

Deciphering timescale hierarchy in reaction networks

(Graduate School of Life Science, Hokkaido Univ.¹, Graduate School of Science, Hokkaido Univ.², Research Institute for Electronic Science, Hokkaido Univ.³, Information Technology Center, Saitama Univ.⁴)○Yutaka Nagahata¹, Satoshi Maeda², Hiroshi Teramoto^{1,3}, Chun-Biu Li³, Takashi Horiyama⁴, Tetsuya Taketsugu², Tamiki Komatsuzaki^{1,3}

【序】 化学反応は分子構造の変化や結合乖離、電子状態の変化を通して理解されてきた。分子構造の変化はポテンシャルエネルギーベース(以下ベースと略記)間の遷移とするのが遷移状態理論に基づく記述である。近年開発された反応経路自動探索アルゴリズムは、この構造変化を素反応とした複雑な異性化反応ネットワークの第一原理計算による抽出を可能とした[1]。しかしながら、高々数原子分子であっても百数十の分子構造、数百の素反応とした反応ネットワークが得られていると報告が複数されており[2]、得られたネットワークから直接系を理解するのは困難が想定される。他方で、実験を通して複雑な異性化反応ネットワークを得ることはほとんど無い。例えば、早い反応は見えなくなり複数のベースが1つの状態として見えている超状態となる状況が考えられる。我々は、観測の解像度に応じた見え方の階層[3]を可視化することが、第一原理計算と実測結果を橋渡しし、分子系のより体系的な理解が深まるのではないかと考えた。本研究では、平衡状態における超状態間の“往来が最小”となるネットワーク上の遷移状態を定義し、その階層的な関係を解析した。

【理論】 多段階で逐次的に反応が起きる場合、律速段階に着目することが多い。こうした考えに基づき Krivov, Karplus[4]はネットワーク上の律速段階: 始態・終状態を指定した際の「反応速度の総和」が最小となるネットワークの二分割を元に可視化する手法を提案した。しかしながらこの手法では、分割した際の境界の反応速度のみに着目しているため、超状態の“広さ”が考慮されていない。我々は「反応速度」に代わり、平衡状態における超状態間の“往来が最小”となるネットワークの遷移状態を正・逆反応の「反応速度定数」により定義した。

$$\partial \operatorname{argmin}_{S \subset V} [\max\{k[S|S^c], k[S^c|S]\}]$$

V は全状態、 S はその部分集合で超状態候補、

$k[S|S^c] = \sum_{i \in S, j \in S^c} k_{ij} [X_j] / \sum_{j \in S^c} [X_j]$ ($[X_j]$ は状態 j の濃度、 k_{ij} は j から i への反応速度定数)は S^c (S を除く V の集合)から S への反応速度定数、 $\operatorname{argmin}_{S \subset V} f(S)$ は $f(S)$ が最小となる S 、 ∂S は S と S^c との間にあるTSの集合に相当。

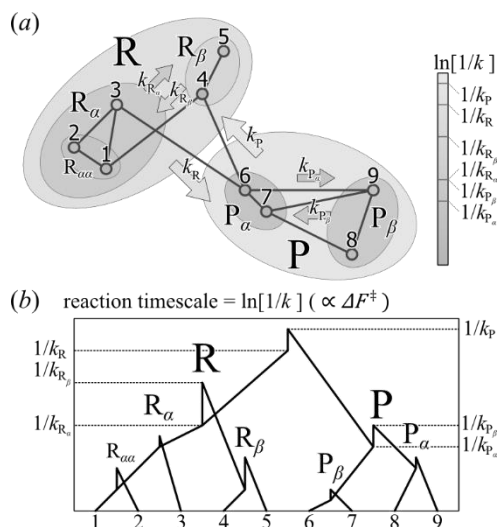


図1 時間階層構造の概念図

1から9は各状態、 $P, P_\alpha, P_\beta, R, R_\alpha, R_\beta$ はそれぞれ各超状態を表す(a) 与えられた反応ネットワークと、超状態の階層的関係。色は各超状態からの反応の時間スケール $1/k$ を表す。(b) 各超状態間の反応時間階層関係。縦軸は超状態間の反応時間スケール $1/k$ 、横軸に意味は無い。各分割には正・逆反応両方の速度定数があるため、2つの時間スケールがある。図中ではそれらを垂直につないでいる。下の階層とは分割に用いたより短い時間スケールを用いている。下端は(a)の各状態。

【結果と考察】 我々は、計算レベル CCSD(T)/jun-cc-pVTZ//M062X/6-311+G(2d,p)で C₅H₈O の Claisen 転位反応における平衡点と鞍点上の構造を求め、得られた異性化反応ネットワークに対して「反応速度定数」を元に遷移状態を抽出し、その結果を数値的に求めた超状態の速度定数、律速段階の速度定数並びに、迅速平衡近似と比較した(図2)。数値結果と我々の結果は高精度で一致し、律速段階は前指数因子、活性化エネルギー共に合わず、迅速平衡近似では前指数因子が大きく異なった(詳細は講演で述べる)。律速段階に着目した近似は1ステップで反応が進行するとした仮定をおいているのに比べ、我々は超状態内の広さを考慮したため、超状態内でのふらつき、つまりエントロピー的な補正をしたことが前指数因子の補正と対応すると考えられる。

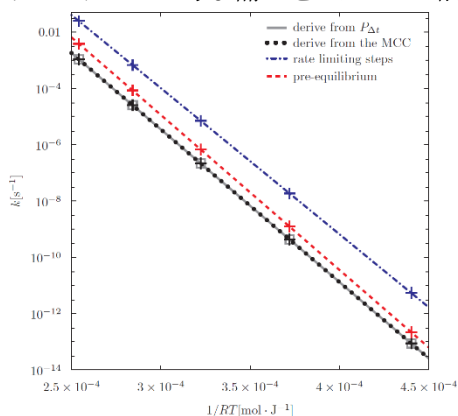


図2 速度定数の温度依存性比較

黒は解析結果、灰色は数値結果、青は律速段階、赤は迅速平衡近似。

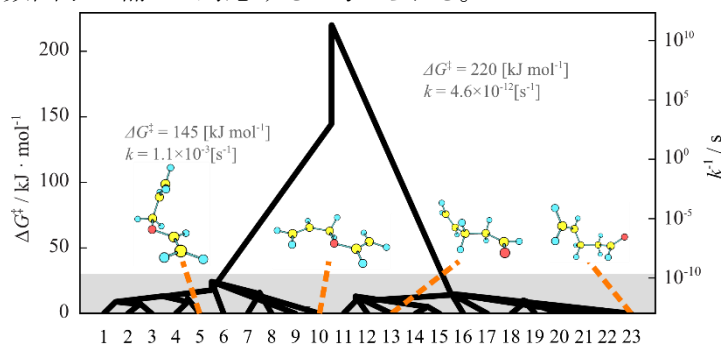


図3 遷移状態を繰り返し求めることで得られた時間階層木

速度定数に基づき遷移状態を繰り返し求めた結果。縦軸は超状態からの反応時間スケール(速度定数の逆数)で、遷移状態理論に基づき自由エネルギーに変換した結果を右軸に載せた。4つの分子構造は超状態 1-5、6-10、11-15、16-23 で最も安定な構造。クライゼン転位では 10 と 23 がそれぞれ始状態、終状態での最安定構造に相当する。

さらにネットワーク内の性質を調べるため、得られた超状態それぞれに対して、速度定数から遷移状態を求める操作を繰り返し行い、時間階層構造を得た(図3)。特筆すべき点として、超状態 1-5、6-10、11-15、16-23 において分子が類似した部分構造をとっていることが確認され特に 1-5、6-10 は $n-\pi$ 共役によって安定化していることが示唆された(図4分子構造上の灰色部分)。得られた階層構造の数値的な妥当性については紙面の都合上割愛し、講演中に述べる。

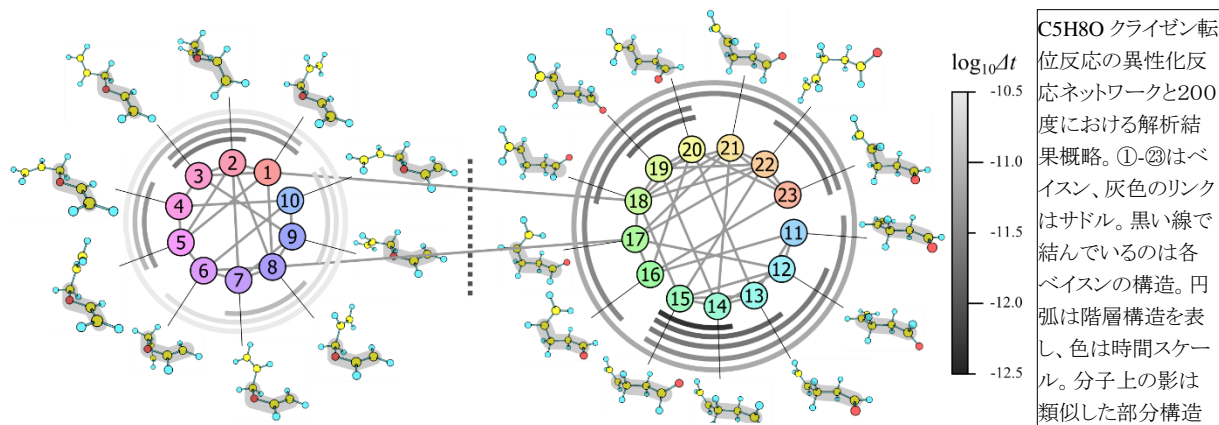


図4 C₅H₈O クライゼン転位反応の異性化反応ネットワークと開発したアルゴリズムを用いた解析結果の概略

【参考文献】

[1] S. Maeda, K. Ohno, and K. Morokuma, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 3683 (2013)
 [2] <http://grrm.chem.tohoku.ac.jp/GRRM/>
 [3] T. Sultana, et al., *J. Chem. Phys.* **139**, 245101 (2013)
 [4] S. V. Krivov and M. Karplus, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **101**, 14766 (2004)