SAPO) の酸強度がゼオライトに比べて低い原因

ゼオライト類似物質である SAPO は酸点構造として  $\text{Si}-(\text{OH})-\text{Al}$  基を有するが、一般的にゼオライトよりも酸強度が低い。この原因を明らかにするために、種々の SAPO 骨格について DFT 計算を行った。その結果、SAPO はゼオライトに比べて、 $\text{Si}-(\text{OH})-\text{Al}$  基の DPE の増大と、 $\text{Si}-\text{O}$  結合の伸張、 $\text{Al}-\text{O}$  結合の短縮が見られた。

これまで明らかにしたゼオライトの軌道相互作用の DPE への寄与の知見に基づくと、 $\text{Si}-\text{O}$  結合の伸張は DPE の増大 (酸強度の減少) に、 $\text{Al}-\text{O}$  結合の短縮は DPE の減少 (酸強度の増大) に寄与すると考えられる。加えて、ゼオライトと SAPO では構成元素も異なっている。そこで全体として DPE 増大の寄与が大きい原因を解明するために、局所構造と元素の違いが DPE に及ぼす影響を分割する解析を行った。その結果、局所構造の変化が DPE に及ぼす影響の方が、構成元素の違いによる影響よりも約 3 倍大きいことが分かった。局所構造が DPE に及ぼす影響には軌道相互作用が重要な役割を果たしているため、ゼオライト類似物質である SAPO についても、構造と酸強度の相関について軌道相互作用に関する知見が重要であることがわかった。

本研究課題により、ゼオライト系酸触媒の構造と酸強度との間の相関を、軌道相互作用に基づき理論的に説明した。これにより、従来は複雑な構造パラメータを用いて記述されていた構造と酸強度の関係性を、軌道の重なりを用いて単純かつ直観的な取り扱いを可能とした。この成果は、ゼオライト系触媒のスクリーニングや、近年着目されている機械学習を用いた触媒開発手法である、触媒インフォマティクスの分野にも適用できると考えられる。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計30件（うち査読付論文 30件 / うち国際共著 1件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Okada Takeshi, Sakai Asumi, Hinoue Tomoaki, Satoh Tetsuya, Hayashi Yoshihiro, Kawauchi Susumu, Chandrababunaidu Kona, Miura Masahiro	4. 巻 83
2. 論文標題 Rhodium(III)-Catalyzed Oxidative Coupling of N-Phenylindole-3-carboxylic Acids with Alkenes and Alkynes via C4-H and C2-H/C2'-H Bond Cleavage	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 5639 ~ 5649
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.8b00638	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 HAYASHI Yoshihiro, OHKI Ryuma, HIWAKI Yusuke, KAWAUCHI Susumu	4. 巻 17
2. 論文標題 MD Simulations on Switching Behavior of Bistable Rotaxanes	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Computer Chemistry, Japan	6. 最初と最後の頁 122 ~ 123
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2477/jccj.2018-0025	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 NISHIKUBO Ryo, HAYASHI Yoshihiro, KAWAUCHI Susumu	4. 巻 17
2. 論文標題 Theoretical Significance of Radical Copolymerization	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Computer Chemistry, Japan	6. 最初と最後の頁 120 ~ 121
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2477/jccj.2018-0024	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 Okugawa Yuto, Hayashi Yoshihiro, Kawauchi Susumu, Hirano Koji, Miura Masahiro	4. 巻 20
2. 論文標題 Diphosphination of Arynes with Diphosphines	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 3670 ~ 3673
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.8b01470	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 Kim Nam-Kyun, Sogawa Hiromitsu, Yamamoto Koji, Hayashi Yoshihiro, Kawauchi Susumu, Takata Toshikazu	4. 巻 47
2. 論文標題 DBU-mediated Highly Efficient CO <sub>2</sub> -fixation to Propargylamines and Polypropargylamine	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 1063 ~ 1066
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) doi.org/10.1246/cl.180477	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 Yamane Shintaro, Hinoue Tomoaki, Usuki Yoshinosuke, Itazaki Masumi, Nakazawa Hiroshi, Hayashi Yoshihiro, Kawauchi Susumu, Miura Masahiro, Satoh Tetsuya	4. 巻 24
2. 論文標題 Iridium-Catalyzed Aerobic Coupling of Salicylaldehydes with Alkynes: A Remarkable Switch of Oxacyclic Product	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 7852 ~ 7855
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201801245	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 Namba Tomoya, Hayashi Yoshihiro, Kawauchi Susumu, Shibata Yu, Tanaka Ken	4. 巻 24
2. 論文標題 Rhodium Catalyzed Cascade Synthesis of Benzofuranlymethylidene Benzoxasiloles: Elucidating Reaction Mechanism and Efficient Solid State Fluorescence	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 7161 ~ 7171
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201800381	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 OTSUKI Kota, HAYASHI Yoshihiro, KAWAUCHI Susumu	4. 巻 16
2. 論文標題 Development and Assessment of Quinoidal Index for Designing of Low Band Gap Polymers	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of Computer Chemistry, Japan	6. 最初と最後の頁 123 ~ 125
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2477/jccj.2017-0061	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 Hasegawa Tsukasa, Ashizawa Minoru, Hayashi Yoshihiro, Kawauchi Susumu, Masunaga Hiroyasu, Hikima Takaaki, Manaka Takaaki, Matsumoto Hidetoshi	4. 巻 1
2. 論文標題 p- and n-Channel Photothermoelectric Conversion Based on Ultralong Near-Infrared Wavelengths Absorbing Polymers	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Applied Polymer Materials	6. 最初と最後の頁 542 ~ 551
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsapm.8b00234	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 Takamatsu Kazutaka, Hayashi Yoshihiro, Kawauchi Susumu, Hirano Koji, Miura Masahiro	4. 巻 9
2. 論文標題 Copper-Catalyzed Regioselective C <sup>2</sup> H Amination of Phenol Derivatives with Assistance of Phenanthroline-Based Bidentate Auxiliary	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 5336 ~ 5344
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.9b01145	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 Hayashi Yoshihiro, Satoh Tetsuya, Miura Masahiro, Kawauchi Susumu	4. 巻 2019
2. 論文標題 Theoretical Investigation of Regioselectivity in the Rh-Catalyzed Coupling Reaction of 3-Phenylthiophene with Styrene	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 European Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 2998 ~ 3004
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejoc.201900110	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 Ata Seisuke, Hayashi Yoshihiro, Nguyen Thi Thanh Binh, Tomonoh Shigeki, Kawauchi Susumu, Yamada Takeo, Hata Kenji	4. 巻 176
2. 論文標題 Improving thermal durability and mechanical properties of poly(ether ether ketone) with single-walled carbon nanotubes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Polymer	6. 最初と最後の頁 60 ~ 65
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.polymer.2019.05.028	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 Hayashi Yoshihiro, Ishiyama Yuki, Takata Toshikazu, Kawauchi Susumu	4. 巻 2019
2. 論文標題 Exploration of Unimolecular and Bimolecular Pathways for Nitrile N-Oxide Isomerization to Isocyanate Through Global Reaction Route Mapping Techniques	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 European Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 6646 ~ 6654
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejoc.201901156	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 Hayashi Yoshihiro, Kawauchi Susumu	4. 巻 10
2. 論文標題 Development of a quantum chemical descriptor expressing aromatic/quinoidal character for designing narrow-bandgap $\pi$ -conjugated polymers	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 5584 ~ 5593
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9PY00987F	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 Ata Seisuke, Yamane Shogo, Hayashi Yoshihiro, Kawauchi Susumu, Mizukado Junji, Yamada Takeo, Hata Kenji	4. 巻 220
2. 論文標題 Improving the Acid and Base Resistance of Polyurethane Using Carbon Nanotubes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Macromolecular Chemistry and Physics	6. 最初と最後の頁 1900235 ~ 1900235
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/macp.201900235	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 Takamatsu Kazutaka, Hayashi Yoshihiro, Kawauchi Susumu, Hirano Koji, Miura Masahiro	4. 巻 4
2. 論文標題 Copper Mediated Decarboxylative C <sup>2</sup> H Arylation of Phenol Derivatives with ortho Nitrobenzoic Acids Using Phenanthroline Based Bidentate Auxiliary	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ChemistrySelect	6. 最初と最後の頁 11833 ~ 11838
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/slct.201902860	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 KAWADA Yuta, HAYASHI Yoshihiro, TAKATA Toshikazu, KAWAUCHI Susumu	4. 巻 18
2. 論文標題 Theoretical Investigation of Pd-catalyzed Intramolecular Hydroamination of Allyl Urethane	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Computer Chemistry, Japan	6. 最初と最後の頁 166 ~ 168
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2477/jccj.2019-0014	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 Ohtsuki Kazuaki, Walsgrove Henry T. G., Hayashi Yoshihiro, Kawauchi Susumu, Patrick Brian O., Gates Derek P., Ito Shigekazu	4. 巻 56
2. 論文標題 Diels-Alder reactions of 1-phosphabutadienes: a highly selective route to P=C-substituted phosphacyclohexenes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 774 ~ 777
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9CC08997G	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 Yamamoto Koji, Higuchi Kazuki, Kuwata Shigeki, Hayashi Yoshihiro, Kawauchi Susumu, Takata Toshikazu	4. 巻 49
2. 論文標題 Open clamshell dinuclear palladium(ii) complexes possessing out-of-plane anisotropy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 2781 ~ 2785
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0DT00323A	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 Fuse Shinichiro, Oishi Tsukasa, Matsumura Keisuke, Hayashi Yoshihiro, Kawauchi Susumu, Nakamura Hiroyuki	4. 巻 18
2. 論文標題 Design, synthesis, and evaluation of azo D? -A dyes as photothermal agents	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Organic & Biomolecular Chemistry	6. 最初と最後の頁 93 ~ 101
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9OB02066G	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 Mihara Gen, Noguchi Teppei, Nishii Yuji, Hayashi Yoshihiro, Kawauchi Susumu, Miura Masahiro	4. 巻 22
2. 論文標題 Rhodium-Catalyzed Annulative Coupling of Isothiazoles with Alkynes through N?S Bond Cleavage	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 661 ~ 665
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.9b04437	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 Nishii Yuji, Ikeda Mitsuhiro, Hayashi Yoshihiro, Kawauchi Susumu, Miura Masahiro	4. 巻 142
2. 論文標題 TriptycenyI Sulfide: A Practical and Active Catalyst for Electrophilic Aromatic Halogenation Using N-Halosuccinimides	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 1621 ~ 1629
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.9b12672	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 Yamamoto Koji, Higuchi Kazuki, Ogawa Masahiro, Sogawa Hiromitsu, Kuwata Shigeki, Hayashi Yoshihiro, Kawauchi Susumu, Takata Toshikazu	4. 巻 15
2. 論文標題 Macrocyclic Metal Complexes Bearing Rigid Polyaromatic Ligands: Synthesis and Catalytic Activity	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry - An Asian Journal	6. 最初と最後の頁 356 ~ 359
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/asia.201901561	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 Sasaki Ryoma, Takahashi Yuki, Hayashi Yoshihiro, Kawauchi Susumu	4. 巻 124
2. 論文標題 Atomistic Mechanism of Anisotropic Heat Conduction in the Liquid Crystal 4-Heptyl-4 - cyanobiphenyl: All-Atom Molecular Dynamics	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry B	6. 最初と最後の頁 881 ~ 889
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.9b08158	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 Deneva V., Vassilev N.G., Hristova S., Yordanov D., Hayashi Y., Kawauchi S., Fennel F., V?lzer T., Lochbrunner S., Antonov L.	4. 巻 177
2. 論文標題 Chercher de l'eau: The switching mechanism of the rotary switch ethyl-2-(2-(quinolin-8-yl)hydrazono)-2-(pyridin-2-yl)acetate	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Computational Materials Science	6. 最初と最後の頁 109570 ~ 109570
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.commatsci.2020.109570	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 Otake Yuma, Shibata Yusuke, Hayashi Yoshihiro, Kawauchi Susumu, Nakamura Hiroyuki, Fuse Shinichiro	4. 巻 印刷中
2. 論文標題 N Methylated Peptide Synthesis via Generation of an Acyl N Methylimidazolium Cation Accelerated by a Brønsted Acid	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie	6. 最初と最後の頁 印刷中
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ange.202002106	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 YUSUKE Shibata, HAYASHI Yoshihiro, KAWAUCHI Susumu	4. 巻 18
2. 論文標題 Evaluate of Acylpyridinium Cations in The Reactivity and The Stability	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Computer Chemistry, Japan	6. 最初と最後の頁 233 ~ 235
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2477/jccj.2019-0049	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 ISHIYAMA Yuki, HAYASHI Yoshihiro, TAKATA Toshikazu, KAWAUCHI Susumu	4. 巻 18
2. 論文標題 Theoretical Study of the Isomerization Reaction Mechanism of Nitrile N-Oxide to Isocyanate under Basic Conditions	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Computer Chemistry, Japan	6. 最初と最後の頁 230 ~ 232
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2477/jccj.2019-0040	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 SASAKI Ryoma, HAYASHI Yoshihiro, KAWAUCHI Susumu	4. 巻 18
2. 論文標題 Investigation of the Heat Conduction Mechanism of the Cyanobiphenyl Nematic Crystalline by Nonequilibrium Molecular Dynamics Liquid	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Computer Chemistry, Japan	6. 最初と最後の頁 236 ~ 238
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2477/jccj.2019-0035	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 HAYASHI Yoshihiro, KAWAUCHI Susumu	4. 巻 18
2. 論文標題 Construction of Band Gap Prediction Model for $\pi$ -conjugated Polymers Using Aromatic/Quinoid and Donor/Acceptor Properties	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Computer Chemistry, Japan	6. 最初と最後の頁 224 ~ 226
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2477/jccj.2019-0033	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10件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 Yoshihiro Hayashi, Tetsuya Satoh, Masahiro Miura, and Susumu Kawauchi
2. 発表標題 Theoretical investigation of regioselectivity in the Rh-catalyzed coupling reaction of 3-phenylthiophene with styrene
3. 学会等名 The 4th International Symposium on C-H Activation (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 林 慶浩, 佐藤 哲也, 三浦 雅博, 川内 進
2. 発表標題 Rh触媒による3-フェニルチオフェンとスチレンのカップリング反応における位置選択性の理論的研究
3. 学会等名 日本コンピュータ化学会2018秋季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 林 慶浩, 佐藤 哲也, 三浦 雅博, 川内 進
2. 発表標題 Rh触媒による3-フェニルチオフェンとスチレンのカップリング反応における位置選択性の理論的研究
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 林 慶浩, 難波 知也, 川内 進, 柴田 祐, 田中 健
2. 発表標題 ロジウム触媒を用いた2-シリルエチニルフェノールからベンゾオキサシロールへの環化異性化の反応機構の計算化学的研究
3. 学会等名 日本化学会 第98春季年会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 林 慶浩, 川内 進
2. 発表標題 狭バンドギャップ高分子の設計に適したキノイド性指標の計算化学による開発と評価
3. 学会等名 第68回高分子年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 林 慶浩, 川内 進
2. 発表標題 芳香族・キノイド性およびドナー・アクセプター性を考慮した狭バンドギャップ高分子予測モデルの構築
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 林 慶浩, 川内 進
2. 発表標題 芳香族・キノイド性およびドナー・アクセプター性を用いた狭バンドギャップ高分子予測モデルの構築
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 林 慶浩, 川内 進
2. 発表標題 芳香族・キノイド性およびドナー・アクセプター性を用いた狭バンドギャップ 共役系高分子予測モデルの構築
3. 学会等名 日本コンピュータ化学会2019年秋季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 林 慶浩, 川内 進
2. 発表標題 狭バンドギャップ 共役系高分子の設計に適した芳香族・キノイド性を表す記述子の開発とバンドギャップ予測モデルの構築
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 Yoshihiro Hayashi, Susumu Kawauchi
2. 発表標題 Development of a Quantum Chemical Descriptor Expressing Aromatic/Quinoidal Character for Designing Narrow-Bandgap - conjugated Polymers
3. 学会等名 The 16th Pacific Polymer Conference (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
--	---------------------------	-----------------------	----