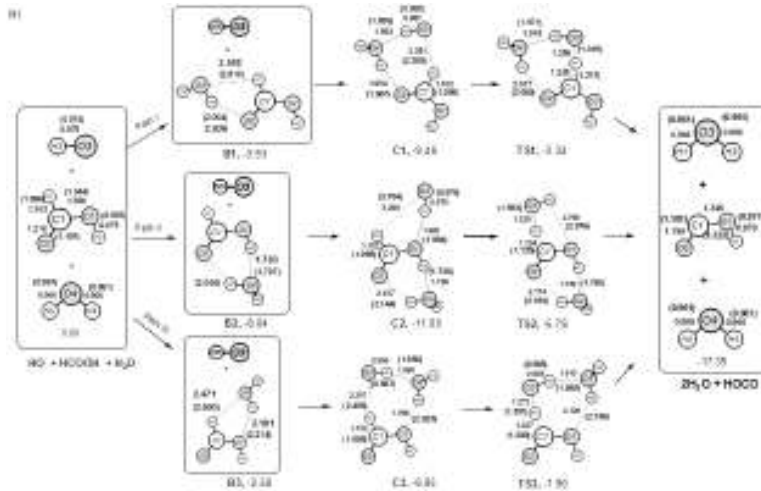


# 大気化学(多体反応への応用)



- *I*-ADDFによる反応前錯体の構造探索 (cf. 水クラスター)
  - 原子を手でシフトさせて生成物を作り*d*-ADDFによって経路をつなぐ
- Luo, Y.; Maeda, S.; Ohno, K. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, 469, 57. 45

# *I*-ADDFによる反応前錯体

# GRRM/M062X/6-31+G\*

0 2

H	0.279704309	-2.419095131	0.087118953	1	
O	0.279704309	-1.767230166	0.810586808	1	
O	0.279704309	-3.669699011	2.040431695	1	<i>HCOOH</i>
C	0.279704309	-2.467398098	1.960665441	1	
H	0.279704309	-1.772053247	2.812917361	1	
O	0.349449893	-2.139473528	0.851411182	2	
H	0.349449893	-1.380136528	1.447454182	2	<i>H<sub>2</sub>O</i>
H	0.349449893	-2.898810528	1.447454182	2	
O	0.349449893	-2.139473528	0.851411182	3	
H	0.349449893	-1.380136528	1.447454182	3	<i>OH</i>

Options

DownDC=12  
UpDC=12  
LADD=3  
NLowest=3  
NRUN=16  
EQOnly

水クラスターの構造探索のときと似た設定

# d-ADDFによって経路をつなぐ

# 2PSHS/M062X/6-31+G\*

0 2 I-ADDFで得た構造(下図左)

H	-0.462142232965	-1.064413231066	0.102466212778
O	-1.206875810840	-0.667073981701	0.642204190946
O	-0.096500753587	1.280103269769	0.399425908015

~~~中略~~~

Reactant

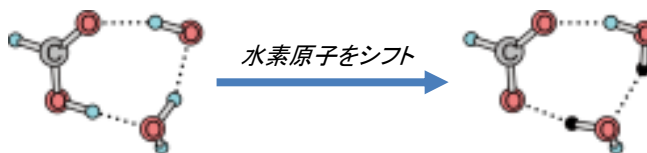
|   |              |              |              |
|---|--------------|--------------|--------------|
| H | -0.084528637 | -1.459791639 | -0.466700719 |
| O | -1.206875811 | -0.667073982 | 0.642204191  |
| O | -0.096500754 | 1.280103270  | 0.399425908  |

I-ADDFで得た構造から手作業で作成した構造(下図右)

~~~中略~~~

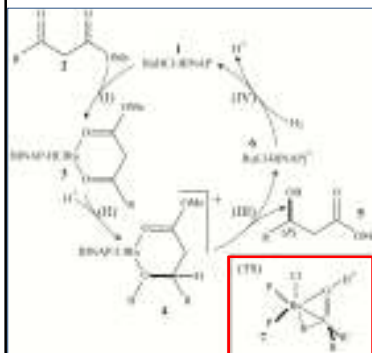
Options

GauMem=800  
GauProc=8  
DownDC=12  
UpDC=12

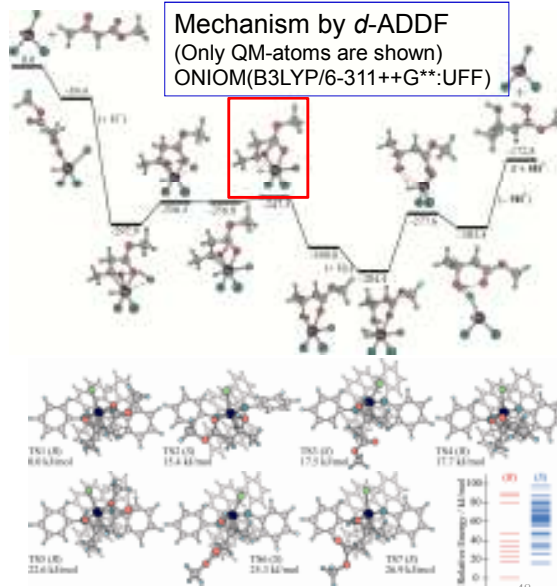


47

# Ru-BINAP-catalyzed hydrogenation



d-ADDFによるサイクル全体  
Ohno, K.; Maeda, S. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2010**, 324, 133.



# AFIRの効果的な使い方

1. 人工力を付加したMIN計算
2. MC-AFIR法によるA + B型反応経路の探索
3. LUPの使用方法
4. 金クラスターによるH-H結合活性化経路の探索
5. 分子内反応への応用(単純な反応について)
6. ヒドロホルミル化反応
7. ONIOM法と組み合わせた酵素反応への応用

49

## 人工力を付加したMIN計算

# MIN/B3LYP/6-31G

```

0 1
C   -1.953694358578    0.051428373301   -0.462381672082
O   -2.874202130646   -0.064517892271    0.347537662192
H   -1.221862356669   -0.754329860961   -0.638252756531
H   -1.808350872749    0.967674780659   -1.058303513918
C    2.077685115129    0.114719409486    0.023518638131
C    1.393292368474    1.261286104642    0.077854069069
O    1.551552360906   -1.171195222175    0.015398868257
H    3.158480450285    0.062149788186   -0.021818187026
H    0.307941770709    1.295821650032    0.122961746594
H    1.915355307819    2.209783744408    0.078372933902
H    0.573817135316   -1.165646996063    0.055445560334
  
```

Options

Add Interaction

Fragm.1=1-4

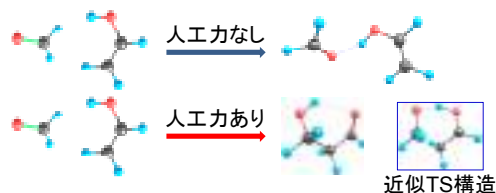
Fragm.2=5-11

1 2

GAMMA=100

END

人工力の指定



原子1-4をフラグメントA、原子5-11をフラグメントBとするAFIR関数にMINを適用

## AFIR経路(.logファイル)

Optimized structure, SYMMETRY = C1  
 C -0.732322312035 0.401313696650 -0.502280334140 生成物(AFIR関  
 O -1.257709474717 -0.531335073239 0.483402484408 数上の極小点)

~~~中略~~~

---Profile of AFIR path AFIR経路に沿ったエネルギープロファイル

| ltr. | Length (ang)   | Energy (real)     | Energy (fit)      |       |
|------|----------------|-------------------|-------------------|-------|
| 0    | 0.000000000000 | -268.221465734157 | -268.220656575957 | -0.58 |
| 1    | 0.100000000001 | -268.220693532584 | -268.221256378845 | -0.87 |

~~~中略~~~

真のエネルギー 関数フィットによる近似エネルギー

---Approximate TS geometry (between 46 and 47)

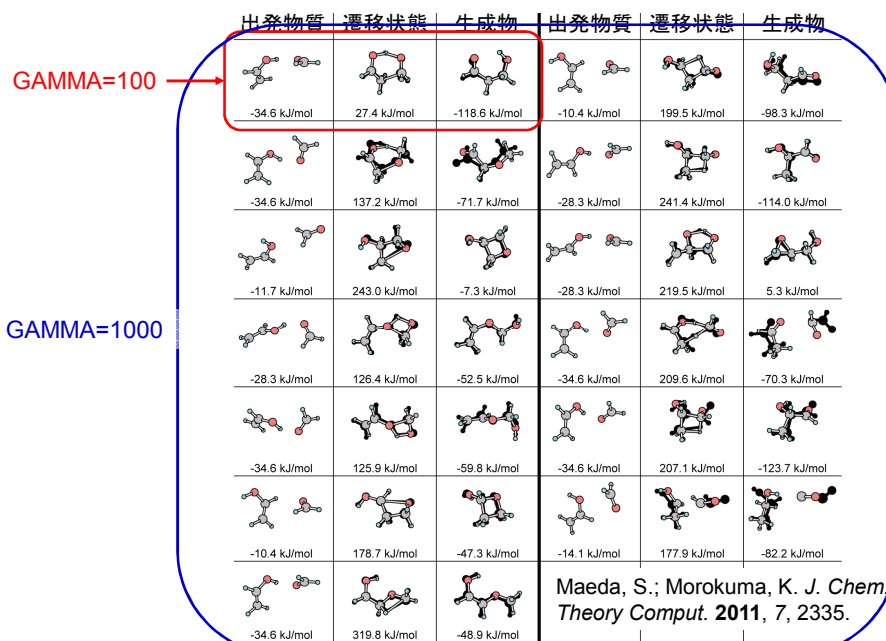
|   |                 |                 |                 |
|---|-----------------|-----------------|-----------------|
| C | -0.793033073839 | 0.334964748085  | -0.641458673709 |
| O | -1.137593751346 | -0.698268810954 | 0.165888326968  |
| H | -0.574533582733 | 0.069098185591  | -1.694142924427 |
| H | -1.419038834712 | 1.235024855708  | -0.600095689763 |
| C | 1.529854357432  | -0.046759352127 | 0.046254092793  |
| C | 0.658132994439  | 1.078488469017  | 0.052914212471  |
| O | 1.194099272323  | -1.146322353610 | 0.657486257212  |
| H | 2.368809641913  | -0.123505220695 | -0.647244234847 |
| H | 0.182123375277  | 1.335210134991  | 0.995019103337  |
| H | 1.054882496982  | 1.959126512331  | -0.467642747483 |
| H | 0.056311894256  | -1.189883289100 | 0.673355626366  |

近似TSの構造  
(AFIR経路のエネルギー極大点)

ENERGY = -268.213392622927 関数フィットから得た近似エネルギー

\* 基本的にはMINのログだが、これらProfileとApproximate TSが末尾に表示される

## MC-AFIRによるA + B型反応経路の探索



52

## MC-AFIRによるA + B型反応経路の探索

# MC-AFIR/B3LYP/6-31G

```

0 1
C 0.000000 -0.542433 0.0 1
O 0.000000 0.689130 0.0 1
H 0.933515 -1.129220 0.0 1
H -0.933515 -1.129220 0.0 1
C -0.049992 0.446450 0.0 2
C -1.213437 -0.211095 0.0 2
O 1.222802 -0.110880 0.0 2
H 1.192487 -1.088963 0.0 2
H 0.029420 1.526559 0.0 2
H -1.274606 -1.296236 0.0 2
H -2.149140 0.333548 0.0 2
Options
NSample=100
Add Interaction
Fragm.1=1-4
Fragm.2=5-11
1 2
GAMMA=100
END
    
```

基本機能: 様々なランダム構造から出発し、フラグメント間にAFIR法を適用(%infileを用いて初期構造を読み込むこともできる)

関連オプション: **NFault = n**: n回連続して新しい生成物が見つからなければ探索を終了、**NSample = n**: n本のAFIR経路を計算して終了(生成物が同一かどうかの判定は行わない)、**RandDC = x**: ランダム構造において原子同士を $R_A + R_B + 0.1 \times x$  Å引き離す(デフォルトは7)

\* 各AFIR経路の生成物(AFIR関数上の極小点)は、EQ\_listに表示される

\* 各AFIR経路(MIN+Add Interactionのログと同様)はEQn.logに表示される

\* **計算が終了時に**、MC-AFIRで計算したAFIR経路に沿ったエネルギー極大点(近似的なTS)がTS\_listに表示される

\* MC-AFIRの結果を読み込んだRePath / ReStructを行うことで、正しいTSが得られる

## RePath

```

%infile=test1
# RePath/B3LYP/6-31G*
    
```

```

0 1
C 0.000000 -0.542433 0.0 1
O 0.000000 0.689130 0.0 1
H 0.933515 -1.129220 0.0 1
H -0.933515 -1.129220 0.0 1
C -0.049992 0.446450 0.0 2
C -1.213437 -0.211095 0.0 2
O 1.222802 -0.110880 0.0 2
H 1.192487 -1.088963 0.0 2
H 0.029420 1.526559 0.0 2
H -1.274606 -1.296236 0.0 2
H -2.149140 0.333548 0.0 2
Options
DownDC = 15
GauMem=200
GauProc=2
    
```

test1.comをインプットとするMC-AFIRの結果を読み込んで、LUP法により、AFIR経路を目的の計算レベルでスムージングする

\* RePathにより、ReStructのための良い初期構造が得られる

\* 各LUP経路はEQn.logに表示される

\* **計算が終了時に**、RePathで計算したLUP経路に沿ったエネルギー極大点(近似的なTS)がTS\_listに表示される

## ReStruct

```
%infile=test2
# ReStruct/B3LYP/6-31G*
```

test2.comをインプットとするRePathの結果を読み込んで、経路上のTSを得る

```
0 1
C 0.000000 -0.542433 0.0 1
O 0.000000 0.689130 0.0 1
H 0.933515 -1.129220 0.0 1
H -0.933515 -1.129220 0.0 1
C -0.049992 0.446450 0.0 2
C -1.213437 -0.211095 0.0 2
O 1.222802 -0.110880 0.0 2
H 1.192487 -1.088963 0.0 2
H 0.029420 1.526559 0.0 2
H -1.274606 -1.296236 0.0 2
H -2.149140 0.333548 0.0 2
```

MC-AFIRの結果を直接読み込むこともできる(RePathはスキップすることも可能)

Options

```
DownDC = 15
GauMem=200
GauProc=2
```

## Part指定と関連するオプション

|   |                 |                 |                 |   |        |
|---|-----------------|-----------------|-----------------|---|--------|
| C | 0.000000000000  | 0.000000000000  | 0.000000000000  | 1 | Part-1 |
| C | 0.000000000000  | 0.000000000000  | 0.000000000000  | 1 |        |
| C | 0.000000000000  | 0.000000000000  | 0.000000000000  | 1 |        |
| C | 0.144732040000  | 0.138249756000  | -0.042318657000 | 2 | Part-2 |
| H | 0.000000000000  | 0.000000000000  | 0.000000000000  | 1 |        |
| H | 0.000000000000  | 0.000000000000  | 0.000000000000  | 1 |        |
| H | 0.000000000000  | 0.000000000000  | 0.000000000000  | 1 |        |
| H | -0.509384309000 | -0.457952983000 | 0.589913125000  | 2 |        |
| H | -0.158614483000 | 1.129152453000  | -0.336814533000 | 2 |        |
| H | 1.104704965000  | -0.248391261000 | -0.351953414000 | 2 |        |

基本機能: MC-AFIRでは、Part-*n*の構造を保ったまま、各Part-*n*の位置と向きをランダムに生成し、ランダム構造を作る(0以下が指定された場合や指定がない原子は、入力座標にそのまま配置される)

関連オプション: **Read Part-*n* = xxx** (xxxは拡張子を含むファイル名で、中身はEQ\_list): ランダム構造生成において、Part-*n*の構造をxxxから読み込む、**MaxEnergy = zzz kJ/mol** (単位は任意に指定可能): Read Part-*n* = xxxと連動し、xxxの中の最安定構造から相対自由エネルギー(0-TK) zzz kJ/molまでの構造を選択、**Opt = Fragment(= Independent)**: MINIにおいてPart-*n*の中心位置を固定(= Independentを付けると配向も固定)

## 計算量を減らすヒントと注意点

- **Gammaについて:** Gammaが小さいほど見つかる経路数が減少し、計算量が減る(想定する反応障壁の1.5倍程度が適当であることが多い)
- **Fragm指定について:** Fragmaに含む原子数を減らせば目的の経路が見つかるまでの計算量を大幅カットできる→明らかに反応に関与しない原子は含めなくてもよい

ただし、減らしすぎると経路の見落としが発生するため、細心の注意が必要である

- **入力構造について:** 得られる経路は、各Partの入力構造に依存する→反応物が様々なコンフォマーを有する場合、ADDF (GRRM) などであらかじめコンフォマーを求めておき、それらをRead Part-*n*オプションで読み込む必要がある
- **ランダム構造について:** Add Interactionがない場合(人工力を付加しない場合)は完全にランダムであるが、人工力を付加した場合には、人工力がかかる可能性のある、少なくとも一対の原子ペア間の距離が近接するようにバイアスがかかる

## LUP法の概要

1. AFIR経路またはIRC経路を読み込む
2. 経路に沿って等間隔で離散的に点を取り、各点でエネルギー勾配を計算
3. エネルギー勾配から経路の接線方向成分を除去
4. 経路の法線方向のエネルギー勾配成分を用いてエネルギー極小化ステップを取る  
Choi, C.; Elber, R. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 751-760.

### 目的

- AFIR経路をよりIRC経路に近づけて近似TSの精度を向上し、TSの見落としを減らす
- 低い計算レベルでのTSは高い計算レベルの近似TSになっているが、低い計算レベルでのIRCを読み込んで高いレベルでのLUP計算をすることによって近似TSの精度を向上し、TSの見落としを減らす

### RePath

- MC-AFIRによるAFIR経路 (xxx\_EQn.log) を読み込んで、全AFIR経路にLUPを自動適用
- ADDF (GRRM) またはReStructで得たTSからのIRC (xxx\_TSn.log) を読み込んで、全IRC経路にLUPを自動適用

**TSの見落としを減らすためには、一度RePathをしてからReStructすることを推奨**

## LUPのインプット

```
%infile=test MC-AFIRまたはMINによるAFIR経路、または、IRC経路(.logは省略)  
# LUP/B3LYP/6-31G*
```

```
0 1
```

```
C 0.000000 -0.542433 0.0  
O 0.000000 0.689130 0.0  
H 0.933515 -1.129220 0.0  
H -0.933515 -1.129220 0.0  
C -0.049992 0.446450 0.0  
C -1.213437 -0.211095 0.0  
O 1.222802 -0.110880 0.0  
H 1.192487 -1.088963 0.0  
H 0.029420 1.526559 0.0  
H -1.274606 -1.296236 0.0  
H -2.149140 0.333548 0.0
```

構造は何でもよい(原子の順番は  
読み込む経路におけるものと同一  
でなければならない)

```
Options
```

```
GauMem=400
```

```
GauProc=4
```

関連オプション: **MaxLUPITR = n**: 各点にn回エネルギー極小化ステップを適用する(デフォルトはn = 5)、**LUPSize = n**: 経路上の離散点を0.01\*n Åおき取る(デフォルトはn = 50)

## アウトプット(.logファイル)

```
# geometry of TS guess: 0 (between 17 and 18)  
C -1.217962804073 0.507785239898 -0.539562610547  
O -1.446500188093 -0.463745926746 0.273230720378  
H -1.010000067022 0.297778030935 -1.596218081212  
H -1.704246183120 1.473813363488 -0.356034416493  
C 1.260654305804 -0.002048889703 -0.208563119753  
C 0.655946552757 1.228238619811 0.045969892355  
O 0.910149791843 -1.094603010186 0.379533226045  
H 1.961404148791 -0.111814527128 -1.048105107170  
H 0.276365174590 1.420842744197 1.040324568328  
H 1.018343017370 2.102107361163 -0.497376433779  
H -0.229550661000 -0.991408804374 0.555819645229  
ENERGY = -268.292399980223
```

近似TSの構造  
(LUP経路のエネルギー極大点)

```
The energy profile
```

```
0.000000000000 -268.308248531617  
0.889428552390 -268.308675139453
```

LUP経路に沿ったエネルギープロフィール

\* .logには各ループ(ITR.)での近似TSが表示されるが、最終ループのものを採用する

\* LUP経路はLUPINP.logに表示される(別のLUP計算で、これを読み込むことができる)



## 金クラスターによるH-H結合活性化経路の探索

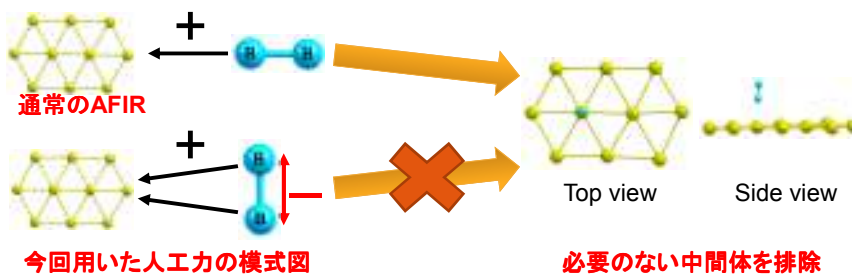
目的: 様々な構造の金クラスター上でのH-H結合切断経路を自動探索する

1. ADDF (GRRM) を用いて  $Au_n$  クラスター構造を探索
2. 手順1で得た  $Au_n$  クラスター構造の中で安定なものを読み込んで、それらと  $H_2$  分子とをMC-AFIRで反応させる
3. 手順2で得られたAFIR経路をRePathで再最適化
4. RePathで得られた近似TS構造をReStructで再最適化し、得られたTSからIRC計算
5. (最も低いH-H結合切断のTSを通して生じる) 最も生成しやすい中間体から出発しADDF (GRRM) を用いてより安定な  $Au_n H_2$  クラスター構造への緩和経路を探索

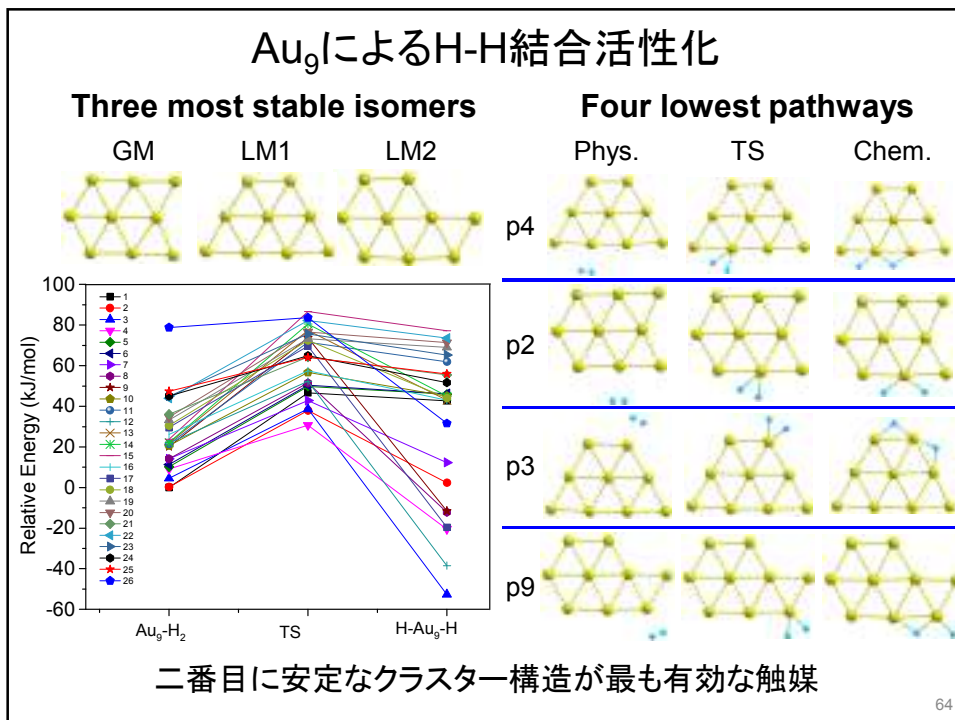
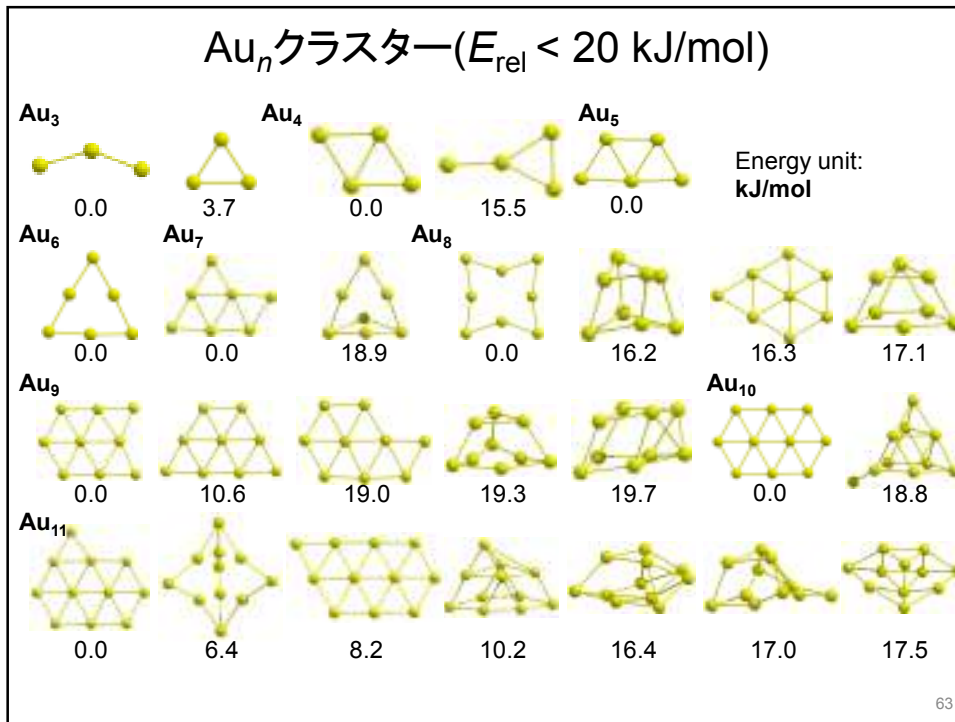
\*  $n = 5$  の場合について示す

## 応用戦略

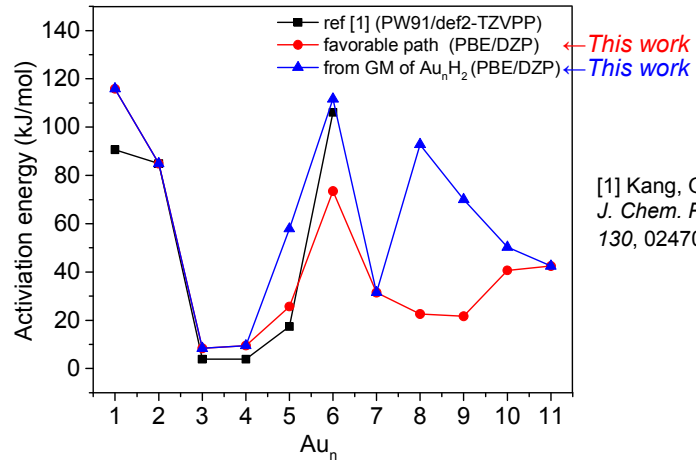
- **Step 1:** ADDF法による  $Au_n$  ( $n=1-11$ ) の安定構造自動探索
- **Step 2:** 1で得たクラスターと  $H_2$  をAFIR法で反応させる (相対エネルギー値が  $20 \text{ kJ/mol}$  以下のクラスターのみを考慮)
- 単結合活性化に特化したAFIR法の高速化



- **Energy/Gradient:** PBE/DZP by the SIESTA program



## H-H結合活性化障壁



[1] Kang, G.J.; et al.  
*J. Chem. Phys* **2009**,  
 130, 024701.

金原子数  $n = 3, 4, 8, 9$  個のクラスターが活性が高い

65

## 手順1 (Au5H2-step1.com)

```
%link=siesta-3.1 勾配計算をSIESTAで行う(インターフェイスを自作する必要がある)
# GRRM

0 2
Au 0.0 0.0 0.0 1
Au 0.0 0.0 0.0 2
Au 0.0 0.0 0.0 3
Au 0.0 0.0 0.0 4
Au 0.0 0.0 0.0 5
Options
NRUN=5          原子数に設定
NLowest=5
LADD=5          クラスターの構造探索では5程度とする
RandDC=0        分子を生成
EQOnly          安定構造のみ
MinFC=99999     Hessianの計算頻度を減らす
DownFC=99999
SiestaProc=4   各SIESTA計算で4コア使用する
```

## 手順2 (Au5H2-step2.com)

```
%link=siesta-3.1
# MC-AFIR
```

```
0 2
Au 0.0 0.0 0.0 1
Au 0.0 0.0 0.0 1
Au 0.0 0.0 0.0 1
Au 0.0 0.0 0.0 1
Au 0.0 0.0 0.0 1
H 0.0 0.0 0.0 2
H 0.7 0.0 0.0 2
```

Options

```
NSample=100
```

```
Read Part-1=Au5H2-step1_EQ_list.log
```

```
MaxEnergy=20.0
```

```
Add Interaction
```

```
Fragm.1=1-5
```

```
Fragm.2=6
```

```
Fragm.3=7
```

```
1 2
```

```
1 3
```

```
2 3 -
```

```
GAMMA=100
```

```
END
```

インプットの続き

```
Bond Condition
```

```
6 7 < 3.0
```

```
END
```

```
MinFC=99999
```

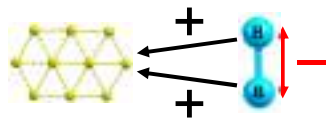
H-H間距離が3.0 Åになったら

AFIR経路の追跡を打ち切る

MIN (AFIR) 計算で、Hessianを99999ステップごとに計算する(最初のステップ以外では計算しない)

Part-1の構造は手順1のEQ\_listの中から読み込むが、最安定構造から20 kJ/molまでのもののみを読み込む

金クラスター上でH-H結合が切断される経路のみを探索する指定(下図のように力がかかる)



## 手順3 (Au5H2-step3.com)

```
%link=siesta-3.1
```

```
%infile=Au5H2-step2 手順2で得たAFIR経路を読み込む
```

```
# RePath
```

```
0 1
```

```
Au 0.0 0.0 0.0 0
```

```
Au 0.0 0.0 0.0 0
```

```
Au 0.0 0.0 0.0 0
```

```
Au 0.0 0.0 0.0 0
```

```
Au 0.0 0.0 0.0 0
```

```
H 0.0 0.0 0.0 0
```

```
H 0.7 0.0 0.0 0
```

Options

```
SiestaProc=4
```

\* Hessianは、各LUP計算において最初に一回だけ計算(一回も計算したくなければ DownFC=-1を指定する)

## 手順4 (Au5H2-step4.com)

```
%link=siesta-3.1
%infile=Au5H2-step3 手順3で得た近似TS構造を読み込む
# ReStruct

0 1
Au 0.0 0.0 0.0 1
Au 0.0 0.0 0.0 1
Au 0.0 0.0 0.0 1
Au 0.0 0.0 0.0 1
Au 0.0 0.0 0.0 1
Au 0.0 0.0 0.0 1
H 0.0 0.0 0.0 2
H 0.7 0.0 0.0 2
Options
DownFC=99999 Hessianは、IRC (Down)、MIN、SADDLE計算
MinFC=99999 において、99999ステップおきに計算する(最初
SaddleFC=99999 のステップ以外では計算しない)
SiestaProc=4
```

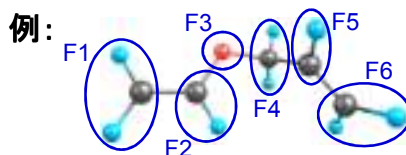
## 手順5 (Au5H2-step5.com)

```
%link=siesta-3.1
# GRRM

0 2
Au 0.0 0.0 0.0 1
Au 0.0 0.0 0.0 1
Au 0.0 0.0 0.0 1
Au 0.0 0.0 0.0 1
Au 0.0 0.0 0.0 1
Au 0.0 0.0 0.0 1
H 0.0 0.0 0.0 2
H 0.7 0.0 0.0 2
Options
NLowest=3 ローカルなリラクゼーションにのみ興味
LADD=3 があるので狭い領域の限定探索が良い
DownFC=99999 Hessianは、IRC (Down)、MIN (AFIR)、
MinFC=99999 SADDLE計算において、99999ステップごとに
SaddleFC=99999 計算する(最初のステップ以外では計算しない)
SiestaProc=4
```

## 分子内反応への応用

1. 分子内に、フラグメントを定義(定義の仕方は任意)
2. 全フラグメントペアの間にAFIR法(MIN+Add Interaction)を適用
3. (得られた全AFIR経路をLUP)
4. AFIR経路上またはLUP経路上の近似TSを最適化



## F1-F6間への適用

# MIN/B3LYP/6-31G

```

0 1
C   -1.048477446081    0.138569691047   -4.724760967278
O   -0.592294677205    1.246425660217   -4.011371304158
C    0.778673306474    1.689841787952   -4.296696254685
C    1.807774391350    0.729453423006   -3.772768373982
C    2.812465688576    0.232825303968   -4.503507086719
C   -2.276968284816   -0.350309045855   -4.543260601909
H   -0.337574729355   -0.288839657420   -5.428936324451
H   -2.616126594811   -1.206627964457   -5.113141846244
H   -2.960383994842    0.091865198870   -3.827574354886
H    0.903208125869    1.854597294760   -5.375687397421
H    0.838729449524    2.656590245460   -3.788926548572
H    1.695339375436    0.454802613561   -2.725308424679
H    2.940182622288    0.490293213975   -5.552789245124
H    3.550636869444   -0.442012593051   -4.081586153619

```

Options

Add Interaction

Fragm.1=6,8,9 F1

Fragm.2=5,13,14 F6

1 2

Gamma=300

END

## 計算量を減らすヒントと注意点

- **フラグメント間の距離を考慮:** 近すぎる、または、遠すぎるフラグメントペアは考慮しない
- **化学的知見の利用:** sp<sup>2</sup>炭素同士の反応であることが分かっているならば、F3およびF4は省略することができる

ただし、省略しすぎると経路の見落としが発生するため、細心の注意が必要である

- **反応条件の考慮:** Gamma=300 (kJ/mol)はこの反応には大きすぎるため、障壁が高い(反応解析において価値のない)経路がたくさん出てしまう→反応温度200℃、反応時間1時間程度の場合、Gamma=200程度で十分であることが多い

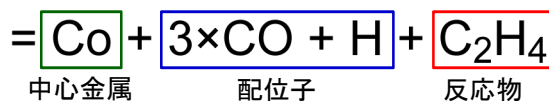
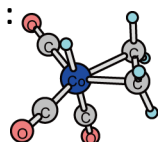
## ヒドロホルミル化反応

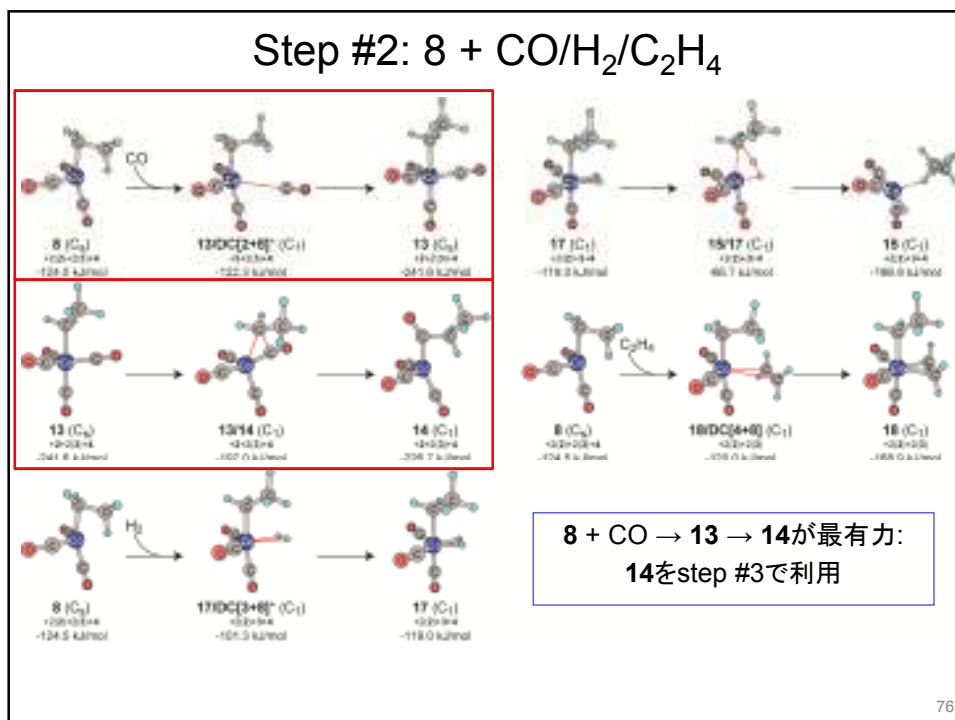
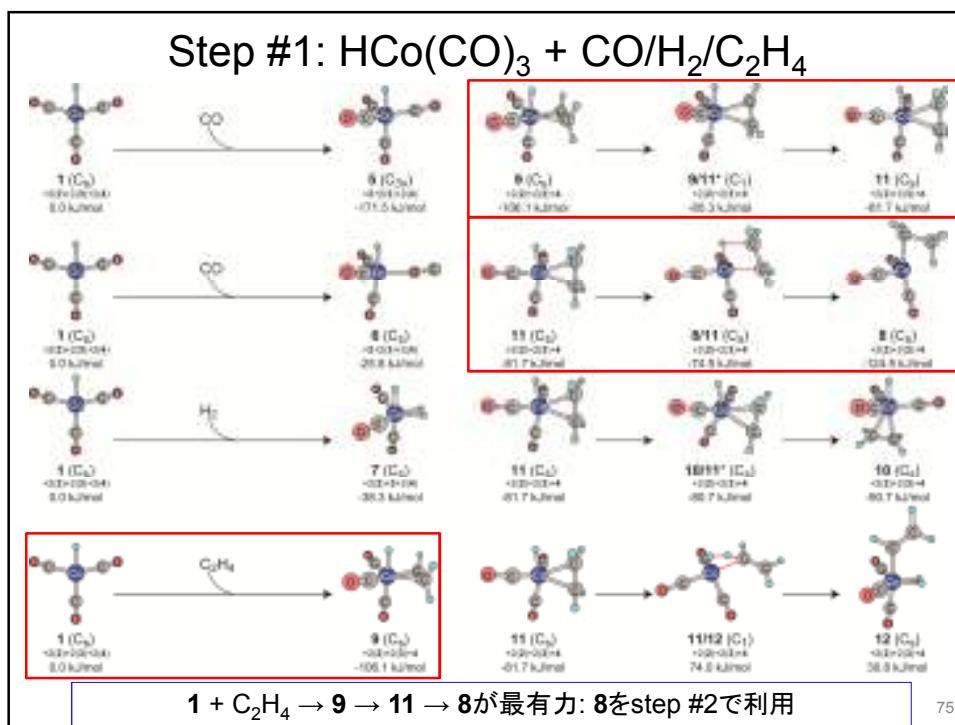
- 中心金属への配位経路をMC-AFIR法で探索
- 中心金属上で、リガンドー反応物間へAFIR法を系統的に適用

### アルゴリズム

1. 触媒ー反応物間へMC-AFIR法を応用 (e.g., HCo(CO)<sub>3</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)
2. 得られた全ての反応物ー触媒錯合体において、中心金属原子上の全ての配位子ー反応物ペアの間にAFIR法を適用(初期構造を読み込んでMC-AFIRを実行)
3. 1および2で得た結果をRePath / ReStructする
4. 触媒が再生したら終了
5. 最も生成する可能性の高い中間体を選択し、1へ戻る

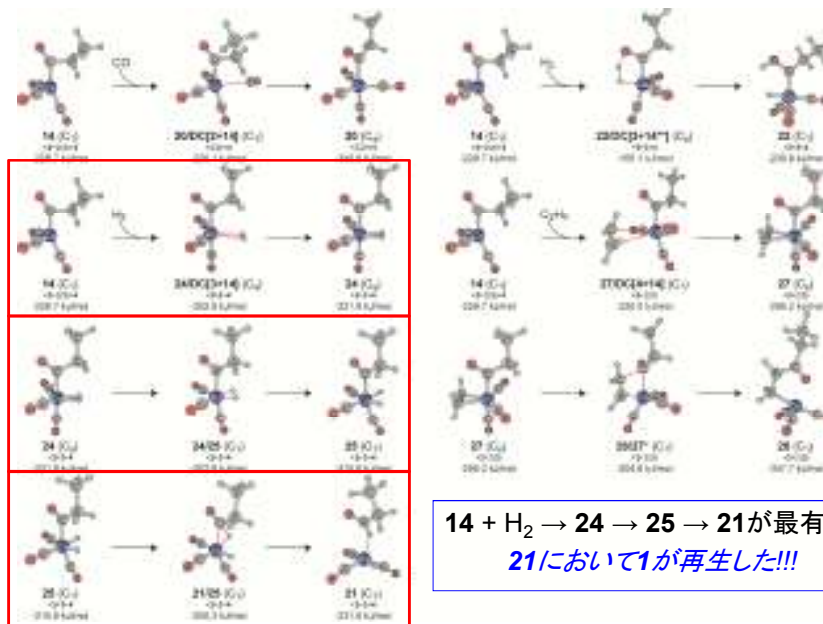
例:







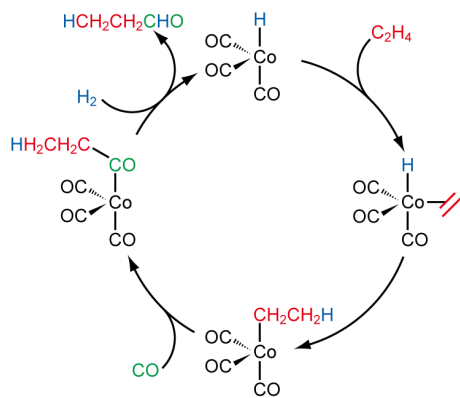
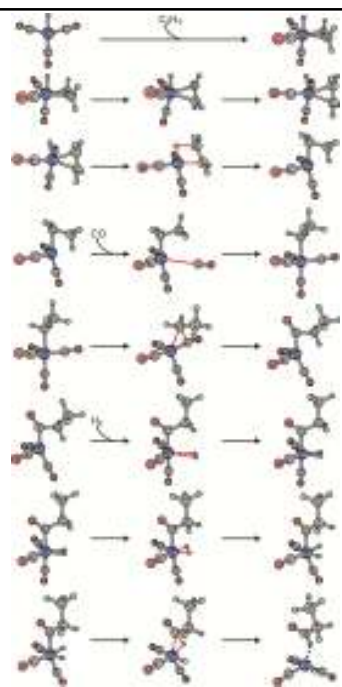
### Step #3: 14 + CO/H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>



77

### 触媒サイクル

←左図: 自動探索で得られた最有力反応経路  
 ↓下図: 左図より予測される触媒サイクル



**現実のヒドロホルミル化反応と一致:  
 自動的に、実際に起こる反応が分かった**

Maeda, S.; Morokuma, K. *J. Chem. Theory Comput.* **2012**, *8*, 380.

78

## 手順①

```

# MC-AFIR/B3LYP/GENECP
                                インプットの続き
                                Fragm.5=11,12 ガルボニルB
                                Fragm.6=13,14 ガルボニルC
0 1                                1 2 金属への配位ステップ
C 0.000000 0.000000 0.667826 1
C 0.000000 0.000000 -0.667826 1 GAMMA=300
H 0.000000 0.921925 1.243401 1 END
H 0.000000 -0.921925 1.243401 1 GauInpB
H 0.000000 0.921925 -1.243401 1 Co 0
H 0.000000 -0.921925 -1.243401 1 LanI2DZ
H 0.000000 0.000000 1.778304 ****
Co 0.000000 0.000000 0.254004 H C O 0
C 0.000000 1.738006 0.613594 6-31G
O 0.000000 2.861838 0.921679 ****
C 0.000000 0.000000 -1.529767
O 0.000000 0.000000 -2.695974 Co 0
C 0.000000 -1.738006 0.613594 LanI2DZ
O 0.000000 -2.861838 0.921679 END
Options GauMem=200
NSample=10 GauProc=2
Add Interaction
Fragm.1=1-6 エチレン分子
Fragm.2=8 Co原子
Fragm.3=7 ヒドリド
Fragm.4=9,10 ガルボニルA
                                このインプットをtest1.comとする

```

## 手順②

```

%infile=test1
# MC-AFIR/B3LYP/GENECP
                                インプットの続き
                                Fragm.5=11,12
                                Fragm.6=13,14
0 1                                1 2 300 ヒドリドとの反応
C 0.000000 0.000000 0.667826 1 1 3
C 0.000000 0.000000 -0.667826 1 GAMMA = 300 set 0 ゼロからスタートし、
H 0.000000 0.921925 1.243401 1 END 100まで上昇させる
H 0.000000 -0.921925 1.243401 1 GauInpB
H 0.000000 0.921925 -1.243401 1 Co 0
H 0.000000 -0.921925 -1.243401 1 LanI2DZ
H 0.000000 0.000000 1.778304 ****
Co 0.000000 0.000000 0.254004 H C O 0
C 0.000000 1.738006 0.613594 6-31G
O 0.000000 2.861838 0.921679 ****
C 0.000000 0.000000 -1.529767
O 0.000000 0.000000 -2.695974 Co 0
C 0.000000 -1.738006 0.613594 LanI2DZ
O 0.000000 -2.861838 0.921679 END
Options GauMem=200
Add Interaction GauProc=2
Fragm.1=1-6
Fragm.2=8
Fragm.3=7
Fragm.4=9,10
                                このインプットをtest2.comとする

```

### 手順③

```
%infile=test1
# MC-AFIR/B3LYP/GENECP

0 1
C 0.000000 0.000000 0.667826 1
C 0.000000 0.000000 -0.667826 1
H 0.000000 0.921925 1.243401 1
H 0.000000 -0.921925 1.243401 1
H 0.000000 0.921925 -1.243401 1
H 0.000000 -0.921925 -1.243401 1
H 0.000000 0.000000 1.778304
Co 0.000000 0.000000 0.254004
C 0.000000 1.738006 0.613594
O 0.000000 2.861838 0.921679
C 0.000000 0.000000 -1.529767
O 0.000000 0.000000 -2.695974
C 0.000000 -1.738006 0.613594
O 0.000000 -2.861838 0.921679

Options
Add Interaction
Fragm.1=1-6
Fragm.2=8
Fragm.3=7
Fragm.4=9,10
```

インプットの続き  
Fragm.5=11,12  
Fragm.6=13,14

1 2 300  
1 4  
GAMMA = 300 set 0

カルボニルAとの反応  
ゼロからスタートし、  
100まで上昇させる

END  
GaulnpB  
Co 0  
Lanl2DZ  
\*\*\*\*  
H C O 0  
6-31G  
\*\*\*\*  
Co 0  
Lanl2DZ  
END  
GauMem=200  
GauProc=2

このインプットをtest3.comとする

### 手順④

```
%infile=test1
# MC-AFIR/B3LYP/GENECP

0 1
C 0.000000 0.000000 0.667826 1
C 0.000000 0.000000 -0.667826 1
H 0.000000 0.921925 1.243401 1
H 0.000000 -0.921925 1.243401 1
H 0.000000 0.921925 -1.243401 1
H 0.000000 -0.921925 -1.243401 1
H 0.000000 0.000000 1.778304
Co 0.000000 0.000000 0.254004
C 0.000000 1.738006 0.613594
O 0.000000 2.861838 0.921679
C 0.000000 0.000000 -1.529767
O 0.000000 0.000000 -2.695974
C 0.000000 -1.738006 0.613594
O 0.000000 -2.861838 0.921679

Options
Add Interaction
Fragm.1=1-6
Fragm.2=8
Fragm.3=7
Fragm.4=9,10
```

インプットの続き  
Fragm.5=11,12  
Fragm.6=13,14

1 2 300  
1 5  
GAMMA = 300 set 0

カルボニルBとの反応  
ゼロからスタートし、  
100まで上昇させる

END  
GaulnpB  
Co 0  
Lanl2DZ  
\*\*\*\*  
H C O 0  
6-31G  
\*\*\*\*  
Co 0  
Lanl2DZ  
END  
GauMem=200  
GauProc=2

このインプットをtest4.comとする

## 手順⑤

```
%infile=test1
# MC-AFIR/B3LYP/GENECP

O 1
C 0.000000 0.000000 0.667826 1
C 0.000000 0.000000 -0.667826 1
H 0.000000 0.921925 1.243401 1
H 0.000000 -0.921925 1.243401 1
H 0.000000 0.921925 -1.243401 1
H 0.000000 -0.921925 -1.243401 1
H 0.000000 0.000000 1.778304
Co 0.000000 0.000000 0.254004
C 0.000000 1.738006 0.613594
O 0.000000 2.861838 0.921679
C 0.000000 0.000000 -1.529767
O 0.000000 0.000000 -2.695974
C 0.000000 -1.738006 0.613594
O 0.000000 -2.861838 0.921679

Options
Add Interaction
Fragm.1=1-6
Fragm.2=8
Fragm.3=7
Fragm.4=9,10
```

インプットの続き  
Fragm.5=11,12  
Fragm.6=13,14

1 2 300  
1 6  
GAMMA = 300 set 0

カルボニルCとの反応  
ゼロからスタートし、  
100まで上昇させる

END  
GauInpB  
Co 0  
Lanl2DZ  
\*\*\*\*  
H C O 0  
6-31G  
\*\*\*\*  
Co 0  
Lanl2DZ  
END  
GauMem=200  
GauProc=2

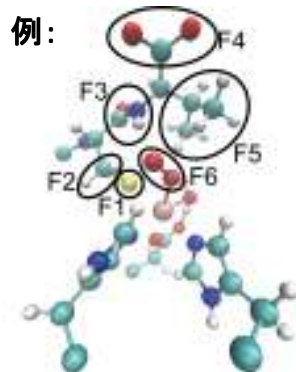
このインプットをtest5.comとする

## 計算量を減らすヒントと注意点

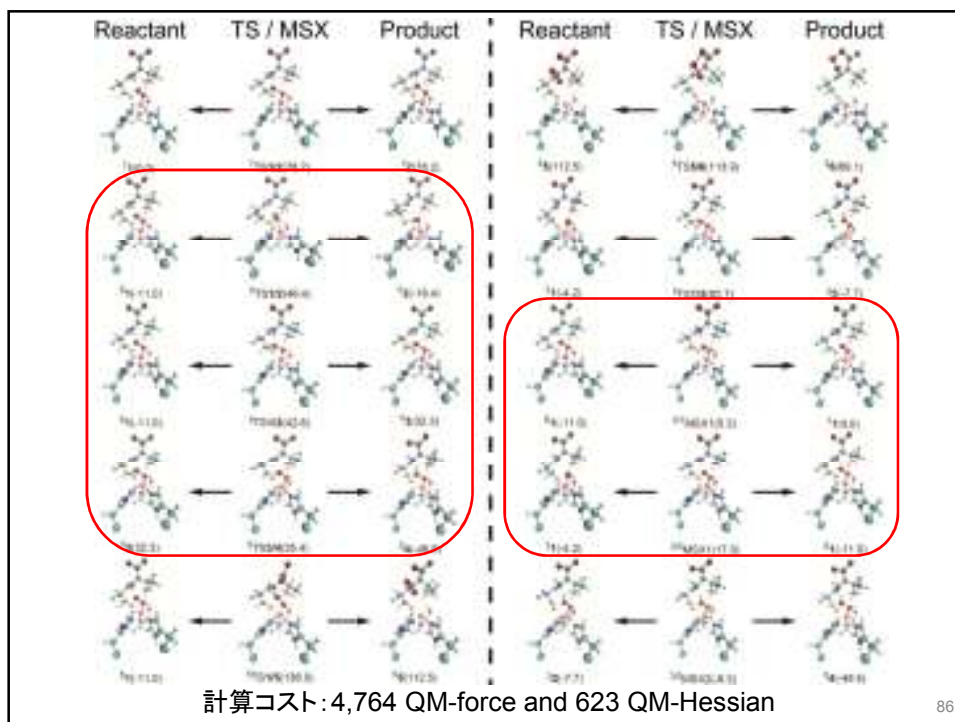
- **対称性の利用**:この例では、三つのカルボニル全てを考慮する必要はない
  - **化学的知見の利用**:エチレンがヒドリドとしか反応しないことが分かっているならば、手順③～⑤およびこれらに対するRePath / ReStructは省略できる
- ただし、省略しすぎると経路の見落としが発生するため、細心の注意が必要である
- **反応条件の考慮**:Gamma=300 (kJ/mol)はこの反応には大きすぎるため、障壁が高い(反応解析において価値のない)経路がたくさん出てきてしまう→反応温度100°C、反応時間1時間程度の場合、Gamma=150程度で十分であることが多い

## ONIOM法と組み合わせた酵素反応への応用

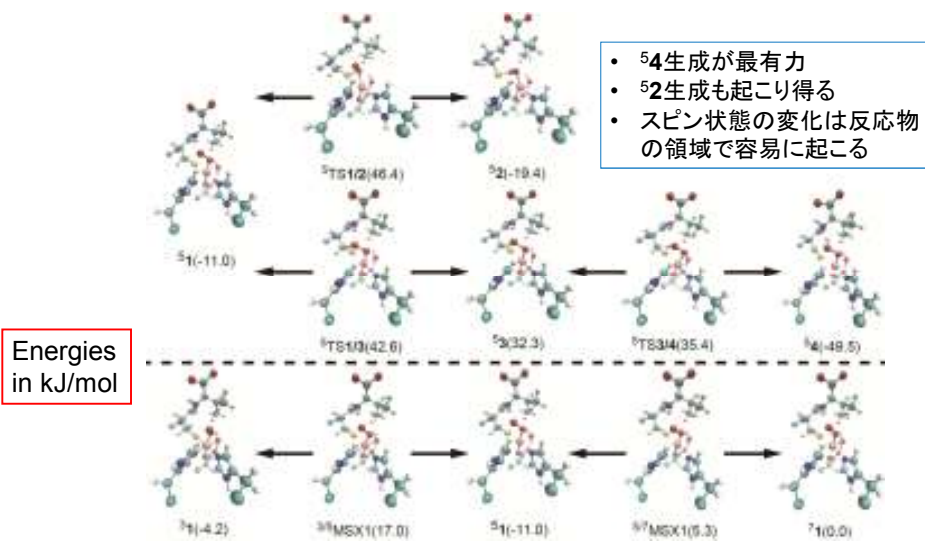
1. 結晶構造から出発
2. 基質を官能基・置換基へと系統的に分割する
3. AFIR法(MIN+Add Interaction)を全 $F_n-F_m$ ペアに応用する(今回は $F_n = F_6$ に固定)
4. もし反応が完結すれば終了
5. そうでなければ最も生成しやすい中間体を選んで手順2へ



- ONIOM(B3LYP/3-21G\*:AMBER)
- Total # of atoms: 5,368
- Spin: triplet, quintet, septet
- In AFIR,  $\gamma = 100$  kJ/mol
- MM atoms are not shown for clarity



## IPNS第一ステップ



反応機構を仮定せず、過去の研究と矛盾しない結果(<sup>5</sup>4生成)が得られた

Maeda, S.; Abe, E.; Hatanaka, M.; Taketsugu, T.; Morokuma, K.  
*J. Chem. Theory Comput.* **2012**, *8*, 5058.

87

## 一対のフラグメントペアの計算例

```
# MIN/ONIOM(B3LYP/GENECP:AMBER=hardfirst)

-10 5 -1 5 -1 5
C-CT-0.0188000 -2.277011 8.135041 -9.788148 L H-HC--0.0075 2
C-CT--0.335310 -1.165366 7.095299 -9.526399 H
C-CC-0.3293030 -0.757524 6.985140 -8.091177 H
C-CV--0.367334 -1.057591 6.034252 -7.146489 H
~~~中略~~~
H-HW-0.4761720 -2.054761 4.304740 -2.078053 H
H-HW-0.4258480 -0.512974 4.507331 -1.466361 H
External atoms この行以下の原子はMicroiteration法により扱われる
N-N3-0.1849000 -3.714292 23.006383 -0.788954 L
C-CT-0.0567000 -4.567845 23.425153 0.355160 L
~~~中略~~~
Options
~~~中略~~~
Microlt=MMOnly External atoms 以下にQMがない
Add Interaction
Fragm.1=48,49 人工力の指定
Fragm.2=32-46,51-63 (Fragm/に、External atoms 以下および
1 2 Frozen atoms 以下の原子は指定できない)
GAMMA=100
END
```