フムリルカチオンから室温で速度論的に生成しうる セスキテルペンの系統的反応経路探索

[1]北大院総合化学，[2]北大院理
○三瓶匡史[1]，住谷陽輔[1]，市野智也[2]，前田理[2]

【序】 天然物であるセスキテルペンはファルネシル二リン酸 (FPP) を共通の前駆体として生合成される．FPP の様々な閉環反応により多くの種類の炭素骨格が形成されるため，反応ネットワークは複雑である．理論の先行研究では 11 員環を持つフムリルカチオン $C_{15}H_{25}^{+}$ (FPP から二リン酸が脱離し生成) の反応経路ネットワークを報告している[1]．この先行研究では AFIR 法を用いて反応経路を探索しており，実在する多くのセスキテルペンの骨格とその反応経路が得られている．しかし，この探索では閉環反応に主眼を置いており，ヒドリド転位やメチル転位については系統的に探索されていない．本研究では速度論シミュレーション[3]と組み合わせた SC-AFIR 法[2]により，反応速度論的に室温で起こりうる反応経路を系統的に探索した．速度論的に起こりうる反応をすべて考慮した反応経路ネットワークを得ることができたため，これを報告する．

【方法】 先行研究のフムリルカチオンの構造 (**A1**) を初期構造として用い，SC-AFIR 法により反応経路を系統的に求めた．このとき，AFIR 法の衝突エネルギーパラメータを 100 kJ/mol に設定した．新たな TS が得られる度に速度論シミュレーションを適用することで 25 ℃で 1 秒のタイムスケールで起こり得る反応経路のみを探索した．反応経路探索には GRRM プログラム開発者版を用いた．DFT 計算には TURBOMOLE 7.0 を用い，RI-PBE/def2-SV(P) の計算レベルで実行した．

【結果・考察】 Fig.1 は今回の探索で得られた暫定の反応ネットワークである．Fig.1 のそれぞれのノード (丸) は，安定構造 (EQ) を示し，それらを繋ぐエッジ (線) は EQ 同士を繋ぐ反応経路を示す．また，ノードが集合して円を形成しているものは同じ構造の EQ を示している．相対エネルギー ΔE は初期構造である **A1** を基準 (0 kJ/mol) としており，ΔE の大小関係を色で表している．EQ から始まる構造は先行研究で得られていないものであり，その他の構造は先行研究で得られているものである．また，括弧内の値はそれぞれの構造の最安定の配座の ΔE を示している．Fig.2 に EQ それぞれの構造を示す．先行研究で得られていない構造については **EQ347** のみ Fig.2 に示している．**EQ347** は Presilphioperfolan-8-yl cation と呼ばれる化学種である[4]．このような構造が本研究で得られたのは，ヒドリド転位やメチル転位を含めた，系統的な探索を行ったためである．当日は反応経路ネットワーク，および得られた構造を報告し，先行研究と比較する．また，速度論解析を行いどのような反応経路が重要となるかを明らかにする．

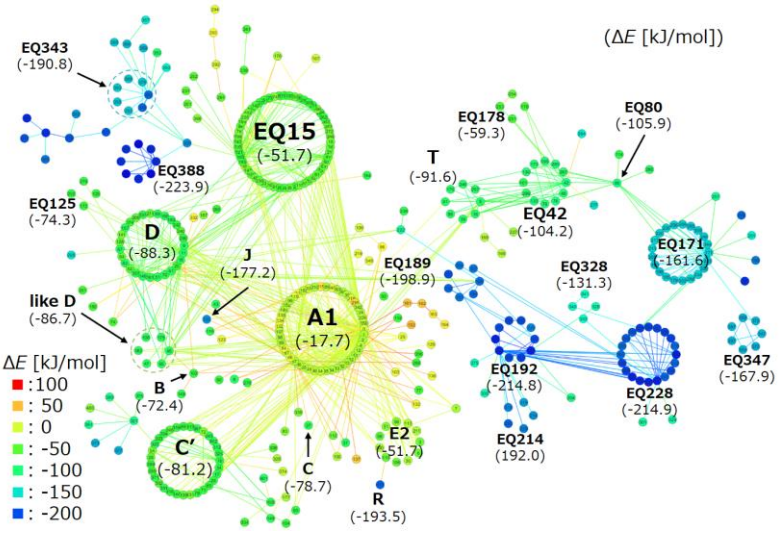

Fig. 1. Reaction path network in this calculation.
(Nodes are equilibrium structures and edges are transition states.)

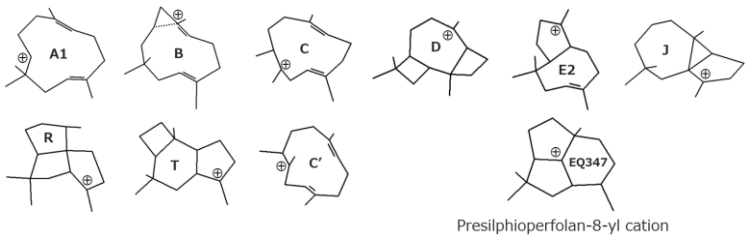

Fig. 2. Geometries of equilibrium structures

【参考文献】

[1] M. Isegawa *et al. Chem. Sci.*, **5**, 1555 (2014). [2] S. Maeda *et al. J. Comput. Chem.*, **35**, 166 (2014).
[3] Y. Sumiya *et al. J. Phys. Chem. A*, **119**, 11641 (2015). [4] C. Pinedo *et al. ACS Chem. Biol.*, **3**, 791 (2008).