

反応空間投影法による 非多峰性ペリ環状反応の反応経路網の可視化と動的軌跡の解析

¹北大院総合化学, ²北大院理, ³北大WPI-ICReDD
○俣木 圭太¹, 堤 拓朗², 小野 ゆり子³, 武次 徹也^{2,3}

【序】 非多峰性ペリ環状反応とは、1つのTS（非多峰性TS）から複数の環状付加体を生じる反応である。Houkらは4つの異なる環状付加体を与える非多峰性ペリ環状反応を報告し（**Fig. 1**）、IRC計算とAIMD計算により反応機構を議論した[1]。しかし、先行研究では内部座標に基づいたAIMD古典軌道の解析に留まっており、動的効果の議論は不十分であった。本研究では、Houkらが報告した非多峰性ペリ環状反応について、IRC計算、AIMD計算に加え、次元縮約法により反応に重要な構造情報を抽出する手法である反応空間投影法（ReSPer）[2]を用いることで動的反応過程を議論する。さらに、反応系に電子供与基（-NH₂）と吸引基（-NO₂）を導入した誘導体における非多峰性ペリ環状反応も同様に調べ、置換基効果や動的効果を活用した反応制御について考察する。

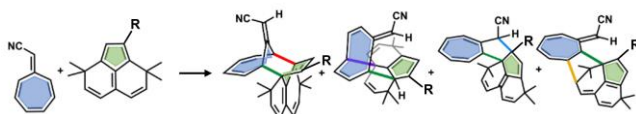


Figure 1. Target ambimodal pericyclic reactions (R=NO₂, H, NH₂).

【計算方法】 はじめに、**Fig. 1** に示した非多峰性ペリ環状反応について、置換基ごとに反応物（A+B）と4つの生成物（C, D, E, F）を結ぶIRCを求めた。TS探索やIRC計算はAFIR法[3]により実行した。次に非多峰性TSから、それぞれ50本のAIMD古典軌道を走らせた[4]。ReSPerによって構築された低次元反応空間に古典軌道を射影することで、動的効果を詳細に議論する。

【結果・考察】 R=Hに対するIRC計算の結果、A+BとDを結ぶIRCと、DとC, E, Fを結ぶ3つのIRCが得られた。すべてのIRCにはDへ降る途中にポテンシャルエネルギーの肩が見られた。一方でR=NH₂の場合、肩領域が更に安定化し中間体になることが見出された。**Table 1** はAIMD計算によって得られた生成比である。すべての系において、主生成物はA+Bから非多峰性TSを介して結ばれるDであった。また興味深いことにR=NH₂において生成比はF>Cであり、速度論から予想される生成比の傾向と異なっている（**Table 2** 参照）。この不一致の要因を明らかにするために、ReSPerによる古典軌道の可視化を行った（**Fig. 2**）。解析の結果、Cに到達するトラジェクトリの大部分がIRCから逸れていくことが見出された。当日はReSPer解析の詳細について報告する。

【参考文献】

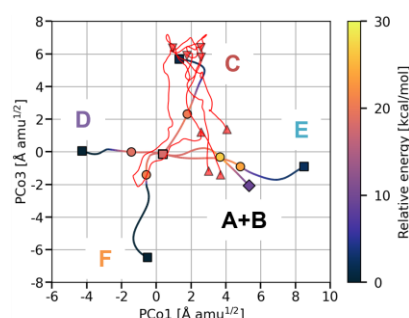
- [1] A. Martin-Somer, X. Xue, C. S. Jamieson *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2023**, 145, 4221.
[2] T. Tsutsumi, Y. Ono, T. Taketsugu, *Chem. Commun.*, **2021**, 57, 11734.
[3] S. Maeda *et al.*, *J. Comput. Chem.*, **2018**, 39, 233.
[4] T. Tsutsumi *et al.*, *SPPR (a developmental version)*, Hokkaido University, Sapporo, **2022**.

Table 1. Reaction yields from AIMD simulations.

Ratio(%)	C	D	E	F	A+B	Int	# of trj
R=H	10	62	0	22	6	0	50
R=NO ₂	2	62	0	22	14	0	50
R=NH ₂	8	44	2	32	4	10	50

Table 2. Activation energy from the intermediate structure to the respective products and reactants.

ΔH(kcal/mol)	C	D	E	F	A+B
R=NH ₂	2.19	0.93	5.60	2.74	8.43



■ EQ ◆ DC ▲ Trajectory starting point
● TS ▼ End of trajectory

Figure 2. Trajectories reaching C, which are projected onto the two-dimensional reaction space.