

# シクロヘキサジエン、ヘキサトリエン間の光異性化反応における選択制の理論的研究

(上智大院理工<sup>a</sup>, 京都大学福井謙一記念研究センター<sup>b</sup>) ○太田亜由美<sup>a</sup>・石田俊正<sup>b</sup>・南部伸孝<sup>a</sup>

## Theoretical study of selectivity mechanism on photoisomerization reaction between cyclohexadiene and hexatriene

(Sophia Univ.<sup>a</sup>, Kyoto Univ. Fukui Institute for Fundamental Chemistry<sup>b</sup>) Ayumi Ohta<sup>a</sup>, Toshimasa Ishida<sup>b</sup>, Shinkoh Nanbu<sup>a</sup>

Photoisomerization reaction mechanisms between cyclohexadiene(CHD) and hexatriene(HT) have been elucidated by on-the-fly *ab initio* molecular dynamics (MD) simulation at CASSCF/cc-pVDZ level. The energy- relaxation processes from the first ( $S_1$ ) and second ( $S_2$ ) excited states of CHD have been explored; Trajectory Surface Hopping (TSH) method was actually employed with Zhu-Nakamura formula for nonadiabatic transition-probability between two electronic states. As a result, the CHD:HT branching ratio by decaying from  $S_1$  is found to be 5:5. On the other hand, the CHD:HT ratio by  $S_2$  is 1:9; HT was formed overwhelmingly.

### 【序論】

光照射により物質の物性が可逆的に変化する現象・フォトリソミズムを起こす分子として良く知られるジアリールエテンは、構造内に含まれるヘキサトリエン骨格が閉環しシクロヘキサジエン型に変化する。ジアリールエテンに限らず、多くのフォトリソミック分子の反応中心であるシクロヘキサジエン(CHD)、ヘキサトリエン(HT)間の光異性化反応は単なるフォトリソミズムのモデルとしてだけではなく、超高速フォトリソミックの代表例としても注目されてきた。

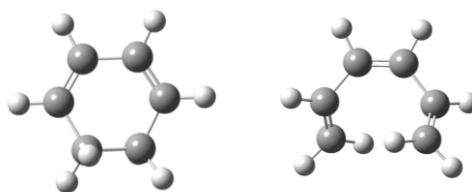


図1 シクロヘキサジエン(左)とヘキサトリエン(右)の構造

これまでに CHD、HT 間の光異性化反応については気相、液相において実験が行われている[1,2]。また、2006年 H. Tamura らの理論的研究により、2自由度モデルにおける量子化学計算が行われ、CHD が光照射により電子励起されたのちに非断熱遷移する過程を解析し、CHD と HT が生成する際の選択性について考察が行われた[3]。

本研究では、全自由度(42自由度)を考慮し、量子化学計算を行いながら非断熱動力学を行う古典軌道ホップ法(TSH法)を用い、CHDの電子基底状態( $S_0$ )から第1励起状態( $S_1$ )及び第2励起状態( $S_2$ )への垂直励起による光異性化過程の理論的解明を目指す。

### 【方法】

光を吸収する前の分子の初期座標および運動量は、 $S_0$ 状態における最適化された分子構造を基に調和振動子解析の結果を用い Wigner 分布を仮定した。さらに、得られた Wigner 分布に基づき、乱数を発生させ決定した。古典軌道の時間発展法には、速度ベルレ法を用いた。二つの電子状態が近接した場合、電子状態間の非断熱遷移による遷移確率は、Zhu-Nakamura 公式を用いた。また、約70個の初期状態を発生させ、統計情報を求めた。一方、量子化学計算には多配置自己無撞着場法(MCSCF)計算を行い、基底関数には Dunning らの cc-pVDZ を用いた。すべての量子化学計算は、量子化学計算プログラムパッケージ MOLPRO2010 を用いた。

### 【結果】

$S_1$ 状態へ励起させた場合、最終生成物の生成比 CHD:HT は 5:5 となった。CHD,HT は約半数の割合でそれぞれ生成した。

典型的な古典軌道を選び、時間経過に沿って分子の構造を解析すると CHD から HT に変化する際には C5-C6 結合が切れ、C5-C6 炭素間距離が広がった後、C2-C3 結合を軸としたねじれ運動が生じることが分かった。また、この結果は H. Tamura らの結果を再現するものとなった。

その一方、 $S_1 \rightarrow S_0$  非断熱遷移が起きるまで時間がかかる反応経路が見いだされその軌道を解析すると、C2-C3 結合を軸とした 360 度ねじれ運動が起こることが判明した。これは後に述べる、 $S_2$  状態への光遷移後の緩和でも見られる現象である。

$S_2$  状態へ励起させた場合では、CHD:HT は 1 : 9 となり、ほとんどの古典軌道で HT が圧倒的に多く生成するという結果となった。この結果により、励起先を変えることにより生成物をコントロールが可能であると示唆される。

また、典型的な古典軌道を選び、時間経過に沿って分子の構造を解析すると、ほぼすべての古典軌道で単純な開環-閉環反応ではなく、C2-C3 結合を軸とした 360 度ねじれ運動が見られた。これは  $S_1$  状態への光励起ではごく一部にしか見られなかった現象である。360 度の回転を伴うことから、 $S_2$  状態への光励起では緩和過程で結晶構造が壊れ、呈色は起こらない可能性が考えられる。また、 $S_1$  状態への光励起でも極稀に結晶構造が壊れる可能性を示唆している。

### 【参考文献】

- [1] H. J. C. Jacobs and E. Havinga, in *Photochemistry of Vitamin D and Its Isomers and of Simple Trienes*, Advances in Photochemistry Vol. 11, edited by J. N. Pitts, S. G. Hammond, and K. Gollnick (Wiley, New York, 1979), pp. 305–373.
- [2] W. Fuß, W. E. Schmid, and S. A. Trushin, *J. Chem. Phys.* **112**, 8347 (2000).
- [3] Hiroyuki Tamura, Shinkoh Nanbu, Toshimasa Ishida, and Hiroki Nakamura, *J. Chem. Phys.* **124**, 084313 (2006).

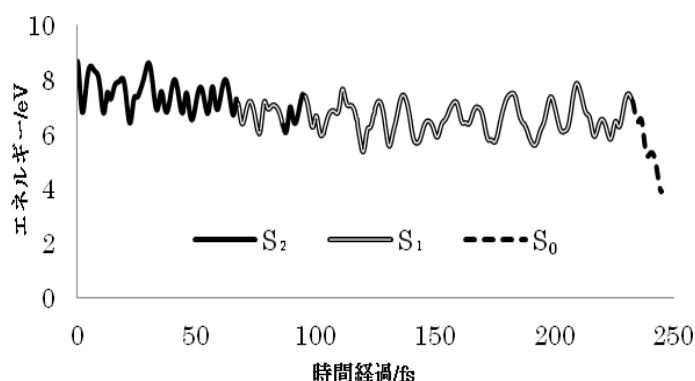


図2 TSH 計算した典型的な古典トラジェクトリの一例

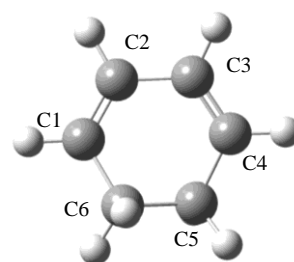


図3 CHD 炭素番号