

次元縮約反応空間を用いた多経路分岐ペリ環状反応の理論的解析

¹北大理, ²北大院理, ³北大L-Station, ⁴北大WPI-ICReDD
○ 俣木 圭太¹, 堤 拓朗^{2,3}, 小野 ゆり子⁴, 武次 徹也^{2,4}

【序】 ペリ環状反応は、極性反応、ラジカル反応と並ぶ有機化学の基礎的反應である。Houk らは計算化学に基づき、多くの π 電子を有する化学種におけるペリ環状反応を調べ、IRC や *ab initio* 分子動力学 (AIMD) 計算に基づき、1 つの TS から複数の分岐生成物が生じることを見出した。本研究では、Houk らが報告した 4 つの異なる生成物を与える多経路分岐ペリ環状反応 (Fig. 1)^[1] に対し、IRC や AIMD 計算に加えて、当研究室で開発中の反応空間投影法 (ReSPer) によって構築された次元縮約反応空間に基づき多経路分岐機構を議論する。

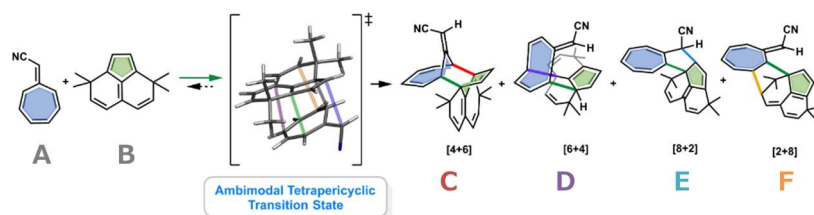


Fig. 1. Multi-furcation pericyclic reaction leading to four different products proposed by Houk *et al.*^[1]

【方法】 はじめに Houk が報告した四分岐ペリ環状反応^[1]を参考にして、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 計算には AFIR 法^[2]を用いた。次に 4 つの分岐生成物に関する A+B \rightarrow D の TS から AIMD 計算を実行した。本研究では、ReSPer 法により反応経路分岐付近の二次元反応空間を構築し、100 本の古典軌道を射影することで、次元縮約反応空間に基づき動的反應過程を詳細に議論する。

【結果・考察】 AFIR 法による反応経路計算の結果、反応物 A+B は IRC により D と結ばれ、D を介して他の 3 つの生成物 (C, E, F) と結ばれることが見出された。A+B \rightarrow D の TS から走らせた AIMD 計算では、多くの古典軌道は D へ到達したが、出発点である TS から C や F へ直接到達する古典軌道も得られた。次に、ReSPer を用いて二次元反応空間を構築した (Fig. 2a)。Fig. 2a のひし形、三角、四角はそれぞれ反応物、TS、生成物を示しており、実線は IRC を示している。また、色でポテンシャルエネルギーの高さを示しており、それぞれの TS から D に至る IRC の途中でポテンシャルが平坦になる肩領域が存在することが明らかになった。Fig. 2b は二次元反応空間に射影された 8 本の古典軌道 (水色線) を示しており、始点は○、終点は×で表している。当日は、計算詳細や ReSPer の概要、反応ダイナミクスの影響について詳細に議論する。

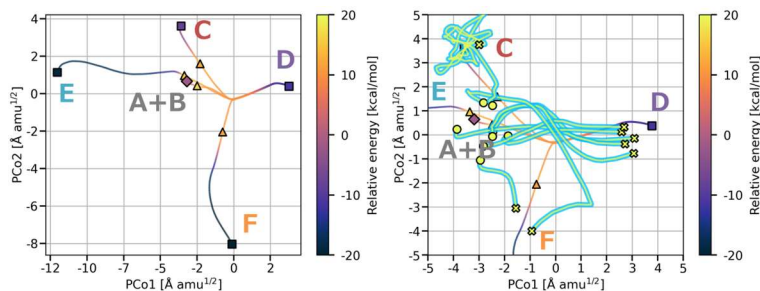


Fig. 2. (a) Two-dimensional reaction space constructed by ReSPer. (b) Typical AIMD trajectories projected onto the two-dimensional subspace.

【参考文献】

- [1] K. N. Houk, Xiao-Song, Liu Fang *et al.*, *Isr. J. Chem.*, **2022**, 62, e202100071.
- [2] S. Maeda, Y. Harabuchi, M. Takagi *et al.*, *J. Comput. Chem.*, **2018**, 39, 233–251.
- [3] Y. Harabuchi *et al.*, SPPR, the developmental version at Hokkaido University, Sapporo (**2022**).
- [4] T. Tsutsumi, Y. Ono, T. Taketsugu, *Chem. Commun.*, **2021**, 57, 11734–11750.