

## フルオレノンアニオンのプロトン性溶媒中における異常発色：

## 気相クラスター光電子脱離分光と DFT 計算による解析

(東北大院・理) 前山 俊彦, 八木 泉, 吉田 啓二, 藤井 朱鳥, 三上 直彦

ベンゾフェノン (Bp) やフルオレノン (Fl) などの芳香族カルボニル化合物のラジカルアニオン (芳香族ケチル) は、余剰電子分布がカルボニル基側から芳香環側へ移動する分子内電子移動吸収帯を近赤外～可視域に持つことが知られている[1]. この吸収帯は極性溶媒中において短波長 (高エネルギー) シフトする. 短波長シフトの要因は、電子基底状態ではカルボニル基に配位した溶媒分子と余剰電子との間の強い引力相互作用によるエネルギー安定化が大きい、励起状態ではそれが小さくなるためとされている. 過去に報告されたデータ[1-6]を総括すると、非プロトン性溶媒中のシフト量はFlの方がBpよりやや小さい程度であるのに対し、プロトン性溶媒中でのFlの吸収帯は極端に短波長に出現していることがわかる. Ichikawaら[5,6]は2-MTHF/エタノール混合溶媒中でのBp<sup>-</sup>とFl<sup>-</sup>の吸収帯のシフトをエタノール分子の最大配位数を2と仮定して解析したが、Bp<sup>-</sup>では配位数が0→1の変化と1→2の変化が同程度であったのに対して、Fl<sup>-</sup>の場合は1→2の変化の方が2倍以上シフトが大きいという結果を報告している. これは、(いくつかの仮定に誤りが無ければ) 2個目の水素結合形成が異常に大きく溶媒和エネルギーに寄与することを意味するため、その起源に強く興味を持たれる. 本研究では上記のようなFl<sup>-</sup>のプロトン性溶媒中での異常発色の原因を探るために、気相中のサイズ選別した溶媒和クラスターアニオンの電子脱離分光実験を行い、密度汎関数法を用いた量子化学計算により実験結果を解釈した.

図1にメタノール分子にマイクロ溶媒和されたフルオレノンアニオン (Fl<sup>-</sup>(MeOH)<sub>n</sub>, n=0-5) の光電子スペクトル (355 nm励起) と光電子脱離効率スペクトルを一括して示した. 光電子スペクトルのピーク、即ち垂直電子脱離エネルギー (VDE) は、n=0→1と1→2の間では同程度の高エネルギーシフトを示しているが、n=2→3以降は変化が小さくなっていることが分かる. この結果は、カルボニル基に直接配位できるアルコール分子が2個までであるというIchikawaらの仮定と矛盾しない. 測定したサイズのクラスターでは、注目する (束縛) 電子励起状態は電子脱離しきい値よりも高いエネルギーに存在する. したがって、光電子脱離効率スペクトルには励起状態への大きな遷移断面積 (および励起状態からの高効率の自動電子脱離過程) が反映され、吸収スペクトルと同等の情報を与える. 主たる吸収のピークはn=0→1と1→2とでは、やはり同程度の高エネルギーシフトを示す. 光電子スペクトルよりもシフト値が小さくなるのは、光電子スペクトルが余剰電子を消失させた中性状態とのエネルギー差を反映しているのに対して、吸収スペクトルでは遠方 (芳香環側) に移動した余剰電子と溶媒との引力相互作用が励起状態において残存しているためである. 注目すべきは、n=2において2.7 eV付近に新たな吸収帯が出現し、それがサイズ増大とともに成長して、通常のシフトの傾向を示す吸収帯を強度的に凌駕していくように見えることで

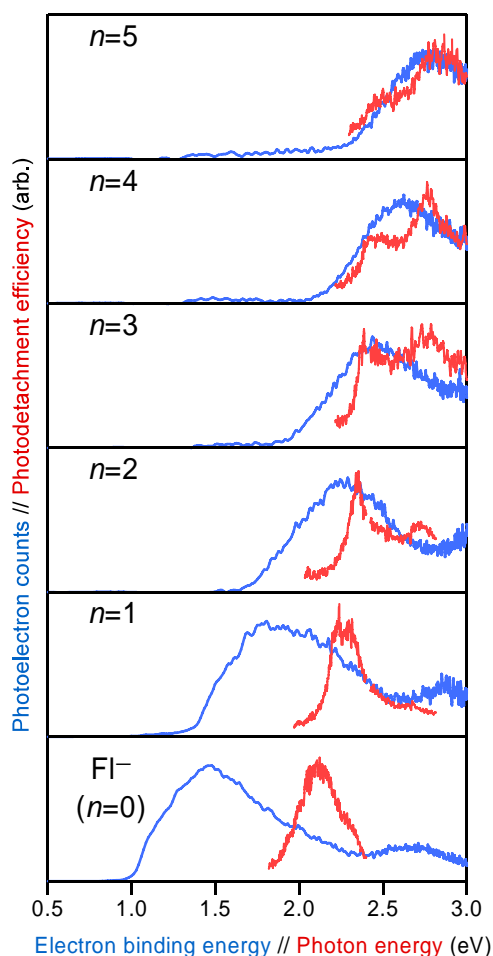


図1. Fl<sup>-</sup>(MeOH)<sub>n</sub>の光電子スペクトル (青線) および光電子脱離効率スペクトル (赤線)

ある。  $n=4$ および5のその吸収ピークの位置は凝縮系アルコール溶媒中のものと一致している。配位数などが異なる異性体の存在は、光電子スペクトルにおいては確認されないため、大きく高エネルギーシフトした吸収帯が出現する原因は、アニオン基底状態における溶媒和構造やプロトン移動等の化学反応に関わる問題ではなく、電子励起状態の性質に由来していると推測できる。

次に、密度汎関数法を用いたシミュレーションにより実験で得られたスペクトルの再現を試みた。まず、これまでに多くの研究において採用されてきた汎関数であるB3LYPを用いた計算を行ったところ、アニオンのカルボニル基にMeOH分子が直接配位できるのは2個までであり、それ以上の配位数は不安定になることが確認された。B3LYP/6-311++G(d,p)レベルの計算では、安定構造のVDEシフトが $n=2 \rightarrow 3$ 以降小さくなる傾向を含めて実験結果を定量的によく再現した。しかし、TDDFTによる励起状態への遷移エネルギーの見積もりにおいては、実験の吸収スペクトルで観測された「新しい吸収帯」の出現は見られなかった。B3LYP汎関数は長距離の交換相互作用を正しく表現していないため、それを用いたTDDFTではRydberg遷移や電荷移動吸収を正確に再現できないという指摘がなされており[7]、近年、交換ポテンシャルの長距離における挙動を補正した汎関数がいくつか提案されている。その中で、今回はCAM-B3LYP汎関数[8]を採用して、再度、構造最適化やTDDFT計算を行った。CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)レベルで最適化された配位異性体の構造やそれらの間のエネルギー差、およびそれぞれのVDE値は、B3LYPレベルとほぼ同等の結果が与えられたので、基底状態についてはこれまでの解釈を踏襲できる。更に、図2に示す吸収スペクトルのシミュレーションにおいては、明確な相違として、高エネルギー側の「新しい吸収帯」の出現が見事に再現された。励起準位の電子配置成分の係数を解析した結果、溶媒和による吸収帯の様相の大きな変化は、同じ $A_2$ 対称性を持つもう1つの電子状態の混合に起因していることが判明した。アニオン単体には、主たる電子遷移 ( $\pi_{+3}(a_2)\alpha \leftarrow \pi_{+1}(b_1)\alpha$ ) の高エネルギー側に小さな吸収係数を持つ電子遷移 ( $\pi_{+1}(b_1)\beta \leftarrow \pi_0(a_2)\beta$ ) がある。これは中性FI分子の $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移に相当する電子軌道間の遷移であり、主遷移とは逆に電子分布が芳香環側からカルボニル基側に移動する。したがって、カルボニル基周辺に溶媒分子が配位すると、2つの電子遷移は互いに接近するように逆方向にシフトする。その結果、近接した両者が混合し、弱い吸収帯にも遷移モーメントが与えられると同時に、生じた2状態間で互いに反発しあう。つまり、クラスターサイズを溶媒和の進行の度合いと捉えれば、その軸上で2つの電子状態が「反発交差」していると見なすことができる。これによって、凝縮系では、大きな遷移モーメントを持つ1つの吸収帯が異常に大きくエネルギーシフトをしているように観測されたと結論付けることができる。また、B3LYPレベルの計算でこの現象が再現できなかったのは、2つの電子遷移の混合の程度を過小評価するためであることがわかった。

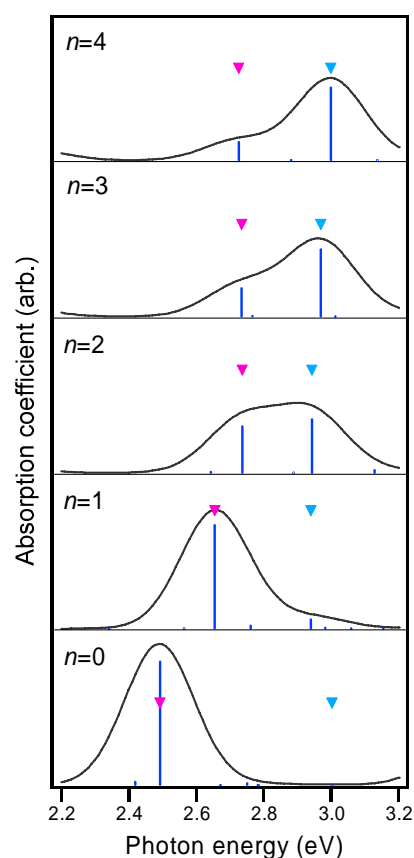


図2. TDDFT/CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)による  $\text{FI}(\text{MeOH})_n$  の最安定構造についての吸収スペクトルシミュレーション。ピンクと水色のマークは  $A_2$  対称性を持つ電子状態の位置を示す。

【参考文献】 [1] T. Shida, *Electronic Absorption Spectra of Radical Ions*; Elsevier: Amsterdam, 1988. [2] E. Hayon et al., *J. Phys. Chem.* **1972**, 76, 2072. [3] T. Shida et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 1683. [4] T. Maeyama et al., *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 10593. [5] T. Ichikawa et al., *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 508. [6] T. Ichikawa et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, 64, 2695. [7] 例えば, A. Dreuw et al., *J. Chem. Phys.* **2003**, 119, 2943. [8] T. Yanai et al., *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 393, 51.