

反応空間投影法による三経路分岐ポテンシャルエネルギー曲面の構築と動的分岐過程の解析

¹北大院理, ²北大L-Station, ³北大理, ⁴北大院総合化学, ⁵北大WPI-ICReDD

○堤 拓朗^{1,2}, 藤田聡文³, 岩田健一郎⁴, 小野ゆり子⁵, 武次徹也^{1,5}

【序】 Post-transition state bifurcation (PTSB) は TS を通過した反応系が複数の生成物へ到達する過程であり、有機反応や金属触媒反応、生体内反応などで報告されている。分岐反応は IRC の進行方向に直交する振動自由度の不安定化によって生じるため、IRC 計算では見落とす可能性がある。Ab initio 分子動力学 (AIMD) 法は運動量が考慮された古典軌道を与えるため、IRC の不安定領域から分岐生成物へ至る動的反応過程の解析に役立つ。

Houk らは 1 つの TS から 3 種類の生成物を与える PTSB 反応 (Fig. 2) を報告し、C-C 結合形成に関する内部座標によって定義された低次元空間に基づき分岐機構を議論したが[1]、これらの座標選択は解析者の化学的知見に強く依存しており、適切である保証はない。

このような恣意性を排除するために、我々は任意の参照構造群において多次元座標空間における構造間距離をできるだけ再現するような低次元空間を構築する反応空間投影法 (ReSPer) を開発し、低次元反応空間に基づく AIMD 古典軌道解析へと展開してきた[2]。本研究では、ReSPer を Houk らが報告した三経路分岐反応 (Fig. 2) へと適用し、二次元ポテンシャルエネルギー曲面の形状に基づき三経路分岐描像を明らかにする。

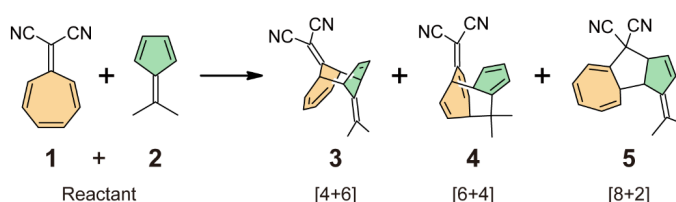


Figure 1. Reaction scheme of the post-transition state bifurcation leading to three different compounds.[2]

【計算手順】 はじめに、SC-AFIR 法を用いて反応物 (1+2) と 3、3 と 4、3 と 5 を結ぶ遷移状態構造 TS1、TS2、TS3 を求め、IRC 計算を実行した。次に TS1 から AIMD 計算を実行し、200 本の古典軌道を得た。AIMD 計算は当研究室で開発中の SPPR プログラム[3]を用いた。電子状態計算は Gaussian16 で ωB97X-D/6-31G(d)により実行した。最後に、ReSPer 法を用いて IRC に沿った参照構造から主座標を抽出し、二次元反応空間を構築した。さらに、IRC に挟まれた座標領域の構造を線形補間により求め、次元縮約ポテンシャルエネルギー等高線を作成し、AIMD 古典軌道を射影した。

【結果・考察】 TS1 から 3 へ至る IRC にはポテンシャルエネルギーの肩領域が存在し、肩領域のエネルギーは TS2 および TS3 と近いことが明らかになった。ReSPer により構築された二次元ポテンシャルエネルギー曲面では、IRC の肩領域で 3 本の IRC が近接することが明らかになった。以上のことから、ポテンシャルの肩領域で IRC に直交する振動方向のエネルギー障壁が低くなり、TS2 や TS3 を越えて分岐生成物に至ることが示唆された。実際に分岐生成物 (4, 5) に到達した古典軌道は、ポテンシャルの肩領域から他の IRC へ跳躍することが明らかになった。当日は ReSPer 法の概要や反応空間構築の手順、動的な分岐過程について詳細に報告する[4]。

【参考文献】

[1] X. Xue *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, 141, 1217.

[2] T. Tsutsumi, Y. Ono, T. Taketsugu, *Chem. Commun. (Feature Article)*, **2021**, 57, 11734.

[3] Y. Harabuchi *et al.*, SPPR, the developmental version at Hokkaido University, Sapporo, **2022**.

[4] T. Tsutsumi, A. Fujita, K. Iwata, Y. Ono, T. Taketsugu, *submitted*.