

Academic Program [Oral A] | 02. Theoretical Chemistry, Chemoinformatics, and Computational Chemistry : Oral A

📅 Fri. Mar 28, 2025 3:55 PM - 5:05 PM JST | Fri. Mar 28, 2025 6:55 AM - 8:05 AM UTC 🏢 [[C]C302(C302, Bldg. 2, Area 2 [3F])

[[C]C302-3vn] 02. Theoretical Chemistry, Chemoinformatics, and Computational Chemistry

Chair: Daisuke Yokogawa, Manabu Kanno

🇯🇵 Japanese

3:55 PM - 4:05 PM JST | 6:55 AM - 7:05 AM UTC

[[C]C302-3vn-01]

Molecular dynamics analysis of the cosolvent effect on membrane properties

○Yuuki Yamashita¹, Ryo Okabe¹, Kento Kasahara¹, Nobuyuki Matubayasi¹ (1. OSAKA UNIVERSITY)

🇯🇵 Japanese

4:05 PM - 4:15 PM JST | 7:05 AM - 7:15 AM UTC

[[C]C302-3vn-02]

Computational study of environmental catalytic factors on the reaction mechanism of GH11 Xylanase

○Toyokazu Ishida¹, Jerry M Parks², Jeremy C Smith² (1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 2. Oak Ridge National Laboratory (ORNL))

🇯🇵 Japanese

4:15 PM - 4:25 PM JST | 7:15 AM - 7:25 AM UTC

[[C]C302-3vn-03]

Molecular dynamics simulation and structural fluctuation analysis of taste receptor proteins

○Kie Araki¹, Koji Ando¹ (1. Tokyo Woman's Christian University)

🇯🇵 Japanese

4:25 PM - 4:35 PM JST | 7:25 AM - 7:35 AM UTC

[[C]C302-3vn-04]

Theoretical study on changes in electronic structures by introduction of substituent groups into open-shell fused-ring π -conjugated molecules involving azulene skeleton

○Yuta Matsumoto¹, Kaichi Shimada², Ryohei Kishi^{2,3,4}, Kohei Tada², Yasutaka Kitagawa^{2,3,4,5} (1. School of Engineering Science, Osaka University, 2. Graduate School of Engineering Science, Osaka University, 3. IQQB, Osaka University, 4. ICS-OTRI, Osaka University, 5. OTRI-Spin, Osaka University)

🇯🇵 Japanese

4:35 PM - 4:45 PM JST | 7:35 AM - 7:45 AM UTC

[[C]C302-3vn-05]

Development of an Adsorption Energy Prediction Model for CO₂ Reduction on Electrocatalysts, Considering the Versatility for New Metal Elements

○Issa Onishi¹, Hiromasa Kaneko¹ (1. Meiji University)

🇯🇵 Japanese

4:45 PM - 4:55 PM JST | 7:45 AM - 7:55 AM UTC

[[C]C302-3vn-06]

Prediction of density of states for multinary nanoalloy by gradient boosting decision tree

○Yusuke Nanba¹, Michihisa Koyama¹ (1. Shinshu University)

◆ Japanese

4:55 PM - 5:05 PM JST | 7:55 AM - 8:05 AM UTC

[[C]C302-3vn-07]

Novel mechanism of strengthening adhesion bonding via acid-base interaction with a tiny amount of water: simulation from electron level

○Shuji Ogata¹, Kunpei Kobori², Takayuki Miyamae², Shintaro Yamamoto³ (1. Nagoya Institute of Technology, 2. Chiba Univ., 3. Kobe Steel, Ltd.)

膜物性に対する共溶媒添加効果の分子動力学解析

(阪大基礎工¹・阪大院基礎工²) ○山下 湧輝¹・岡部 涼²・笠原 健人²・松林 伸幸²
 Molecular dynamics analysis of the cosolvent effect on membrane properties (¹Faculty of Engineering Science, Osaka University, ²Graduate School of Engineering Science, Osaka University) ○Yuuki Yamashita,¹ Ryo Okabe,² Kento Kasahara,² Nobuyuki Matubayasi²

The physical properties of lipid bilayers, such as polarity and fluidity, are closely related to drug dynamics and cellular functions. Cosolvents such as alcohols significantly influence these membrane properties by interacting with the membrane. The stability and integrity of bilayers are influenced by the cosolvent concentration and chain length. On the other hand, the molecular-level insights into the cosolvent effect still remain unclear. Here, we conducted the molecular dynamics (MD) simulations for the 2-dipalmitoyl-sn-glycero-3-phosphocholine (DPPC) bilayers immersed in the different alcohol solutions. The local membrane thickness exhibits a bimodal distribution under the ethanol concentration of 10 mM, reflecting the undulation of the membrane. As the ethanol concentration increases, such an undulation is found to be suppressed.

Keywords : Molecular Dynamics Simulation; Lipid bilayer; Alcohol; Cosolvent

両親媒性を持つリン脂質の安定な凝集体である脂質膜の極性・流動性のような物性は、薬物動態や細胞機能に密接に関係している。同様に両親媒性を持つアルコール分子は、脂質膜と相互作用しこれらの脂質膜の特性に大きく影響を及ぼす。脂質二重膜の安定性や構造の完全性は、アルコールの炭化水素鎖の長さや濃度に依存するとされているが¹⁾、アルコール分子と脂質膜の相互作用が、実際にどのように脂質膜の物性に影響を与えているかについての分子論的な知見は乏しい。そこで本研究では、分子動力学(MD)計算により、炭化水素鎖長と濃度がそれぞれ異なるアルコール溶液中の2-dipalmitoyl-sn-glycero-3-phosphocholine (DPPC) 二重膜について、脂質膜の構造変化を解析した。

ここでは、エタノールを添加した場合での局所的な膜厚分布を Fig. 1 に示す。10 mM エタノール条件では、30, 47 Åにピークがあらわれており、これは膜界面がうねりを持つことを意味している (Fig. 2)。そして、エタノール濃度が高くなるにつれて、30 Åのピークが低下することから、エタノール添加は膜表面の平坦化を促進することがわかった。

1) R. Rai, *et al.*, *Langmuir*, **40**, 14057-14065 (2024).

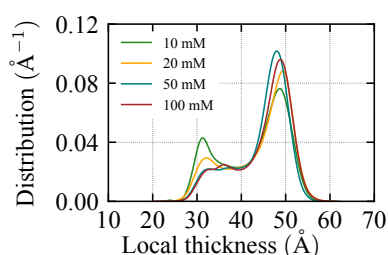


Fig 1. Distributions of local thickness.

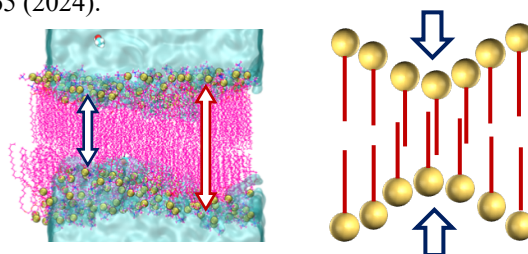


Fig 2. The snapshot of DPPC lipid bilayers (EtOH 10 mM) and schematic illustration of the surface undulation.

キシラナーゼ (GH11 Xylanase) 酵素活性における反応環境効果の検討

(産総研¹・オークリッジ国研²) ○石田 豊和¹・Jerry M. Parks²・Jeremy C. Smith²
Computational study of environmental catalytic factors on the reaction mechanism of GH11 Xylanase

(¹National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), ²Oak Ridge National Laboratory (ORNL)) ○Toyokazu Ishida,¹ Jerry M. Parks,² Jeremy C. Smith²

It is widely recognized that enzymatic activity is largely influenced by the environmental factors, such as temperature and pH. However, the mechanistic details of these environmental catalytic factors are not well understood. To clarify environmental factors on the biomass degradation process, we have investigated the glycosylation step of GH11 xylanase, an enzyme that catalyzes the hydrolysis of lignocellulosic hemicellulose (xylan). Based on our recently reported wild-type enzymatic reaction mechanism¹, we have calculated the free energy profiles of the glycosylation step in different temperature states as well as in different protonation states. Our QM/MM calculations clearly suggest that GH11 xylanase has a rather robust catalytic potential for the external perturbation effect on the temperature and pH changes, although the enzyme has its own optimal catalytic conditions.

Keywords : *Enzymatic Reaction; Thermostable Enzyme; Glycoside Hydrolases; Xylanase; QM/MM calculation*

バイオマス資源の有効活用には細胞壁主成分のリグノセルロースを効率的に分解する必要があり、化学的にはセルロース/ヘミセルロース中のグリコシド結合を効率良く加水分解することがその本質である。グリコシド結合を加水分解する酵素は Glycoside hydrolase (GH) と総称されるが、一般に本酵素系、特に我々が対象とする GH11 Xylanase の特徴としては、反応環境の変化に対して寛容であり、温度や pH の変化に対して耐性を持つことが挙げられる。この特徴こそが、本酵素系が産業応用に対して大きく期待される理由の一つであるが、その一方で温度や pH 変化に対する分子応答のメカニズム(耐熱性の分子起源)は依然として未解明である。そこで我々は、先に報告した天然型酵素の反応機構[1]を基本として、反応温度と局所的な pH 環境を変化させた場合の自由エネルギープロファイルを系統的に算出することで、反応環境が酵素活性に及ぼす影響を詳細に検討した。具体的には、温度と局所 pH 変化が基本的な反応機構 (retaining mechanism with double-displacement scheme) を変化させない前提で、*ab initio* QM/MM 計算から決定した天然型酵素の反応経路に沿って、数 10 度の温度変化幅で自由エネルギー変化を計算して、活性中心近傍及び大域的なタンパク質構造変化の程度をそれぞれ解析することで、環境変化が酵素活性に及ぼす影響を検討した。本年会の場では、現時点での計算結果に基づく合理的な解釈を報告したい。

1) T. Ishida, J. M. Parks, and J. C. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* (2020), **142**, 17966–17980.

味覚受容体タンパク質に関する分子動力学計算と構造揺らぎの解析

(東女大院理¹⁾) ○荒木 貴絵¹・安藤 耕司¹

Molecular dynamics simulation and structural fluctuation analysis of taste receptor proteins (¹Graduate School, Tokyo Woman's Christian University) ○Kie Araki,¹ Koji Ando¹

The T1r family of taste receptor proteins are a class C G protein-coupled receptor that forms two heterodimers, T1r1-T1r3 and T1r2-T1r3. The former is known as a receptor for umami substances and the latter for sweet substances. However, the process of their taste receptor responses remains to be elucidated. In this study, we performed molecular dynamics simulations of the structure of the medaka fish taste receptor protein T1r2a-T1r3¹⁾ bound with the ligand L-glutamine. Principal component analysis was performed on the trajectories, and differences in conformational changes with and without the ligand were discussed based on RMSF and free energy landscape.

In the case of ligand binding, the lower part of the T1r3 protein moved more significantly than in the case of no ligand. PCA results showed a clear separation of the metastable states without the ligand compared to the ligand-bound case.

Keywords : *Molecular Dynamics Simulation, Taste Receptor, Principal Component Analysis*

味覚受容体タンパク質 T1r ファミリーはクラス C 型 G タンパク質共役型受容体であり、T1r1-T1r3 と T1r2-T1r3 という 2 つのヘテロ二量体を形成する。前者はうま味物質の受容体、後者は甘味物質の受容体として知られている。しかし、その味覚の受容体応答の過程は、未だ解明されていないことが多い。本研究では、メダカの味覚受容体タンパク質 T1r2a-T1r3¹⁾ にリガンド L-グルタミンを結合させた構造について、分子動力学シミュレーションを行った。その軌跡について主成分分析を実行し、RMSF や自由エネルギー地形等から、リガンドの有無による構造変化の違いを考察した。

リガンドが結合している場合では、リガンドがない場合に比べて T1r3 タンパク質の下部がより大きく動く様子が見られた。また、PCA の結果、リガンドが結合している場合に比べ、リガンドがない場合は準安定状態が明確に 2 つに分かれている結果となった。

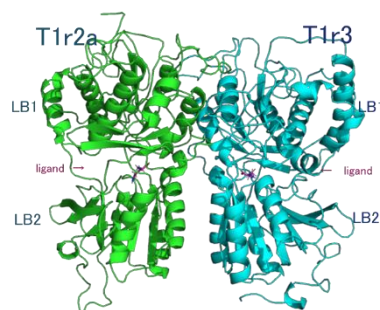


Fig. Structure of taste receptor protein
T1r2a-T1r3

1) Nuemket, N., Yasui, N., Kusakabe, Y. *et al.* Structural basis for perception of diverse chemical substances by T1r taste receptors. *Nat Commun* 8, 15530 (2017).

アズレン骨格を含む開殻縮環 π 共役分子系への置換基導入による電子状態変化に関する理論研究

(阪大基礎工¹・阪大院基礎工²・阪大 QIQB³・阪大 ICS-OTRI⁴・阪大 OTRI-Spin⁵)
 ○松本 優太¹・島田 魁智²・岸 亮平^{2,3,4}・多田 幸平²・北河 康隆^{2,3,4,5}

Theoretical study on changes in electronic structures by introduction of substituent groups into open-shell fused-ring π -conjugated molecules involving azulene skeleton (¹*School of Engineering Science, Osaka University*, ²*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*, ³*QIQB, Osaka University*, ⁴*ICS-OTRI, Osaka University*, ⁵*OTRI-Spin, Osaka University*) ○Yuta Matsumoto,¹ Kaichi Shimada,² Ryohei Kishi,^{2,3,4} Kohei Tada,² Yasutaka Kitagawa,^{2,3,4,5}

Recently, organic compounds that exhibit bistability have attracted attention in terms of molecular device applications such as molecular switches and memristors. In such applications, it is important to study not only the structures and properties of the main skeleton but also changes in the structures and properties due to the introduction of substituents. In this study, we have investigated the effect of introducing substituents on the structure and electronic state of various open-shell fused-ring π -conjugated molecular systems including azulene skeleton, which may exhibit bistability, based on quantum chemical calculations.

Keywords : *Open-shell molecular systems; Electronic structure; Quantum chemical calculation; Substituent effects*

近年、双安定性を示す有機化合物が分子スイッチやメモリストなど分子デバイス応用の観点から注目されている。このような応用において、主骨格だけでなく、置換基導入による構造や状態の変化を検討することは重要である。

双安定性を示す可能性があるアズレン骨格を含む開殻縮環 π 共役分子として、ビスペリアズレン(**1**)に着目した。この分子の基底電子状態は、閉殻型、双性イオン型、開殻型の構造の重ね合わせで記述される¹⁾。適切な化学修飾を導入し、外場印加や環境効果によりこのバランスを可逆制御する機構が明らかになれば、前述する分子デバイス応用に向けた設計指針の構築に役立つと期待される。本研究ではまず、無置換体の構造や電子状態について、種々の量子化学計算の近似法の適用範囲なども含めて検討した。その結果をもとに、Fig. 1 に示す位置への置換基導入が与える影響を考察した。

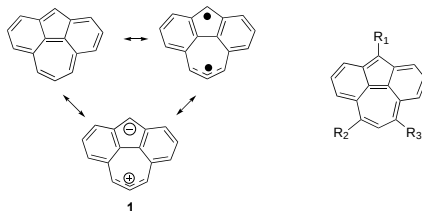


Fig. 1. Resonance structure of bis-periazulene (**1**) and its tri-substituted derivative.

1) K. Horii et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 3370.

新規金属元素への汎用性を考慮した電極触媒での CO₂ 還元における吸着エネルギー予測モデルの開発

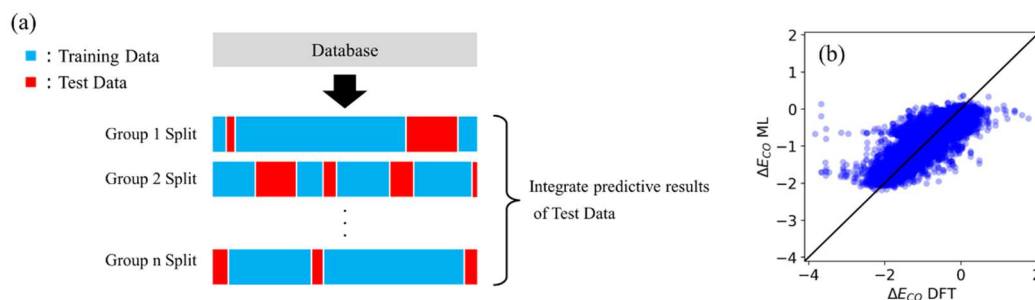
(明治大理工¹) ○大西 一颯¹・金子 弘昌¹

Development of an Adsorption Energy Prediction Model for CO₂ Reduction on Electrocatalysts, Considering the Versatility for New Metal Elements. (¹*School of Science and Technology, Meiji University*) ○Issa Onishi,¹ Hiromasa Kaneko¹

Electrocatalytic carbon dioxide reduction offers significant environmental and energy benefits by converting atmospheric CO₂ into a valuable resource, yet its activity is lower than hydrogen and oxygen evolution reactions. This study focuses on the adsorption energy of reaction intermediates as a key factor influencing CO₂ reduction activity. A machine Learning model, $y=f(x)$, was developed to relate elemental information (x) on alloy catalyst surfaces to the adsorption energy (y) of reaction intermediates. We discussed to improve prediction accuracy of the model for new metal elements, enhancing its applicability to diverse catalysts.

Keywords : Machine Learning; Electrocatalysts; Alloy; Adsorption Energy; Carbon Dioxide

電極触媒による二酸化炭素還元は、環境面やエネルギー面で大きな恩恵をもたらすものの、活性の低さが問題となっている。また高活性触媒の探索には時間と費用がかかるため大規模な探索が困難である¹⁾。本研究では低コストで触媒を効率的に探索するため、合金触媒表面の元素情報および反応中間体の吸着状態 (x) を入力とし、CO₂ 還元における反応中間体の吸着エネルギー (y) を予測する機械学習 (ML) モデル $y=f(x)$ を開発することを目的とした。新規金属元素への汎用性向上のため、下図(a)のように金属元素のグループごとにデータを分割し、各グループを検証用データ、残りを訓練用データとしてモデルを構築し、すべての金属グループに対して繰り返し実施する **element grouping iterative splitting validation** を提案し、予測性能を検証した。下図(b) は、**density functional theory (DFT)** で計算された CO 吸着エネルギーの値 (横軸) と ML モデルの推定値 (縦軸) の間の散布図であり、新規金属元素に対する推定誤差を確認できる。このモデルにより、データセットにない金属を含む合金触媒の吸着エネルギーを低コストかつ高精度に予測することが可能となった。



- 1) Data-driven discovery of electrocatalysts for CO₂ reduction using active motifs-based machine learning, D. H. Mok, H. Li, G. Zhang, C. Lee, K. Jiang, S. Back, *Nat. Commun.* **2023**, 14, 7303.

勾配ブースティング決定木による多元素ナノ合金の状態密度予測

(信大先材研¹⁾) ○難波 優輔¹・古山 通久¹

Prediction of density of states for multinary nanoalloy by gradient boosting decision tree (¹Research Initiative for Supra-Materials, Shinshu University) ○Yusuke Nanba,¹ Michihisa Koyama¹

From the perspective of electronic structure, density of states (DOS) was used to discuss the variation of catalytic activity by alloying. It was reported that the nanoalloy exhibited properties close to those of mono-metal nanoparticles (NPs) when the DOS of the nanoalloy resembled that of mono-metal NP.¹⁾ However, searching for configurations that reproduce the desired DOS required enormous computational resources for derivation using first-principles calculations. In this study, we attempted to predict the DOS of IrPdPtRhRu quinary nanoalloys by gradient boosting decision tree (GBDT) such as lightGBM and XGBoost with the descriptor of SOAP.²⁾ To save the resources, DOS of binary nanoalloys were used for training set. DOS of quinary nanoalloys predicted by GBDT with SOAP matches that calculated by DFT (Fig. 1). Cutoff radius dependence of SOAP indicates that neighboring of the adjacent atom to object atom affects DOS largely.

Keywords : Nanoalloy; Density functional theory; Machine learning; DOS

状態密度は合金化などによる触媒活性の変化を電子状態の観点から議論する際に用いられている。ナノ合金の電子状態が単金属ナノ粒子の状態密度に似ていると、性質も似ることが報告されている。¹⁾しかしながら、単金属ナノ粒子の状態密度を再現するナノ合金の配置を最適化手法から探索しようとする、第一原理計算では莫大な計算資源が必要となる。本研究では、SOAP²⁾を記述子とした lightGBM および XGBoost などの勾配ブースティング決定木 (GBDT) を用いて IrPdPtRhRu 五元ナノ合金の状態密度の予測を行った。資源を節約するため、五元ナノ合金の構成元素から成る二元ナノ合金について各原子の状態密度を取得し、訓練データとして考慮した。GBDT と SOAP の組み合わせは DFT 計算から取得した五元ナノ合金の状態密度を上手く予測している (図 1)。また、SOAP のカットオフ半径依存性から、対象の隣の隣の原子までが状態密度に大きく影響することが分かった。

本研究は科研費特別推進研究 (20H05623)

の支援により行われた。ナノ粒子モデルの計算は九州大学情報基盤センターITO および東北大学金属材料研究所 MASAMUNE-IMR で実施した。

1) A. Yang, *et al.*, *Appl. Chem. Lett.* **2014**, 105, 153109. 2) A. P. Bartók *et al.*, *Phys. Rev. B* **2013**, 87, 184115.

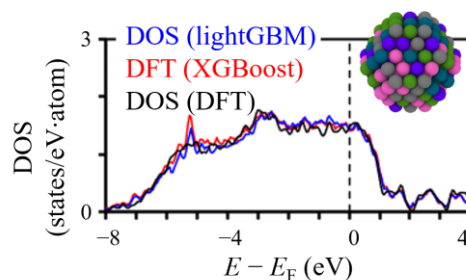


Fig. 1 Comparison between DOS of IrPdPtRhRu nanoalloys calculated by DFT and predicted by GBDT.

極少量の水分による酸-塩基相互作用での接着力強化の新機構: 電子レベルからのシミュレーション

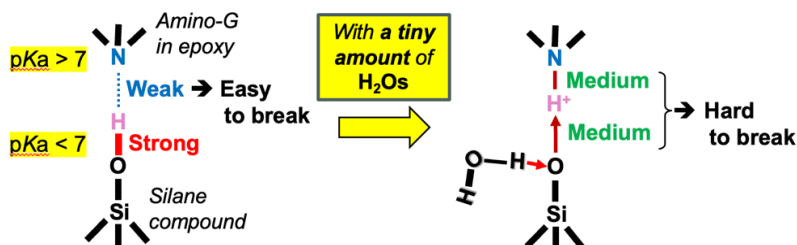
(名工大¹・千葉大²・神戸製鋼³) ○尾形 修司¹・小堀 薫平²・宮前 孝行²・山本 慎太郎³

Novel mechanism of strengthening adhesion bonding via acid-base interaction with a tiny amount of water: simulation from electron level (¹Nagoya Institute of Technology, ²Chiba University, ³Kobe Steel, Ltd.) ○Shuji Ogata,¹ Kunpei Kobori,² Takayuki Miyamae,² Shintaro Yamamoto³

Adhesion bonding of dissimilar materials has recently attracted much attention. Amine-cured epoxy resins are widely used as adhesives, however, they have the problem of gradually losing adhesive strength in wet environments. Recent experiment showed that surface treatment with a silane compound [1,2-Bis(triethoxysilyl)ethane (BTSE)] that contains no reactive functional groups significantly improves durability of the adhesion strength between the epoxy resin and aluminum substrate [1]. Present DFT calculations found that the adhesive is due to the acid-base interaction between the OH group of the compound produced through hydration and the amino group of the resin, and that the adhesive strength increases between the H⁺ of the OH group and the amino group when a tiny amount of H₂O molecules exist near the contact area. Microscopic mechanism of the H₂O-induced adhesion strengthening was elucidated through DFT-based protonation free-energy calculation results [2].

Keywords : Adhesion; Water; Aluminum; Epoxy; Silane Compound

接着剤を用いた異種材料間の結合が近年注目されている。アミン硬化型エポキシ樹脂が接着剤として広く利用されているが、湿潤環境で次第に接着力が低下する問題がある。実験で、反応性官能基を持たないシラン化合物 [1,2-Bis(triethoxysilyl)ethane (BTSE)] でアルミニウムの表面処理する場合に、エポキシ樹脂とアルミニウムとの間の接着力について水分耐久性が大きく向上することが発見された[1]。我々はこれを DFT による計算で理論的に扱い、接着力は化合物の加水分解で生じた OH 基と樹脂のアミノ基との酸-塩基相互作用と考えられ、特に極少数の水分子が接触部近くに存在する場合に OH 基の H⁺ がアミノ基に近寄ることで結合力が大きくなる水分子起因の接着力増強機構をプロトン化自由エネルギー計算[2]を通じて明かにした。



[1] Y. Takahashi, S. Yamamoto et al., *Kobe Steel Eng. Rep.* **2023**, 72, 130.

[2] S. Ogata and M. Uranagase, *J. Phys. Chem. B* **2023**, 127, 2629.