

多次元尺度構成法に基づく固有反応座標および 反応経路ネットワークの可視化

¹北大院総化、²北大院理、³中部大創発学術院

○堤 拓朗¹、小野ゆり子²、荒井 迅³、武次徹也^{1,2}

【研究背景】 固有反応座標 (IRC) は遷移状態構造 (TS) を介して 2 つの安定構造 (MIN) を結ぶ最小エネルギー経路として定義されており、IRC の幾何学的特徴や経路に沿った分子構造やエネルギーの変化から化学反応機構に対する直観的描像が得られる。近年、開発が進められている反応経路自動探索法により TS 構造の系統的探索が可能となり、IRC 計算と組み合わせることで反応経路ネットワークの概念が生まれた。反応経路ネットワークは $3N-6$ 次元空間 (N : 原子数) において MIN や TS、それらを結ぶ IRC といった膨大な情報で構成されており、それらの情報を元に反応経路ネットワーク全体を適切な座標空間に可視化することはこれまで困難であった。

多次元空間におけるデータ間の類似度ができるだけ保存されるように次元を縮約する多次元尺度構成法 (MDS: multidimensional scaling) は、自然科学や社会科学を問わず様々な分野で用いられているが、特にデータ間の類似度を直線距離として表現する手法は古典的多次元尺度構成法 (CMDS: Classical MDS) と呼ばれ、近年、タンパク質コンフォマーの分類や分子動力学計算の解析に用いられている[1]。本研究では、CMDS を IRC や反応経路ネットワークに適用することで、多数の分子構造を数学的に意味のある座標空間に可視化する方法論を提案する[2]。

【解析結果】 はじめにマロンアルデヒド (9 原子分子) の分子内プロトン移動反応に CMDS を適用し、21 次元空間に存在する IRC を 2 次元空間に射影した (図 1)。CMDS によって選択された 2 つの座標 X_1 , X_2 は、先行研究から提案されているようにそれぞれ O-H 結合長、H-O-C 結合角に対応した。次に S_N2 反応 ($\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{F} \rightarrow [\text{CH}_3\text{OH}\cdots\text{F}]^-$) に対して CMDS を適用した。この IRC は F-原子が解離したのち OH 基と水素結合した生成物に到達するが、TS を越えた後、急激に曲率が大きくなるため、AIMD 計算によって得られる古典軌道の約 9 割は IRC から逸脱し、F-が直接解離することが知られている[3]。本研究では、IRC と F-が解離する反応経路を含めた分子構造の組に対して CMDS を適用し、IRC および IRC から逸脱する解離経路を 2 次元図に可視化した。最後に、5 つの MIN と 14 個の TS からなる金 5 量体の反応経路ネットワークに対して CMDS を適用し、19 個の分子構造を 2 次元座標空間に射影した (図 2)。発表当日は、CMDS の概要とそれぞれの適用例について紹介する。

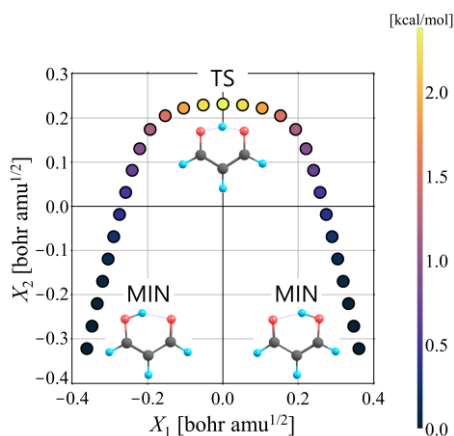


図 1 マロンアルデヒドの分子内プロトン移動反応における IRC 経路の可視化

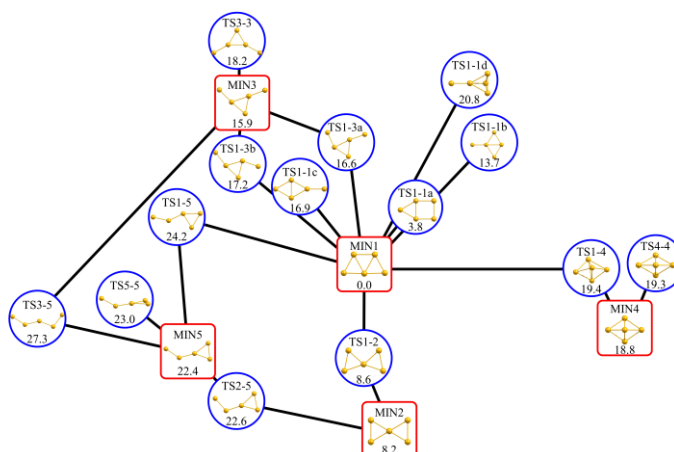


図 2 CMDS に基づく金 5 量体の反応経路地図

【参考文献】

- [1] P. Pisani, F. Caporuscio, L. Carlino, G. Rastelli, *PLoS One*, **2016**, 11, 1–23.
- [2] T. Tsutsumi, Y. Ono, Z. Arai, and T. Taketsugu, *J. Chem. Theory Comput.*, **2018**, 14, 4263–4270.
- [3] L. Sun, K. Song, W. L. Hase, *Science*, **2002**, 296, 875–878.