

平成 21 年 5 月 20 日現在

研究種目：基盤研究（C）  
 研究期間：2006 ~ 2008  
 課題番号：18550015  
 研究課題名（和文） 基底状態および光励起状態のペリ環状反応の設計・制御に関する理論的研究  
 研究課題名（英文） Theoretical Studies on the Pericyclic Reaction Mechanisms.

## 研究代表者

酒井 章吾 (SAKAI SHOGO)  
 岐阜大学・工学部・教授  
 研究者番号：40221262

研究成果の概要：有機化学反応はイオン反応、ラジカル反応、およびペリ環状反応に分類されており、この内イオン反応、ラジカル反応は古くから知られておりその機構も十分研究されてきた。1960年代になり始めて明らかにされたペリ環状反応については未だその反応機構が十分理解されていない。本研究はペリ環状反応の基底状態、光励起状態における反応制御・設計を目的として反応機構の解析を行ないその基礎を築いた。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	1,700,000	0	1,700,000
2007年度	900,000	270,000	1,170,000
2008年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	510,000	3,910,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：電子状態

## 1. 研究開始当初の背景

研究開始当初においては、分子軌道理論を基にした化学反応の研究はその新しい方法論の展開とコンピュータの高速化により、反応系の遷移状態の構造や活性化エネルギー、生成熱、反応座標などを高信頼度で求めることができるようになってきた。しかし光励起反応はその反応経路の複雑さ、計算精度の問題などのため、化学的に興味を持たれている基本的な化学反応でさえ、いまだ明らかにされていない。また基底状態の反応でさえ実験的に興味ある分子系においてはその定

量的な予測には膨大な計算時間が必要であり、簡単に定量性のある予測を行うまでに至っていない。特に溶媒が化学反応に直接あるいは間接的に関係するような系においてはその方法論ですら確立されていない。一方、分子軌道理論の発展以前に化学反応や分子構造の解釈として用いられた経験則による有機電子論は、正確な基礎理論に基づかないため、しばしば誤った結論を導くことがあるが、電子の移動、局在化モデルなど化学反応を直感的に理解することができる。

## 2. 研究の目的

本研究は上記の研究開始当初の現状を踏まえ、分子軌道理論に基づいた反応の進行に伴う新しい電子の動的過程という観点で化学反応の解釈、分類を行い、定量性のある化学反応の予測の可能性を探る。さらにこの結果から反応の制御と設計を目指した基礎研究を積極的に試みようというものである。またこの特色の一つは理論計算によって反応の制御や設計を試みることで実験と相補的な新しい特徴を出せることである。もう一つの特色および独創的な点は、理論計算の結果に対する解釈の複雑さを少なくし、視覚的な直感で化学反応を解析し、定量的な予測を行えるようにすることである。

本研究の対象としては、電子論的反応機構が未だ明らかにされていない基底状態および光励起のペリ環状反応について、解釈、分類を行う。また、これから一般的規則性を見だし反応性に関する定量的予測について検討し、実験的に未知の反応を設計するための基礎を築くことを目的とする。

## 3. 研究の方法

基本的なペリ環状反応に対して、その反応メカニズムの解析・分類から反応設計・制御の基礎理論の確立を試みる。またこれらの結果から、より複雑な、そして実験的に興味が持たれている反応系に対してその反応設計、および制御を行うことを目指す。具体的な方法としては反応物から遷移状態、生成物に至る反応経路を分子軌道計算による IRC ( Intrinsic Reaction Coordinate ) 法から求め、この IRC 経路に沿って局在化軌道法により原子軌道を基にした電子配置表現の計算を行う。反応経路に沿った電子配置表現を求めることにより古典的有機電子論流の解析を行うことが可能になる。また、一部、溶媒が反応に重要な影響を及ぼす場合、非経験的分子軌道法に基づいた分子動力学計算を行いミクロな観点からの溶媒の働きについても検討する。

分子軌道計算を行うためのプログラムとしては GAUSSIAN を用い、反応物、遷移状態、生成物の構造及び IRC 計算による反応経路を求める。また局在化軌道および電子配置表現の計算は GAMESS プログラムを用いて行う。取り扱う反応系はそのメカニズムに関する論争から電子相関の効果が重要になるので、GAMESS プログラムにより電子相関の効果を含めた方法で取り扱う。またこれらの反応経路による電子の動的過程の視覚化は本研究室で開発を行ったプログラム MICS を用いて行う。溶媒を含めた反応系の電子状態の計算および分子動力学計算に関しては本研究室において開発を行った IMiC ab initio MO 法を GAMESS プログラムに含めることにより

行う。

## 4. 研究成果

本研究においては次のプロジェクトを遂行した。

( 1 ) 電子環状反応機構の解明：アレン基を含む分子系の電子環状反応機構について電子の動的過程からその反応機構を解析した。アレン基のこの反応における役割はアレン基の横の働きであることを明らかにした。また、ヘプタテトラエンの電子環状反応に関し、その反応のペリ環状反応および擬ペリ環状反応の判別を行ないその類似体から二つの反応機構の制御の可能性を提案した。

( 2 ) 光励起状態における電子環状反応機構に関する解析：光励起状態の電子環状反応としてオルトキシリレンの光励起反応について解析した。その結果、コニカルインターセクション付近の基底状態のポテンシャル面がその生成物分布に大きく関与することを明らかにした。この結果から実験で得られている生成物分布を明確に説明づけた。

( 3 ) Diels-Alder 反応機構に関する電子論的機構の解明：協奏機構と段階機構の反応機構を明らかにするために、ブタジエンと親ジエンとしてモノシラエチレン、ジシラエチレン、およびジイミンの反応について調べた。その結果、取り扱った親ジエンにおいては段階型反応機構が協奏型より起こり安いことが明らかになった。また、協奏型の反応機構においても、反応は一段だけけれども、電子の動的過程からは段階型のような振る舞いをしていることが明らかになり、協奏機構と段階機構は本質的に同じであることを明らかにした。

( 4 ) [ 2 + 2 + 2 ] 反応機構に関する反応設計：アセチレン三量体による協奏付加反応機構についてその反応経路、エネルギー等を調べ、実験結果の説明を行なった。また、モノシラアセチレンの三量体の協奏反応についても調べ、分子の極性と活性化エネルギーが大きく関わることを見いだした。また、アセチレンの三量体付加反応とアセチレンカチオンの付加反応についてその協奏反応機構、段階反応機構について調べ、これらの実験結果を明確に説明付した。

( 5 ) エン反応機構に関する解明：ペリ環状反応の一つであるエン反応機構を明らかにする目的で、最も基本的なプロピレンとエチレンの反応機構について協奏反応経路および段階反応経路について調べた。従来この反応は協奏的に起こると信じられていたが、実際は段階反応経路で起こることを明らかにした。この我々の結果は非常にインパクトがあり最近のエン反応の新たな研究の起爆剤になった。

( 6 ) 金属-エン反応の反応機構の解明：金

属-エン反応は実験的に多くの研究があるがその機構に関してはほとんど知られていない。すなわち、通常の協奏的又は段階的エン反応と金属触媒的な電荷移動を伴う反応機構の可能性について調べた。金属としてはリチウム、ナトリウム、および、マグネシウムの系について検討した。その結果、協奏反応機構で反応が進行することを明らかにした。また、反応機構の解析から協奏反応機構のドライビングフォースの要因を見いだすことができた。

(6) IMiC 分子軌道法の新しい展開：先に提案した溶媒系を高精度の理論計算で取り扱う方法を金属触媒系に適用する試みを行った。この結果十分可能性があることが明らかになった。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 11件)

(1) Calculations suggest facile hydrogen release from water using boranes and alanes as catalysts. S. Swinnen, V. S. Nguyen, Shogo Sakai, M. T. Nguyen, Chem. Phys. Lett. 査読有、**472**, 175-180 (2009).

(2) Theoretical Studies of Metallo (Li and Na)-Ene Reaction Mechanisms. S. Sakai, T. Hikida, J. Phys. Chem. A, 査読有、**112**, 10985-10992 (2008).

(3) Theoretical Studies on the Photochemical Reaction Mechanisms of o-Xylylene. Effects of Phenyl Group for Electrocyclic Reaction Mechanism. S. Sakai, T. Yamada, Physical Chemistry Chemical Physics、査読有、**10**, 3861-3866 (2008).

(4) Criteria for pericyclic and pseudopericyclic character of electrocyclization of (Z)-1,2,4,6-heptatetraene and (2Z)-2,4,5-hexatriene-1-imine. S. Sakai Theor. Chem. Account、査読有、**120**, 177-183 (2008).

(5) Theoretical Analysis of Concerted

and Stepwise Mechanisms of Diels-Alder Reactions of Butadiene with Silaethylene and Disilene. H. Wakayama, S. Sakai, J. Phys. Chem. A, 査読有、**111**, 13575-13582 (2007).

(6) Synthesis, Structure and Properties of TTF-Carboxylate Bridged Paddlewheel Dirhodium Complexes, Rh<sub>2</sub>(ButCO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(TFCO<sub>2</sub>) and Rh<sub>2</sub>(ButCO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(TFCO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. M. Ebihara, M. Nomura, S. Sakai, and T. Kawamura, Inorg. Chim. Acta, 査読有、**360**, 2345-2352 (2007).

(7) Theoretical Studies on the Role of Bridging Group of Cp Ligands for the Ziegler-Natta Catalysis. S. Sakai, J. Mol. Struc. (THEOCHEM), 査読有、**804**, 35-39 (2007).

(8) Theoretical Studies on the Ene Reaction Mechanisms of Propene and Cyclopropene with Ethylene and Cyclopropene: Concerted and Stepwise. S. Sakai, J. Phys. Chem. A, 査読有、**110**, 12891-12899 (2006).

(9) Theoretical Studies on the Electrocyclic Reactions of Bis(allene) and Vinylallene. Role of Allene Group. S. Sakai, J. Phys. Chem. A, 査読有、**110**, 9443-9450 (2006).

(10) Theoretical Study on the Aromaticity of Transition States in Pericyclic Reactions. S. Sakai, J. Phys. Chem. A, 査読有、**110**, 6339-6344 (2006).

(11) Theoretical Studies on the Li<sup>+</sup> Ion Hydration System by the Molecular Dynamics Simulations with Ab Initio IMiC MO Method. S. Morita and S. Sakai, Bull. Chem. Soc. Japan, 査読有、**79**, 397-405 (2006).

〔学会発表〕(計 18件)

(1) 金属(Li, Na)-エン反応機構の理論的研究。協奏機構か段階機構かあるいは金属触媒機構?、酒井章吾、疋田貴大、第19回基礎有機化学討論会、大阪大学コンベンションセンター、平成20年10月5日発表

(2) メタル(Li, Na)エン反応機構は"エン"反応か金属触媒反応か? 酒井章吾、疋田貴大、第2回分子科学討論会、福岡国際会議場、平成20年9月27日発表。

(3) IMiCMO法を用いたH3O+(H2O)<sub>n</sub>クラスターの理論的解析。、宇田川太郎、酒井章吾、第2回分子科学討論会、福岡国際会議場、平成20年9月26日発表。

(4) Theoretical Studies of Metallo (Li and Na) -Ene Reaction Mechanisms., 酒井章吾、疋田貴大、Eighth Triennial Congress of the World Association of Theoretical and Computational Chemists、Sydney, Australia平成20年9月15日発表。

(5) あるペリ環状反応機構の理論的一考察。、酒井章吾、第15回北海道理論化学オープンセミナー2008、北海道教育大学釧路校、平成20年8月17日発表

(6) Theoretical Studies on the Photochemical Electrocyclic Reaction Mechanisms, 酒井章吾、The 2nd International Symposium on Molecular Theory for Reral Systems, Okazaki Conference Center, 平成20年8月5日発表

(7) Theoretical Study on the role of bridging of Cp ligands for the Ziegler-Natta catalysis. 酒井章吾、小島幸弘、International Symposium on Creation and Control of Advanced Selective Catalysis as the celebration of 50th anniversary of the Catalysis Society of Japan、京都大学、平成20年7月10日発表

(8) ブタジエンとジアゼンによるDiels-Alder反応(協奏反応機構と段階反応機構の接点) 山内拓巳、宇田川太郎、酒井章吾、第11回理論化学討論会、慶応義塾大学理工学部矢上キャンパス、平成20年5月23日発表

(9) [2+2+2]反応機構と芳香族性に関する研究、武田敬太郎、酒井章吾、第1回分子科学討論会、東北大学、平成19年9月20日発表

(10) Theoretical Studies on the [2+2+2] reaction mechanism、武田敬太郎、酒井章吾、International Symposium on Molecular Theory for Real Systems、京都大学、平成19年7月28日発表

(11) o-キシリレンの光励起電子環状反応機構に関する理論的研究、山田豊和、酒井章吾、第10回理論化学討論会、名古屋大学野依記念学術交流館、平成19年5月15日発表

(12) 高周期元素を含むペリ環状反応の設計および制御に対する理論的研究、酒井章吾、特定領域研究「実在系の分子理論」第三回公開シンポジウム、岡崎コンファレンスセンター、平成19年5月12日発表

(13) Pericyclic reaction mechanisms and aromaticity、酒井章吾、Practicing Chemistry with Theoretical Tools. On the occasion of Professor Mark S. Gordon's 65th Birthday.、Maui Prince Hotel、平成19年1月16日発表

(14) 計算化学から見た化学反応、酒井章吾、広島大学量子生命科学セミナー、広島大学、平成18年12月1日発表

(15) 幾何拘束型チーグラ-ナッタ触媒の配位子架橋の役割に関する理論的研究、木村純一郎、酒井章吾、第29回情報化学討論会、朱鷺メッセ、新潟、平成18年11月14日発表

(16) Ziegler-Natta型触媒の配位子の役割に関する理論的解析および設計、酒井章吾、コンピュータ化学部会、有機金属部会合同例会、大阪科学技術センター、平成18年10月24日発表

(17) アレン基を含む電子反応環状機構に関する新しい解釈、酒井章吾、2006分子構造総合討論会、静岡大学、平成18年9月20日発表

(18) Theoretical Studies on the electrocyclic reactions of bisallene and vinylallene. Role of allene group、酒井章吾、XIIth International Congress of Quantum Chemistry、Kyoto Terrsa, Japan、平成18年5月22日発表

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

酒井 章吾 (SAKAI SHOGO )  
岐阜大学・工学部・教授  
研究者番号：40221262

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：

