3E09

時間発展を考慮した反応経路自動探索

(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]

Automated reaction path search considering time-evolution

(Hokkaido Univ.) ○Yosuke Sumiya, Satoshi Maeda, and Tetsuya Taketsugu

［研究背景］

近年、系統的に反応経路を探索する手法として反応経路自動探索(GRRM)法が開発された[1]。我々はこれまで GRRM/SC-AFIR 法により、様々な有機反応の反応経路ネットワークを構築し、速度解析を行ってきた。速度解析では、各平衡構造に対する速度式を解き、ある時間スケールの下で通過し得る反応経路を抽出できる。このとき、ネットワークの一部または大部分が、ほとんど寄与しない経路として棄却されることも珍しくない。そこで本研究では、GRRM/SC-AFIR 法による反応経路の探索の途中で逐次速度解析シミュレーションを行い、指定した時間スケールの下で重要となる反応経路を優先探索する手法を開発する。

ここで、有機反応等にみられる時間階層構造を有する反応経路ネットワークを速度解析する際には、数値解析上の問題も存在する。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、実験の時間に相当する数分から数日のスケール (10^{2}〜10^{4} 秒) の時間発展のシミュレーションは困難である。そこで本手法では、高速で進行する素過程を縮約し、得られたグループ間のオーバーオールの速度定数を求めるアルゴリズムを実装した。本手法を、アリルビニルエーテルのクライゼン転位反応と、2-(2-フェニル-5-エトキシオキサゾイル)-Δ^{2}-オキサゾリンのコンホース転位反応に適用し、有効性を検証した。

［手法の概要］

本手法による反応経路探索の手続きを、図 1 を用いて説明する。図中の丸は分子の安定構造、丸を繋ぐ線は遷移状態を経由する反応経路に対応する。(1) まず、初期構造 1 を入力し、最適化を行う。(2) 次に GRRM/SC-AFIR 法により、1 の周囲の安定構造を探索する。(3) このとき、ネットワーク中に高速で進行する素過程が含まれていれば、長時間発展のシミュレーションは困難になる。そこで、そのような素過程を縮約し、一つの超状態とすることでこの問題を解決する。ここでは 1 と 2、1 と 4 を繋ぐ素過程が高速であったとし、超状態として 1, 2, 4 の集合を作った。(4) 得られた縮約ネットワークに対し、初期構造 1 (この段階では超状態 1, 2, 4 になっている) に初期値 (濃度) を与え、速度解析シミュレーションを行う。ここで、指定した時間スケールの範囲内で、濃度の流入量・流出量がいずれも小さい状態に対しては、以降の探索を行わない。図 1 では 3 が棄却された場合を載せている。(5) 1, 2, 4, 5 に対して周囲の反応経路を探索する。(6) 同様に縮約を行う。縮約ネットワークに対し速度解析シミュレーションを行い、以降の

探索する対象となる状態を特定する。以上の手順は、プログラム中で自動的に繰り返され、入力した時間スケールの下で重要となる反応経路の効率的探索が行われる。

本手法を、見かけ上 1 ステップで反応が完了するクライゼン転位反応 (図 2) と、中間体および副生成物が存在するコンホース転位反応 (図 3) に適用し、本手法によって実験時間で起こり得る反応経路が選択的に探索されたことを確認した。図中には主生成物へ至る反応経路を載せている。当日は経路探索と得られたシミュレーション結果の詳細について報告する。

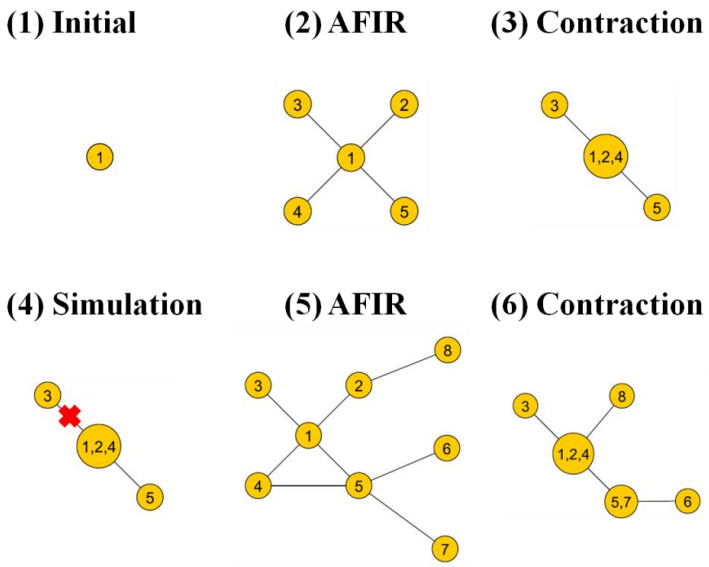

図 1 本手法による反応経路探索の手続き.

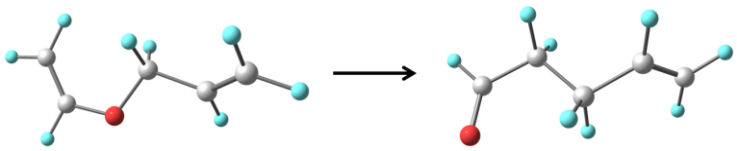

図 2 クライゼン転位反応.

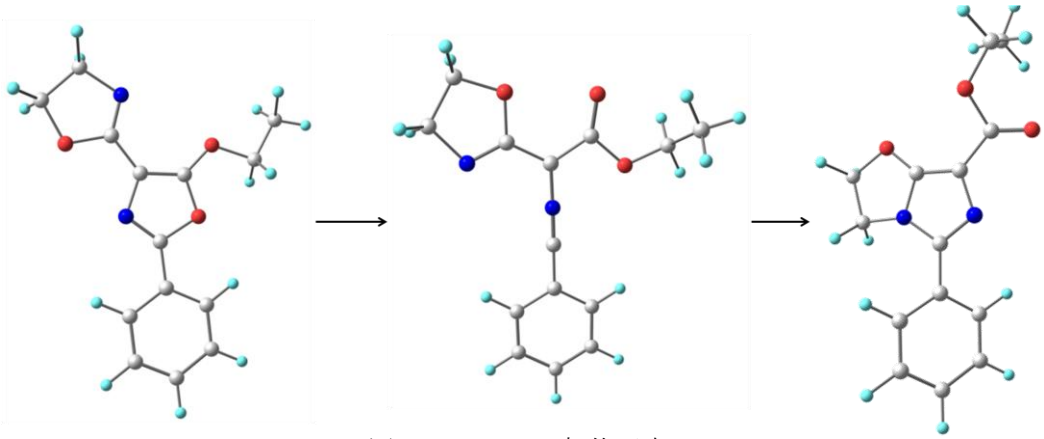

図 3 コンホース転位反応.

[1] S. Maeda, T. Taketsugu and K. Morokuma, J. Comput. Chem. 35, 166 (2014).