

「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

H27 年度 実績報告書
-----------------

前田 理

北海道大学 大学院理学研究院  
准教授

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、准教授)
- 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。27年度は、①遷移金属錯体の光化学への展開、②反応経路網の速度解析と速度論を考慮した反応経路探索、および、③結晶構造探索への展開において進展があった。

### ①遷移金属錯体の光化学への展開

26年度に開発し、有機分子の光反応へと応用してきた光反応の無輻射失活経路自動探索技術を、遷移金属錯体に適用できるよう拡張した。すなわち、無輻射失活経路を議論する際に必要となる最安定ポテンシャル交差点の構造探索を、電子スピンの異なる電子状態間に適用した。実際に、ポテンシャル交差構造探索技術を **Re(I)**ハロゲン錯体へと応用し、光励起後の緩和経路を明らかにした。さらに、**Re(I)**ホスフィン錯体において知られている光誘起配位子置換反応について反応機構を明らかにすると共に、ハロゲン錯体とホスフィン錯体において光誘起配位子置換反応の反応性が異なる理由を解明した。光反応の無輻射失活経路の自動探索は世界初の技術であるが、それをさらに汎用的に拡張することができた。今後、**Re(I)**錯体による  $\text{CO}_2$  光還元など、光触媒の反応機構に同技術を用いてアプローチしていく。

### ②反応経路網の速度解析と速度論を考慮した反応経路探索

反応経路自動探索法によって得られる複雑反応経路網に対して適用できる速度解析法を開発した。実験的に速度論を議論する場合、複数の素過程に対する反応速度式を考える。その際に登場する素過程は10個程度以内であることが一般的である。しかしながら、反応経路自動探索法によって素過程を系統探索すると、その数が数千にも達することがある。それら全てを含む巨大な反応速度式を簡便に扱うための新しい速度解析法(速度定数行列縮約法)を開発した。さらに、同手法を反応経路自動探索法と組み合わせることで、反応速度式を解きながら、反応が実際に進む方向へと反応経路網を拡張する技術を開発した。これにより、実際の反応とは無関係に存在する膨大な素過程を追跡することなく、効率よく反応経路網を構築することが可能になった。

### ③結晶構造探索への展開

人工力誘起反応法はこれまで、分子系の反応経路探索にのみ用いられてきた。そこで、周期系の反応経路自動探索を実施できるよう手法の枠組みを拡張した。すなわち、周期境界条件を記述するための格子ベクトルを自由度として取り扱えるよう計算プログラムを拡張した。最初の応用例として、8つの炭素原子を単位格子とする炭素の同素体探索を行った。その結果、グラファイトやダイヤモンド、ロンズデーライト(六方晶ダイヤモンド)といったよく知られたものに加えて、膨大な準安定同素体を予測することに成功した。今後、様々な化学組成について結晶構造予測を実施する。