

文部科学省科学研究費助成事業「新学術領域研究」平成 29～33 年度

# 分子合成オンデマンドを実現する ハイブリッド触媒系の創製

領域略称名「ハイブリッド触媒」 領域番号 2907 <http://hybridcatalysis.jp/>

## 目次

### ・研究紹介

「自動反応経路探索を用いるハイブリッド触媒系の機構解明と

反応性決定因子の抽出」

A01 奈良先端科学技術大学院大学

特任准教授・畑中 美穂

### ・トピックス

業績、報道、活動などの紹介


 研究紹介


## 自動反応経路探索を用いるハイブリッド触媒系の 機構解明と反応性決定因子の抽出

奈良先端科学技術大学院大学・特任准教授

A01 畑中 美穂

[hatanaka@ms.naist.jp](mailto:hatanaka@ms.naist.jp)

### 1. はじめに

従来、科学の研究手法は、3つのパラダイムを経て発展してきた。実験結果を元にした経験則による科学(第1のパラダイム)、理論構築による科学(第2のパラダイム)、コンピュータ・シミュレーションによる科学(第3のパラダイム)である。有機化学の分野においても、第3のパラダイム=計算化学による反応経路の解析が広く用いられており、反応機構を理解する上で大きな役割を果たしている。ハイブリッド触媒系においても、反応機構や遷移状態(TS)構造がほとんど未知であるため、計算化学による反応解析は、触媒設計の指針構築に不可欠である。従来の計算化学における反応機構の解析では、反応経路上の中間体やTSの構造を「決め打ち」で求め、その安定性について議論を行っていた。この方法では、TS構造が全く未知のハイブリッド触媒系の反応経路の解析は難しい。この問題を解決するのが、近年、前田、諸熊らによって開発された自動反応経路探索技術(Global Reaction Route Mapping: GRRM)である。[1] GRRMの中でも、最も成功を収めた方法が、人工力誘起反応(AFIR)法である。この方法では、反応に関わる原子(又は原子群)の間に人工的に力かけることで、反応経路上の中間体やTSを網羅的に探索することができる。つまり、化学反応の「矢印」の情報があれば、(生成物が予想できない場合であっても)反応物の接近方向やコンフォメーションが異なる中間体・TSを自動的に調べ上げることが可能である。実際にAFIR法を用いることで、不斉触媒系の立体選択性発現機構の解明や、立体選択性を向上させるための触媒設計の指針の提案において成果を挙げている。特に、AFIR法によるTSの網羅的探索が可能になったことで、柔軟な構造を持つ触媒系の立体選択性について、はじめて定量的に議論することに成功している。[2] また、AFIR法による探索は、励起状態上の経路探索や、励起状態からの失活(振動緩和)経路の探索にも適用可能であるため、光反応や発光材料の解析にも応用されている。[3]

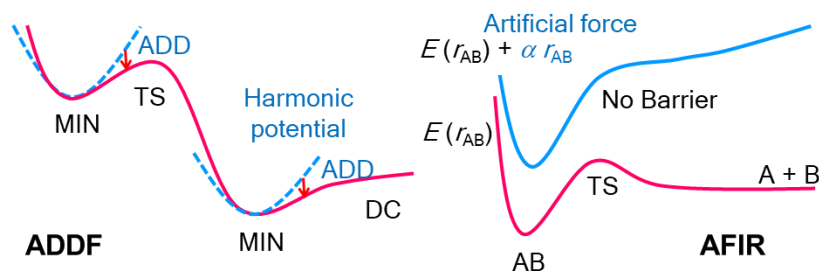


Figure 1. GRRM の二つの方法：非調和下方歪追跡(ADDF)法と AFIR 法

## 2. 第四のパラダイムへ

さて、計算化学の技術を駆使することで、反応機構を明らかにすることは可能になってきているが、ターゲットとする触媒反応の性質が一つの因子によって決まる場合を除けば、そこからより良い性能を示す触媒や実験条件を提案することは簡単ではない。多数の因子が絡み合う複雑な機構で挙動が決まるであろうハイブリッド触媒系の難しさは言うまでもない。

ここで、近年話題の、第四のパラダイム＝データ駆動型の科学に着目する。第四の科学の基本コンセプトは、機能性材料のビックデータから機械学習・深層学習をはじめとするインフォマティクス技術を用いて、新規機能性材料を高速・高効率に発掘する、というものである。データ駆動型の科学による材料発掘には、Figure 2 に示す相関モデル  $f$  の構築が鍵となる。一度、相関モデル  $f$  を作ってしまえば、未知の化合物の情報  $(x_1, x_2, \dots)$  を入力するだけで、簡単にその化合物が持つ機能  $y$  を予測できるわけだ。化合物を入力する際、 $(x_1, x_2, \dots)$  には数値を用いなければならないが、これには量子化学計算で得られるパラメタが用いられることが多い。問題は、相関モデル  $f$  の構築には、多数の化合物に対するデータが必要となることである。

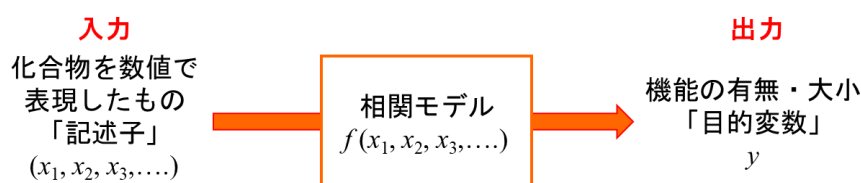


Figure 2. 相関モデル  $f$  のイメージ

一般に、 $y$  のデータを多数収集することは簡単ではない。そのため、少ない数の機能のデータ ( $y$ ) から上手に相関モデル  $f$  を作り、未知の化合物に対する機能を簡便に予測するための戦略の構築が急務となっている。一番の近道は、化合物の記述子  $(x_1, x_2, x_3, \dots)$  の中に機構に直結するパラメタを含めることである。我々は、配位子によって生成物選択性が大きく異なる反応[4]に着目し、配位子の電子的パラメタ・構造パラメタを入力、生成物選択性 (Regio Excess の実験値) を出力としたモデルを構築することで、未実験の配位子を用いた際の Regio Excess を定性的に予測することに成功している。現在、本モデルを 680 個の配位子に対する予測に適用し、より高い選択性を発現する触媒の発掘に取り組んでいる。

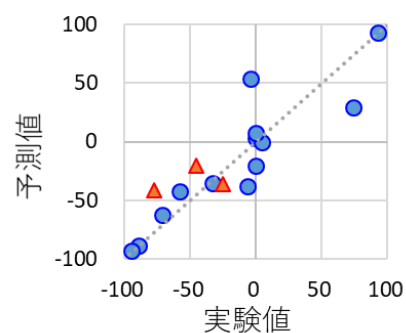


Figure 3. Regio Excess (%) の予測

● : 学習データ  
▲ : テストデータ

## 2. 参考文献

- [1] S. Maeda, K. Ohno, K. Morokuma. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 3683.
- [2] M. Hatanaka, K. Morokuma, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 3731.
- [3] M. Hatanaka, Y. Hasegawa, *et al. Chem. Sci.* **2017**, *8*, 423.
- [4] T. Ogiwara, Y. Sakurai, H. Hattori, N. Sakai, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 4204.

🔦 トピックス

業績、報道、活動などの紹介

[受賞・表彰]

・大久保敬 教授（阪大高等研究院・A01）が2018年度光化学協会賞を受賞  
受賞業績：分子状酸素を酸化剤として用いた炭化水素の選択的光酸素化反応  
本賞は、光化学の研究において顕著な業績をあげた満50歳に達していない者に授与される賞です。  
(<https://photochemistry.jp/award/kyokai.htm>)。

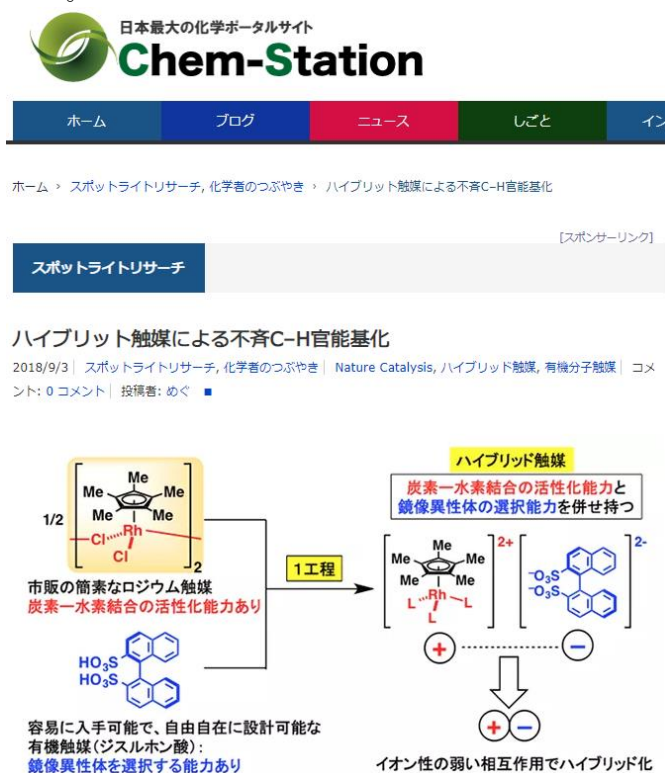
[プレスリリース]

・井上将行 教授（東大院薬・A03）らによる研究成果（*J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 12189）について、プレスリリースが行なわれました  
(<http://www.f.u-tokyo.ac.jp/topics.html?key=1535624631>)。

・村橋哲郎 教授（東工大物質理工学院・A01）らによる研究成果（*J. Am. Chem. Soc.* **2018**, DOI: [10.1021/jacs.8b07430](https://doi.org/10.1021/jacs.8b07430)）について、プレスリリースが行なわれました  
([https://www.ims.ac.jp/news/2018/09/28\\_4060.html](https://www.ims.ac.jp/news/2018/09/28_4060.html))。

[表紙掲載、メディア・学会誌・二次媒体でのハイライト記事]

・吉野達彦 助教（北大院薬・A02）らによる研究成果（*Nat. Catal.* **2018**, *1*, 585）が、[Chem-Station](http://chemstation.jp)にて紹介されました。



日本最大の化学ポータルサイト  
**Chem-Station**

ホーム > スポットライトリサーチ, 化学者のつづやき > ハイブリッド触媒による不斉C-H官能基化

[スポンサーリンク]

スポットライトリサーチ

ハイブリッド触媒による不斉C-H官能基化

2018/9/3 | スポットライトリサーチ, 化学者のつづやき | *Nature Catalysis*, ハイブリッド触媒, 有機分子触媒 | コメント: 0 コメント | 投稿者: めぐ

市販の簡素なロジウム触媒  
炭素-水素結合の活性化能力あり

容易に入手可能で、自由自在に設計可能な有機触媒(ジスルホン酸):  
鏡像異性体を選択する能力あり

1工程

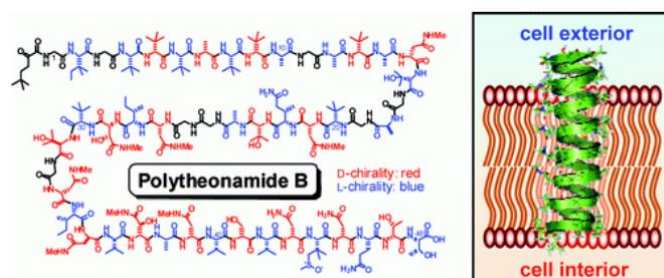
ハイブリッド触媒  
炭素-水素結合の活性化能力と鏡像異性体の選択能力を併せ持つ

イオン性の弱い相互作用でハイブリッド化

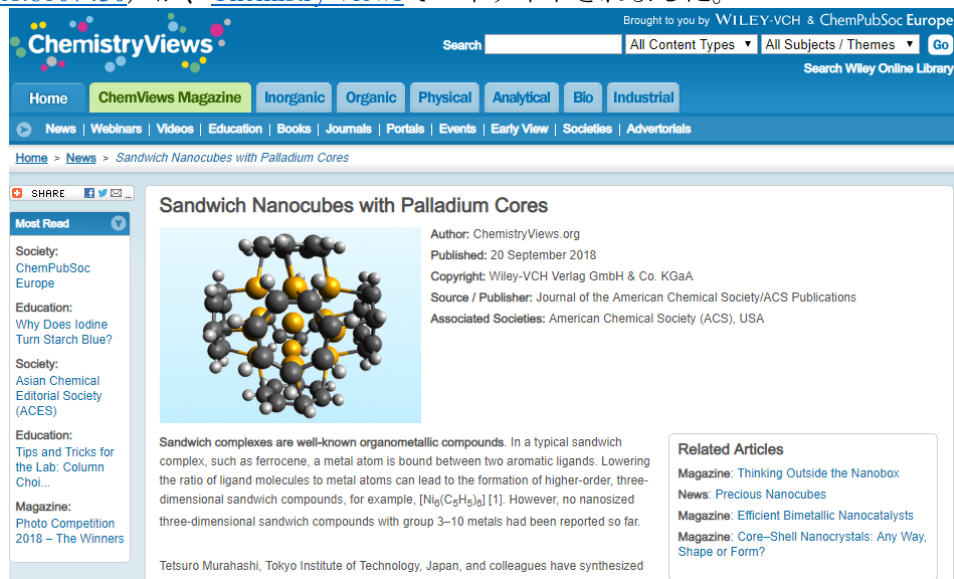
・井上将行 教授（東大院薬・A03）らによる研究成果（*J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 10602）が、[Chem-Station](http://chemstation.jp)にて紹介されました。

### 巨大複雑天然物ポリセオナミドBの細胞死誘導メカニズムの解明

2018/9/20 | スポットライトリサーチ, 化学者のつぶやき | JACS, ペプチド, 細胞死 | コメント: 0 コメント | 投稿者: cosine



・村橋哲郎 教授（東工大物質理工学院・A01）らによる研究成果（*J. Am. Chem. Soc.* **2018**, DOI: 10.1021/jacs.8b07430）が、[Chemistry Views](#)でハイライトされました。



ChemistryViews  
Brought to you by WILEY-VCH & ChemPubSoc Europe

Home ChemViews Magazine Inorganic Organic Physical Analytical Bio Industrial

News Webinars Videos Education Books Journals Portals Events Early View Societies Advertisements

Home > News > Sandwich Nanocubes with Palladium Cores

SHARE

**Sandwich Nanocubes with Palladium Cores**

Author: ChemistryViews.org  
Published: 20 September 2018  
Copyright: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA  
Source / Publisher: Journal of the American Chemical Society/ACS Publications  
Associated Societies: American Chemical Society (ACS), USA

Sandwich complexes are well-known organometallic compounds. In a typical sandwich complex, such as ferrocene, a metal atom is bound between two aromatic ligands. Lowering the ratio of ligand molecules to metal atoms can lead to the formation of higher-order, three-dimensional sandwich compounds, for example,  $[\text{Ni}_0(\text{C}_6\text{H}_6)_n][1]$ . However, no nanosized three-dimensional sandwich compounds with group 3–10 metals had been reported so far.

Tetsuro Murahashi, Tokyo Institute of Technology, Japan, and colleagues have synthesized

**Related Articles**  
Magazine: Thinking Outside the Nanobox  
News: Precious Nanocubes  
Magazine: Efficient Bimetallic Nanocatalysts  
Magazine: Core-Shell Nanocrystals: Any Way, Shape or Form?

・吉野達彦 助教（北大院薬・A02）らによる総説（*Asian J. Org. Chem.* **2018**, 7, 1193）が Frontispiece に採用されました。



### [アウトリーチ]

・大宮寛久教授(金沢大医薬保健・A02)が、金沢大学薬学系キャンパスビジット(8月9日開催)において模擬講義を行いました。



発行・企画編集 新学術領域研究「ハイブリッド触媒」 <http://hybridcatalysis.jp/>  
連絡先 領域代表 金井 求 (hybrid\_catalysis@mol.f.u-tokyo.ac.jp)