

光脱離により引き起こされる遷移状態付近の分子振動

— 化学反応ダイナミクスのシミュレーション —

(東北大院理) ○中村公亮、保木邦仁、河野裕彦

【序】化学反応機構の解明は、化学における大きな目標の一つである。特に、1930年代にアイリングらが反応速度論を体系化してから、遷移状態における分子の性質が多くの化学者により研究されてきた。遷移状態における分子性質は反応機構解明のための重要な手がかりとなり、反応速度や選択性の決定に重要な役割を果たすことが知られている。また、1990年以降の実験技術の発達に伴い、化学反応における分子の時間依存分光が可能になってきた。例えば、バクテリオロドプシンのレチナル基異性化における遷移状態付近の分子振動運動の観測があげられる[1]。

【手法】本研究では、シクロオクタテトラエン(COT)のリング反転・結合交代異性化に着目し、遷移状態付近の分子ダイナミクス及び化学結合変化の機構解明を第一原理計算法に基づいて行う(図1参照)。電子状態計算にはCASSCF法を用いた。ここで、8電子8軌道を活性空間に含めることによって、中性COT分子のフロンティア軌道を含む全 π 電子相関の正しい記述を

目指した。また、核の運動は速度ベレル法を用いて古典力学に基づき評価した。

【結果】図2に中性の安定状態と遷移状態の電子状態を示す。安定状態は、 sp^2 混成軌道として理想的な角度(120度)をとるために、非平面構造(D_{2d})になった。また、リング反転異性化の遷移状態(D_{4h})は平面構造になった。軌道bに電子が2つ占有している構造1と、aに電子が2つ占有している構造3は結合交代の異性体である(分子軌道は図3参照)。この異性化の遷移状態は D_{8h} の対称性を持ち、縮退した軌道aとbに1つずつ電子が入っていた。従って D_{4h} よりも D_{8h} のほうがエネルギーの高い遷移状態となる。

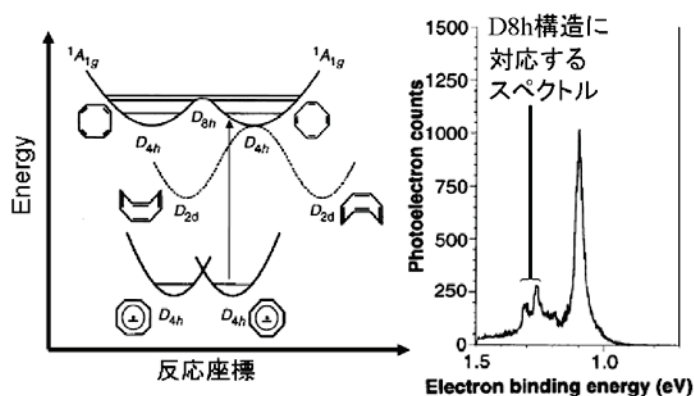


図1 シクロオクタテトラエン(COT)の中性と負イオンのポテンシャル面の模式図(左図)及び負イオンの光電子スペクトル(右図)。アニオン分子は、中性分子の異性化に関する遷移状態と同じ平面構造を持っており、リング反転・結合交代異性化に関する遷移状態付近の運動が観測された[2]。

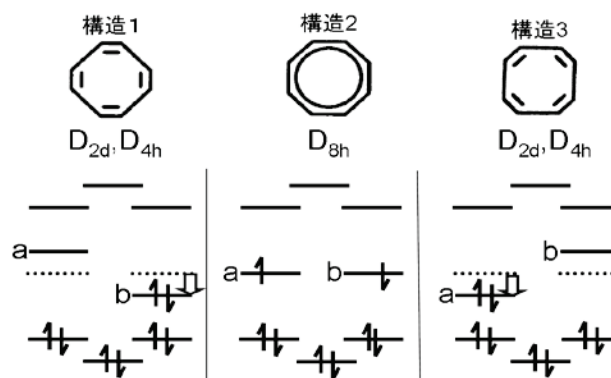


図2 COTの3つの分子構造と全 π 軌道の電子配置。

図4に異性化反応の活性化エネルギーを示す。HF法とCASSCF法の結果には大きな違いが見られた。特に、 D_{8h} 構造においては電子状態の性質が根本的に異なり、HF法では縮退した軌道a, bに等しく電子が占有した状態を記述できない。従って、COT分子の異性化を正しく解析するためには多参照理論による電子状態計算が必須であることが分かった。一方、最小基底系を用いた計算は定性的に正しい結果を与えた。

図5にCOT分子のリング反転・結合交代異性化に伴う分子ダイナミクスを示す。但し、初期構造はアニオン分子の安定状態(D_{4h})とし、電子状態計算はCASSCF/STO-3Gにより行った。分子振動の全エネルギーは、ゼロ点振動エネルギーの $33,000\text{ cm}^{-1}$ より少し大きく($44,000\text{ cm}^{-1}$)設定した。本稿で示した結果では、時刻250 psと450 psにおいてリング反転異性化と結合交代異性化が同時に起こっていた。また、結合交代に伴い軌道aとbの電子占有数の変化がすばやく(数fs以内)におきることが明らかとなった。現在は、図1に示された光電子スペクトルを解析するために、より長時間の動力学を評価している。

[1] T. Kobayasi, T. Saito and H. Ohtani, *Nature*, **414** (2001) 531.

[2] S. A. Chacko et al, *J. Org. Chem.* **72** (2007) 494; S. Ishiuchi et al, *Angew. Chem. Int. Ed.* **44** (2005) 6149; P. G. Wenthold et al, *Science*, **272** (1996) 1456.

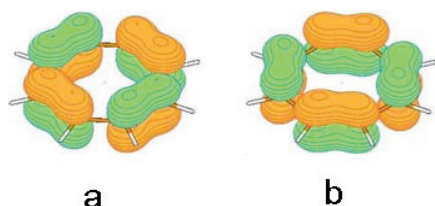


図3 図2のaとbに対応する自然軌道。炭素-炭素間二重結合の位置は、この2軌道の電子占有数で決定される。

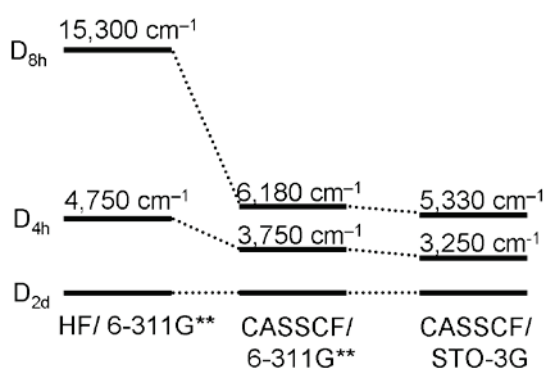


図4 リング反転異性化と結合交代異性化の活性化エネルギー。HF法や最小基底系(STO-3G)による結果と比較した。図中 D_{2d} は安定構造、 D_{4h} はリング反転異性化の遷移状態、また D_{8h} は結合交代異性化の遷移状態を表す。

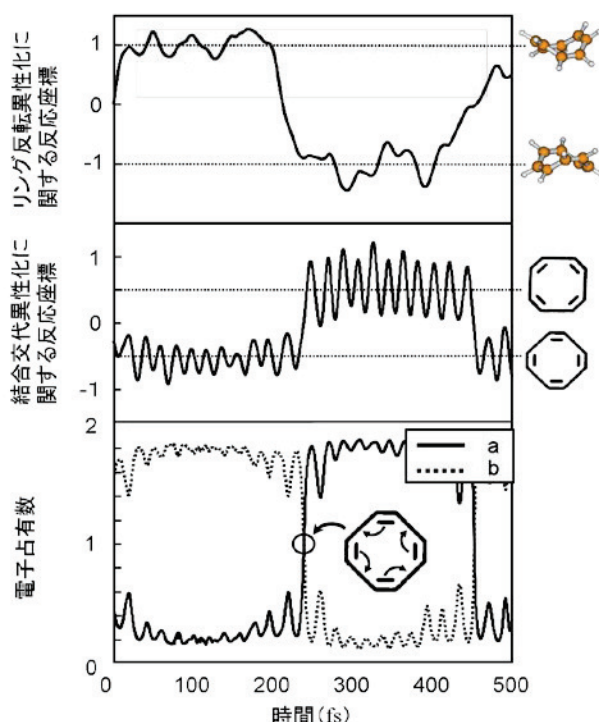


図5 (上段)リング反転に関する反応座標の時間変化。(中段)結合交代異性化に関する反応座標の時間変化。(下段)自然軌道aとbの電子占有数の時間変化。