

クライゼン転位反応の 反応経路を追跡する

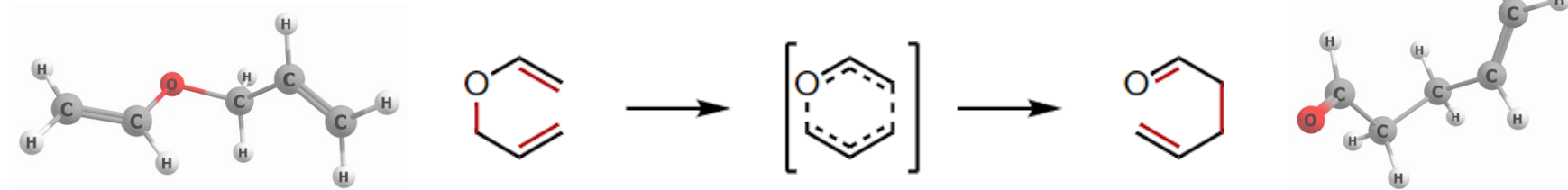
Theo. Chem. Lab. D1 名畑
Hokkaido University

(2022/03/09 v1.0)

やること

GRRMを使って**クライゼン転位**の反応経路を追跡する練習用JOBを流してもらいます。

参考：<https://afir.sci.hokudai.ac.jp/documents/tutorial/103>



この一連の計算は「①：人工力を掛けたMIN計算」→「②：①の結果を読み込んだLUP計算」の順で行う。

人工力については[AFIRWeb](#)の説明を参照。LUP法（The locally updated planes (LUP) method）を用いた計算に関する説明は[こちら](#)もしくは[こちら](#)。

AFIR法で雑に求めた初期反応経路（「AFIR経路」と呼ぶ）をGuessとして、反応経路を最適化する手法であるLUP法の計算により、AFIR経路のエネルギーを緩和していく（これにより得られる経路を「LUP経路」と呼ぶ）。

GRRMの.comで **# LUP** と指定すると、LUP計算の後で自動的にSaddle+IRC計算が実行される。

「①：人工力を掛けたMIN計算」

ディレクトリ /home/common_data/seminar_2022/Claisen/ をコピーして、その中で流す。

まず自分のhomeにディレクトリをコピーする（-r オプションを付けるとディレクトリもコピーできる）。

```
cp -r /home/common_data/seminar_2022/Claisen/ ~  
cd Claisen
```

次のコマンドで計算を流す。

```
GRRMs Claisen_MINAFIR
```

計算が流れたら rsh コマンドで計算ノードに入り、実際に計算が進んでいることを確かめる。

```
less Claisen_MINAFIR.log
```

として「Shift + F」を押すと最終行を自動で次々に読み込むモードになる（Ctrl + C で脱出可能）。

MIN計算のインプット例

Claisen_MINAFIR.com

MIN/HF/6-31G

```
0 1
C -1.048477446081 0.138569691047 -4.724760967278
O -0.592294677205 1.246425660217 -4.011371304158
C 0.778673306474 1.689841787952 -4.296696254685
C 1.807774391350 0.729453423006 -3.772768373982
C 2.812465688576 0.232825303968 -4.503507086719
C -2.276968284816 -0.350309045855 -4.543260601909
H -0.337574729355 -0.288839657420 -5.428936324451
H -2.616126594811 -1.206627964457 -5.113141846244
H -2.960383994842 0.091865198870 -3.827574354886
H 0.903208125869 1.854597294760 -5.375687397421
H 0.838729449524 2.656590245460 -3.788926548572
H 1.695339375436 0.454802613561 -2.725308424679
H 2.940182622288 0.490293213975 -5.552789245124
H 3.550636869444 -0.442012593051 -4.081586153619
```

Options

GauMem=200

GauProc=2

KeepIntFiles

Add Interaction

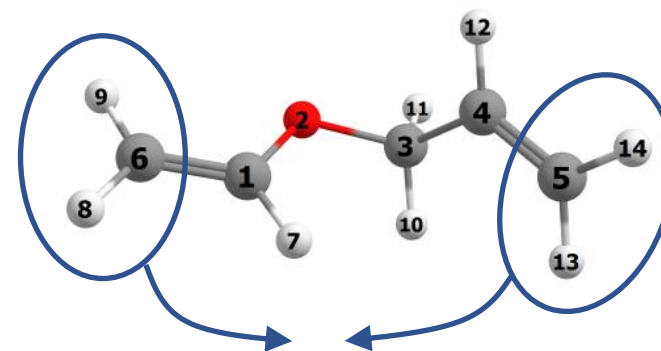
Fragm.1=6,8,9

Fragm.2=5,13,14

1 2

Gamma=300

END



$\gamma = 300$ で押し付ける

「②：①の結果を読み込んだLUP計算」

しばらくしてすると①の計算結果が返ってくる。message_END.rrm が生成していればJOBが終了している。
次のコマンドで①の結果を読み込んだLUP計算を流す（infileの方法を確認しよう）。

```
GRRMs Claisen_LUP
```

計算が流れたら rsh コマンドで計算ノードに入り、実際に計算が進んでいることを確かめる。

同様に

```
less Claisen_LUP.log
```

として「Shift + F」を押すと最終行を自動で次々に読み込んでみる。LUP optimization の iteration が進んでいるのを確認する。

LUP計算のインプット例

Claisen_LUP.com

```
%infile=Claisen_MINAFIR
```

```
# LUP/B3LYP/6-31G
```

```
0 1
```

```
C -1.048477446081 0.138569691047 -4.724760967278
```

```
O -0.592294677205 1.246425660217 -4.011371304158
```

```
C 0.778673306474 1.689841787952 -4.296696254685
```

```
C 1.807774391350 0.729453423006 -3.772768373982
```

```
C 2.812465688576 0.232825303968 -4.503507086719
```

```
C -2.276968284816 -0.350309045855 -4.543260601909
```

```
H -0.337574729355 -0.288839657420 -5.428936324451
```

```
H -2.616126594811 -1.206627964457 -5.113141846244
```

```
H -2.960383994842 0.091865198870 -3.827574354886
```

```
H 0.903208125869 1.854597294760 -5.375687397421
```

```
H 0.838729449524 2.656590245460 -3.788926548572
```

```
H 1.695339375436 0.454802613561 -2.725308424679
```

```
H 2.940182622288 0.490293213975 -5.552789245124
```

```
H 3.550636869444 -0.442012593051 -4.081586153619
```

```
Options
```

```
GauMem=1000
```

```
GauProc=2
```

```
NOFC
```

※LUP計算のインプットに記載する座標はinfileするJOBの原子の並びと一致してさえいれば何でもOK.

エネルギープロファイルをプロットする

LUP optimization の iteration ごとにエネルギープロファイル（電子エネルギー/hartree）が出力される。

これを重ねてプロットしていくと、エネルギーが徐々に低下していく様子を観察できるので、Excelなどを使って描画してみよう。できたらSlackのチャンネルにアップロードする。

GRRMではLUP計算の後で自動的にIRC計算まで実行してくれるので、最終的に得られるIRC経路のエネルギープロファイルもプロットしてみよう。

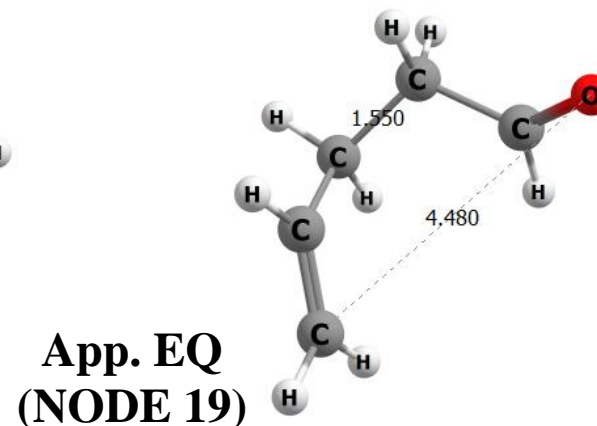
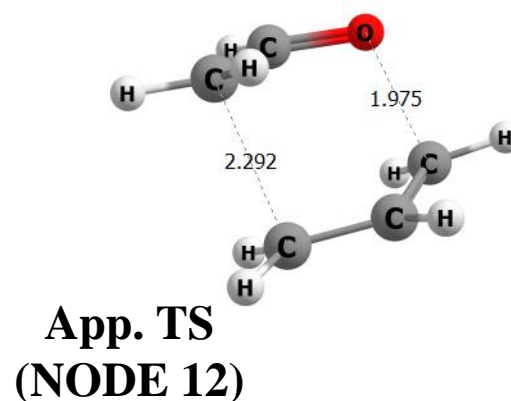
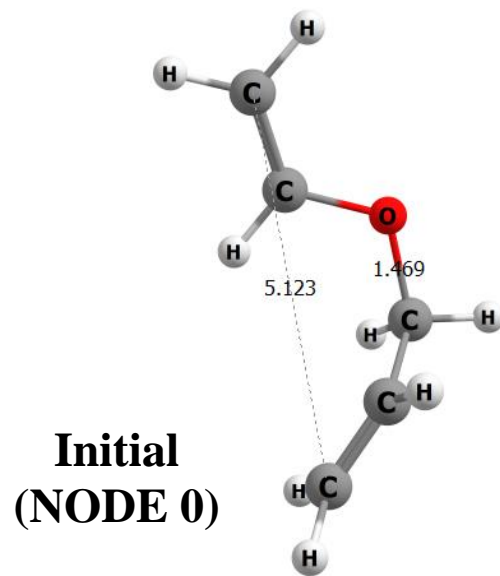
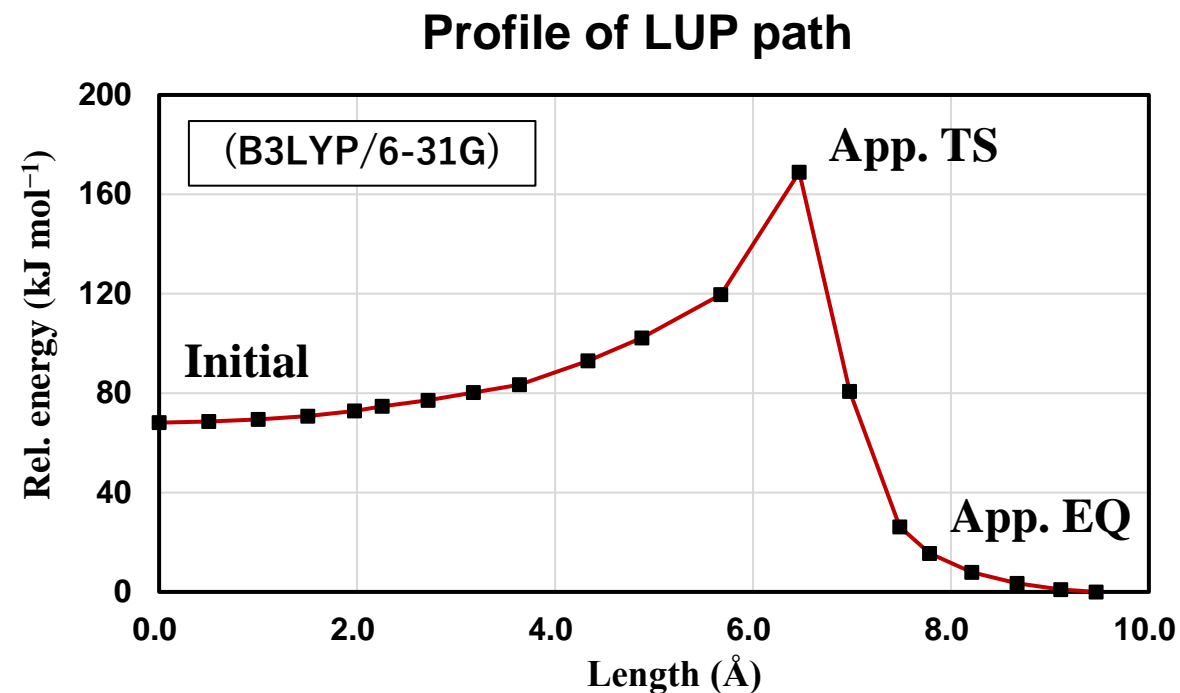


Fig. プロファイルの例

結果の例 (LUP経路)

DFTレベルで20回LUPした後のエネルギープロファイルは右のようになる。縦軸は電子エネルギー/ kJ mol^{-1} 。

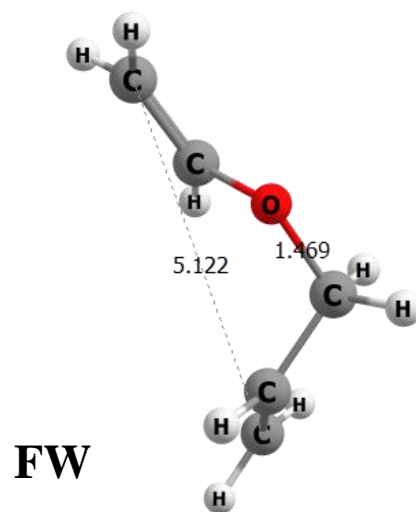
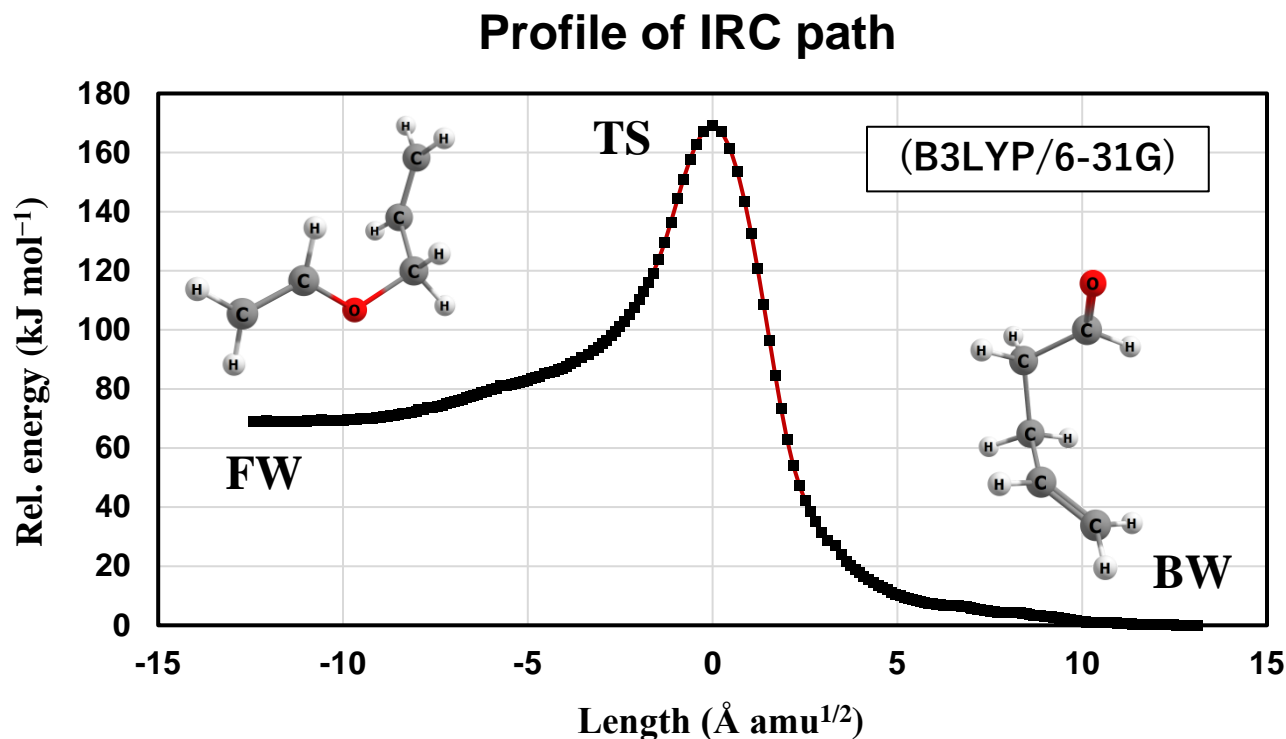
近似TSは「いす型六員環遷移状態」であり、Claisen転位が熱的[3,3]シグマトロピー機構で協奏的に進行することが計算結果から確認できる。



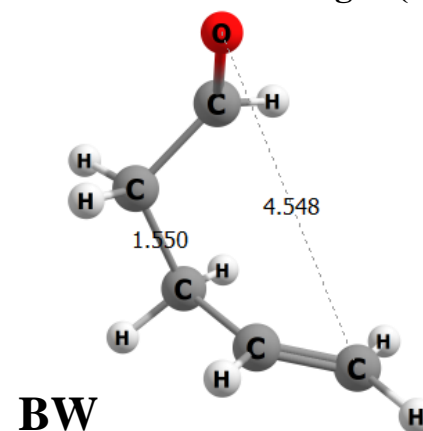
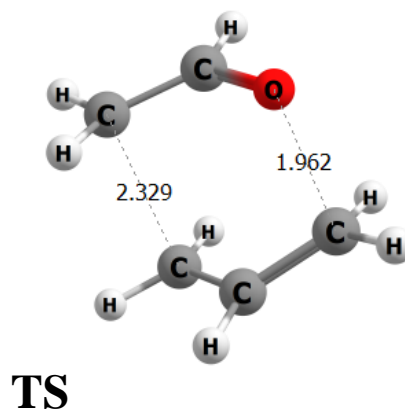
結果の例 (IRC経路)

App. TS を初期構造とするSaddle計算で得られるIRC経路は右のようになる。(DFTレベル)
Claisen転位では原系よりも生成系の方が熱力学的に安定であるため、反応は不可逆的に進行することが知られている。これはエネルギープロファイルからも説明可能である。

このようにして反応経路探索を行うことができる。



2-プロペニルエテニルエーテル
(Allyl vinyl ether)



4-ペンテナール
(4-Pentenal)