

1P032

芳香族分子と金属カチオン間における π -カチオン相互作用の理論的研究

(青学大・理工) ○大極光太、中田恭子

【序】金属イオンと有機配位子間における π -カチオン相互作用は水素結合と同じ非共有結合でありながら非常に強い静電引力で結合しており、有機・無機化学だけでなく生体系の分野において非常に重要である。しかしながらその電子励起状態で起こる反応の詳細についての研究は少ない。本研究では π -カチオン非共有結合系で起こる光化学反応の典型的なモデルとして、ベンゼン (Bz) と Na、Mg 金属錯体の基底状態、励起状態におけるポテンシャルエネルギーを計算し、そこで起こる Bz-金属間電子移動反応機構を明らかにした。

【方法】Na, Na⁺, Mg, Mg⁺, Mg²⁺ 金属それぞれについて Bz-金属間距離 (R) を横軸にとったポテンシャルエネルギー曲線を 6~8 電子 10 軌道を活性空間とした状態平均 CASSCF 法によって計算した。ベンゼン分子は最適化した構造を用い、錯体の対称性は C_{6v} に固定した (図 1)。基底関数には 6-31G を用い、Molpro および GAMESS を用いて計算を行った。

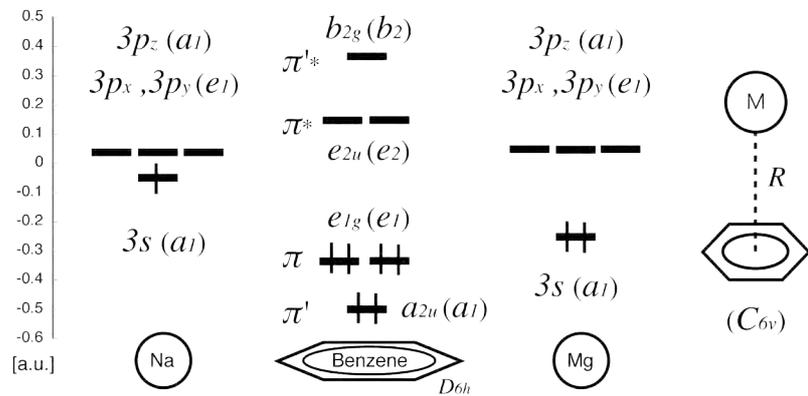


図 1 分子軌道エネルギー準位と錯体の模式図

【結果と考察】起こりうる電子遷移は主に①ベンゼンと金属原子が近づいたときに起こる π 軌道から 3s, 3p 軌道、あるいは 3s 軌道から π^* 軌道への Bz-金属間電子移動を伴う遷移と、② $\pi \rightarrow \pi^*$ と $3s \rightarrow 3p$ への分子内または原子内遷移である。図 2 に Bz-Na⁰, Mg⁰ 錯体の結果を示す。中性 Na の場合、低エネルギー励起状態で電子移動を伴う遷移が起こるのは 1^2E_2 状態の $3s \rightarrow \pi^*$ 遷移 (電子遷移は禁制) のみである。その状態の電荷分布は Bz⁻-Na⁺ となるので、静電引力のため R が小さくなるにつれてエネルギーが下がり、またその最小値の R (~2.2Å) は Bz-Na⁺ 基底状態の場合 (~2.5Å) より小さくなる。したがって Na 原子がベンゼンに近づくほどより遷移エネルギーは小さくてすむ。しかしながらそのエネルギー極小値付近で交差している解離的な 2^2A_1 状態は $3s \rightarrow 3p_z$ 原子内遷移であるため、励起状態では電子移動反応は起こらない。Mg⁰ 原子の場合、Na⁰ と比べて $3s-3p$ 遷移のエネルギー間隔は大きく異なるが、それ以外はよく似ている。すなわち電子移動を伴う遷移は 1^2E_2 状態だけなので、励起状態では電子移動反応は起こらない。

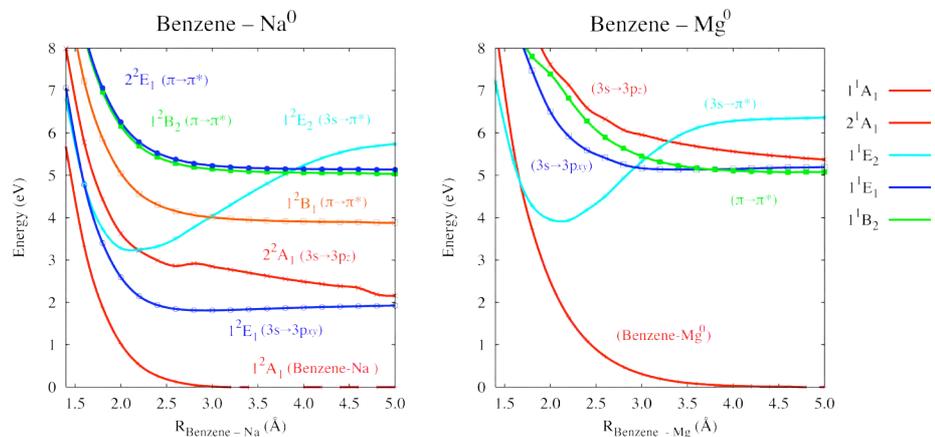


図 2 Benzene - Na⁰, Mg⁰ のポテンシャルエネルギー曲線

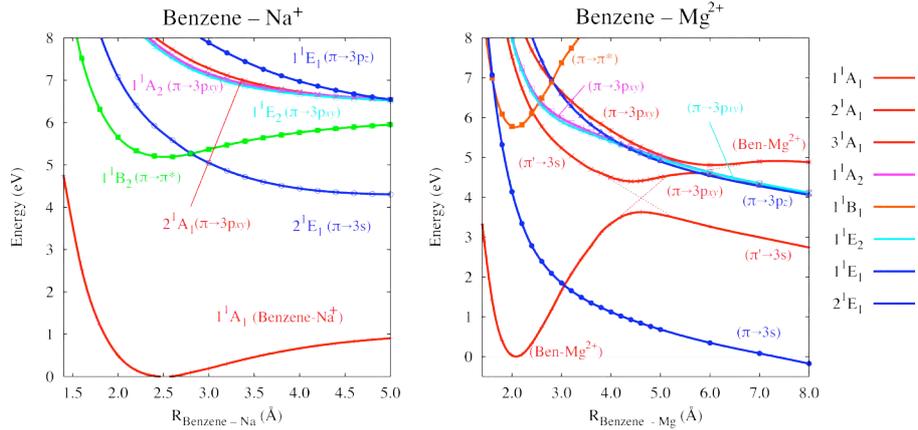


図3 Benzene - Na⁺, Mg²⁺のポテンシャルエネルギー曲線

図3に Bz-Na⁺, Mg²⁺錯体の結果を示す. この2つは金属原子に価電子がないため、主にπ軌道から 3s, 3p 軌道への電子移動を伴う π→3p_{x,y} 遷移の B₁, B₂, E₁ 状態 ($e_1 \otimes e_1 = b_1 + b_2 + e_1$) と π→3s, 3p_z 遷移の E₁ 状態 ($e_1 \otimes a_1 = e_1$) が現れる. Na⁺の場合、π→π*遷移の 1¹B₂ 状態はエネルギー極小値付近で解離的な π→3s 遷移の 2¹E₁ 状態と交差していることから、1¹B₂ 状態から 2¹E₁ 状態への内部変換によって励起状態電子移動反応が起こりえる. Mg²⁺の場合、π軌道から Mg 金属への電子移動を伴う遷移状態の電荷分布は Bz⁺-Mg⁺であり、カチオン間の反発からそのポテンシャルはより解離的な急勾配になっている. その中で π→3s 遷移の 1¹E₁ 状態とは π'→3s 遷移の 1¹A₁ 状態は 1¹B₁(π π*) 状態と平衡核間距離付近(R=2Å)で交差しており、内部転換によって電子移動反応が可能となる. さらに π→3s 遷移は許容電子遷移なので、1¹E₁ 状態へ直接励起されることによっても π π* 状態を経由せずに電子移動が起こる. また 1¹E₁ 状態は R=3Å で 1¹A₁ 状態と交差しており、基底状態における電子移動を伴う解離のエネルギー障壁は約 1.8eV となることがわかった.

Bz-Mg⁺錯体では Mg⁰ と Mg²⁺の励起状態がひとつになった様なポテンシャルエネルギー曲線になっている. すなわち Bz-Mg²⁺のイオンペア電荷分布になる 1²E₂ 状態が R=1.9 付近でエネルギー極小値を持っており、また R が長くなるとともに π→3s 遷移の 2²E₁ 状態が他の状態と平衡核間距離付近で交差・擬交差しながら下がっていく. したがって後者において π→3s 遷移の性質をもつ 2²E₁ 状態に内部転換することによって励起状態電子移動反応が可能となる. さらに許容遷移である 3s-3p_{x,y} 遷移の 2²E₁ 状態も R が長くなることで電子移動状態である π→3s 遷移状態へと性質が変わることがわかった.

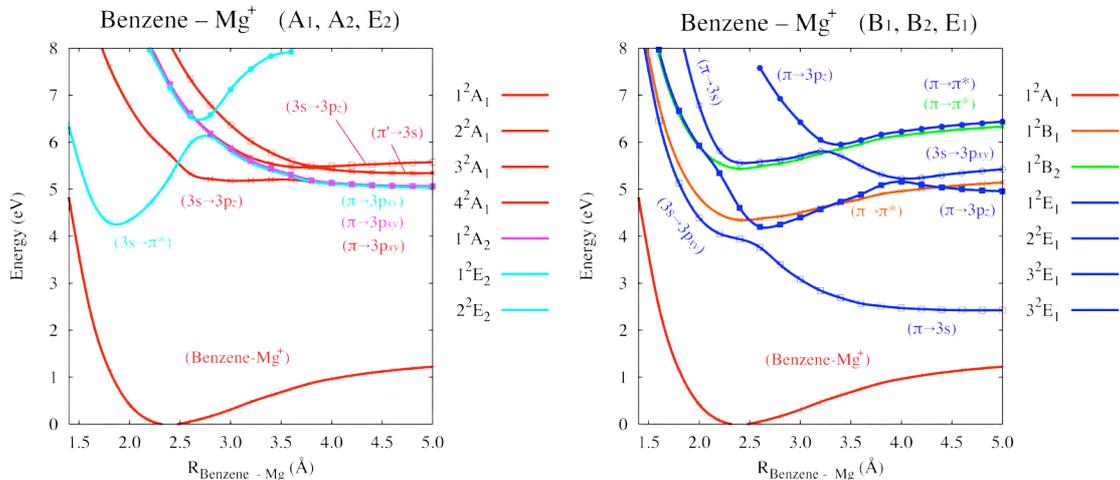


図4 Benzene - Mg⁺のポテンシャルエネルギー曲線 (左: A₁, A₂, E₂; 右: B₁, B₂, E₁)