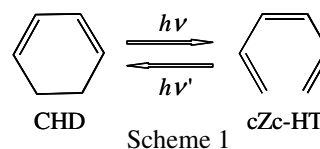


# 1E04 1,3-シクロヘキサジエンの超高速光開環反応機構に関する理論的研究

((株)三菱化学科学技術研究センター<sup>a</sup>・日本原子力研究開発機構<sup>b</sup>)

○小林高雄<sup>a</sup>・志賀基之<sup>b</sup>・村上明德<sup>a</sup>・横島智<sup>a</sup>・中村振一郎<sup>a</sup>

【序】1,3-シクロヘキサジエン(CHD)はフォトクロミック材料として有力な候補であるジアリールエテン(閉環体)の主要骨格部分であり、ジアリールエテンのモデル系として、その光開環反応(Scheme 1)機構を理解することはフォトクロミック材料の分子設計をする上で極めて有用である。近年 Fuss らの実測<sup>1</sup>により



1,3-シクロヘキサジエンが気相中で約 200fs という極めて短い時間で光開環反応が進行し 1,3,5-ヘキサトリエン(HT)に至ることが報告された。この超高速光開環反応の機構解明に向け、これまでに ab initio 量子化学手法を用い多くの理論的研究が報告されてきているが、未だ明解な説明が成されていなかった。その原因はこれまでに用いられてきた CASPT2//CAS66 レベル(すなわち、安定構造や minimum energy path (MEP)は CASSCF(6,6)レベルで求め、エネルギーは CASPT2レベルでの1点計算から求める)によって描かれる特に pericyclic minimum 近傍のポテンシャル面(PES)の記述が定性的に正確ではなく、その不正確な描像に基づき議論してきたからである。これまでの理論的研究から CHD の光開環反応経路は次のように考えられている。CHD の基底状態安定点(1A<sub>g</sub>)から 1B Franck-Condon(FC)状態に光励起後、「1B FC 点 →(barrierless)→1B/2A conical intersection (CI) → S<sub>1,PMIN</sub> (S<sub>1</sub>状態の安定点=pericyclic minimum) → S<sub>1</sub>/S<sub>0</sub> CI → 1A<sub>g</sub>(HT 基底状態の安定点) (or 1A<sub>g</sub>に戻る)」という反応経路である。我々の最近の研究結果も踏まえ、この反応経路は概ね正しいと考えられるが、超高速光異性化反応速度を論じる上で最も重要な点は S<sub>1,PMIN</sub> 近傍における S<sub>1</sub> と S<sub>0</sub> 状態間の非断熱結合(すなわち S<sub>1,PMIN</sub> 近傍での非断熱遷移確率)である。CASPT2//CAS66 モデルの反応経路における大きな問題点は、200fs という超高速で光開環反応が進行するにはあまりにも S<sub>1,PMIN</sub> から S<sub>1</sub>/S<sub>0</sub> CI までエネルギー的及び構造的なギャップが大きすぎ、S<sub>1,PMIN</sub> 近傍における S<sub>1</sub> から S<sub>0</sub> 状態への非断熱遷移する確率が極めて小さいことであった。最近の我々の研究において CASPT2 レベルで安定構造最適化を行い PES を描くこと(CASPT2//CASPT2 モデル)により、CHD の超高速光開環反応を合理的に説明する新たな PES 描像を得ることができた。この新たに得られた CASPT2//CASPT2 モデルの PES 描像において重要な点は S<sub>1,PMIN</sub> 近傍に S<sub>1</sub>/S<sub>0</sub> CI が存在している、すなわち、S<sub>1,PMIN</sub> 近傍において S<sub>0</sub> 状態へ非断熱遷移する確率が比較的大きいことである。(但し、S<sub>1,PMIN</sub> 近傍の PES に関しては CASPT2//CAS22 あるいは CAS22//CAS22 レベルと CASPT2//CASPT2 レベルが比較的近いことを確認している。)さらに、CASPT2//CASPT2 モデルでは CASPT2//CAS66 モデルでは存在しなかった 1B<sub>g</sub>(閉環体領域における 1B 状態の準安定点)の存在も確認された。

CHD の光開環反応速度を支配する因子としては上に述べた

- ①「S<sub>1,PMIN</sub> 近傍において S<sub>1</sub> から S<sub>0</sub> 状態へ非断熱遷移する速度」
- ②「1B<sub>g</sub>と S<sub>1,PMIN</sub>間のエネルギー障壁 (エネルギー障壁が大きくなると 1B<sub>g</sub>から S<sub>1,PMIN</sub>に近づく速度が遅くなる。)」
- ③「1B/2A CI(近傍)通過時における 1B から 2A 状態へ非断熱遷移する確率 (1B/2A CI 通過後も 1B に止まる(系が S<sub>2</sub> 状態に存在する)と S<sub>0</sub> 状態への遷移が遅くなる。)」

これまで我々は S<sub>1,PMIN</sub> 近傍の構造・エネルギー表現が比較的良好な CAS22 レベルの PES 上で MEP や非断熱ダイナミクス計算を行ってきたが、CAS22 PES では上記3因子の内、①以外の②、③に関しては満足できていない。②に関してはこれまでの CAS22 レベルでの計算から 1B<sub>g</sub>が存在しないことを確認している。また、③に関しては CAS22 計算が満足できない理由は、CAS22(2×2 CI)モデルでは C<sub>2</sub> 対称制限下、2A 状態(HOMO→LUMO の2電子励起配置が主配置)が 1B 状態(HOMO→LUMO の1電子励起配置)をエネルギー的に下回ることは無いことから、1B/2A CI が存在しないためである。本研究では CAS22 モデルの長所(S<sub>1,PMIN</sub> 近傍の記述)をできるだけ損なわず

に、上記欠点を解消するような active 空間の取り方を見いだした。

【計算】CHD の active 軌道に含めるべき軌道候補としては  $2\pi(2\pi^*)$  軌道と開裂 CC 結合の  $\sigma(\sigma^*)$  軌道の計 6 軌道が挙げられるが、その内  $\pi(\text{HOMO})$  と  $\pi^*(\text{LUMO})$ 、 $\sigma(\sigma^*)$  軌道 (計 4 軌道、4 電子) を active 軌道に含め、さらにその 4 軌道、4 電子から構成される全励起配置の内、 $\sigma(\sigma^*)$  軌道の占有数が 1 となる配置を排除した active 空間 (RAS44) を配置空間とした MC(RAS)SCF レベルにて PES を求めた。基底関数には 6-31G\* を採用。電子状態計算には MOLPRO2006 を用いた。

【結果】上に述べた CHD の光開環反応速度に関する 3 つの支配因子の記述の妥当性を確認するため、それぞれの因子に関して以下の点を調べた。

①  $S_{1\_P_{\text{MIN}}}$  における構造と  $\Delta E(S_1-S_0)$

②  $1B_C$  の存在の有無と  $1B_C$  が存在する場合はそのエネルギー障壁

③  $1B/2A$  CI の存在の有無 (但し、非断熱遷移確率を求めるためにはダイナミクス計算を行う必要がある)

以上に関して RAS44 計算結果と他の active 空間を採用した CASSCF 及び CASPT2 レベルの結果との比較を表 1 に示す。

表 1. 各計算レベルでの PES の特徴の比較

特徴		CASSCF(6,6)	CASSCF(2,2)	RASSCF(4,4)	CAS(6,6)PT2
$S_{1\_P_{\text{MIN}}}$	構造	$C_2$ sym	broken sym	broken sym	broken sym
	$\Delta E(S_1-S_0)$ [kcal/mol]	35.9	10.1	2.8	2.8
1B <sub>C</sub> の存在		No	No	Yes	Yes
1B/2A CI の存在		No	No	Yes	Yes
$\Delta E(1B/2A \text{ CI}_{\text{MIN,C}}-1B_C)$ [kcal/mol]		-	-	0.2	2.5

RAS44 と CASPT2 レベルでの特徴を比較すると、 $S_{1\_P_{\text{MIN}}}$  における構造及び  $\Delta E(S_1-S_0)$  (共に 2.8kcal/mol とかなり  $S_1$  と  $S_0$  状態が接近しており、両 PES 上では  $S_{1\_P_{\text{MIN}}}$  近傍において効率的に  $S_0$  状態への非断熱遷移が生じるものと推測される。)、 $1B_C$  の存在、 $1B/2A$  CI の存在は共に共通の特徴となっていて、 $1B_C$  と  $1B/2A$  CI 間のエネルギー差は RAS44 レベルでは 0.2kcal/mol、CASPT2 レベルでは 2.5kcal/mol と RAS44 レベルでは過小評価はしているものの、CAS66 や CAS22 レベルの PES と比べて、RAS44 レベルの PES は相対的にかなり CASPT2 レベルの PES に近づいているものと考えられる。RAS44 PES の妥当性は非断熱ダイナミクス計算により CHD の光開環反応が超高速(200fs)で進行するかどうかで確認されるべきであるが、その計算結果については当日報告する。

Reference: 1. W. Fuss, *et al.* J. Chem. Phys., 112, 8347 (2000).