

令和 6 年 6 月 27 日現在

機関番号：92665

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05105

研究課題名(和文) 有機金属錯体の結晶構造と動的挙動を解析するための汎用力場の開発

研究課題名(英文) Development of a general-purpose force field for analyzing the crystal structure and dynamic behavior of organometallic complexes

研究代表者

中山 尚史 (Nakayama, Naofumi)

コンフレックス株式会社(研究)・研究・主任研究員

研究者番号：90402669

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、有機金属錯体で構成される分子性結晶の構造変化に伴う物性を計算化学的手法により解析するため、結晶構造とその動的挙動の両方を再現することを志向した汎用的な古典力場の開発を実施した。本研究期間内に、ランタニド錯体やニッケル錯体の力場構築を含めて、論文7報、国内学会7件(うち招待講演1件)、国際学会4件の発表をそれぞれ行った。また、本研究期間内に開発した力場も含めて、今までに開発した有機金属錯体の力場に関する成果を書籍の1章にまとめて出版した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有機金属錯体は、中心金属と配位子との組み合わせにより様々な光学特性や触媒活性を呈し、その性質を決定するのは固体であればその結晶構造と、外部刺激による構造変化である。古くから、密度汎関数法を中心とした電子状態計算により結晶構造を再現し、その物性を解明する試みが行われている。一方で、遷移金属を含まない有機分子のみの系では、古典的な分子力場による構造解析も多く為されてきた。有機金属錯体の結晶構造や構造変化を、古典力場を用いた分子シミュレーション手法により正確に再現することができれば、結晶構造未知の錯体について安定構造を見出し特性を予測するために要する時間の大幅な短縮が期待できる。

研究成果の概要(英文)：In this work, I developed a versatile classical force field aimed at reproducing both the crystal structure and its dynamic behavior to analyze the physical properties associated with structural changes in molecular crystals composed of organometallic complexes using computational chemistry techniques. I published 7 papers, 7 presentations in domestic conferences including one invited talk, and 4 presentations at international conferences during the research period. In addition, we have published a book chapter compiling all findings of force fields including lanthanide and nickel complexes.

研究分野：計算化学

キーワード：分子力場 分子性結晶 有機金属錯体

1. 研究開始当初の背景

有機金属錯体は、中心金属と配位子との組み合わせにより様々な光学特性や触媒活性を呈し、その性質を決定するのは固体であればその結晶構造と、外部刺激による構造変化である。古くから、密度汎関数法を中心とした電子状態計算により結晶構造を再現し、その物性を解明する試みが行われている。一方で、遷移金属を含まない有機分子のみの系では、様々な構造を広く網羅する必要性から、古典的な分子力場による構造解析も多く為されている。

分子力場により一つの結晶構造を極小点まで最適化する計算時間は、電子状態計算の数百分の一程度で済むため、有機金属錯体に対しても適用できることが望ましいが、従来の分子力場では結合様式が多様な遷移金属を扱うことが困難であった。

2. 研究の目的

本研究では、多様な構造を有する有機金属錯体について、その結晶構造と振動や結晶相転移などの動的な挙動を高精度に再現する汎用的な古典力場のパラメーターセットを構築し、錯体の分子設計に於いて強力なツールを作成することを目的とする。

3. 研究の方法

実験グループとの共同研究により得られた有機金属錯体の結晶構造データを元に、必要な原子タイプの抽出と力場パラメーターの選定を実施し、実測データを精度良く再現するパラメーターセットを構築した。また、結晶構造のエネルギー評価として、量子化学計算をベースとした新たな評価方法を提案し検証した。

4. 研究成果

(1) 青山学院大学長谷川グループらとの共同研究により、2つのピピリジンがエチレンジアミンで架橋された螺旋状の六座配位子を持つ一連の希土類錯体 (Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm) について、遊離したイオン状態での希土類元素の非結合相互作用に関わる力場ポテンシャルを決定し、類縁化合物も含めた複数の既知結晶構造を再現することに成功した [*Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2021**, 94, 2973–2981]。

(2) 星薬科大学米持・福澤グループとの共同研究により、フラグメント分子軌道(FMO)法を用いた結晶エネルギーの高精度化に取り組み、古典力場を用いて探索した 2-((4-(3,4-Dichlorophenethyl)phenyl)amino)benzoic acid の結晶構造についてエネルギーの再評価を行ったところ、実測構造を安定構造として見出すことに成功した [*J. Comput. Chem. Jpn.*, **2021**, 20, 92–93]。

(3) 北海道大学長谷川グループらとの共同研究により、分子結晶中での変形により連結して強い発光特性を示し、また中心金属である希土類元素が変わることで発光波長が大きく変化し、さらに異なる希土類元素の結晶同士を連結することで光情報を一方向に伝達することを見出した希土類錯体について、錯体が連結する過程において重要なピリジンの配位と、錯体単体での発光波長を、量子化学計算により解析することに成功した。 [*Nature Commun.*, **2022**, 13, 3660]。

(4) 東京都立大学波田・中谷グループ、および関西学院大学加藤グループとの共同研究により、メタノール蒸気を選択的に吸収してオレンジ色に呈色(ベイボクロミズム)する Ni(II)-キノイド錯体の、結晶構造が特定できていないメタノール吸収前の錯体の結晶構造について、この錯体に適した分子力場を構築して結晶構造探索を行い、得られた構造に対してさらに DFT-D 計算を行った結果を実験データと照らし合わせることで、結晶構造を特定することに成功した [*J. Phys. Chem. A*, **2022**, 126, 7687-7694]。

(5) 京都大学馬場グループらとの共同研究により、ベンズ(a)アントラセンの基底状態および S1 励起状態について、それぞれの分子構造を、高精度の分子分光実験と DFT および結合クラスター計算により得られた回転定数や振動数を元に特定した [*J. Chem. Phys.*, **2022**, 157, 234303]。

(6) 電気通信大学平野グループらとの共同研究により、結晶が熱分解することに伴い発光を呈する 9,10-ジフェニルアントラセンについて、溶液中よりも高い温度で分解・発光が生じるメカニズムを、粉末 X 線回折や熱測定に加えて、分解反応機構を密度汎関数計算により明らかにすることで解明した [*Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2023, 96, 793-801]。

(7) 岡山大学宮本グループらとの共同研究により、フリーベースフタロシアニンの基底状態および S1 励起状態について、それぞれの分子構造を、高精度の分子分光実験と密度汎関数計算により得られた回転定数を元に特定し、さらに高精度の結合クラスター計算により S1<-S0 遷移エネルギーの再現に成功した [*J. Chem. Phys.* 2024, 160, 144304]。

(8) シュプリンガー・ネイチャー社より出版された「Soft Crystals Flexible Response Systems

with High Structural Order」(<https://doi.org/10.1007/978-981-99-0260-6>)において第10章「Molecular Crystal Calculation Prospects for Structural Phase Transition」の執筆を担当し、今までに実施した有機金属錯体の分子力場開発と、開発した力場を用いた分子性結晶構造の計算について記した[https://doi.org/10.1007/978-981-99-0260-6_10]。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Ferreira da Rosa Pedro Paulo, Kitagawa Yuichi, Shoji Sunao, Oyama Hironaga, Imaeda Keisuke, Nakayama Naofumi, Fushimi Koji, Uekusa Hidehiro, Ueno Kosei, Goto Hitoshi, Hasegawa Yasuchika	4. 巻 13
2. 論文標題 Preparation of photonic molecular trains via soft-crystal polymerization of lanthanide complexes	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 3660
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-022-31164-z	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 Nomiya Kaito, Nakatani Naoki, Nakayama Naofumi, Goto Hitoshi, Nakagaki Masayuki, Sakaki Shigeyoshi, Yoshida Masaki, Kato Masako, Hada Masahiko	4. 巻 126
2. 論文標題 Theoretical Study on the Vapochromic Ni(II)Quinonoid Complex: One-Dimensional Stacking Structure-Based Color Switching	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 7687 ~ 7694
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.2c06079	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 Katori Toshiharu, Kunishige Sachi, Baba Masaaki, Nakayama Naofumi, Ishimoto Takayoshi, Nishiyama Akiko, Yamasaki Sho, Misono Masatoshi	4. 巻 157
2. 論文標題 Electronic, vibrational, and rotational analysis of 1,2-benzanthracene by high-resolution spectroscopy referenced to an optical frequency comb	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 234303 ~ 234303
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0129297	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 UTSUMI Yohei, UMEMA Daiki, OKUWAKI Koji, OBATA Shigeaki, NAKAYAMA Naofumi, GOTO Hitoshi, FURUIISHI Takayuki, FUKUZAWA Kaori, YONEMOCHI Etsuo	4. 巻 20
2. 論文標題 Improving the Accuracy of Crystal Structure Prediction Using FMO Crystal Energy: An Example of Target XXIII	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Computer Chemistry, Japan	6. 最初と最後の頁 92 ~ 93
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2477/jccj.2021-0041	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 Nakayama Naofumi, Hijikata Masahiro, Ohmagari Hitomi, Tanaka Hideyuki, Inazuka Yudai, Saito Daisuke, Obata Shigeaki, Ohta Kazuo, Kato Masako, Goto Hitoshi, Hasegawa Miki	4. 巻 94
2. 論文標題 Computational Studies for Crystal Structures of Helicate Lanthanide Complexes Based on X-ray Analyses	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 2973 ~ 2981
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20210339	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 Yamasaki Norihisa, Matsuhashi Chihiro, Oyama Hironaga, Uekusa Hidehiro, Morikawa Junko, Ryu Meguya, Tsujii Tetsuya, Nakayama Naofumi, Obata Shigeaki, Goto Hitoshi, Maki Shojiro, Hirano Takashi	4. 巻 96
2. 論文標題 An Inhibition Effect on an Intracrystalline Reaction by a Crystal Lattice: Analyses of the Chemiluminescence Reaction of 9,10-Diphenylanthracene Endoperoxide Initiated by Heating a Crystal Sample	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 793 ~ 801
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20230121	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 Miyamoto Yuki, Hiramoto Ayami, Iwakuni Kana, Kuma Susumu, Enomoto Katsunari, Nakayama Naofumi, Baba Masaaki	4. 巻 160
2. 論文標題 Analysis on high-resolution spectrum of the $S_1 \rightarrow S_0$ transition of free-base phthalocyanine	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 144304
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0191810	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7件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 野宮海音、中山尚史、後藤仁志、加藤昌子、中谷 直輝、波田 雅彦
2. 発表標題 Ni(II)キノイド錯体のベイボクロミズムに関する理論的研究
3. 学会等名 第24回理論化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 清水陽、笠原俊二、馬場正昭、中山尚史
2. 発表標題 高分解能レーザー分光によるtrans-スチルベン のS1 S0遷移の研究
3. 学会等名 第16回分子科学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 野宮海音、中山尚史、後藤仁志、加藤昌子、中谷 直輝、波田 雅彦
2. 発表標題 Ni(II)キノイド錯体のペイポクロミズムに関する理論的研究
3. 学会等名 錯体化学会第72回討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Reo OHNO, Yukina YAMAMOTO, Akira SASO, Hitomi OHMAGARI, Daisuke SAITO, Masanobu KARASAWA, Masako KATO, Kazuyuki ISHII, Naofumi NAKAYAMA, Miki HASEGAWA
2. 発表標題 Triboluminescence via chemical reaction of nitrate at the interface of chiral lanthanide complex pillars
3. 学会等名 錯体化学会第72回討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 内海洋平、梅田大貴、奥脇弘次、小畑繁昭、中山尚史、後藤仁志、古石誉之、福澤薫、米持悦生
2. 発表標題 FMO結晶エネルギーを用いた結晶構造予測の高精度化～結晶構造予測Target XXIIIを例として～
3. 学会等名 日本コンピュータ化学会2021年春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Shigeaki Obata, Yohei Utsumi, Yasuhiro Ikabata, Koji Okuwaki, Kaori Fukuzawa, Naofumi Nakayama, Etsuo Yonemochi, Hitoshi Goto
2. 発表標題 Crystal Structure Prediction with Force Field, DFT-D3, and FMO Techniques
3. 学会等名 26TH CONGRESS AND GENERAL ASSEMBLY OF THE INTERNATIONAL UNION OF CRYSTALLOGRAPHY (IUCr2023) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 中山尚史
2. 発表標題 計算化学的手法のソフトクリスタルへの応用
3. 学会等名 日本化学会第104春季年会 (招待講演)
4. 発表年 2024年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Masako Kato, Kazuyuki Ishii	4. 発行年 2023年
2. 出版社 Springer Singapore	5. 総ページ数 265
3. 書名 Soft Crystals Flexible Response Systems with High Structural Order	

〔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

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関