

速度論に基づく複雑反応経路網の解析と自動探索との連携

(北大院総合化学¹, 北大院理²) ○住谷 陽輔¹, 前田 理², 武次 徹也²

【研究背景】近年、反応経路を系統的に探索する手法として反応経路自動探索(GRRM)法が開発され[1]、様々に応用されている。GRRM法の次の課題は、反応経路ネットワークに対する解析手法である。まず遷移状態理論に基づく反応速度解析が考えられるが、有機反応等に見られる複雑な反応経路ネットワークが対象となる場合、数値解析上の困難に直面する。有機反応には、 10^{-12} 秒程度で起こる内部回転などの素過程と 10^3 秒程度で起こる結合組み替えの素過程が混在し、実験で観測するタイムスケールでの時間発展は困難である。本研究では、複雑な化学反応の反応経路ネットワークに対する新しい解析手法を開発し、プログラムを作成した。本手法は、同時に進行する複数の素過程のうち、高速のものを縮約し、その結果得られたグループ間のオーバーオール速度定数を求めることで問題を解決する。本発表では、本手法をアリルビニルエーテルのクライゼン転位に適用した例を示す。

【計算】反応経路ネットワークはB3LYP/6-31G計算に基づくGRRM/SC-AFIR法で作成し、M062X/6-311+G(2d,p)計算によって再度最適化計算を行った。さらに、全構造のエネルギー値をCCSD(T)-F12a/jul-cc-pVTZ法によって再計算した。このネットワークに対し本手法を適用し、反応物から生成物に至るオーバーオール速度定数を算出した。

【結果】GRRM/SC-AFIR法により、アリルビニルエーテルに対し23個の平衡構造と62個の遷移状態から成る反応ネットワークが得られた。このネットワークに対し、本手法を適用すると、クライゼン転位の時間スケールで重要となる反応ネットワークが抽出され、反応物と生成物に対応する二つのグループが得られた。これらのグループは構造を見ることなく自動的に決定される。また、469.1 Kでのグループ間の速度定数は $1.794 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ と見積もられ、実測値 $2.875 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ をよく再現した。また、活性化自由エネルギー値と比較すると、実測値を 1.8 kJ mol^{-1} の誤差で再現している。一方、有機反応の解析で一般的に用いられる律速段階のみで評価する方法では、速度定数が過大評価され、本手法との活性化自由エネルギーの差は 8.2 kJ mol^{-1} であった。この差は反応物の領域における構造揺らぎの効果と考えられ、単純な基質を用いたクライゼン転位であっても構造揺らぎの効果が無視できないことが明らかとなった。

また、このとき縮約ネットワークに対する速度式は容易に解くことができる。従って、時間発展により存在比の経時変化を見ることも可能である。当日は縮約ネットワークの時間発展シミュレーションを反応経路の自動探索に応用する方法についても示す。

【参考文献】

[1] Maeda, S.; Taketsugu, T.; Morokuma, K. *J. Comput. Chem.* **2014**, *35*, 166-173.