

電子環状反応における置換基効果 - Ab initio 動力学と光電子脱離スペクトルの理論計算 -

(東北大院理) 中村公亮, 菅野 学, 河野裕彦

Substituent effects on electrocyclic reactions: Ab initio molecular dynamics and theoretical calculations of photodetachment spectra

(Tohoku Univ.) Kosuke Nakamura, Manabu Kanno, Hirohiko Kono

【序】 熱化学反応の遷移状態を光によって直接観測する試みがなされている。熱化学反応の遷移状態は極低濃度かつ短寿命の過渡種として存在する上に、通常の分光法（ポンプ・プローブ法などの電子励起を伴う手法）による観測が困難である。そこで、余剰電子を持つ負イオン状態から光電子脱離によって中性分子の遷移状態にアクセスする負イオン光電子分光法[1,2]が最も有力な手法として注目を集めてきた。代表例は、Wenthold らによるシクロオクタテトラエン（COT）の遷移状態スペクトルである[3]。負イオン COT の D_{4h} 安定構造と中性 COT の D_{4h} , D_{8h} 遷移状態の構造が近いこと、負イオン COT の光電子スペクトルから中性 COT の遷移状態付近の振動構造が得られた（図 1）。これまで気相中に負イオンを生成できる分子は限られていたが、近年の実験技術の発達によって様々な反応系の負イオン分光実験が可能になってきた。一方、有機化学では電子環状反応などを起こす共役 π 電子系に置換基を導入して反応性を制御することが広く行われている。例えば、単結合の開裂と生成が同時に起こる 1,5-ヘキサジエン系の Cope 転位に関して、置換基の種類と位置によって遷移状態が多様に変わり得ることが古くから示唆されている[4,5]。しかし、それらの反応の遷移状態を定量的に同定できたものは少ない。共役 π 電子系熱化学反応の遷移状態を負イオン分光法で観測すれば、置換基の導入によって中性分子の遷移状態と負イオンの安定構造との位置関係がポテンシャル曲面上で変化し、様々なパターンの光電子スペクトルが得られるはずである（図 2）。スペクトルのピーク構造を解析すれば、置換基導入による電子状態の変化が反応障壁の高さなどの遷移状態の性質に与える影響を精密に決定することができるであろう。

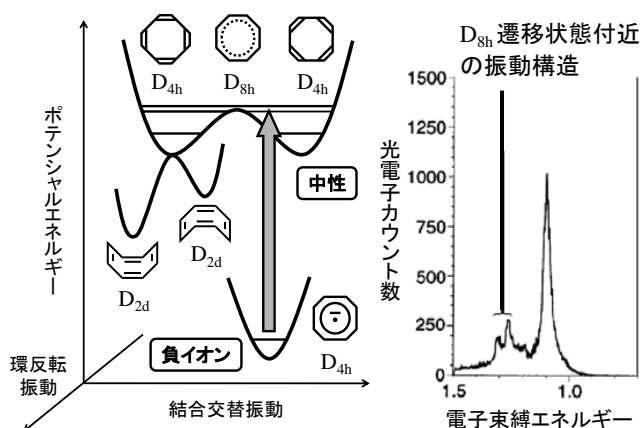


図 1 (左) COT のポテンシャル面概念図。(右) 負イオン COT の光電子スペクトル[3]。1.3 eV 付近のピークは遷移状態付近の分裂振動構造に対応。

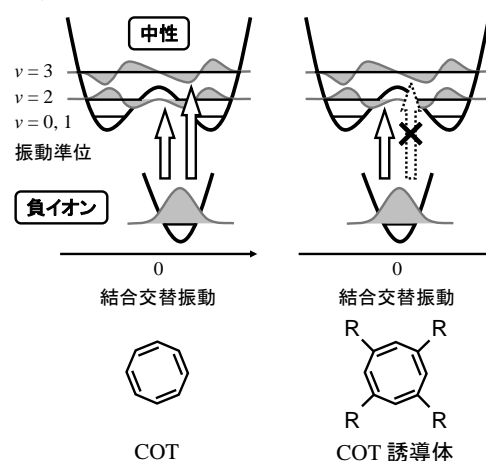


図 2 COT を例とした置換基導入による光電子脱離の変化の概念図。置換基効果によって中性の遷移状態と負イオンの安定構造の位置が変わる。振動固有関数の偶奇性から、遷移許容の準位と禁制の準位 (Xの遷移) が現れる。

【目的】 本研究の目的は、共役 π 電子系に様々な置換基を導入した誘導体の負イオン光電子スペクトルを量子化学計算に基づいて第一原理的に評価することである。置換基の電子的性質や導入位置に対する反応障壁の変化を系統的に明らかにし、有機化学における置換基導入による反応制御を物理化学的に定量化する。理論計算によるアプローチと負イオン分光法を融合して、熱化学反応の遷移状態を精密に同定し、新規反応の遷移状態探索法と設計法の確立を目指す。

【モデル系と計算法】 本発表では、主に前頁の図2においてRをフッ素FとしたCOTの四フッ化体（以下、COT-F4と表記）の結合交替異性化反応を対象とした理論計算の結果を報告する。量子化学計算プログラムMOLPROを使用し、中性および負イオンCOT-F4の電子状態計算を行った。多配置電子相関理論であるCASSCF法やCASPT2法を採用し、基底関数として分散関数を含むaug-cc-pVDZなどを用いて構造最適化や基準振動解析を実行した。これらの結果を基にしてCOT-F4の光電子脱離過程に支配的に寄与する振動モードを決定し、負イオン光電子スペクトルを近似的に予測した。

【結果】 構造最適化から得られた中性および負イオンCOT-F4の安定構造における各結合距離を図3に示した。中性COT-F4は非平面構造が最安定であるが、結合交替異性化反応に着目しているため、最適化は平面構造に限定して行った。中性COT-F4は中性COTと同様に結合交替構造である。一方、負イオンCOT-F4は負イオンCOTと異なり、8員環の全ての結合距離が等しい。この結果から、図2に描いたように、COT-F4では二重井戸型ポテンシャルの分裂した振動準位への遷移に選択性が現れると予想される。そこで、中性COT-F4と負イオンCOT-F4の安定構造間の変位を中性COT-F4の基準振動モードで展開し、その展開係数を用いて負イオン光電子スペクトルを近似的に予測した（図4）。最も強いピークは0-0遷移、540, 1370, 1800 cm^{-1} 付近のピークはそれぞれ環呼吸振動、CF伸縮振動、結合交替振動の0-1遷移に由来する。結合交替振動のピークは1本しか現れていない。COT-F4のポテンシャル曲面に対する置換基効果が負イオン光電子スペクトルに反映されることを理論的に予測できた。今後は、結合交替異性化反応に寄与する主要な自由度に関するポテンシャル曲面と振動固有関数を求め、Franck-Condon因子を算出してより正確なスペクトルの評価を目指す。

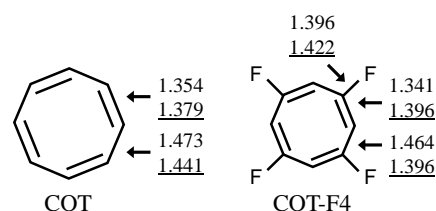


図3: COTとCOT-F4の安定構造における結合距離。上段の値が中性（平面での安定構造）、下段の値（下線が引いてある）が負イオン。

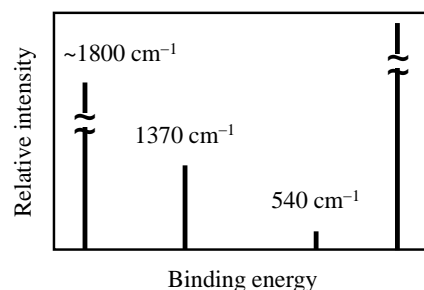


図4: COT-F4の負イオン光電子スペクトルの理論予測。右のピークは0-0遷移、540, 1370, 1800 cm^{-1} 付近のピークはそれぞれ環呼吸振動、CF伸縮振動、結合交替振動の0-1遷移。

- [1] K. M. Ervin, J. Ho, and W. C. Lineberger, *J. Chem. Phys.* **91**, 5974 (1989).
 [2] D. E. Manolopoulos, K. Stark, H.-J. Werner, D. W. Arnold, S. E. Bradforth, and D. M. Neumark, *Science* **262**, 1852 (1993).
 [3] P. G. Wenthold, D. A. Hrovat, W. T. Borden, and W. C. Lineberger, *Science* **272**, 1456 (1996).
 [4] M. J. S. Dewar, G. P. Ford, M. L. McKee, H. S. Rzepa, and L. E. Wade, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 5069 (1977).
 [5] J. J. Gajewski and N. D. Conrad, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 6693 (1979).