

化学反応経路超球面探索法の開発と未知反応自動探索への応用

(東北大院理) ○大野公一・前田 理

E-mail: ohnok@qpcrkk.chem.tohoku.ac.jp

【序】 化学反応の諸問題は、ポテンシャルエネルギー曲面(PES)上の安定平衡点(EQ)・遷移構造(TS)・解離経路(DC)及びそれらを相互に結び付ける反応経路を全て探索できれば解決するはずであるが、現実にはアルゴリズム上の困難のため5原子以上の系について未解決であった。最近、我々は、PES上の非調和下方歪み(Anharmonic Downward Distortion: ADD)に着目する「化学反応の量子原理」を提案し、この原理に基づく超球面探索(Scaled hypersphere Search: SHS)法を考案して、任意のEQから始まる反応経路を系統的に探索できることを示した[1-3]。現在さらにSHS法の開発を進め、未知反応の自動探索を試みている。今回は、SHS法の開発の現状と、アラニン分子への応用によって得た光学異性体どうしのD-L変換機構[4]などについて報告する。

【方法】 図1に超球面探索(SHS)法の概要を示す。図1aのように、EQ近傍のポテンシャルは、その周囲の他のEQやDCの存在の影響を受けて、TSやDCに接近するにつれ非調和下方歪み(ADD)を示し、これが反応経路への入口となる(化学反応の量子原理)。このことに着目し、調和ポテンシャルの等エネルギー面を基準にしてADDを検出する。まず、構造最適化法によりEQを定め、この点で基準振動を計算し基準座標 Q_i と固有値 λ_i を求める。スケールした基準座標 $q_i = \lambda_i^{-1/2} Q_i$ を用いると、調和ポテンシャルの等エネルギー面は超球面となる。図1bのように、実際のPESに対しサイズの異なる超球面上での極小点を求めて反応経路を追跡する。図1cのように、あるEQから出発してその周りのDC・TSを見つけ、TSから最急降下法等で反応経路を下ってDCまたはEQに至る。この操作を各EQについて行い、新たなEQが見つからなくなるまで反復することにより、同一の化学式で表される全反応経路図(GRRM)を得る。

【実用プログラム】 既に開発し実用中の化学反応経路自動探索プログラムGRRM1.00の機能概要を以下に示す。

GRRM1.00は、指定された化学式について、量子化学計算で与えられるエネルギーに基づき、異性化反応経路および分解反応経路を自動的に調べ上げ、異性体と解離生成物を全て求めるとともに、極限的反應経路(IRC)と遷移構造(TS)を自動的に求める。

任意の化学種の構造を出発点とし、その点の周りだけに限定した探索(1点法)も可能である[5]。1点法は、任意の化学種を反応物とする未知反応の探索に効果的であるが、解離過程がみつければ、それとは逆向きに、原料を全く無駄にせず副産物なしにその化学種を作り出す合成反応経路を暴きだすことができる。また、反応物と生成物が特定されているときは、それらの2点間で反応経路を探ることもできる(2点法)[6]。この2点法は、中間に多数(数十個も)のTSを含む多段階反応過程の探索にも利用することができる[7]。

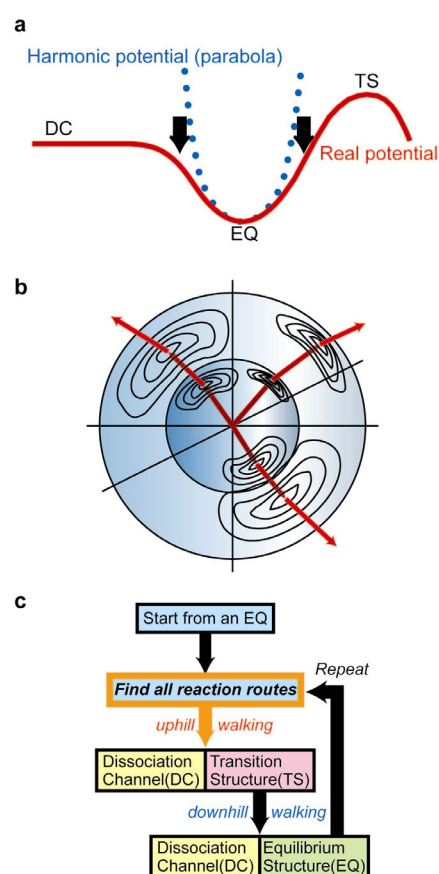
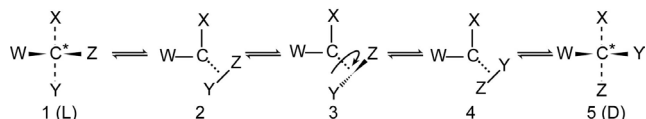


図1 超球面探索法の概要

【結果・考察】 *GRRM1.00* を利用した研究成果の一例として、光学活性アミノ酸分子アラニンの D-L 変換経路の探索結果を図 2 に示す。反応経路の探索は、一重項基底状態について、HF/6-31G レベルで行い、B3LYP/6-311++ G(d,p) レベルで各構造とそのエネルギーを精密化しゼロ点エネルギー(ZPE)補正を行った。1 点法を使用してアラニン分子の構造の周囲を調べたところ、直接 D-L 変換可能なアキラルな TS は存在しないが、隣接するアキラルな安定構造が 1 つ見つかり (図 2 A)、これがキラルな TS を 1 つずつ経由する D-L 変換経路であることがわかった。さらに、隣接するキラルな安定構造に対し 1 点法を適用することによって、図 2 B~D の 3 種の D-L 変換経路が見つかった。以上 4 種の D-L 変換経路は、いずれも初めて発見されたものであり、SHS 法が未知の反応経路探索に極めて有効であることを示している。

経路(A)は不斉中心をもつ 1 対の TS を経る。経路(B)は螺旋光学異性の中間体と TS を経る。経路(C)と経路(D)は、軸性の不斉をもつ中間体を経る。



これらの光学異性反転機構を大まかに見ると、共通して、上のスキームのように、不斉中心炭素(C*)の周りで、4 種の官能基(W,X,Y,Z)のうち 1 対の基(X,Y)が連動して中心からやや離れながら回転し、他方の鏡像異性体へと変換している。単純に考えると 4 組の官能基から 2 つを選ぶ組合せは ${}^4C_2=6$ 通りあるが、実際には、図の A~D の順に、(H,NH₂)、(CH₃,NH₂)、(H,COOH)、(CH₃,COOH) の 4 組だけ反転が許容されており、他の 2 組は、(NH₂,COOH)では反転せず元にもどり、(H,CH₃)では CH₄ が解離してしまうことが判明した。

以上のように、超球面探索法は、未知化合物や新反応ルートの自動探索に極めて有効な手法であり、他の手法で不可能なことを実現しつつある。

- [1] K. Ohno, S. Maeda, *Chem. Phys. Lett.* **384**, 277 (2004).
- [2] S. Maeda, K. Ohno, *J. Phys. Chem. A* **109**, 5742 (2005).
- [3] K. Ohno, S. Maeda, *J. Phys. Chem. A* **110**, 8933 (2006).
- [4] K. Ohno, S. Maeda, *Chem. Letters*, **35**, 492 (2006).
- [5] S. Maeda, K. Ohno, *Chem. Phys. Lett.* **398**, 240 (2004).
- [6] S. Maeda, K. Ohno, *Chem. Phys. Lett.* **404**, 95 (2004).
- [7] S. Maeda, K. Ohno, *J. Chem. Phys.* **124**, 174306 (2006).

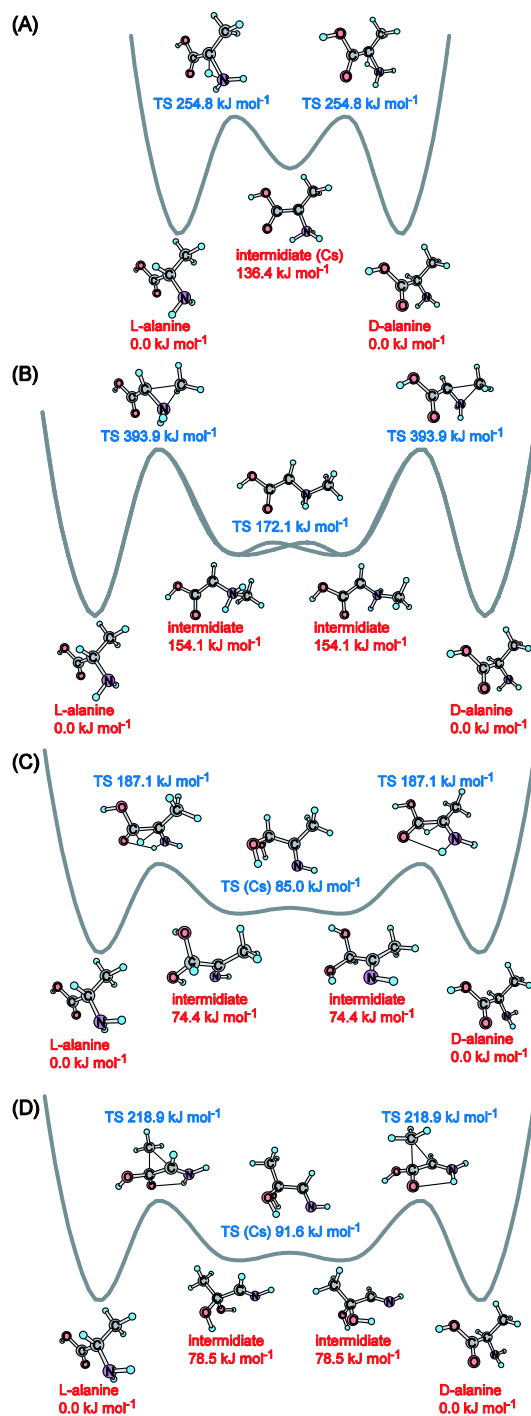


図 2 アラニンの D-L 変換経路