

4P101 シクロヘキサジエンの光開環反応の反応動力学

(分子研¹, 静岡大²) 田村宏之¹, 南部伸孝¹, 中村宏樹¹, 石田俊正²

【緒言】光の照射により可逆的に構造が変化する分子はフォトクロミック分子と呼ばれ、感光材料、光記録、光スイッチなどの機能物質として利用できる。ジアリールエテン(図1)は光照射により開環・閉環反応を起こすフォトクロミック分子として知られている。ジアリールエテンのモデル系として、シクロヘキサジエン(CHD)(図2(a))からヘキサトリエン(HT)(図2(b))への光開環反応が研究されている。本研究ではCHDの光開環反応を量子化学計算および量子ダイナミクスで検討した。CHDが光照射により電子励起された後、基底状態へ無輻射遷移する過程を解析し、CHDとHTが生成する選択性について考察した。

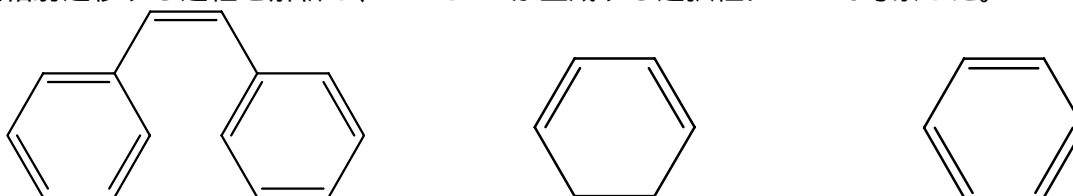


図1 ジアリールエテン

図2 (a)シクロヘキサジエン(CHD) (b)ヘキサトリエン(HT)

【方法】分子の構造最適化計算にはComplete Active Space Self Consistent Field (CASSCF)法を用いた。この際、分子構造の対称性は制限しなかった(C_1 対称性)。CHDの4つの軌道と2つの軌道およびHTの6つの軌道に相当する6軌道6電子をActive Spaceとして考慮した(CASSCF(6,6))。CASSCF(6,6)で求めた構造と分子軌道(MO)についてMulti-Reference Configuration Interaction (MRCI)計算またはComplete Active Space Second order Perturbation Theory (CASPT2)計算を行い高精度のエネルギー値を計算した。基底状態と励起状態について、断熱ポテンシャル面および透熱ポテンシャル面(波動関数が連続的に変化するポテンシャル面)を求めた。量子化学計算にはMOLPROおよびGAMESSプログラムを用いた。

【結果と考察】図3に反応のダイアグラムを示す。CHDとHTの安定構造はほぼ C_2 対称に近いため、励起状態として波動関数の対称性の異なる 2^1A および 1^1B 的な2種類の状態が見つかった。ここで、 1^1B では4つの電子が不飽和炭素全体に拡がり、 2^1A では2つの電子がダイラジカル的になっている。CHDおよびHTの安定構造の励起状態については 1^1B の方が 2^1A よりややエネルギーが低かった。基底状態から励起状態への遷移双極子(transition dipole)の計算値は 1^1B の方が 2^1A より大きく、光照射で 1^1B へ励起されやすいと考えられる。C-C距離を固定した構造最適化計算により励起状態のポテンシャルカーブを求めると(図4)開環するにつれ(C-C距離が広がる) 2^1A と 1^1B の透熱ポテンシャルが交差し 2^1A がより安定になることが分かった。このとき、 C_2 対称性が破れるような非対称振動によって 1^1B から 2^1A への遷移が起こると考えられる。 2^1A 状態のポテンシャルで構造最適化された分子構造は C_2 対称から少しずれており、波動関数の C_2 対称性が破れている。 2^1A 状態の安定構造から分子構造を非対称に変化させると、 2^1A と 1^1A (基底状態)のエネルギーが縮重する円錐交差の構造が見つかる。図5は、 2^1A 状態の安定構造から最も振動数の小さい基準振動の方向へ分子構造を変化させたときの励起状態(2^1A)と基底状態(1^1A)の断熱ポテンシャルを示している。この振動モードでは分子が5員環をつくるような方向へ変位するにつれ、透熱ポテン

シャルが交差する。この過程で励起状態から基底状態への遷移が起これと考えられる。つまり、CHDへの光照射で最初に 1^1B に励起され、開環にともない 2^1A へ遷移し、最後に円錐交差を経て基底状態へ遷移すると考えられる。HTからCHDへの閉環反応も同様の経路をとると考えられる。CHDとHTの選択性にとって、励起状態から生成物へいたる反応動力学が重要である。そこで、 1^1B と 2^1A の交差点から 2^1A および基底状態のポテンシャル面を経て生成物にいたる過程を量子ダイナミクスで検討する。

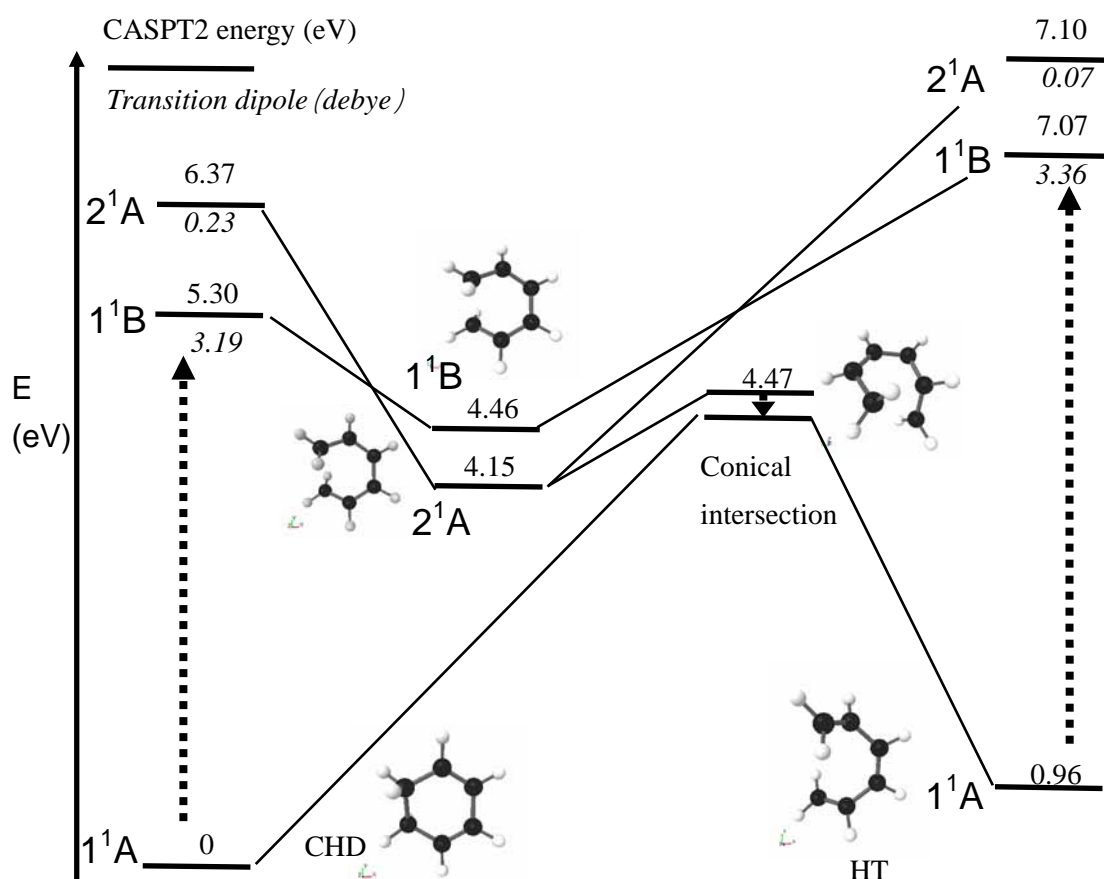


図3 CHDの光反応のダイアグラム。CASPT2エネルギーはCHDの安定構造からの相対値。

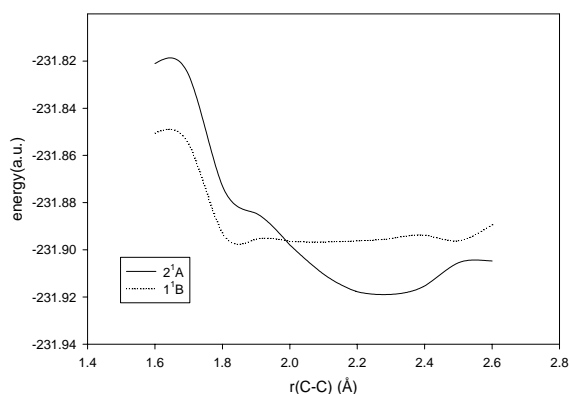


図4 1^1B と 2^1A の透熱ポテンシャル。

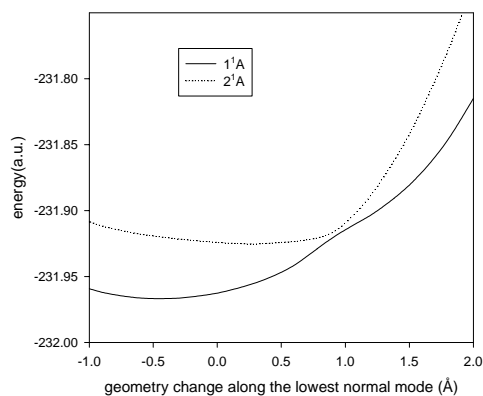


図5 2^1A と 1^1A の断熱ポテンシャル。