

原子マッピング最適化と反応空間投影法を組み合わせた 複雑反応経路ネットワークの可視化

¹北大院総合化学, ²北大院理, ³北大WPI-ICReDD

○曲立豪¹, 堤拓朗², 小野ゆり子³, 武次徹也^{2,3}

【研究背景】 反応経路自動探索法 (GRRM) ^[1]は、固有反応座標 (IRC) の系統的探索により反応経路ネットワークの生成を可能にした。しかし、反応経路ネットワークは $3N-6$ 次元座標空間 (N は原子数) に存在する複雑なデータであるため、化学的特徴を表現するような低次元空間に可視化することは難しかった。このような問題を解決するために、当研究室では次元縮約法を利用した反応空間投影法 (ReSPer) ^[2]を開発してきた。本手法は、すべての参照構造ペアに関する構造間距離データに対して次元縮約法を適用することで、参照構造群を特徴づける主座標を抜き出すことができる。ここで適切な構造間距離を算出するためには、参照構造ペアに対して並進、回転、原子マッピングの寄与を取り除く操作が必要となる。原子マッピングの寄与の除去は離散最適化の問題となるため、一般に計算コストが大きくなる。原子マッピングは、参照構造の同種核置換反転 (NPI) 異性体の問題と等価である。これまで ReSPer では、最小距離を与えるすべての NPI 異性体に対して構造間距離を計算し、最小距離を与える異性体を求める merged-NPI 法を適用してきた。しかし、炭化水素化合物の場合には NPI 異性体の数は膨大であり、原子マッピング最適化を有機化学反応に適用する際のボトルネックとなっていた。本研究では、構造間距離計算における原子マッピング最適化を高速化するために、組合せ最適化法の一つである交互最適化 (AO) アルゴリズム^[3]を適用する。ReSPer プログラムに AO 法を実装することで ReSPer-AO 法のコードを開発して性能評価を行い、クライゼン転移を含む複雑反応経路ネットワークの解析に取り組む。

【結果・考察】 ReSPer-AO 法の性能を調べるために、テスト系として金クラスター Au_n ($n = 1 \sim 100$) の構造異性体群を生成した。テスト系に対して ReSPer-AO 法と merged-NPI 法を適用することで、計算時間と正答率を比較した。その結果、ReSPer-AO 法は計算時間を大幅に削減 (**Figure 1**) しながら 99%以上の正答率を示すことが確かめられた。次に、merged-NPI 法では解析が非現実的であった炭化水素化合物に対する ReSPer 解析に取り組んだ。本研究では、アリルビニルエーテルのクライゼン転位反応を含む C_5H_8O 系の反応経路ネットワークの可視化に取り組み、69 本の IRC を含む参照構造群から二次元反応経路地図を構築することに成功した。当日の発表では、ReSPer-AO 法の概要および性能評価の詳細、ReSPer-AO 法を用いたクライゼン転位反応に関するコンフォメーション可視化について報告する。

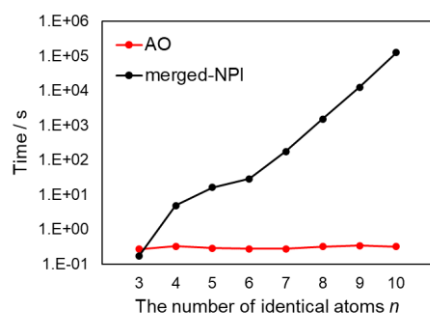


Figure 1. Comparison of computational time between AO and merged-NPI methods.

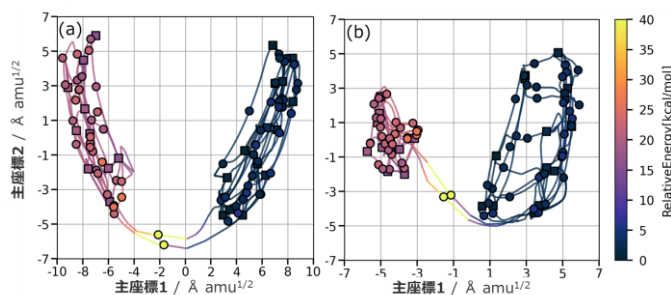


Figure 2. Claisen rearrangement reaction network for C_5H_8O : (a) non-optimal atomic mapping and (b) optimal atomic mapping by ReSPer-AO.

[1] S. Maeda, K. Ohno, K. Morokuma, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, 15, 3683.

[2] T. Tsutsumi, Y. Ono, T. Taketsugu, *ChemComm (Feature Article)*, **2021**, 57, 11734.

[3] T. Fukutani, K. Miyazawa, S. Iwata, H. Satoh, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2021**, 94, 655.