

円錐交差を経る励起[2+2]環状反応に関する CiLC 解析

(岐阜大・工) 酒井章吾、矢田睦美、伊藤祥子、中村圭太

CiLC analysis for Excited [2+2] cyclic reaction through conical intersection

(Gifu University) Shogo Sakai, Mutsumi Yada, Shoko Ito, Keita Nakamura

[序] 光励起[2+2]環化反応は環状化合物生成の重要な反応であり、その反応機構は励起状態のポテンシャル、円錐交差、基底状態のポテンシャルによって特徴づけられる。特に円錐交差は生成物を決める重要な点である。反応の遷移状態は反応物と生成物を結びつける一つの反応経路であるけれど、円錐交差は励起状態と基底状態のポテンシャルエネルギー面の勾配差ベクトルと非断熱カップリングベクトル間の二次元の面に関係している。そのため、円錐交差からの生成物への関係を調べるため円錐交差周辺からの基底状態ポテンシャル面上でのトラジェクトリー計算を行うことに成る。しかしながら、トラジェクトリー計算は系が小さい場合、容易に計算可能であるが、取り扱う系が大きい場合膨大な計算時間を必要とする。本研究においては円錐交差周りのポテンシャル面の CiLC 解析を行うことによりその電子状態を特徴づける。

[計算方法およびモデル] モデルとしてエチレンの2量体環化反応を取り扱う。計算は全ての π 軌道を含めたCASSCF法を用い、基底関数は6-31G(d)を使用した。電子状態の解析にはCiLC解析法を用いた。また、トラジェクトリー計算としてはDRC計算を行った。励起状態から円錐交差を経由して基底状態に至、経路を右図に示す。円錐交差付まわりを調べるため勾配差ベクトルと非断熱カップリングベクトル間の二次元の面の中心から0.02 Åの円上(サークル)での電子状態について調べた。

[結果および考察] 図1にエチレン2量化における円錐交差を示す。この円錐交差を基に上記定義のサークル上におけるCiLC計算を行いC1-C2, C2-C3, C3-C4, C4-C1結合の重みを図2に示す。図2において0°(180°)および90°(270°)

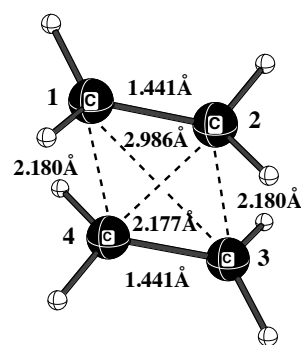
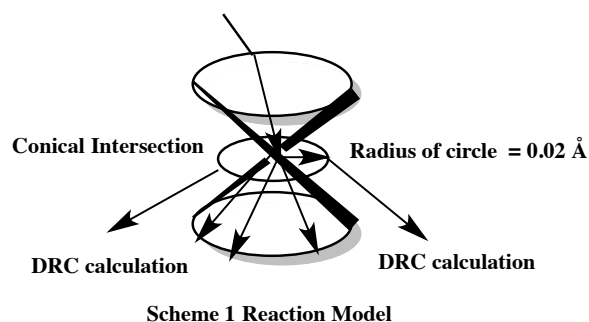


Figure 1 Geometry of Conical Intersection

は勾配差ベクトルおよび非断熱カップリングベクトル方向をそれぞれ示す。円錐交差の構造は菱形であり、C1-C4 と C2-C3 結合は同じ長さであるが、C1-C3 結合は C2-C4 結合より長い。サークル周りの各結合の変化に関し、C1-C4 および C2-C3 結合の重みは C1-C2 および C3-C4 結合のそれとは劇的に異なっている。C1-C4 および C2-C3 結合の重みの大きな領域は環状化合物の生成に対応しており、C1-C2 および C3-C4 結合の重みの大きい領域は二つのエチレン分子への解離に対応している。サークル上の 8 点から DRC 計算を行った結果を表 1 に示す。DRC 計算の結果は CiLC 計算の結果と完全に一致していることが分かる。それゆえ、サークル周りの CiLC 解析は円錐交差からの反応経路（生成物分布）の予測に十分使用できると考えられる。

円錐交差周りの電子状態を特徴付けるためにサークル周りの各結合の singlet coupling 項($S(X-Y)$)と分極項($PA(X-Y)$ および $PB(X-Y)$)の変化を図 3 に示す。 $PA(X-Y)$ は X に 2 電子局在、 $PB(X-Y)$ は Y に 2 電子局在することを示す。図 3 から各結合の大きな領域において分極項 PA の重みは分極項 PB のそれと大きく異なっている。この結果はエチレン分子が円錐交差領域において分極しており、この電子状態は一つのエチレンのカチオン部分ともう一方の分子の π 電子の相互作用のように思われる。以上の結果を基にピリドンのメチルアクリレートの [2+2] 反応の位置選択制について当日発表する。

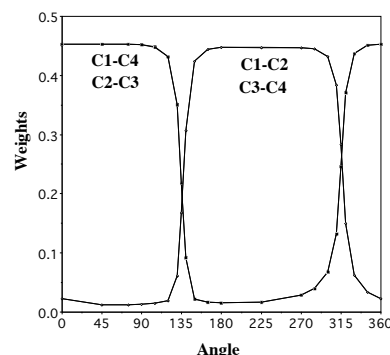


Figure 2 The Variations of the weights of bonds along the circle

Table 1 DRC calculations from the circle.

Angle (degree)	Termination points
0.0	Cycle
45.0	Cycle
90.0	Cycle
135.0	Two ethylene
180.0	Two ethylene
225.0	Two ethylene
270.0	Two ethylene
315.0	Cycle

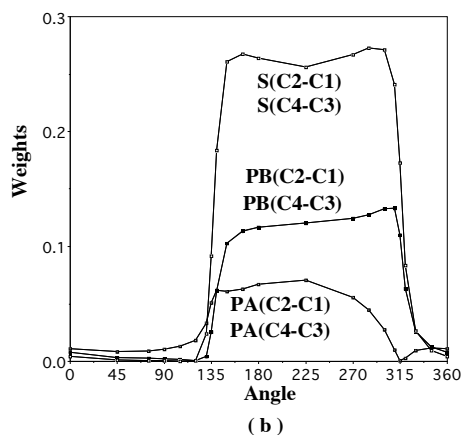
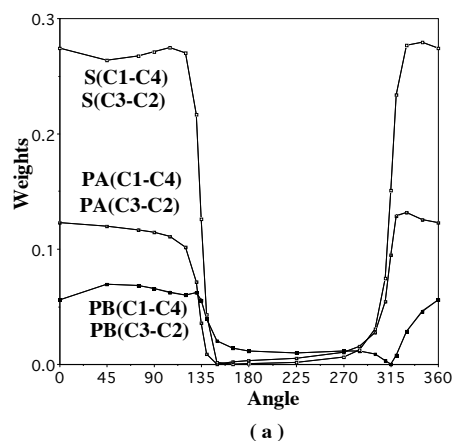


Figure 3 The variations of the weights of singlet coupling and polarization terms along the circle.