

Natural Reaction Orbital解析によるBeckmann転位の経路分岐予測

¹北大理, ²北大WPI-ICReDD, ³北大院理, ⁴北大院総合化学

○中西達大¹, 小野ゆり子², 堤拓朗³, 海老澤修一⁴, 佐田和己³, 武次徹也^{2,3}

【序】量子化学計算に基づく化学反応素過程の解析では分子軌道と反応経路が重要な役割を果たす。IRCに沿って正準分子軌道 (CMO) の変化を調べることにより反応機構を電子移動に基づき理解することができるが、CMO を用いた反応解析には、基底関数依存性や Rydberg 性の仮想 CMO の存在などいくつかの問題点がある。そこで我々は、反応経路に沿った構造変化に伴う電子移動を特定するのに適した軌道対を抽出する手法を新たに開発し、Natural Reaction Orbital (NRO) 法と命名した[1,2]。NRO 法は、IRC 上の各点において反応活性である占有・仮想 NRO のペアを抽出する手法であり、両者の軌道混合から電子移動の議論が、さらに軌道混合の度合いから電子移動が起こる場所 (反応座標) の議論ができる。本発表では、NRO 法を佐藤・山高らにより経路分岐挙動を示すことが報告されている Beckmann 転位に適用し[3]、分岐反応を特徴づける構造変化と電子移動を明らかにすることを目的とする。

【計算手順】図 1 に計算対象である Beckmann 転位[3]を示す。X = H, *p*-MeO, *p*-NO₂ の場合について IRC 計算を行い、得られた IRC 上の各構造について NRO を計算した。計算レベルは ω B97XD/6-31G(d)、計算プログラムは Gaussian16 である。反応の進行に伴って NRO ペアの軌道混合が起こるので、両者の位相が同位相の領域では電子密度が増加し、逆位相の領域では電子密度が減少する。両者の積から電子密度の増減を解析して、構造変化を特徴づける電子移動の様子を調べた。

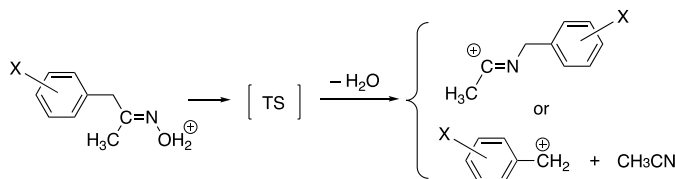


Fig. 1. Beckmann rearrangement (X = H, *p*-MeO, *p*-NO₂).

【結果・考察】X = H において、分岐反応を特徴づけるエネルギープロファイルの肩領域で、反応座標方向に摂動をかけた場合の NRO ペアの積を図 2 に示す。電子密度は黄色の領域で増加、水色の領域で減少する。図 2 より、C1-N π 結合の電子密度が減少し、C2-N σ 結合の電子密度が増加していることがわかる。したがって、C1-N π 結合から C2-N σ 結合に電子移動が起こった結果、C2-N 間に新たに σ 結合が形成されたことが見出された。これは NRO が転位反応における結合組み換えを如実に表していることを示している。発表では、X = *p*-MeO, *p*-NO₂ の場合の NRO 解析結果とも比較を行い、置換基効果について議論を行う予定である。

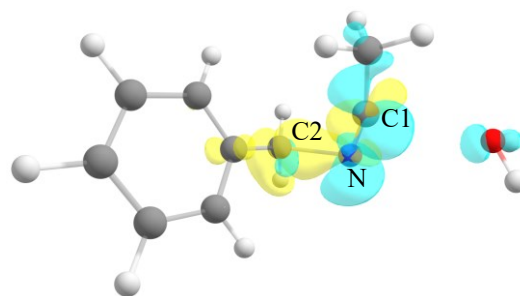


Fig. 2. The Product of NRO pairs.

[1] S. Ebisawa, M. Hasebe, T. Tsutsumi, T. Tsuneda, and T. Taketsugu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **24**, 3532-3545 (2022).

[2] S. Ebisawa, T. Tsutsumi, and T. Taketsugu, *J. Chem. Phys.*, **157**, 084118 (2022).

[3] H. Yamataka, M. Sato, H. Hasegawa, and S. C. Ammal, *Faraday Discuss.*, **145**, 327-340 (2010).