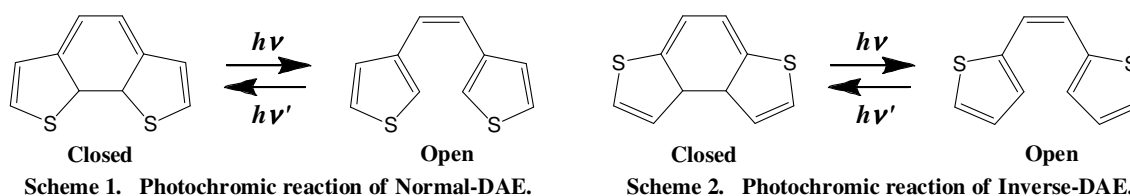


1E18 ジアリールエテンの光開環反応機構に関する理論的研究

((株) 三菱化学科学技術研究センター^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】新規な光機能分子素子への応用が期待されているフォトクロミック分子であるジアリールエテン(DAE)に関しては、これまでにそのフォトクロミック反応機構に関する基礎的な研究が数多くなされている。我々もこれまでに量子化学的手法を用いて、DAEのフォトクロミック反応機構解明を試みてきた。DAEのフォトクロミック反応はシクロヘキサジエン(CHD)–ヘキサトリエン(HT)間の光開環・閉環反応と同型の電子環状反応であり、波長の異なる光照射により閉環体と開環体間で互いに可逆的に異性化し、その(4+2) π 電子系のDAEの光開環・閉環反応はWoodward-Hoffmann則に従い同旋的に進行する (Scheme 1,2 参照)。



この電子環状反応を量子化学的手法で追跡する上での難しさとしては、以下の2点が挙げられる。

1. 光開環・閉環反応の途中で軌道相関的に π (HOMO)と π^* (LUMO)の入れ替わりが生じ、反応中間領域の基底状態を表現するには最低でも2配置が必要になる。
2. 動的電子相関の考慮しなければ励起状態の安定点や円錐交差(Conical Intersection(CI))点の構造やエネルギーを定性的にすら表現できない。(例えば、動的電子相関を考慮しなければ、反応に関与する $1B(\pi(HO)\rightarrow\pi^*(LU))$ 状態と $2A(\pi^2(HO)\rightarrow\pi^{*2}(LU))$ 状態のエネルギー相対関係を誤ってしまう。)

これまで行われてきたDAEのフォトクロミック反応機構に関する理論計算では、主に動的電子相関を考慮していないCASSCFレベルで構造を求め、その構造でエネルギーをCASPT2レベルで1点計算されてきた(CASPT2//CASSCF法)。しかし、この手続きはCASSCFとCASPT2レベルで構造が大きくは異なる場合にのみ適用可能で、DAEの電子環状反応の場合は反応で中心的な役割を演ずる S_1 状態の安定点であるペリサイクリックミニマム(S_{1_PMIN})の構造やCI点の構造がCASSCFとCASPT2レベル大きく異なっているため、CASPT2//CASSCF法の適用は反応機構を追跡する上では適切でない。従って、これまでの記述されてきた反応機構が正確でない可能性がある。本研究ではCASPT2レベルで基底・励起状態の安定点やミニマムCI(CI_{P_MIN})点の構造を求め、光開環反応機構のより詳細な解明を試みる。

【計算】計算対象としてモデル系(無置換体の)DAEの3-チエニル(Normal)体(Scheme 1)と2-チエニル(Inverse)体(Scheme 2)を採用した。構造はMS3-CAS(2,2)PT2レベル(π (HOMO)と π^* (LUMO)をactive軌道とする3状態平均の(SA3-)CASSCF(2,2)波動関数を参照空間とした3状態CASPT2)で求め、さらにエネルギーに関してはMS7-CAS(10,10)PT2レベル(参照空間として全ての $\pi\pi^*$ 軌道と開裂CC結合の $\sigma\sigma^*$ 軌道をactive軌道とした7状態CASPT2)で求め、基底関数は6-31G*を用いた。用いた計算プログラムはMolpro2006及びMolcas6である。

【結果と考察】 Figure 1 及び 2 にそれぞれ Normal-DAE と Inverse-DAE の CAS(10,10)PT2//CAS(2,2)PT2 レベルの開裂 CC 結合長($R(C_1-C_6)$)方向に沿ったポテンシャルエネルギー面(PES)を示す。この PES に基づき、閉環体の基底状態($1A_c$)から $1B_{c,FC}$ (Franck-Condon(FC)) 状態へ光励起後の光開環反応機構を考える。まず、Normal/Inverse 体の PES 計算結果で確認すべきな特徴は $S_{1_P_{MIN}}$ と S_1/S_0 CI が構造的・エネルギー的に極めて近い (Normal 体) あるいは一致している (Inverse 体) ことである。いずれにしても $S_{1_P_{MIN}}$ 近傍に到達後、速やかに S_1/S_0 CI 近傍を通って基底状態に非断熱遷移が可能であることを示している。このことを踏まえて Normal/Inverse 体に共通の主たる光開環反応経路を考えると以下ようになる。

「 $1B_{c,FC}$ 状態に光励起→速やかに $1B/2A$ CI_C を通り $2A$ 状態に遷移→ $S_{1_P_{MIN}}$ 近傍に到達→ S_1/S_0 CI 近傍に到達し→基底状態に非断熱遷移した後、開環体を生成あるいは閉環体に戻る」

次に、Normal-DAE と Inverse-DAE の PES の違いについて考える。 π 共役長に起因して、Normal-DAE 閉環体の励起状態のエネルギーは Inverse-DAE 閉環体のそれと比較して低く、逆に Normal-DAE 開環体の励起状態のエネルギーは Inverse-DAE 開環体のそれと比較して高い。このことに関連して、以下の違いが見られる。

「 $S_{1_P_{MIN}}$ や S_1/S_0 CI_{P_{MIN}} の位置が Normal-DAE では $R(C_1-C_6)=1.7-1.8\text{\AA}$ であるのに対して、Inverse-DAE では $R(C_1-C_6)=1.9-2.0\text{\AA}$ である。すなわち、Inverse-DAE は Normal-DAE と比較して、 $R(C_1-C_6)$ が 0.2\AA 程度長い領域で基底状態に非断熱遷移すると共に開環体・閉環体への分岐が生ずる。このことから、光開環量子収率は Inverse-DAE の方が Normal-DAE より高いと期待されるが、実測もそのような傾向にある[1]。」}

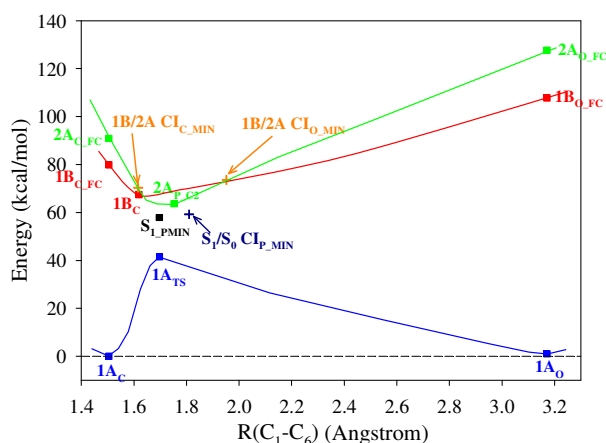


Figure.1 開裂 CC 結合長に沿った Normal-DAE の PES (CAS(10,10)PT2//CAS(2,2)PT2 レベル)

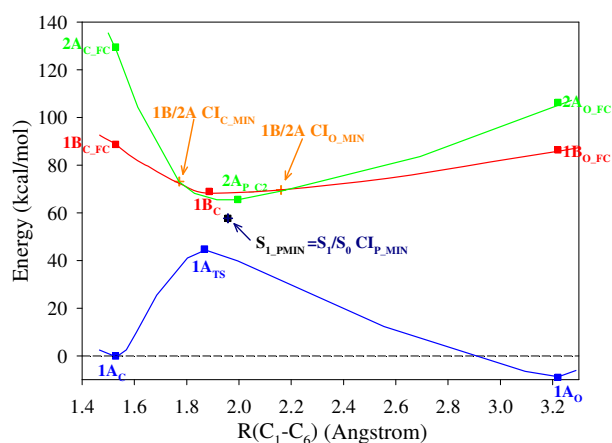


Figure.2 開裂 CC 結合長に沿った Inverse-DAE の PES (CAS(10,10)PT2//CAS(2,2)PT2 レベル)

その他、 $1B_{c,FC}$ からの数十 fs オーダーの CAS(2,2)PT2 断熱ダイナミクスの計算結果などに関しては当日報告する。

【参考文献】

[1] K. Uchida and M. Irie, *Chem. Lett.*, 969 (1995).