

# シクロヘキサジエンの熱的開環反応経路と軟X線吸収スペクトルに関する理論的研究

<sup>1</sup>北大院理, <sup>2</sup>北大院工, <sup>3</sup>北大WPI-ICReDD

○齊田 謙一郎<sup>1</sup>, 関川 太郎<sup>2</sup>, 武次 徹也<sup>1,3</sup>

**【序】** 1,3-シクロヘキサジエン (CHD) から 1,3,5-ヘキサトリエン (HT) への異性化反応は典型的な電子開環反応である. Woodward-Hoffmann (WH) 則によると, 光開環反応では同旋的な経路が, 熱的開環反応では逆旋的な経路がそれぞれ対称許容となることから, 反応の進行に伴って実際に原子がそのように動いていると考えられている. しかし, フェムト秒スケールで進行する反応の実時間観測は難しい. 軟 X 線 (波長 0.1 ~ 10 nm) による炭素 1s 電子の内殻励起スペクトルは化学結合状態を鋭敏に反映するため, 有機化学反応のメカニズム解明のための良いプローブとなり得る. 本研究[1]では, 軟 X 線吸収スペクトルの時間変化と反応経路の対応を理論的に調査した.

**【方法】** GRRM17 プログラムに実装されている DS-AFIR 法により電子基底状態 ( $S_0$ ) における CHD と HT 間の固有反応座標 (IRC) を求め, 得られた IRC 上の各点における内殻励起スペクトルを Tamm-Dancoff 近似 (TDA) に基づく TDDFT 計算によって求めた. 電子状態計算には Gaussian16 プログラムを用い, IRC 計算は B3LYP-D3/cc-pVDZ レベル, TDDFT 計算は TDA-BHHLYP/cc-pCVDZ レベルで計算を行った.

**【結果】** 図 1 に CHD の熱的開環反応における同旋的および逆旋的な IRC を示す. 逆旋経路の TS1 (1.90 eV) は同旋経路の TS2 (3.36 eV) よりも 1.46 eV 低く, WH 則で逆旋経路が対称許容となることと矛盾しない. それぞれの IRC に沿って内殻励起スペクトルを算出すると, CHD 平衡構造では 285 eV 付近に現れる吸収ピーク (ピーク X) が, 逆旋経路では高エネルギーシフトする一方, 同旋経路では低エネルギーシフトすることがわかった (図 2). ポンププローブ実験で観測される軟 X 線吸収の時間変化[1]は, 光励起された CHD が 200 fs 以内に電子基底状態へ遷移し, その後の 200 fs 程度で逆旋経路に従う熱的開環反応が起こり HT へ至ることを反映している, と解釈できる.

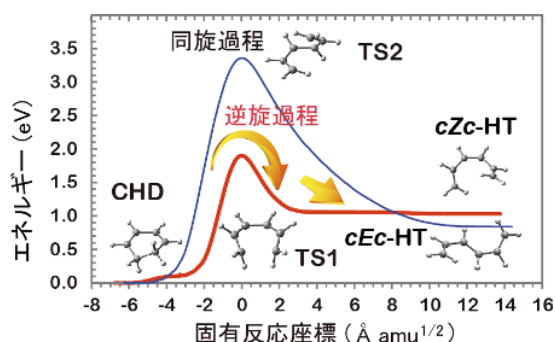


図 1. CHD の熱的開環反応における同旋的および逆旋的な IRC に沿ったエネルギープロファイル.

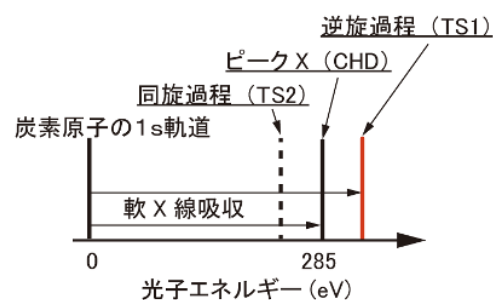


図 2. 内殻励起スペクトルにおいてピークシフト方向が逆旋経路と同旋経路で異なる.

## 【参考文献】

[1] T. Sekikawa, N. Saito, Y. Kurimoto, N. Ishii, T. Mizuno, T. Kanai, J. Itatani, K. Saita, T. Taketsugu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **25**, 8497–8506 (2023).