

(阪市大院理) ○杉崎研司・豊田和男・佐藤和信・塩見大輔・工位武治

**【序論】** 電氣的に中性で二配位の炭素原子を持つカルベン化合物は、一般に、( $\sigma^2$ )電子配置を持つ一重項状態と、( $\sigma,\pi$ )電子配置を持つ三重項状態が小さなエネルギーギャップで存在し、オレフィンへの付加環化反応や、Wolff 転移反応、1,2-転移反応など、電子状態を反映して様々な化学反応を起こすことが知られている[1]。カルベンの UV-vis スペクトル測定は、基底状態におけるスピン多重度の決定や、吸収強度の時間変化測定による反応速度定数の決定など、カルベン分子の物性理解に重要な役割を担ってきた。そして近年、ジアゾ前駆体への光照射によるカルベン分子生成反応の研究[2]や、カルベン分子の励起状態からの緩和過程の研究[3]が報告されるなど、カルベンの電子的励起状態そのもの、特に、第一電子励起状態だけでなく、第二、第三励起状態など、紫外光領域に現れる励起状態に対する関心も高まりつつある。

一重項カルベンの第一電子励起状態は、HOMO-LUMO 一電子励起が主配置であり、小さな HOMO-LUMO エネルギーギャップを反映して、長波長領域に吸収帯が現れる。第一電子励起状態を扱った研究は、実験・理論計算ともに多く報告されているが、第二、第三電子励起状態など、紫外光領域に現れる電子状態を理論的に取り扱った研究はほとんどない。これらの励起状態は非断熱カップリング研究のモデル系として注目されており、量子化学計算による系統的研究は、実験結果を正しく理解するためにも非常に重要である。我々は、代表的な一重項アリルカルベンであるハロゲン置換フェニルカルベン (PhCY, where Y = F (1), Cl (2), and Br (3))および一重項アルキルカルベンであるハロゲン置換トリフルオロメチルカルベン ( $\text{CF}_3\text{CY}$ , where Y = F (4), Cl (5), and Br (6))の励起状態計算から、一重項カルベンが HOMO-LUMO 二電子励起状態を比較的低エネルギー領域に持つことを見出している[4]。今回我々は、基底一重項カルベン 1-6 について、CASSCF/MRMP2 計算による励起状態計算から、UV-vis スペクトルの帰属を行うとともに、HOMO-LUMO 二電子励起状態に対する置換基効果の考察や、二電子励起状態における構造緩和についても検討を行った。

**【計算条件】** 分子構造は B3LYP/6-311G\*法により最適化を行い、CASSCF/cc-pVTZ 波動関数を参照関数とした MRMP2 計算により、垂直励起エネルギーを求めた。CASSCF 法における活性空間は、PhCY 分子系では 12 電子 10 軌道、 $\text{CF}_3\text{CY}$  分子系では 18 電子 12 軌道とした。

**【結果と考察】 I. 垂直励起エネルギーと UV-vis スペクトル** Figure 1 に、2 の UV スペクトルと MRMP2 法による理論スペクトルを示す。2 は以前に、Pliego らにより、CASPT2 計算が報告され、307 nm の最も強度の強い吸収帯は $\pi\pi^*$ 励起状態である  $3^1\text{A}'$ 状態に帰属されている[5]が、282 nm に観測された吸収帯の帰属はこれまで報告がない。MRMP2 計算によると、307 nm の吸収帯は、 $3^1\text{A}'$ 状態に帰属され、Pliego らによる帰属を支持する結果となった。一方、282 nm に観測された吸収帯は、MRMP2 法で 4.57 eV (271 nm)に求められた  $4^1\text{A}'$ に帰属した。 $4^1\text{A}'$ 状態は、HOMO-LUMO 二電子励起が主配置であり、簡便な励起状態計算法である CIS 法や、

断熱近似の下でのTD-DFT法などでは求めることができない。このような、HOMO-LUMO二電子励起状態は、今回計算した全ての一重項カルベンにおいて、200–300 nmの領域に求められ (1; 5.57 eV (223 nm), 3; 4.33 eV (286 nm), 4; 6.14 eV (202 nm), 5; 4.68 eV (265 nm), 6; 4.33 eV (286 nm))、UV-vis スペクトルにも寄与していることが示された。この結果は、一重項カルベンの励起状態研究において、多電子励起を考慮に入れることが重要となる場合があることを示している。

## II. HOMO-LUMO 一電子および二電子励起状態に対する置換基効果

Figure 2 に示すように、HOMO-LUMO 一電子および二電子励起状態の垂直励起エネルギーと、ハロゲン原子の電気陰性度との間に一次の相関があることが分かった ( $R^2 > 0.99$ )。この傾向は、誘起効果と共鳴効果による HOMO-LUMO エネルギーギャップ変化によって、一重項-三重項エネルギーギャップと同じように説明できる。HOMO-LUMO 二電子励起状態の回帰直線の傾きは、一電子励起状態のもの約2倍であり、励起に関与する電子数を反映して

いると考えられる。PhCY 分子系と CF<sub>3</sub>CY 分子系の回帰直線の傾きの違いは、フェニル基とトリフルオロメチル基の電子吸引力の強さに由来していると考えられる。

## III. HOMO-LUMO 二電子励起状態における構造緩和

HOMO-LUMO 二電子励起状態は、( $\pi^2$ ) 電子配置で表わされ、基底状態とは大きく異なった分子構造をとると考えられるので、CASSCF/cc-pVTZ 法による構造最適化を試みた。励起状態計算に用いたものと同じ活性空間では state-specific CASSCF 波動関数が収束しなかったため、HOMO および LUMO のみを含む CASSCF(2,2)により構造最適化を行っている。この結果については、当日発表する予定である。

### 【参考文献】

- [1] *Reactive Intermediate Chemistry*, Moss, R. A.; Platz, M. S.; Jones, M., Jr. Eds. Wiley-Interscience, Hoboken, 2004. [2] (a) Wang, J., et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16446–16447. (b) Lee, H.; Miyamoto, Y.; Tateyama, Y. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 562–567. [3] (a) Noller, B., et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14908–14909. (b) Noller, B., et al. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 3041–3050. [4] (a) 杉崎・豊田・佐藤・塩見・工位 分子構造総合討論会 2003, 4Ba03. (b) 杉崎・豊田・佐藤・塩見・工位 分子構造総合討論会 2004, 1P025. [5] Pliego, J. R., Jr. et al. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 7481–7486.

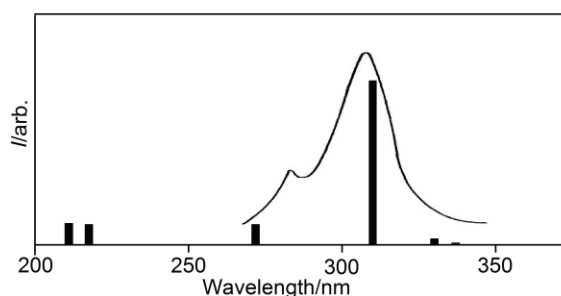


Figure 1. PhCCl (2)の実験 UV スペクトルおよび MRMP2 理論スペクトル

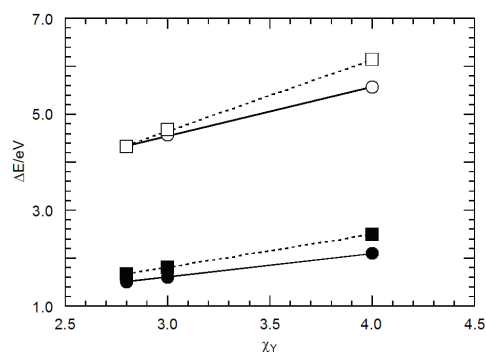


Figure 2. ハロゲン原子の電気陰性度と垂直励起エネルギーの関係 ●; PhCY (1e), ○; PhCY (2e), ■; CF<sub>3</sub>CY (1e), □; CF<sub>3</sub>CY (2e)