

近似スピン射影 post-UHF 法の 1,3-双極子付加環化反応への適用

(阪大院理・豊田理研[†]) ○齋藤 徹, 片岡 祐介, 中西 康之, 北河 康隆,
川上 貴資, 山中 秀介, 奥村 光隆, 山口 兆[†]

【序】1,3-双極子は幾分かジラジカル性を有するが, オレフィン等とのシクロ環化反応はジラジカル中間体を経る逐次反応機構よりも協奏反応機構の方が進行しやすい。この2つの機構は反応における立体選択性と関連しており, 実験・理論の双方から多くの研究がなされてきた。オゾン分解の初期過程におけるオゾニド(POZ)生成反応に関して, Chanら[1]はUBHandHLYP/6-31+G*を用いた計算によりジラジカル中間体を経る機構を報告している。一方, Wheelerら[2]の結果はRCCSD(T)で得られた反応障壁が実験値と良く一致していることから, オゾンのジラジカル性をRCCSD(T)レベルで記述できることを示唆している。本研究ではオゾンの電子状態をRCCSD(T)で扱えるかどうかをBroken-Symmetry (BS)法及びmultireference coupled cluster (MRCC)法と比較することで検証する。

【計算】オレフィンとしてエチレン(1)と電子求引性の置換基を導入したアクリロニトリル(2)を考える。構造最適化はR及びU DFT (BHandHLYP, M06-2X, LC- ω PBE, ω B97XD)で行い, 基底関数は aug-cc-pVDZ を用いた。まず, 逐次反応については当研究グループで開発してきた近似スピン射影 (AP) 構造最適化法 (AP-opt 法)[3,4]を用いてスピン混入を取り除いた停留点の構造を得た。得られた停留点においてRCCSD(T), UCCSD(T), UBD(T)を用いる。ジラジカル性の指標となる $\langle \hat{S}^2 \rangle^{BS}$ の値は以下の近似式[5]により求めた。

$$\langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{UHF-CC}}^{BS} \approx \frac{\langle \Psi_{\text{UHF}} | \hat{S}^2 | \Psi_{\text{UHF-CC}} \rangle}{\langle \Psi_{\text{UHF}} | \Psi_{\text{UHF-CC}} \rangle} \quad (1)$$

また, Mukherjeeらによる multireference coupled cluster (MkCCSD)計算も比較の為にを行った。活性空間は(4e,4o)とし, サイズコンシステント補正のため局在化活性軌道を用いた[6]。エネルギー計算の基底関数として, SR 法には cc-pVTZ を, MkCCSD 法には cc-pVDZ を用いた。SR 法は Gaussian 09, MkCC 法は Psi3 を用いて計算を行った。

【結果・考察】まず各汎関数及びRCCSD(T)で最適化したオゾンの構造とRCCSD(T), MkCCSD(2e,2o)で1点計算したエネルギーをTable 1に纏めた。DFTと異なり,RCCSD(T)は局在化活性軌道を用いたMkCCSD(2e,2o)のPESと良く一致していることが見て取れる。また,UCCSD(T)はRCCSD(T)よりも6 kcal/mol程度不安定であり, これはスピン混入($\langle \hat{S}^2 \rangle^{BS} = \sim 0.6$)によるものと考えられる。一方UBD(T)は軌道緩和によりスピン混入がUCCSD(T)よりも減少する($\langle \hat{S}^2 \rangle^{BS} = 0.0003 \sim 0.2127$)が, 実験値の構造を最安定とみなさないのでCC法よりも精度に欠ける。

Table 1 各構造における手法間のエネルギーの比較^a

Method	r (O-O)	\angle O-O-O	E^{MkCCSD}	$E^{\text{UCCSD(T)}}$	$E^{\text{UBD(T)}}$	$E^{\text{RCCSD(T)}}$
UBH&HLYP	1.274	114.0	0.3	0.3	0.6	0.4
RBH&HLYP	1.224	118.4	2.9	2.5	0.9	3.1
ULC-wPBE	1.261	115.4	0.3	0.3	-0.4	0.4
RLC-wPBE	1.232	117.5	1.9	1.7	-0.1	2.1
UM062X	1.259	115.8	0.2	0.2	-0.6	0.3
RM062X	1.233	118.1	1.9	1.7	-0.1	2.1
UwB97XD	1.263	116.1	0.1	0.1	-0.6	0.2
RwB97XD	1.241	117.9	1.1	1.0	-0.9	1.3
RCCSD(T)	1.275	116.9	0.0	0.0	-0.2	0.0
Expt.	1.278	116.8	-225.12124	-225.12803	-225.13355	-225.13801

^a 実験構造を基準とした相対エネルギー

1についてはBHandHLYP以外の汎関数は協奏反応の遷移状態(closed-shell 解)しか得られなかった。UBHandHLYP から得られたジラジカル中間体に対してAP-opt 法を用いるとそのまま生成物のPOZに収束した。このことからスピン混入を除けば Fig. 1 のような立体選択性が保持される反応経路が得られることが分かった。また, RCCSD(T), AP-UCCSD(T), AP-UBD(T), MkCCSD(4e,4o)いずれの手法においても NTS よりも CTS の方が安定であった。詳細は **2** の結果と合わせて当日報告する。

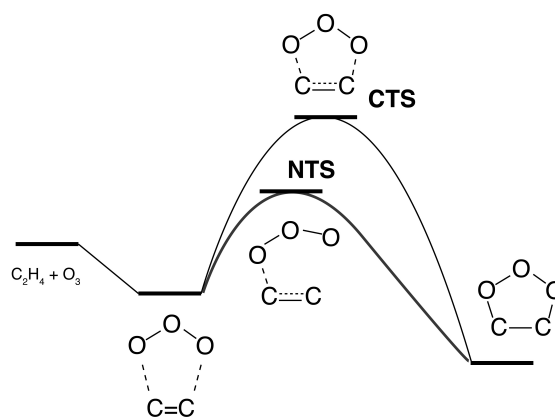


Fig. 1 (U)BHandHLYP から得られる協奏反応及び逐次反応機構

References

- [1] W. -T. Chan et al. JCP, 118, 1688 (2003).
- [2] S. E. Wheeler et al. JPC A, 112, 1798 (2008).
- [3] Y. Kitagawa et al. CPL, 442, 445 (2007); IJQC, 107, 3094 (2007)
- [4] T. Saito et al. CPL, 483, 168 (2009); JPC A, in press.
- [5] G. D. Purvis et al. Czech. Chem. Commun. 53, 2203 (1988).
- [6] F. A. Evangelista et al. JCP, 127, 024102 (2007).