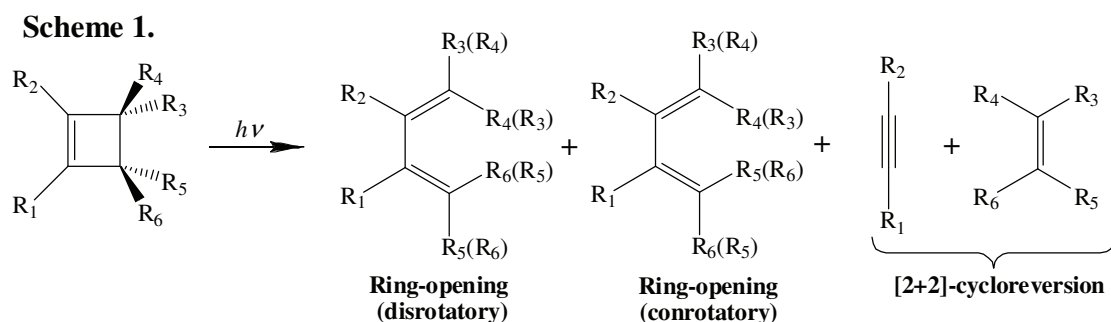


1E22 シクロブテンの光化学反応機構に関する理論的研究

((株) 三菱化学科学技術研究センター^a・日本原子力研究開発機構^b・(株) 地球快適化インスティテュート^c) ○小林高雄^a・志賀基之^b・横島智^c・中村振一郎^{a,c}

【序】シクロブテン (CB) は共役 4π 電子系の電子環状反応における Woodward-Hoffmann 則の説明の例として教科書にもよく登場する化合物である。しかしながら、CB 及びその誘導体の光化学反応機構に関しては、これまでに実験・理論両面からの多くの研究がなされているにもかかわらず、その完全な解明はなされていない。CB 誘導体を光励起することにより、一般に 2 種類の反応が進行することが知られている。1 つは非立体選択的な (すなわち Woodward-Hoffmann(WH)則に従わない) 電子環状開環 (ring-opening) (RO) 反応で、ブタジエン (BD) 誘導体を生成する。もう 1 つは立体選択的な (形式的には [2+2]) cycloreversion (CR) 反応でアセチレン誘導体とエチレン誘導体を生成する (Scheme 1)。(無置換の CB の場合はさらに methylenecyclopropane が生成するが、その他の CB 誘導体ではそのようなタイプの反応は観測されていない。)



この CB 誘導体の光化学反応機構に関して、主に以下の点が未解決な問題である。

- CB 誘導体を光励起後、何が RO 反応と CR 反応へ至る方向を決めているのか？
- 何故、CB 誘導体の光化学的 RO 反応が WH 則に従わず非立体選択的に進行するのか？
(何故、WH 則で光化学的に許容な逆旋反応だけでなく、禁制な同旋反応にもほぼ同レベルで進行するのか？)
- CB 誘導体の光化学的 CR 反応が協奏的に (1 段階で) 進行するのか、あるいは非協奏的に (2 段階で) 進行するのか？

以上の問題に関して、実験的研究からは Leigh ら[1]がいくつかのアルキルシクロブテンの光反応生成物の置換基や励起波長依存性を調べた結果、(Franck-Condon (FC)領域において $1B_2(\pi \rightarrow \pi^*)$ valence 状態とエネルギー的に近いところに存在する) $\pi \rightarrow R(3s)$ Rydberg 状態が CB 誘導体の光化学反応において重要な役割を果たしているだろうと推測している。一方、CB 誘導体の光化学反応に関する理論的研究は、これまで問題(b)のみ、すなわち RO 反応のみを取り扱ってきている。例えば、Bernardi ら[2]は CB を対象に CASSCF(4,4)レベルで RO 反応へと至る S_1/S_0 minimum conical intersection (CI_{MIN})を求め、問題(b)を議論している。また、Ben-Nun ら[3]は (valence 状態のみ考慮した) MRSCI ポテンシャル面上で $1B_2$ FC 状態から on-the-fly ダイナミクス計算を約 50fs 走らせたが、この短時間スケール (この間、非断熱遷移は生じない) では WH 則に反する同旋的な動きは見られなかった。

本研究では上記 3 つの問題に答えることを目標とし、CB を対象として静的な計算 (RO 反応及び CR 反応経路に沿ったポテンシャルエネルギー面 (PES) や MEP) を

CASPT2//CASSCF(10,10)レベルで実行し、さらに $1B_2$ FC 領域から最終生成物までの非断熱ダイナミクス計算を CASSCF(10,10)ポテンシャル面上で実行した。

【計算方法】 電子状態計算ではエネルギーの低い方からの4つの valence 状態を考慮した (Rydberg 状態は無視)。静的な計算 (PES や MEP) は MS-CASPT2//CASSCF(10,10)/6-31+G* レベルで実行した。また (半古典) 非断熱ダイナミクス計算には Zhu らの提唱した SCDM(self-consistent decay-of-mixing)法[4]を採用し、SA4-CASSCF(10,10)/6-31+G*レベルのポテンシャル面上で on-the-fly にて実行した。電子状態計算には MOLPRO2008 及び MOLCAS6 を用いた。

【結果】 ここでは上記の問題(a)に関する結果のみを示すこととする。

SA4-CASSCF(10,10)レベルで $1B_2$ FC 点における基準振動解析 (停留点における計算ではないので、正確に言うと基準振動とは呼べないが便宜上そのように呼ぶこととする)を行うと、3種の虚の振動数をもった基準振動モードが求まる。その内の虚の振動数の大きな2つの振動モード (図1) ($1B_2$ FC 点における force のこれら2つの振動モード方向成分はほぼ0であり、それらの方向へのポテンシャル面の curvature が重要となりうる) の動きが光励起後 CB が RO 反応へ至るかあるいは CR 反応へ至るかの方向を決定づけていることが $1B_2$ FC 状態から MEP 及びダイナミクス計算から明らかになった。すなわち、 a_2 (C=C torsion)モードの動きは CR 反応へと導き、 b_1 (disrotatory twist)モードは RO 反応へと導く結果を得た。

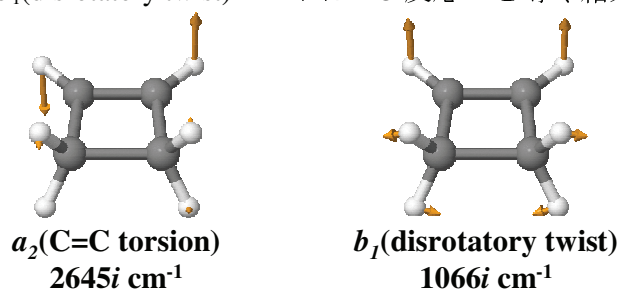


図1. $1B_2$ FC 点における虚の振動数を持つ2つの基準振動モード (SA4-CASSCF(10,10)/6-31+G*レベル)

その他の結果の詳細については当日報告することとする。

【参考文献】

- [1] B. H. O. Cook and W. J. Leigh, *Can. J. Chem.*, **81**, 680 (2003).
- [2] F. Bernardi, M. Olivucci *et. al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 2752 (1992).
- [3] M. Ben-Nun and T. J. Martinez, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 6299 (2000).
- [4] C. Zhu, A.W. Jasper, and D.G. Truhlar, *J. Chem. Phys.*, **120**, 5543 (2004).