

交互最適化アルゴリズムを用いた複雑反応経路網の可視化

¹北大院総合化学, ²北大院理, ³北大 L-Station, ⁴北大WPI-ICReDD

○曲 立豪¹, 堤 拓朗^{2,3}, 小野ゆり子⁴, 武次徹也^{2,4}

【研究背景】 近年、反応経路自動探索法により多数の固有反応座標(IRC)を含む反応経路ネットワークを計算することが可能となった[1]。しかし IRC は $3N-6$ 次元座標空間 (N は原子数) に存在することから反応経路ネットワークは非常に複雑な構造を有し、直観的描像を与えることは困難であった。当研究室では、次元縮約法を利用することで分子構造データの距離関係を適切に表現するような座標軸を抽出する反応空間投影法 (ReSPer) を開発し、低次元反応経路地図に AIMD 古典軌道を射影することで反応ダイナミクス解析へ応用してきた[2]。

ReSPer は分子構造ペアに対して定義される構造間距離に基づいて低次元地図を構築する。従来、ReSPer では構造間距離を求める際に、同種核置換反転 (NPI) 異性体を全探索することで最短距離を得ていた (merged-NPI 法)。しかしこの方法では、多くの同種核 (原子) を持つ炭化水素化合物の距離計算に膨大な時間を要してしまうことが課題であった。本研究では、組合せ最適化法である交互最適化 (AO) アルゴリズムによる構造間距離算出法[3]を ReSPer に実装し、クライゼン転位反応とコープ転位反応へと適用してその有用性を実証する。

【計算手順】 クライゼン転位反応とコープ転位反応に関する反応経路地図を得るために、SC-AFIR 法[1]による反応経路探索を実行した。探索における電子状態計算には GFN2-xTB 法[4]を用いた。その後、Gaussian16 を用いてそれぞれ M062X/6-311+(2d,p)、M062X/6-311(d) レベルで IRC 経路を再最適化し、反応物と生成物領域を隔てる遷移状態構造から AIMD 計算を行った。初期条件として、振動温度 469.1K に相当する初期速度を基準振動方向に与え、速度ベブル法により時間幅 0.2 fs で 500 fs まで時間発展させた。AIMD 計算には当研究室で開発中の SPPR[5]を用いた。さらに ReSPer プログラムに AO 法による構造間距離算出法を実装し、2つの転位反応に関する低次元反応経路地図の作成と AIMD 古典軌道の射影を行った。

【結果・考察】 Fig. 1 は ReSPer-AO 法で得られた二次元反応経路地図であり、IRC 経路を含む 2307 個の参照構造により構成されている。左側は反応物領域、右側は生成物領域であり、各領域でコンフォメーション変化に対応するエネルギー障壁の低い TS が存在する。また、反応物-生成物領域を結ぶ TS_{R-P} は 2つの領域の間に存在している。以上より、ReSPer-AO 法により反応経路地図は反応物領域と生成物領域におけるコンフォメーション変化と 2つの領域を横断するクライゼン転位反応に分類できることが示された。 TS_{R-P} から走らせた AIMD 古典軌道 (水色の実線) を低次元反応経路地図に射影することで、クライゼン転位反応と複雑なコンフォメーション変化を含む動的反応過程を反応経路地図上で解析することができる。発表当日は、ReSPer-AO 法の概要やクライゼン転位反応とコープ転位反応の解析結果についての詳細を報告する。

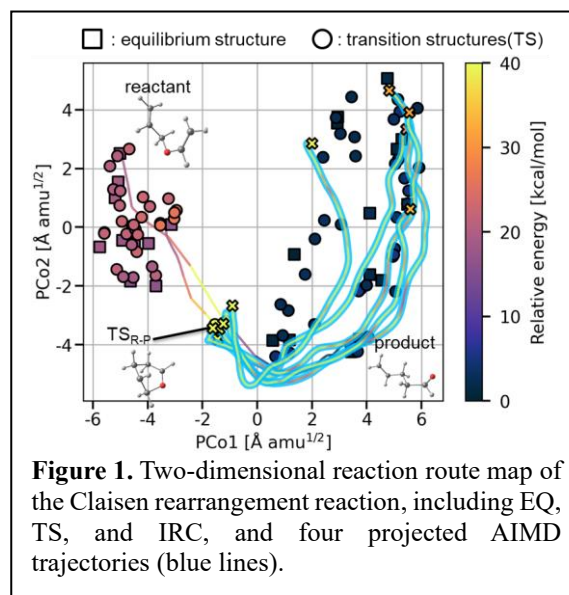


Figure 1. Two-dimensional reaction route map of the Claisen rearrangement reaction, including EQ, TS, and IRC, and four projected AIMD trajectories (blue lines).

[1] S. Maeda *et al.*, *J. Comput. Chem.*, **2018**, 39, 233.

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

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

[4] C. Bannwarth, S. Ehlert, S. Grimme, *J. Chem. Theory Comput.*, **2019**, 15, 1652.

[5] Y. Harabuchi *et al.*, SPPR, the developmental version at Hokkaido University, Sapporo (2022).