

2B19

マイクロ溶媒和負イオンの光電子脱離分光から見た“溶媒極性”の物理的背景 (1)

(東北大・院理) ○前山俊彦、吉田啓二、八木泉、藤井朱鳥、三上直彦

【序】 極性溶媒中では溶質分子の物理的性質や化学反応性が大きく変化するが、その変化の度合いは、個々の溶媒分子(双極子モーメント、分極率)やバルク液体(誘電定数)の持つ物理的性質では表しきれない。そのため、物理有機化学の分野では種々の溶媒中の溶質分子の物理・化学的挙動の変化を調べ、それらの間の相関を検討することによって経験的な“溶媒極性”の尺度をパラメータ化する作業がさかんに行われていた[1,2]。その中でも、最も多くの溶媒について決定されているのが、Dimroth-Reichardtの $E_T(30)$ 値である。これは、通称Reichardt's dye (=2,6-diphenyl-4-(2,4,6-triphenylpyridinio)phenolate)と呼ばれる分子のCT($\pi\pi^*$)吸収帯の各溶媒中における遷移エネルギーを kcal mol^{-1} 単位で表したものであり、これが大きい(すなわち大きなブルーシフト)ほど“極性”が大きいとされている。Fig.1 は様々な溶媒の $E_T(30)$ 値を、その誘電定数に対してプロットしたものである。非プロトン性溶媒の $E_T(30)$ 値には双極子モーメントや誘電定数と一定の相関が認められるが、水、アルコールといったプロトン性溶媒については、それらの物理定数とは無関係に大きな値をとることがわかる。しかし、興味深いことにプロトン性、非プロトン性に関わらず、 $E_T(30)$ 値は別の溶質分子の吸収ピークシフトや S_N1 反応の活性化自由エネルギーとの間に線形の相関を示すことが知られている。これらのことは、プロトン性溶媒をも含んだ上で、溶質・溶媒分子間の相互作用に、必ず経験パラメータに関する物理法則が存在するという事実を示している(だからこそ、経験パラメータが価値を持つ)。しかし、これまで行われた“溶媒極性”に関する報告を概観すると、その背景にある物理法則の抽出は十分に行われていない。本研究では、溶液中のReichardt's dyeのモデルシステムと見なせる、気相において単一分子に溶媒和された芳香族ケチル負イオンを対象とした電子脱離分光実験を通じて、“溶媒極性”の物理的な意味を考察する。

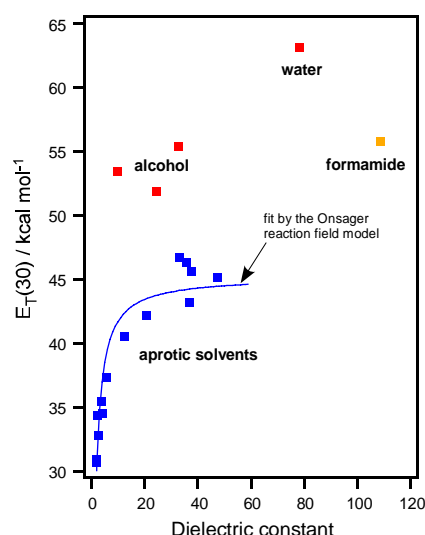


Fig.1 種々の溶媒の誘電定数と $E_T(30)$ 値の相関

【溶媒和による遷移エネルギーシフト】 電子吸収帯の溶媒和によるエネルギーシフトは、基底状態と励起状態における溶媒和エネルギーの差に起因する。そのうち溶質分子の電荷分布の変化($\Delta\rho_{eg}(\mathbf{r})$)に依存する項は、溶媒と電荷の相互作用ポテンシャルを $V(\mathbf{r})$ とすると

$$\Delta E_{eg}^{\text{sol}} = \iiint_{\text{solute volume}} V(\mathbf{r}) \Delta\rho_{eg}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}$$

と書ける。これを、ベクトル場の公式を使って変換すると

$$\Delta E_{eg}^{\text{sol}} = - \iiint_{\text{solute volume}} \mathbf{P}_{eg}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{F}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}, \quad \mathbf{F}(\mathbf{r}) \equiv -\text{grad } V(\mathbf{r})$$

のように表すことができる。ここで、 $\mathbf{P}_{eg}(\mathbf{r})$ は遷移に伴う電子移動の量と方向に対応するベクトル量である。したがって、電子の移動に対してより強い力を働かせる傾向を持つ溶媒ほどエネルギーシフトが大きくなり、“極性”が大きいとされることになる。つまり、“溶媒極性”に直接関わるのは、始状態の溶媒配向において溶媒が電子にかける力=相互作用ポテンシャルの勾配であって、相互作用エネルギーの大きさ自体ではない。

【ケチル負イオンによる Reichardt's dye のモデル化】 Reichardt's dye は非常に大きな分子であるため、ピリジンに対して 2,4 位のフェニル基を水素置換した分子について量子化学計算を行い、分子周辺の静電ポテンシャルを検討した。その結果、正電荷が芳香環全体に非局在化するのに対し、負電荷は酸素原子の周りに局在していることがわかった。したがって、基底状態の Reichardt's dye は分子全体としては中性であるが、常温液相中で負イオンに近い振る舞いをする事が予想される。TDDFT 計算によると、第1励起状態の電子配置は HOMO-LUMO 遷移の寄与が半分ほどであり、概ねフェノレート周辺からピリジン側への電子移動と見なせる。

この状況は芳香族ケチル負イオン(ベンゾフェノン、フルオレノンのラジカルアニオン)のケース[3]と非常によく似ている。これらは近赤外～可視領域に分子内CT吸収帯(π^* - π^{**} 遷移)を持ち、極性溶媒中ではそれがブルーシフトする。電子基底状態において余剰電子が占有する π^* 軌道はカルボニル基に 40%程度分布し、残りは芳香環にある。一方、 π^{**} 軌道は芳香環のみに広がっている。

ケチル負イオンに溶媒分子を 1 個だけ配位させたときの電子状態の変化を単純化した一次元モデルポテンシャルで表したのが、Fig.2 である。上段のポテンシャル図において青の実線が負イオン単体のときの余剰電子が感じる実効ポテンシャルであり、赤の点線が溶媒の影響を受けたものである。横軸は電子の空間座標を示す。基底状態の π^* 軌道は真空レベルより低いが、励起状態の π^{**} 軌道は真空レベルより不安定で自発的に崩壊する(自動電子脱離)。垂直電子脱離エネルギーの溶媒和によるシフト(ΔVDE)は、負イオン基底状態と中性状態の溶媒和エネルギーの差($E_{neutral}-E_g$)であるが、電子相関を考慮しない粗い近似のもとでは、基底状態の余剰電子と溶媒分子の相互作用の大きさと見なすことができる。電子吸収帯への垂直遷移エネルギーのシフトは、負イオンの基底状態と励起状態の溶媒和エネルギーの差($\Delta VAE=E_e-E_g$)なので、 $\Delta VDE_{ex}=\Delta VDE-\Delta VAE$ なる量は $E_{neutral}-E_e$ に等しい。これは、負イオン励起状態の余剰電子と溶媒分子の相互作用エネルギーに相当する。Fig.2 下段のポテンシャルは、上段の実効ポテンシャルから余剰電子と溶媒分子の間の相互作用の寄与(つまり、前節の $V(\mathbf{r})$)を抜き出したものである。実験的に ΔVDE と ΔVAE を決定すれば、 $V(\mathbf{r})$ の大きさと勾配の相違に関する情報が得られる。《引き続き講演 2P033 要旨において、実験結果に基づく議論を展開する。》

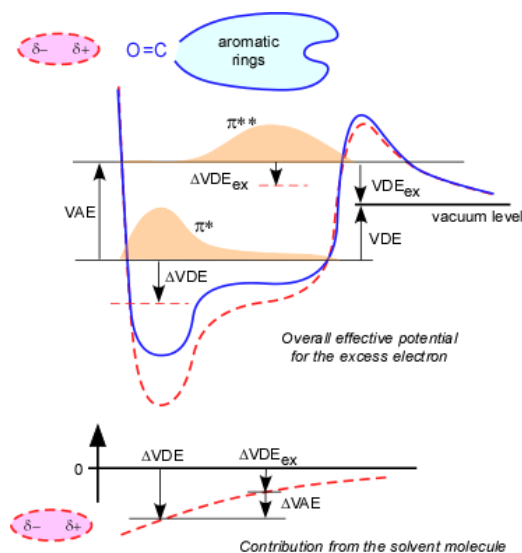


Fig.2 芳香族ケチル負イオンの余剰電子と溶媒分子の一次元相互作用モデル

垂直電子脱離エネルギーの溶媒和によるシフト(ΔVDE)は、負イオン基底状態と中性状態の溶媒和エネルギーの差($E_{neutral}-E_g$)であるが、電子相関を考慮しない粗い近似のもとでは、基底状態の余剰電子と溶媒分子の相互作用の大きさと見なすことができる。電子吸収帯への垂直遷移エネルギーのシフトは、負イオンの基底状態と励起状態の溶媒和エネルギーの差($\Delta VAE=E_e-E_g$)なので、 $\Delta VDE_{ex}=\Delta VDE-\Delta VAE$ なる量は $E_{neutral}-E_e$ に等しい。これは、負イオン励起状態の余剰電子と溶媒分子の相互作用エネルギーに相当する。Fig.2 下段のポテンシャルは、上段の実効ポテンシャルから余剰電子と溶媒分子の間の相互作用の寄与(つまり、前節の $V(\mathbf{r})$)を抜き出したものである。実験的に ΔVDE と ΔVAE を決定すれば、 $V(\mathbf{r})$ の大きさと勾配の相違に関する情報が得られる。《引き続き講演 2P033 要旨において、実験結果に基づく議論を展開する。》

【参考文献】 [1] C. Reichardt, *Chem. Rev.* **94**, 2319 (1994); [2] A. R. Katritzky et al., *Chem. Rev.* **104**, 175 (2004); [3] I. Yagi et al., *J. Phys. Chem. A* **111**, 7646–7652 (2007)