

光電子脱離によって誘起される π 系異性化反応の置換基効果

(東北大院理) ○中村公亮、菅野学、河野裕彦

【序】本研究で取り上げる分子のひとつシクロオクタテトラエン (COT、図1) はその特異的な π 電子状態から、非平面構造が最安定構造であるのに対し平面構造が遷移状態となっており、平面での最安定構造は正八角形構造ではなく結合交替構造である。このような構造的特徴からアニオンの分子構造が中性遷移状態の構造と近く、アニオンの光電子スペクトルによる遷移状態観測のモデル分子として研究されている[1]。

取り上げるもうひとつの分子であるセミブルバレン (SBV、図2) は低温でコープ転位を起こす分子として知られている[2]。またコープ転位は一電子イオン化により加速されることが報告されている[3]。

以上に挙げた二種の分子は単分子で異性化を行い、その反応に共役系が関わるという共通点を持つ。このため共鳴効果を持つ置換基の導入によって上記のスペクトルや反応性が制御できると推測できる。

【目的】本研究では、COT誘導体の異性化 (図1) の遷移状態に対応したアニオンの光電子スペクトルの形状制御、およびSBV誘導体の電子触媒コープ転位の置換基導入による反応性の変化を明らかにすることを目的とする。

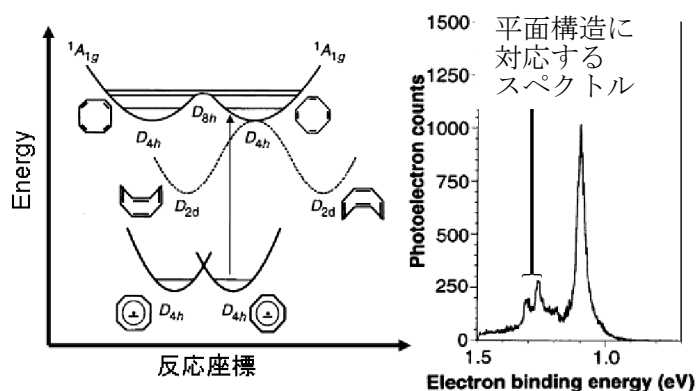


図1 COTの中性と負イオンのポテンシャル面の模式図 (左図) 及び負イオンの光電子スペクトル (右図)。アニオン分子は、中性分子の異性化に関する遷移状態と同じ平面構造を持っており、リング反転・結合交替交代異性化に関する遷移状態付近の運動が観測された[1]。

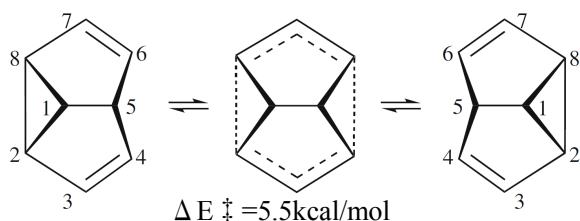


図2 SBVのコープ転位模式図、両端が安定構造で中央が遷移状態である。COTの場合と同様に反応物と生成物はまったく同じ構造をとる。

【対象分子と手法】COTおよびSBV誘導体にはフッ化物、アゾ体、シアノ化物を考え、置換基を図3に記載した位置に導入したものを調べた。電子状態計算には両者ともCASSCF法を用いた。活性空間は分子環上の8電子8軌道で、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。また基底関数はcc-pVDZを用いた。

【結果】対象としたCOT誘導体の安定構造は無置換COTと同様に非平面であり、平面の遷移状態も無置換COTと同様に存在した。アニオンの安定構造もやはり全てが無置換COTと同様に平面構造であった。しかし無置換COTアニオンでは分子環上の結合距離が互い違いに異なる結合交替構造をとっているのに対し、図3中置換基AとBが異なる誘導体(以下Homo体)のアニオンでは八員環の結合長は全て等しくなっていた。これは無置換COTでは正八角形構造で縮退する軌道の電子を安定化させるためにヤーン-テラー歪みと同様の対称性低下が起こるが、Homo体では置換基により縮退が解けるためにこのような歪みが起こらないためと考えられる。

この結果から、無置換COTアニオンの光電子スペクトルでは平面構造上の二重井戸ポテンシャル(図1左上)に特有の二重に分裂したピークが見られるが、Homo体のアニオンのポテンシャルは中性のポテンシャルと同じであり、振動基底状態はいわば“偶関数”となっている。よってFrank-Condonの原理から中性分子の“奇関数型”の波動関数を持つ振動状態への遷移が起こらず、二重に分裂したピークが観測されないことが示唆される(図4)。

SBV誘導体の電子触媒コープ転位反応の選択性については当日議論する。

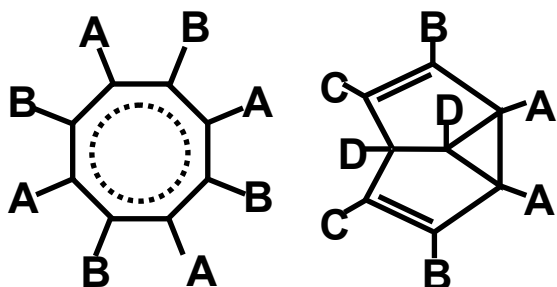


図3 COT(左)およびSBV(右)誘導体の置換基位置の模式図

COT誘導体に二種の置換基を挿入する際は上図のように交互に導入する。SBV誘導体ではCs対称性が保存されるように置換基を導入する。

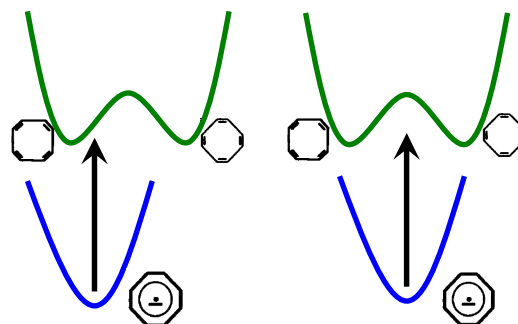


図4 COT誘導体におけるイオン化模式図上(緑)が中性の、下(青)がアニオンのポテンシャルを示し、左が無置換COT、右がHomo体のモデルである。

Homo体では上下のポテンシャルの対称性が等しく奇関数の波束への遷移が禁制となる。

[1] P. G. Wenthold, D. A. Hrovat, W. T. Borden, W. C. Lineberger. *Science*, **272**, 1456, 1996.

[2] A. K. Cheng, F. A. L. Anet, J. Mioduski, J. Meinwald. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 2887, 1974

[3] N. L. Bauld, D. J. Bellville, R. Pabon, R. Chelsky, G. Green. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 2378, 1983