

グローバル反応経路地図に対する反応速度解析： 1,3-ブタジエンの単分子解離反応への応用

○住谷 陽輔¹, 前田 理², 武次 徹也²

(北大院総合化学¹, 北大院理²)

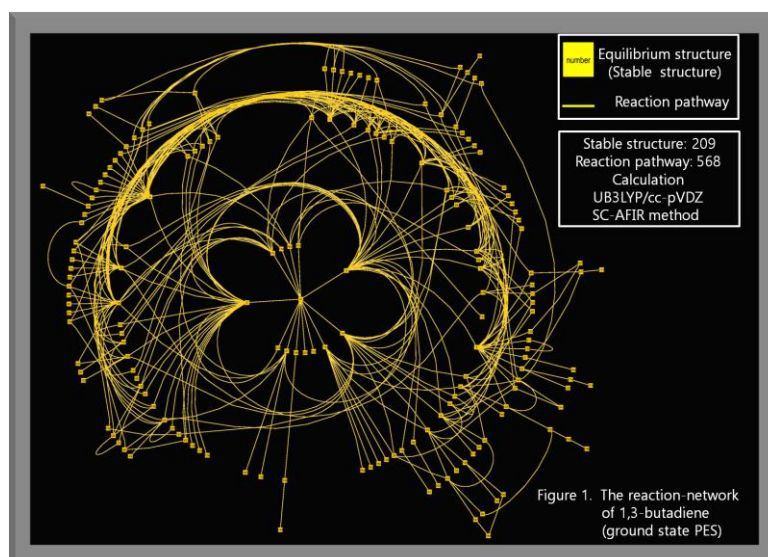
【研究背景】 近年、反応経路自動探索 (GRRM) 法により、反応経路ネットワークの自動全面構築が可能になった[1]。しかしながら、反応経路ネットワークは系の原子数の増加に伴い爆発的に拡大するため、膨大な数の遷移状態と平衡構造のデータを一つずつ確認していくことすら困難になる。そこで本研究では、

1. GRRM/SC-AFIR 法で得られた各素過程の速度定数算出
2. 反応速度式の自動立式とその数値解(反応分岐比)の算出
3. 反応分岐比の大きい生成物へ至る経路の自動抽出

を一括して行うプログラムコードを作成した。これにより、最も起こり易い重要な反応経路を抽出することが可能になると期待される。今回、本プログラムを 1,3-ブタジエンの単分子解離反応へ適用し、主生成物の特定を行った。

【計算方法】 1,3-ブタジエンは多くの異性体をもつことが知られている[2]。この分子の反応経路ネットワークの構築には、GRRM/SC-AFIR 法を UB3LYP/cc-pVDZ レベルで用いた。反応速度定数は得られた素過程についてそれぞれ求め、次いで速度式を 4 次のルンゲクッタ法で解くことで各異性体構造の濃度の時間発展を得た。

【結果・考察】 右図は 1,3-ブタジエンの基底状態のグローバル反応経路地図である。ここでは 568 個の遷移状態と 209 個の平衡構造が得られた。このグローバル反応経路地図に対する速度式を解くことで、重要な 37 個の遷移状態と 24 個の平衡構造を抽出した。抽出した反応経路ネットワークに関する議論は当日行う。



【参考文献】

[1] Satoshi Maeda, Tetsuya Taketsugu, and Keiji Morokuma, J. Comput. Chem. 2014, 35, 166.

[2] H. Y. Lee, V. V. Kislov, S. H. Lin, A. M. Mebel and D. M. Neumark, Chem. Eur. J., 2003, 9, 726.