

2-ビニルフランと3-メトキシカルボニルシクロペンタジエノンの Diels-Alder反応：AFIR法に基づく分岐反応の解析

¹北大院総化, ²北大院理, ³JSTさきがけ, ⁴WPI-ICReDD, ⁵NIMS

○伊藤琢磨¹, 原渕祐^{2,3,4}, 前田理^{2,4,5}

【序】固有反応座標 (IRC) は遷移状態 (TS) からの質量加重された最急降下経路として定義され、化学反応の理論解析に広く用いられている[1]。IRC を計算することで化学反応に伴う構造やエネルギーの変化の概観を得ることができる。近年、反応経路自動探索法の発展に伴い、極小構造 (MIN) と TS が IRC 経路で繋がれた反応経路ネットワークの作成が可能となった[2]。また、ネットワークを用いた化学反応機構の研究も多く行われている。

IRC は多くの場合、化学反応に伴う構造変化を表現する。一方で、化学反応の中には、分子が運動エネルギーを持つために、IRC 経路から逸脱する反応の存在も知られている。分岐反応は、実際の反応における分子運動が IRC 経路から逸脱する化学反応の1つである。IRC は一意に定義されているため、分岐反応を議論することができない。分岐反応では、TS を経た後に反応経路に直交するポテンシャルエネルギー曲面の形状が谷から尾根に変わる谷尾根遷移 (VRT) が起きるのに伴い、反応経路が分岐し、複数の MIN へと到達する[3]。分岐反応を議論するための手法として、*ab initio* 分子動力学計算や、IRC 経路に沿った各分子構造で Hessian を計算し、VRT の有無を調べる方法が用いられる[4]。しかし、これらの手法は、いずれも計算コストが高いという問題がある。

反応経路自動探索法の一つである人工力誘起反応 (AFIR) 法は、フラグメント間に人工力を加えることで反応を誘起し、反応経路を追跡する[5]。この時追跡する経路は AFIR 経路と呼ばれ、TS の近傍を通ることが知られている。得られた AFIR 経路は LUP 法を用いて経路のエネルギー極大点が TS に収束するまで緩和される。この時得られる緩和された AFIR 経路を AFIR/LUP 経路と呼ぶ。また、得られた TS から IRC を計算することで IRC 経路を得る。単成分-AFIR (SC-AFIR) 法[6]では、ある MIN に対してフラグメントを系統的に定義し、上述の手順を適用することで、ある MIN 周りの反応経路を網羅的に探索する。この手続きを新たに得られた MIN に対しても繰り返し適用することで、IRC 経路の反応経路ネットワーク、及び、AFIR/LUP 経路のネットワークを得ることができる。

SC-AFIR 法は、ある MIN 周りの反応経路を網羅的に探索するため、同手法を分岐反応の反応物に適用した場合、反応物から複数の生成物へと向かう経路がそれぞれ探索される。つまり、AFIR 経路によって繋がれる MIN の組 (コネクション) が保存された AFIR/LUP 経路を調べることで、分岐反応を検出できると考えられる。

【計算詳細・結果】本研究では、過去に反応経路分岐が報告された 2-ビニルフランと 3-メトキシカルボニルシクロペンタジエノンの Diels-Alder 反応[7]に対して SC-AFIR 法を適用し、分岐反応を見つけられるかを調べた。探索の結果、分岐反応が起こる TS について、AFIR/LUP 経路は複数存在しており、両方の分岐生成物に繋がるものがそれぞれ得られた。これは、分岐反応が起こることを示唆している。つまり、AFIR/LUP 経路のコネクションを調べることで分岐反応を検出できることが示された。

【参考文献】

[1] K. Fukui, *Acc. Chem. Res.*, 1981, **14**, 363-368. [2] K. Ohno, S. Maeda, *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **384**, 277-282. [3] P. Valtazanos, K. Ruedenberg, *Theoret. Chim. Acta.*, 1986, **69**, 281-307. [4] Y. Harabuchi, Y. Ono, S. Maeda, T. Taketsugu, *J. Chem. Phys.*, 2015, **143**, 014301. [5] S. Maeda, K. Morokuma, *J. Chem. Phys.*, 2010, **132**, 241102. [6] S. Maeda, T. Taketsugu, K. Morokuma, *J. Comput. Chem.*, 2014, **35**, 166-173. [7] J. B. Thomas, J. R. Waas, M. Harmata, D. A. Singleton, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 14544-14555.