

【序論】シクロブタジエン (CBD) は四個の π 電子を持った系であり, Hückel 則から代表的な反芳香族性分子として知られている[1]. 不安定な性質のために, CBD の一重項基底状態 (S_0) の構造は, 実験的には確定されていないものの, 理論計算といくつかの実験結果は, D_{4h} 対称の正方形ではなく, D_{2h} 対称の長方形であることを示している. 正方形 (D_{4h}) から長方形 (D_{2h}) への変形による安定化は二次の Jahn-Teller 効果によるとされており, 正方形 (D_{4h}) 構造は CBD の縮退再配置に関する遷移状態であるとされている (図 1). 正方形 (D_{4h}) での中間的な電子状態の構造は, 原子化結合法によって分かりやすくなる. つまり, 二つの縮退したスピン固有関数が等しく寄与した構造が正方形 (D_{4h}) 構造の CBD である[2]. しかし, **Ia** と **Ib** の中間構造は正方形 (D_{4h}) だけでなく, 他にも考えられる. 例えば, イオニックな電子状態をした構造と, テトララジカル的な構造である. イオニックな電子状態はホモリティックな電子移動によって縮退再配置が起きた時の中間構造と考えられることら, テトララジカル様な構造は, ヘテロリティックな電子移動によって縮退再配置が起きた時の中間構造と考えることができる (図 2).

一般的に, 電子状態の中間構造はポテンシャルエネルギー曲面 (PES) 上の遷移状態などの鞍点になると思われるが, PES 同士の交差している点 (円錐型交差; CI) になることもある. 図 2 に示すようなイオニックな構造と, テトララジカル的な電子構造では, **Ia** と **Ib** の S_0 PES が交差する箇所が存在が期待できる. 本研究では, そのような CI を求め, シクロブタジエンの光誘起過程に及ぼす影響を解明することを目的とした.

【計算】全ての計算は Gaussian 03 に含まれる CASSCF 法を用いて行った. active space は, CBD が二つのアセチレンに解離した時の全ての π 相関を考慮して, 8 電子 8 軌道とした. 基底関数には cc-pVDZ を用いた. 計算の収束のために, 状態平均した軌道を用いているが, S_1 と S_0 のエネルギー差に依存して状態に課す重みを変化させた.

【結果】CBD の一重項第一励起状態 (S_1) は, 一電子励起状態 (1^1B_{1g}) で, 二電子励起状態 (2^1A_g) が一重項第二励起励起状態 (S_2) であることが明らかにされている[3]. しかし, CASSCF 計算においては, 2^1A_g 状態が S_1 状

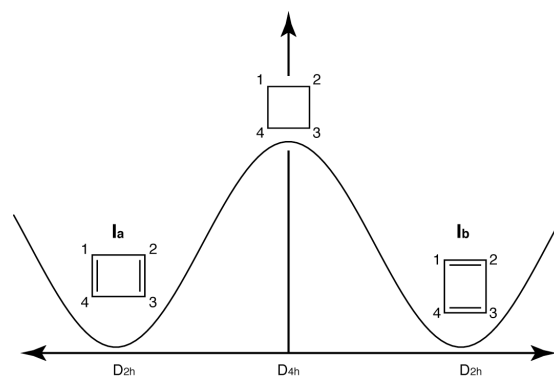


図 1, CBD の一重項基底状態のポテンシャルエネルギー曲面. 極小は D_{2h} 対称の長方形構造で, D_{4h} 対称の正方形構造は縮退再配置に関する遷移状態になる.

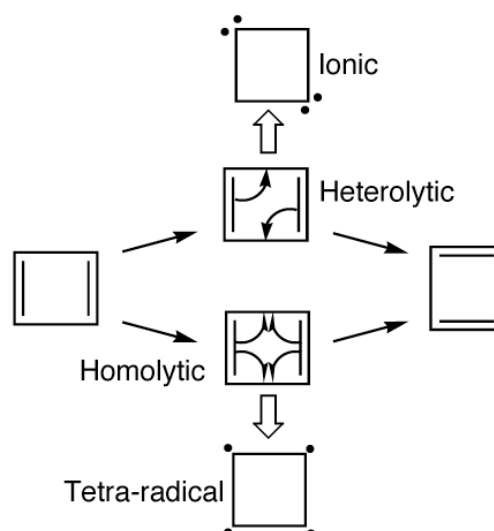


図 2, ヘテロリティックな電子移動とホモリティックな電子移動で起こる縮退再配置.

態であると計算された. おそらく, CASSCF の電子相関不足による間違っただけの結果と思われる. しかし, Balková[3]らによると, CBD の S_1 が 1^1B_{1g} 状態であるのは, 長方形構造 (D_{2h}) 構造のときのみで, ひし形構造 (D_{2h}) や, 正方形 (D_{4h}) への構造変化によって, 2^1A_g 状態と 1^1B_{1g} 状態が交換し, S_1 状態は 2^1A_g 状態になることが期待される. したがって, 本研究の目的達成には, 2^1A_g 状態を S_1 状態とみなして十分である. これ以降の S_1 状態は 2^1A_g 状態を示す.

まず, S_1 垂直励起の構造から, 射影勾配法[4]により S_1/S_0 CI を求めた. この CI での構造は, 対角に位置する二つの炭素原子がピラミダライズし, 他の対角に位置する炭素原子は平面性を維持していることから, 予想していたイオンのような構造での CI (CI_{ionic}) であると言える. CBD の垂直励起構造から求まる CI はこの CI_{ionic} のみであり, 予想したテトララジカル的な構造での CI (CI_{tetra}) は見つからなかった. しかし, CI_{ionic} から C1-C2 と C3-C4 の結合長を同時に伸ばす方向に縮退空間を探索することによって, CI_{tetra} を求めることができた. CI_{ionic} から C1-C2 と C3-C4 の結合長を同時に伸ばさせたときの縮退空間の様子を図 3 に示す. CI_{ionic} を含む縮退空間 (DS_{ionic}) は C1-C2 = C3-C4 = 1.7 Å までつながっているが, 1.7 Å 以上では, 全く別の縮退空間 (DS_{tetra}) に収束する. DS_{tetra} 内で, エネルギーに対して最適化することによって, CI_{tetra} を求めることが出来た.

CI_{ionic} と CI_{tetra} での gradient difference vector と derivative coupling vector を図 4 に示す. CI_{ionic} は縮退再配置以外の反応は起こりそうに無いが, CI_{tetra} は十字型の反応を起こしテトラヘドランになる可能性が考えられる. 当日は, S_0 状態の PES の様子もふまえ, 最急降下経路の計算などから, CBD が無置換テトラヘドランに異性化する可能性などを議論する.

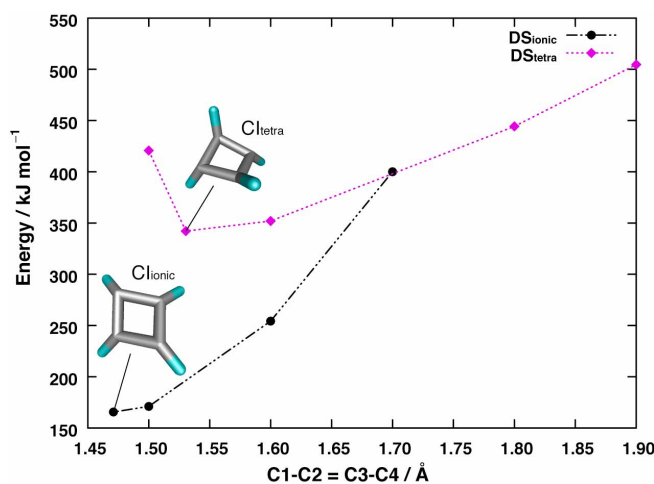


図 3, C1-C2 = C3-C4 の関数として S_1/S_0 縮退空間を探索した結果. エネルギーは S_0 CBD の最安定構造に対する相対エネルギー.

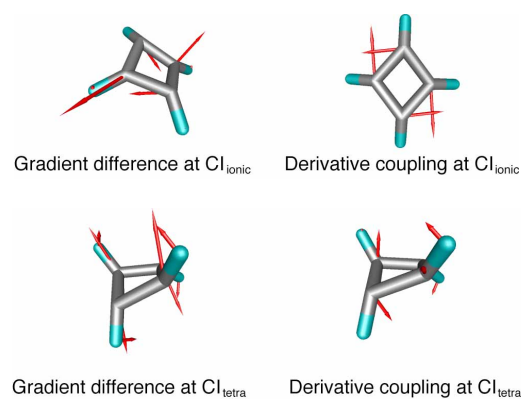


図 4, CI_{ionic} と CI_{tetra} での gradient difference vector と derivative coupling vector.

- [1] T. Bally, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 6616 (2006).
- [2] F. Dijkstra, J. H. Van Lenthe, R. W. A. Havenith, L. W. Jenneskens, *Int. J. Quantum Chem.* **91**, 566 (2003).
- [3] A. Balková and R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **101**, 8972 (1994).
- [4] M. J. Bearpark, M. A. Robb, and H. B. Schlegel, *Chem. Phys. Lett.* **223**, 269(1994).