

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月19日現在

機関番号：73903

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21350007

研究課題名（和文） 反応経路高速自動探索法の開発と選択的反応制御への応用

研究課題名（英文） Development of a High-Speed Automated Exploration Method for Reaction Routes and Application to Selective Reaction Control

研究代表者

大野 公一（OHNO KOICHI）

公益財団法人豊田理化学研究所・その他部局等・フェロー

研究者番号：60012499

研究成果の概要（和文）：量子化学計算で得られるポテンシャル情報に基づいて反応経路を自動探索する手法である GRRM 法において、通常とくに重要な低い遷移状態を経由する反応経路を高速に探索する方法を開発するとともに、多数の安定構造を効率的に探索できるようにするための並列化を進め、さらに、量子化学計算に不慣れなユーザにも利用しやすくするよう計算結果を自動解析して可視化するプログラムを開発し、実際の選択的反応制御への応用を進めた。

研究成果の概要（英文）：The GRRM method based on potential energies obtained by quantum chemical calculations has been considerably improved to search important structures and reaction routes quickly with preferential searching of the lower-energy parts and parallel procedures in the GRRM calculations. A graphical display system has also been developed for easier usage of the GRRM method. These methods were then applied to real reaction channels and some aspects of selective reaction control.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	7,400,000	2,220,000	9,620,000
2010年度	4,800,000	1,440,000	6,240,000
2011年度	2,900,000	870,000	3,770,000
年度			
年度			
総計	15,100,000	4,530,000	19,630,000

研究分野： 化学

科研費の分科・細目： 基礎化学・物理化学

キーワード： 化学反応、反応経路、反応制御

1. 研究開始当初の背景

研究代表者は、従来不可能とされていた化学反応経路の自動探索を量子化学計算に基づいて行う方法（超球面探索法）を開発し、それぞれの化学式について、以下の問題(1)-(3)に対し始めて理論的に答えを出すことのできる計算手法を確立した。(1)どのような異性体が存在し得るか。(2)どのように相互変換し得るか。(3)どのように解離し得るか、あ

るいは逆に、小さい化学種からどのように過不足なく合成され得るか。

2. 研究の目的

本研究では、特定の（有用または特色ある）異性体の1つのみを選択的に得るための反応経路探索を、高速かつ自動的に行う実用的計算手法を開発し、実際の選択的反応制御へ応用することを目的としている。

3. 研究の方法

以上の目的を達成するため、本研究では、「選択的反応制御に最適な反応経路探索法」を開発する。通常の実験条件でとくに重要な低い遷移状態を経由する反応経路を優先させて探索する手法を開拓する。これは、Bell-Evans-Polanyi の原理（より低いエネルギーの生成物に至る反応経路は低い遷移状態と相関する）との関連から、よりエネルギーの低い異性体を最優先で探索することが肝腎であり、そのため超球面探索で着目する非調和下方歪み (ADD) を全部調べるのではなく、ADD の大きいものを優先して反応経路を調べる LargeADD 追跡法 (LADD 法) の開発を進める。また、熱反応ではなく、光反応の場合は、ポテンシャル面の円錐交差の探索が重要であり、その効率的探索法の開発を行う。さらに、実際の問題への適用力を高めるために、反応経路自動探索プログラム GRRM の高速化を進めるとともに、量子化学計算に不慣れなユーザにも利用しやすくするよう、利便性の高い実用的反応経路探索プログラムを開発する。

4. 研究成果

(1) 初年度においては、本研究の目的達成のため、とくに次の2点①②について、反応経路探索の計算手法の開発を進めた。

①原子数の多い問題への適用範囲を広げた。LargeADD 追跡法の機能の向上・改良を進めるとともに、嵩高く柔軟な構造をもつ反応系の遷移構造を効率的に探索するために Microiteration 法を適用した。これにより、数百原子以上の系を扱えるようにした。

②理論化学・計算化学を専門としない実験家に利用しやすいようにするため、反応経路探索に関するシンポジウムを開催し、GRRM プログラムの仕様および利用法を解説し、一般への普及をはかるとともに、得られる計算結果を自動解析するプログラムの開発に着手し、化学構造や遷移構造が数百種類以上の非常に多数の構造が探索された結果を自動的に整理・解析するデータ処理システム GRRM-GDSP の構築を検討した。

上記①では、Microiteration 法の適用によって、多数の原子からなる系の反応経路探索の大幅な高速化が可能になった。計算速度の改善については、超球面探索を複数のコアに並列分散処理する並列化 GRRM プログラムの開発を進めた。

上記①②に加え、実際の反応系への応用として、とくに嵩高い構造をもつケイ素化合物（ジアルキルシランイミンなど）に GRRM プログラムを適用し、実際の反応実験を進めるとともに、反応制御のための検討を進めた。また、RuHCl-BINAP 不斉触媒系の反応機構の

検討と、高選択率発生機構の検討を進めた。

(2) 2年度目には、初年度までに開発した反応経路探索の計算手法を応用して、下記の研究①-④を展開した。

① RuHCl-BINAPの不斉触媒反応機構を、Microiteration法を駆使して解析し、この触媒によって非常に高い不斉収率が得られていることの分子論的機構を明らかにした。

② ジアルキルシランイミンの反応と構造を超球面探索法で自動探索し、アルキル基を含むシランイミンの生成機構を明らかにするとともに、実際の合成実験および構造解析実験にもとづく検証を行った。

③ シリコンのSi(001)表面上でのO原子の反応過程を、表面モデルに対するLADD法の適用により自動探索し、従来から知られている反応機構を確認するとともにこれまで報告されていなかった新機構の存在を明らかにした。

④ ホルムアミドの水和クラスターの光イオン化に伴う異性化反応機構について、LADD法により、実際の実験条件における水の触媒作用を解析し、クラスター中における水分子の存在による触媒作用機構を明らかにした。

以上に加え、反応経路探索に関するシンポジウム(化学反応経路探索のニューフロンティア 2010)を開催し、GRRM プログラムの特性と応用の可能性を解説して一般への普及をはかるとともに、GRRM プログラムを用いて得られる膨大な探索結果を自動解析するプログラム GRRM-GDSP システムの開発を進めた。また、GRRM プログラムによる反応経路探索を、複数の演算装置に分散して並列処理できるように GRRM プログラムの計算コードの開発整備を進め、その汎用化のための準備を推進した。さらに、Web 上からの制御で GRRM-GDSP を運用できる WebGRRM システムの開発に着手した。

(3) 最終年度には、反応経路高速自動探索法の利便性の向上と有意義な応用に重点をおいて研究を進めた。このため、反応経路探索を行うワークステーションとデータの入出力を行う PC との間のデータの円滑なやり取りを可能にするインターフェイスとして WebGRRM を構築した。また、探索結果を可視化して利用しやすくするためのデータ処理システムを、PC からワークステーションに直接アクセスして操作できることを確認した。また、立体反応過程探索および反応機構解析への効果的な応用に努めた。

本研究課題で開発した反応経路探索プログラム全体の整備と利用マニュアルの作成を進めた。また、とくに活発な研究を行っている化学反応経路自動探索プログラム GRRM のユーザに、GRRM プログラムのモニターとして、ユーザ側の問題提起をフィードバックしてもら

い、GRRMプログラムの改善に反映させるとともに、GRRMユーザ用の利用法マニュアルの補遺を作成した。

実際の反応経路の探求例として、GRRMおよびデータ処理システムを活用しながら、含ケイ素多重結合化合物に見られる特異な異性化反応である、置換基の二重1,2-転位の反応経路に及ぼす置換基効果(シリル基、アルキル基、芳香族基など)およびシランイミン-シラエナミン転位を明らかにした。また、ONIOM法を併用しながら、これまでに明らかにしてきた、嵩高い置換基を持つケイ素 π 共役系化合物や、特異な σ 結合をもつケイ素クラスターの骨格異性化反応の反応経路探索を行い、それらの反応機構を明らかにした。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 8 件)

- ① S. Maeda, K. Ohno, K. Morokuma, Exploring Multiple Potential Energy Surfaces: Photochemistry of Small Carbonyl Compounds, *Advances in Physical Chemistry*, 査読有、Vol.2012, 2012,1-13 (DOI 10.1155/2012/268124).
- ② K. Ohno, Y. Osada, Systematic Exploration of Chemical Structures and Reaction Pathways on the Quantum Chemical Potential Energy Surface by Means of the Anharmonic Downward Distortion Following Method, *Progress in Theoretical Chemistry and Physics*, 査読有、Vol.22, 2012, 381-394 (DOI 10.1007/978-94-007-2076-3)
- ③ K. Ohno, S. Maeda, Automated Exploration of Chemical Reaction Pathways, *Molecular Science*, 査読有、Vol.5, 2011, 1-16 (<http://dx.doi.org/10.3175/molsci.5.A0042>),
- ④ S. Maeda, Y. Matsuda, K. Ohno et al. Long-Range Migration of a Water Molecule to Catalyze a Tautomerization in Photoionization of the Hydrated Formamide Cluster. *J. Phys. Chem. A* 査読有、Vol.114, 2010, 11896-11899 (DOI 10.1021/jp107034y).
- ⑤ S. Ohno, K. Shudo, K. Ohno, et al. Theoretical Investigation of the Reaction Pathway of O Atom on Si(001)-(2x1), *J. Phys. Chem. C* 査読有、Vol.114, 2010, 15671-15677 (DOI 10.1021/jp102883c).
- ⑥ T. Iwamoto, K. Ohno, et al. Synthesis and Structures of Stable Base-Free

Dialkylsilanimines. *New J. Chemistry* 査読有、Vol.34, 2010, 1637-1645 (DOI 10.1039/c0nj00121j).

- ⑦ K. Ohno, S. Maeda, A Systematic Study on the RuHCl-BINAP Catalyzed Asymmetric Hydrogenation Mechanism by the Global Reaction Route Mapping Method, *J. Molecular Catalysis A Chemical*, 査読有、Vol.324, 2010, 133-140 (DOI 10.1016/j.molcata.2010.03.004)
- ⑧ S. Maeda, K. Ohno, K. Morokuma, An Automated and Systematic Transition-Structure Explorer in Large Flexible Molecular Systems Based on Combined Global Reaction Route Mapping and Microiteration Methods. *J. Chemical. Theory and Computation*, 査読有、Vol.5, 2009, 2734-2743 (DOI 10.1021/ct9003383).

[学会発表] (計 29 件)

- ① 宮本開任、旭良司、大野公一, GRRM 法による電解液添加剤 VC の還元分解経路解析、電気化学会第 79 大会、2012 年 3 月 30 日、浜松アクトシテイ
- ② 大野公一、佐藤寛子、岩本武明、GRRM-GDSP 法による立体反応過程の自動探索、日本化学会第 92 春季年会、2012 年 3 月 27 日、慶大日吉
- ③ 大野公一、反応経路探索プログラム GRRM11 と GUI の開発、シンポジウム「反応経路探索のニューフロンティア 2011」、2011 年 9 月 24 日、北海道大学
- ④ 岩本武明、大野公一 他、アントリル基をもつジシラメチレンアジリジンの合成、構造と反応、第 22 回基礎有機化学討論会、2011 年 9 月 21 日、つくば国際会議場
- ⑤ 大野公一、化学反応経路自動探索の効率化：GRRM プログラムのパフォーマンスの検討、第 5 回分子科学討論会、2011 年 9 月 20 日、札幌コンベンションセンター
- ⑥ K. Ohno, Y. Osada, Efficient Performance of the GRRM Method as an Explorer of Novel Reaction Channels and Chemical Structures, QSCP-XVI, 2011 年 9 月 15 日、石川県立美術館
- ⑦ K. Ohno, S. Maeda, Automated Exploration of Global Reaction Route Maps on the Potential Energy Surface, ISTCP7, 2011 年 9 月 7 日、早稲田大学
- ⑧ K. Ohno, Y. Osada, T. Iwamoto, S. Maeda, Automated Web-Browser Visualization of the Whole Lists of Chemical Structures and Reaction Channels Explored by the Global Reaction Route Mapping Method.

- WATOC-2011, 2011年7月17日、サンチャゴデコンポステラ (スペイン)
- ⑨ 大野公一、岩本武明、長田有人 Automated Exploration of Fragmentation Pathways for Designing Synthetic Reaction Routes, 第27回化学反応討論会, 2011年6月8日, 東京工業大学
- ⑩ K. Ohno, 4th JCS Symposium, Automated Global Reaction Route Mapping on the Potential Energy Surface, 2011年5月20日, Liblice城 (チェコ)
- ⑪ 大野公一、長田有人、前田理、諸熊奎治、化学反応経路探索プログラムGRRMの機能拡充と並列化、第14回理論化学討論会、2011年5月13日、岡山大学
- ⑫ 大野公一、長田有人、岩本武明、GRRM-GDSP 法による完全原子効率合成反応過程の自動探索、日本化学会第 91 春季年会、2011年3月27日、神奈川大学
- ⑬ 吉田直樹、大野公一、岩本武明 他、ジシレンの異性化に関する非経験的経路探索、日本化学会第 91 春季年会、2011年3月26日、神奈川大学
- ⑭ K. Ohno, T. Iwamoto, et al. Large Scale Automated Exploration of Chemical Structures and Transition Structures by the Global Reaction Route Mapping Method, Pacificchem2010, 2010年12月18日、Honolulu (USA)
- ⑮ T. Iwamoto, K. Ohno, et al. Synthesis and Properties of Stable Base-Free Dialkylsilanimines and THF-mediated Silanimine-silaenamine Isomerization via 1,3-Sylyl Migration, Paifichem2010, 2010年12月17日、Honolulu (USA)
- ⑯ 大西展義、大野公一、岩本武明 他、ルイス塩基の配位によって促進されるシランイミンからシラエナミンへの異性化、第 21 回基礎有機化学討論会、2010年9月9日、名古屋大学
- ⑰ K. Ohno, Systematic Exploration of Chemical Structures and Reaction Pathways on the Quantum Chemical Potential Energy Surfaces by Means of Anharmonic Downward Distortion Method, QSCPV-XV, 2010年9月1日、ケンブリッジ大学 (英国)
- ⑱ 大野公一、岩本武明 他、Development of a Graphical Display System for Automated Exploration of Global Reaction Route Mapping, 第 26 回化学反応討論会、2010年6月2日、広島大学
- ⑲ 大野公一、前田理、長田有人、量子化学計算による化学構造と反応経路の大規模自動探索、日本化学会第 90 春季年会、2010年3月27日、東大阪

- ⑳ 大西展義、大野公一、岩本武明 他、シランイミンからシラエテンへの異性化、日本化学会第 90 春季年会、2010年3月28日、東大阪
- ㉑ K. Ohno, Y. Osada, S. Maeda, Large Scale First Principle Exploration of Unknown Chemical Structures and Reaction Pathways, ACCMS-VO General Meeting, 2010年1月13日、仙台

[その他]

ホームページ等

http://www.toyotariken.jp/researcher/j_ohno.html、

<http://grm.chem.tohoku.ac.jp/SRPS/GRRM.HTM>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大野 公一 (OHNO KOICHI)

公益財団法人豊田理化学研究所・その他部局等・フェロー

研究者番号：60012499

(2) 研究分担者

岩本武明 (IWAMOTO TAKEAKI)

東北大学大学院・理学研究科・教授

研究者番号：70302081

(3) 連携研究者

()

研究者番号：