

## 反応経路自動探索法の有機金属触媒サイクルへの応用

○前田 理<sup>1,2</sup>, 阿部 恵里花<sup>1</sup>, 諸熊 奎治<sup>1,3</sup>京大・福井謙一研究セ<sup>1</sup>, 京大・白眉センター<sup>2</sup>, エモリー大学<sup>3</sup>

【序論】これまでに様々な有機金属触媒サイクルの全貌が理論計算によって解明されてきた。一般的な理論計算では、実験で得られている生成物や中間体の情報をヒントにして計算者が触媒サイクル全体を予想し、対応する反応経路を計算する。通常、取り得るメカニズムはたった一つだけではないので、それぞれについて反応経路を計算し、障壁の高さを比較することにより、実際に起こっているメカニズムを特定できる。また、計算によって得られる遷移状態の構造から、位置特異的または立体選択的な反応設計において極めて有益な情報である軌道間相互作用や立体障害といった反応速度の支配因子を明らかにすることができる。

では、触媒サイクルの全貌をコンピュータで予測することはできただろうか？答えはNOであろう。これは、上述のように、計算者が触媒サイクル全体を予想する、という作業が不可欠であったためである。もし、この作業が必要なくなれば、コンピュータを「化学反応予測ツール」へと進化させることができる。そのためには、反応経路を自動探索できる方法が必要不可欠である。

近年、我々の研究によって、反応経路の自動探索が可能になってきた。特に、最近開発された人工力誘起反応 (Artificial Force Induced Reaction: AFIR) 法[1,2]では、A + B 型の合成反応経路を非常に効率良く自動探索することができる。本研究では、AFIR 法によって、有機金属触媒サイクルの全貌を自動予測することが可能であることを実証する。

【方法】AFIR 法では、反応物 A と B (C や D があっても良い) を人工力によって押し付け合うことによって、これらに反応を起こさせる。そのような人工力による反応において系が辿った経路から遷移状態構造と非常によく似た構造を抽出することができるため、その構造を真の遷移状態構造へ最適化し、そこから固有反応座標を計算することによって反応経路を得ることができる。

このとき、人工力の向きは AFIR 関数と呼ばれる特別な関数によって自動的に選択される。AFIR 関数は、ポテンシャルエネルギー曲面上に刻まれた反応物同士の分子軌道間相互作用の影響を浮き彫りにし、反応サイトを非常に効率良く検出できるよう設計されている。この点に関する詳しい議論は文献を参照されたい[2]。

触媒反応の多くは、金属原子または金属表面上において置換基や配位子同士が結びつくことによって進行する。つまり、金属原子または金属表面上での A + B 型合成反応経路を AFIR 法で自動探索すればよい。例えば、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Co}(\text{CO})_4$  という有機金属錯体では、 $\text{CH}_3\text{CH}_2$  基および四つの CO 配位子を反応物 A または B と考え、 $\text{CH}_3\text{CH}_2$  基

-CO 配位子間および CO 配位子-CO 配位子間に AFIR 法を適用すればよい。金属中心への反応物の吸着は通常の二分子反応と同様に AFIR 法で扱った。

【結果】例として、 $\text{HCo}(\text{CO})_3$  が触媒、CO、 $\text{H}_2$ 、および、 $\text{C}_2\text{H}_4$  が反応物、という触媒反応系を扱った。AFIR 法による反応経路自動探索は、B3LYP/6-31G 計算で行った。まず、 $\text{HCo}(\text{CO})_3$  への反応物の吸着を AFIR 法で系統探索した。次に、得られた触媒-反応物錯体内の置換基、配位子同士の反応経路を AFIR 法で全て調べた。得られた経路の中で最も障壁の低いものが与える中間体を選択し、同様の作業をその中間体に対して行った。この作業を  $\text{HCo}(\text{CO})_3$  が再現するまで繰り返した。

最終的に、36 本の独立した素反応経路を得た。これらを得るのに要した計算時間は、4 CPU (24 core) の資源を用いて 3 日程度であった。36 本全てを示すスペースはないので、エネルギー的に最も有利な経路のみを図 1a に列挙する。図 1a の構造とエネルギーは、B3LYP/6-31G 計算の結果をもとに、B3LYP/6-311++G(2df,2p)//6-31G\* で再検討した結果である。

図 1a をそのまま触媒サイクルに起こすと図 1b が得られる。この触媒反応は、ハイドロホルミレーションと呼ばれ、工業的に盛んに利用されている[3]。その生成物はアルデヒドであり、さらに、図 1b は有名な Heck-Breslow 機構[4]と一致する。また、36 本の中には全ての副生成物への反応経路も含まれる。従って、まだ一例ではあるが、AFIR 法による自動探索によって有機金属触媒サイクルの全貌を自動的に暴き出すことができた、と結論することができる。

[1] Maeda, S.; Morokuma, K. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 241102. [2] Maeda, S.; Morokuma, K. *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, ASAP. [3] Hebrard, F.; Kalck, P. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 4272. [4] Torrent, M.; Solà, M.; Frenking, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 439.

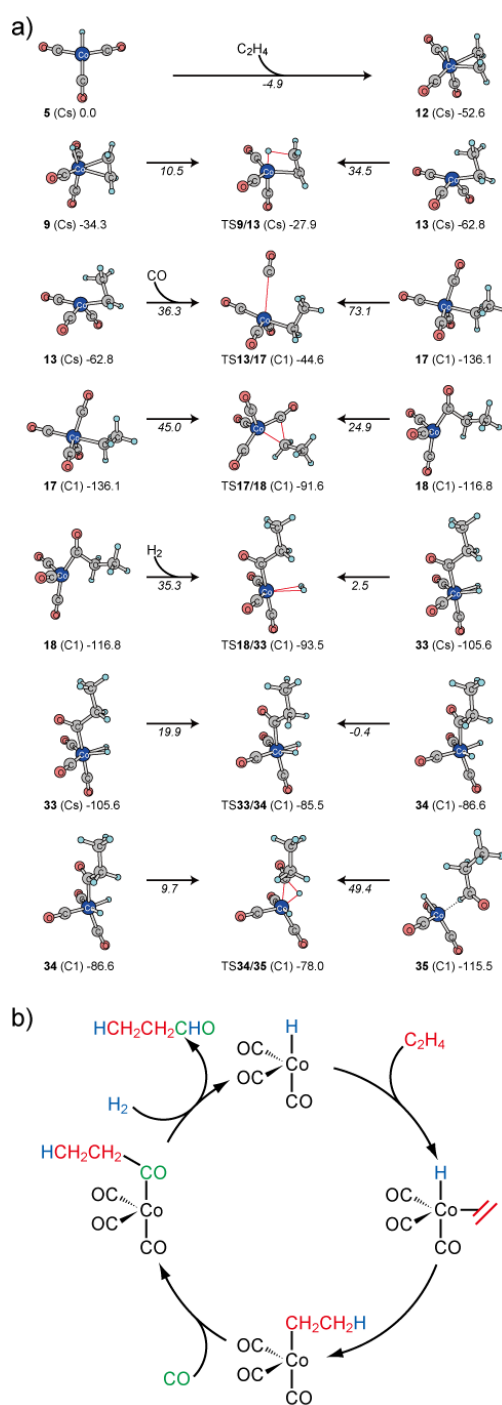


図 1、(a) AFIR 法による反応経路自動探索によって得られた経路の中で最もエネルギー的に有利なものリストと (b) それらに基づく触媒サイクル。ゼロ点補正を含むエネルギー値が各構造の下に kJ/mol で示されている。矢印の下の数字は 403.15 K, 200 atm における (調和近似、理想気体を仮定したときの)  $\Delta\Delta G$  値。