

# AFIR法による拡張不飽和系の遷移状態探索： 非二峰性遷移状態の自動探索

<sup>1</sup>北大院総化, <sup>2</sup>北大院理, <sup>3</sup>WPI-ICReDD, <sup>4</sup>JST ERATO 前田化学反応創成知能  
○伊藤琢磨<sup>1</sup>, 原渕祐<sup>2,3,4</sup>, 前田理<sup>2,3,4</sup>

【序】固有反応座標 (IRC) は、遷移状態 (TS) からの質量荷重された最急降下経路として定義され、化学反応の理論解析に広く用いられている [1]。IRC を計算することで化学反応に伴う構造やエネルギーの変化の概観を得ることができる。近年、反応経路自動探索法の発展に伴い、極小構造 (MIN) と TS が IRC 経路で繋がれた反応経路網を作成し、化学反応機構を解析することが可能となった。

一方で、化学反応の中には、原子核の運動量の効果によって、分子運動が IRC 経路から逸脱して進行する反応も存在する。その中でも特に最終的な化学反応の収率に影響を与えるものとして、1つの TS を通過した分子運動が複数の異なる MIN へと到達する動的経路分岐がある [2]。一般的に、複数の生成物が得られる場合には TS は 2つ以上存在するが、動的経路分岐では 1つの TS が複数の生成物と繋がっている。そのため、動的経路分岐が起こる TS は非二峰性 (ambimodal) TS と呼ばれる [3]。IRC は MIN-TS-MIN を繋ぐ一本の経路で定義されるため、動的経路分岐を記述することができない。そのため、従来の研究では、*ab initio* 分子動力学 (AIMD) 計算や IRC に直交するポテンシャルエネルギー曲面の形状が谷から尾根に変わる谷尾根遷移 (VRT) に基づいた解析 [4]によって動的経路分岐は議論されてきた。しかし、AIMD は計算コストが大きい点で、VRT は動的経路分岐による生成物の情報が得られない点で、反応経路網の解析へ取り入れることは難しい。

## 【目的・手法】

本研究では、動的経路分岐の系統的探索法の開発を目標とし、反応経路自動探索手法の一つである人工力誘起反応 (AFIR) 法 [5]を用いて動的経路分岐の探索を行う方法について検討した。AFIR 法は、ある分子構造に様々な人工力を加えることで、分子構造周りの反応経路を網羅的に探索する手法である。この時追跡する経路を AFIR 経路と呼ぶ。通常の反応経路探索の手順では、AFIR 経路のエネルギー極大点から最適化計算を行い、得られた TS から IRC を計算する。AFIR 法を動的経路分岐が起こる反応の反応物へと適用した場合、反応物から両方の分岐生成物へと向かう AFIR 経路がそれぞれ得られると考えられる。2本の AFIR 経路のエネルギー極大点からの TS 最適化は、1つの共通の TS へと収束すると予想される。そこで本研究では、AFIR 法による探索の結果得られる多数の AFIR 経路の中から共通の TS を与える AFIR 経路の組を探すことで、動的経路分岐の探索を行った。

## 【計算詳細・結果】

本手法を、過去に反応経路分岐が報告された 2-ビニルフランと 3-メトキシカルボニルシクロペンタジエノンの Diels-Alder 反応 [6]に対して適用し、過去報告された動的経路分岐に加え、事前知識を用いることなく 5つの新規動的経路分岐を得た [7]。

## 【参考文献】

[1] K. Fukui, *Acc. Chem. Res.*, 1981, **14**, 363-368. [2] P. Valtazanos, K. Ruedenberg, *Theoret. Chim. Acta.*, 1986, **69**, 281-307. [3] Z. Yang, X. Dong, Y. Yu, P. Yu, Y. Li, C. Jamieson, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 3061-3067. [4] Y. Harabuchi, Y. Ono, S. Maeda, T. Taketsugu, *J. Chem. Phys.*, 2015, **143**, 014301. [5] S. Maeda, K. Morokuma, *J. Chem. Phys.*, 2010, **132**, 241102. [6] J. B. Thomas, J. R. Waas, M. Harmata, D. A. Singleton, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 14544-14555. [7] **T. Ito**, Y. Harabuchi, S. Maeda, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2020, **22**, 13942-13950.