

新機能創出を目指した分子技術の構築
平成26年度採択研究代表者

H28 年度 実績報告書

前田 理

北海道大学 大学院理学研究院
教授

反応経路自動探索法を基盤とする化学反応の理論設計技術

§ 1. 研究実施体制

(1) 「前田」グループ

- ① 研究代表者: 前田 理 (北海道大学 大学院理学研究院、教授)
- ② 研究項目
 - ・化学反応の理論設計技術の創出へ向けた人工力誘起反応法の汎用化
 - ・人工力誘起反応法を用いた化学反応の機構解析

§2. 研究実施の概要

本研究では、コンピュータを用いる化学反応の機構解析や設計において、その効率と信頼性を抜本的に向上する可能性がある技術として、反応経路自動探索法(人工力誘起反応法)の開発に取り組んでいる。これを、人工力誘起反応法を拡張し、有機反応、触媒反応、光化学反応、結晶構造転移など、様々な化学反応へと適用できるよう汎用化していくことによって達成する。28年度は、マルチスケール計算化学手法(QM/MM法)を用いた反応経路探索、Re(I)錯体の光誘起配位子置換反応の反応性起源の解明、任意の次元の周期構造の自動探索などにおいて進展があった。

① マルチスケール計算化学手法(QM/MM法)を用いた反応経路探索

QM/MM法は、量子力学(QM)計算と分子力学(MM)計算を組み合わせるマルチスケール計算化学手法であり、酵素など巨大系の計算を簡便に行う手法として広く用いられる。一方、QM/MM法ではタンパク質部分など周囲構造の変化をどのように記述するかによって、計算精度が変化してしまう。単一の周囲構造を用いるマイクロ反復法が一般に用いられるが、これでは周囲構造の大規模な変化を記述できない。一方、自由エネルギー摂動法などのサンプリング法により大きく改善するが、計算コストが膨大になってしまい、反応経路自動探索では用いることが難しい。

そこで、構造サンプリングをあらかじめ行い、得られた複数の周囲構造を用いてマイクロ反復法を行う多構造マイクロ反復法を提案した。この手法は、従来の単一の周囲構造を用いるマイクロ反復法と計算コストが同程度であるにもかかわらず、周囲構造の大規模な変化を記述できる。(単一構造の)マイクロ反復法、QM/MM法、および、反応経路自動探索法を組み合わせる巨大系の反応経路自動探索は我々が世界に先駆けて開発した技術であるが、多構造マイクロ反復法を導入することにより適用範囲を大幅に拡大することができた。今後、酵素反応へと応用していく。

② Re(I)錯体の光誘起配位子置換反応の反応性起源の解明

27年度開発した無輻射失活経路自動探索技術を、東工大石谷らが以前報告したRe(I)錯体の光誘起配位子置換反応へと応用した。すなわち、同反応におけるCO脱離位置の選択性および配位子とハロゲン配位子の活性の違いを、ポテンシャル交差領域の自動探索法を用いた反応経路探索により解明した。最低三重項状態上の反応経路を探索し、ハロゲン錯体では電子基底状態とのポテンシャル交差領域がCO脱離障壁よりも低エネルギー側に存在するため無輻射失活経路が有利となり脱離反応が起こらない一方、ホスフィン錯体ではポテンシャル交差領域がCO脱離障壁よりも高エネルギー側にしか存在しないため脱離反応が有利となることを明らかにした。実験的に観測することが難しい無輻射失活経路を、「ポテンシャル交差点」の概念を導入し、反応障壁の高さと交差点の位置関係を探ることで、簡便かつ包括的に議論することができた。

③ 任意の次元の周期構造の自動探索

27年度開発した結晶構造自動探索技術を拡張し、二次元周期構造や一次元周期構造の自動探索を可能にした。カーボンの周期構造探索を実施し、多数の新規周期構造を予測した。