

反応経路自動探索法の拡張：不斉触媒反応、酵素反応、
および、表面反応への応用へ向けて

(北大院理) 前田 理

反応経路の理論計算によって様々な反応機構が解明されてきた。反応経路が求まれば、それに沿った原子の動きを可視化することができるし、途中の遷移状態における立体反発や軌道間相互作用について解析して選択性を支配する因子を解明することもできる。つまり、反応設計において有用な情報を理解しやすいデータとして獲得することができる。そこで、理論計算は化学研究において非常に重要なツールになったといえる。しかしながら、これまでの理論計算では、経験や直観に基づく試行錯誤により推定した機構を構造最適化計算によって詳しく検討する、というやり方が一般的である。そのため、膨大な時間と手間を要し、さらに、非常に複雑な多段階反応の解析や、機構の大部分が未知である反応を予測する、といった場合には、信頼性の面でも不安があった。

反応経路の決定法はいくつも存在するが、全く機構の推定を必要としない自動探索法は限られている。その中で、化学反応の理論解析において実用化されているものは超球面探索法[1]と人工力誘起反応法[2]だけである。前者は、局所安定構造から出発する反応経路を網羅的に探索できるため、異性化経路と分解経路の自動探索に適する。一方後者は、反応物や触媒を含む二つ以上のフラグメントから出発する合成型経路の自動探索に適する。本講演では、これらについて、および、これらが共に実装されている GRRM プログラム[3]について解説する。これら手法の応用範囲の拡大が一つの大きな課題であり、光反応[4]、図 1 に示す均一触媒反応[5]、酵素反応[6]などへの応用がすでに行われている。さらに、不均一触媒反応や表面反応などへの展開についても展望する。

[1] Ohno, K.; Maeda, S. *Phys. Scr.* **2008**, 78, 058122. [2] Maeda, S.; Morokuma, K. *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, 7, 2335. [3] Maeda, S.; Osada, Y.; Morokuma, K.; Ohno, K. GRRM, a developmental version, 2012. [4] Maeda, S.; Taketsugu, T.; Morokuma, K. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, 3, 1900. [5] Maeda, S.; Morokuma, K. *J. Chem. Theory Comput.* **2012**, 8, 380. [6] Maeda, S.; Abe, E.; Hatanaka, M.; Taketsugu, T.; Morokuma, K. (submitted).

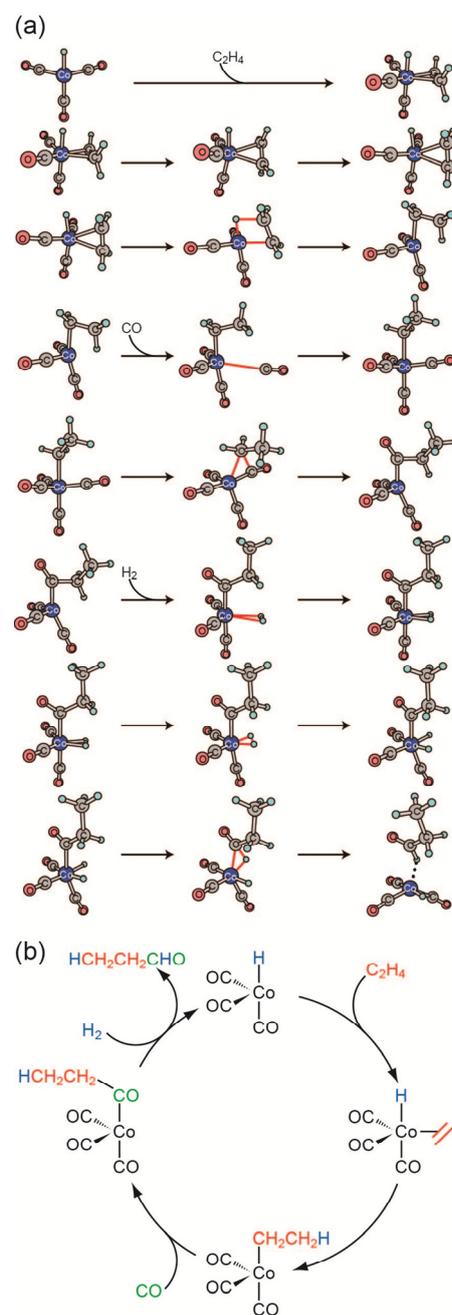


図 1、自動計算による反応経路(a)と触媒サイクル(b)。自動予測された触媒サイクルは現実のヒドロホルミル化反応と一致。反応物と触媒の情報のみからサイクル一周丸ごと予測することができた[5]