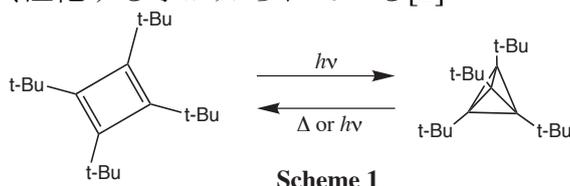


円錐型交差から見たシクロブタジエンとテトラヘドラン間の基底状態ポテンシャルエネルギー曲面

(筑波大院数理¹, 物材機構 WPI-MANA², JST CREST³, JST さきがけ⁴, 物材機構 環境拠点⁵)
 ○ 隅田 真人^{1,2}, 齋藤 一弥¹, 館山 佳尚^{2,3,4,5}

【序論】テトラヘドロン (THD) とシクロブタジエン (CBD) の異性化は、対称性禁制反応である。しかし、tetra-*tert*-butyl-THD は 130 °C に加熱する事によって、tetra-*tert*-butyl-CBD に異性化する事が知られている[1]。



この異性化過程のモデル系として、無置換 THD と CBD 間のポテンシャルエネルギー曲面 (PES) が解析されている[2]。しかし、単配置波動関数を用いた MP2, HF などによる解析である。反応過程で、占有軌道と非占有軌道の交差が予想されるこの系 (図 1) では、単配置波動関数を用いた解析は適切ではなく、多配置波動関数が適切である。本研究では、多配置波動関数を用いた CASSCF 法を用いて、THD から CBD の異性化を、PES の特異点 (円錐型交差) から解析し、無置換 THD 単離の可能性を探る。

PES 上の特異点である円錐型交差は光化学反応において重要な役割をする事が近年の量子化学計算により示された。しかし、non-adiabatic trapping 効果の様に基底状態の反応にも関与している事が示唆されている[3]。本研究は、基底状態の反応に円錐型交差が直接関わる例ではないが、既に発見されている CBD の二つの円錐型交差[4]から基底状態 (S_0) の PES を計算した。この結果、基底状態の反応を円錐型交差から解析する事が有用である事を示す。

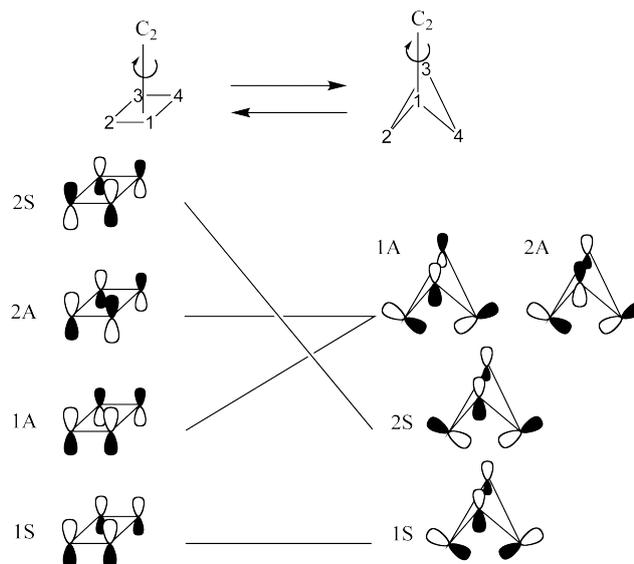


図 1, C_2 対称を仮定した CBD と THD 分子間の軌道相関図。

【計算】構造最適化、反応経路の計算は 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 π 電子系 (つまり、CBD の π 電子系と、二つの C-C 結合の σ 電子系) 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。CASSCF の電子相関の不足を補うために、GAMESS に含まれる MRMP2 計算を行い、CASSCF のエネルギーを補正した (MRMP2//CASSCF/cc-pVDZ)。MRMP2 計算に用いた参照軌道は三状態平均 CASSCF (各状態に平等な重み) を用いた。

【結果】無置換 CBD 分子の第一励起状態 (S_1) と S_0 状態間の円錐型交差は、二つ発見されている[4]。一つは、イオンのような構造をした CI_{ionic} 。もう一つは、テトララジカル的な構造をした CI_{tetra} である。この二つの円錐型交差における gradient difference vector (GD) と derivative couple vector (DC) の正負の両方向に S_0 minimum-energy-path (MEP) を計算した。結果を図 2, 3 に示す。この計算結果から CI_{ionic} は CBD の automerization に関わっている。一方, CI_{tetra} からは、シクロブタジエンに向かう経路に加えて、テトララジカル構造 (図 4 の **4, 4'**) に向かう経路も見出された。

このテトララジカル CBD は THD の前駆体であり、ビシクロダイラジカル (**3, 3'**) を経て、THD (図 4 の **2**) に異性化することが可能である。この一方で、テトララジカル CBD は、隣接する炭素原子に電子の偏った遷移状態 (**5'**) を経て、CBD に異性化する (図 4)。この反応経路は、Kollmar ら[2]によって提案された反応経路とは異なり、テトララジカル CBD (**4, 4'**) を経由する。THD 分子の二つの C-C 結合の解離によって生成されるテトララジカル種までの障壁は、わずか 16 kJ mol^{-1} である。このことから、無置換 THD 分子は極低温下でしか単離されないと考えられる[5]。

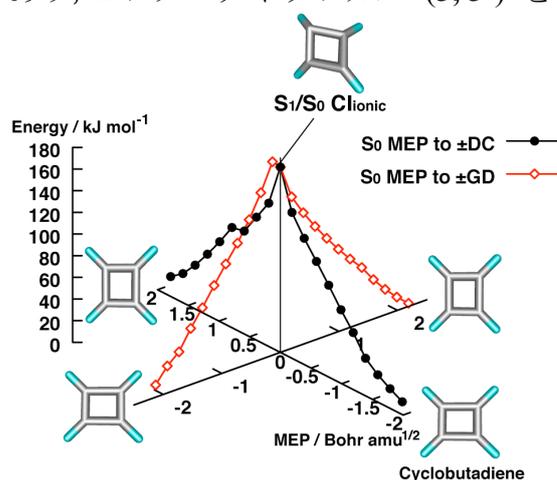


図 2, S_1/S_0 CI_{ionic} から GD と DC の方向に S_0 MEP 計算をした結果。Automerization のみが起こる。

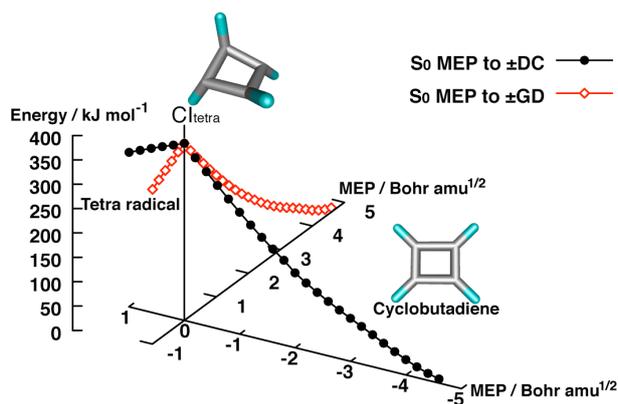


図 3, S_1/S_0 CI_{tetra} から GD と DC の方向に S_0 MEP 計算をした結果。CBD に戻る経路と、テトララジカル CBD に向かう経路が見つかった。

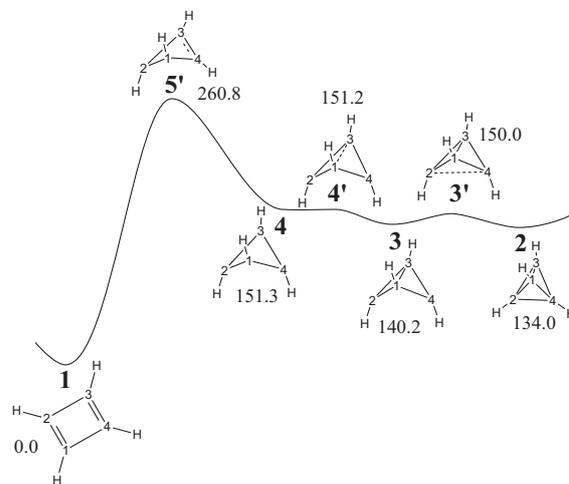


図 4, MRMP2//CASSCF/cc-pVDZ で求めた反応経路。単位は kJ mol^{-1} 。

- [1] G. Maier, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27**, 309 (1988).
- [2] H. Kollmar, F. Carrion, M. J. S. Dewar, R. C. Bingham, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 5292 (1981).
- [3] M. -C. Bacchus-Montabonel, N. Baech, B. Lasorne, M. Desouter-Lecomte *Chem. Phys. Lett.* **374**, 307 (2003).
- [4] M. Sumita and K. Saito, *Chemical Physics*, **371**, 30 (2010).
- [5] M. Sumita and K. Saito, *Tetrahedron*, **66**, 5212 (2010).