

2P24 o-キシリレンの光励起電子環状反応機構に関する理論的研究

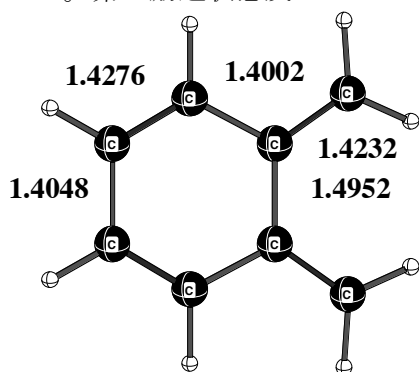
(岐阜大・工) 山田豊和、○酒井章吾

sakai@apchem.gifu-u.ac.jp

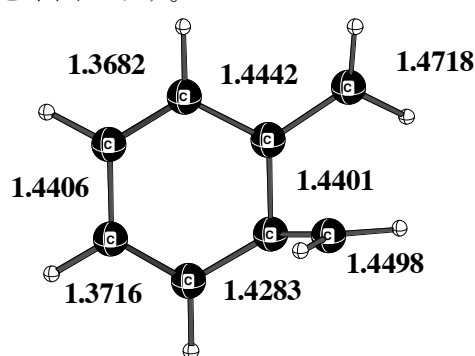
[序] ペリ環状反応の一つであるポリエンの電子環状反応の熱的および光励起による反応過程は軌道対称性から説明されている。熱反応過程においては基底状態のポテンシャルエネルギー面からその根拠について説明される。しかし光励起の反応に関しては励起状態から基底状態への移行に関し Conical Intersection を経由されることが知られており、その反応機構は明確ではない。本発表に於いては o-キシリレンの光励起反応の機構について調べたので報告する。

[計算方法] 電子状態の計算には CASSCF 法を基底関数としては 6-31G(d)を使用した。又、基底状態および励起状態の各結合状態は CiLC 解析により調べた。

[結果及び考察] 光励起に関する反応は基底状態から第一励起状態ポテンシャル面に沿って第一励起安定状態を経て Conical Intersection を経て基底状態のポテンシャル面に到達する経路と Conical Intersection 付近における基底状態での反応経路について調べた。第一励起状態及び Conical Intersection の構造を下図に示す。

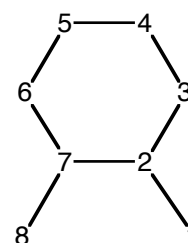
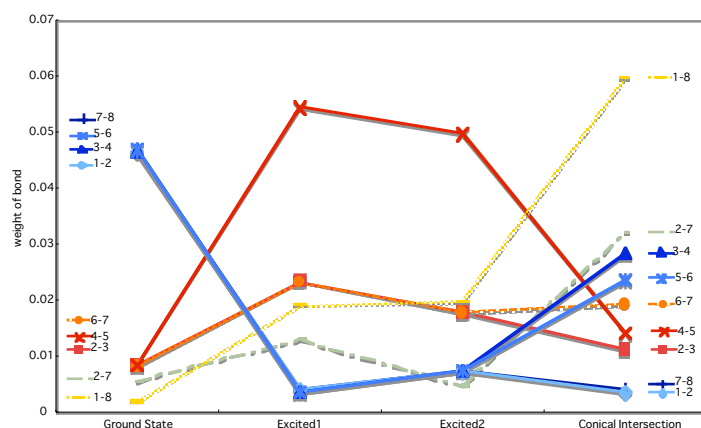


First Excited State



Conical Intersection

第一励起状態の構造では2つのエチレン基の間の C-C 結合が長くポリエン型の構造を示すが Conical Intersection に於いては一方のエチレン基の C-C 結合が長く、もう一方のエチレン基は環に垂直状態になっておりブタジェンの場合に類似の傾向を示す。o-キシリレンの基底状態から垂直励起状態、第一励起状態安定構造を経て Conical Intersection にいたる各結合の状態を図に示す。



図から基底状態と第一励起状態におけるベンゼン環の局在化が大きく異なり HOMO から LUMO への電子状態変化を顕著に示している。o-キシリレンの2つのメチレン基の間の電子状態が Conical Intersection の構造では大きくなり4員環形成過程への導入になっていることがわかる。