

光解離とイオン化反応の競合

(¹京都大学 学際融合教育研究推進センター 触媒・電池元素戦略ユニット、
²計算科学研究センター、³分子科学研究所)

○福田良一¹、江原正博^{2,3}

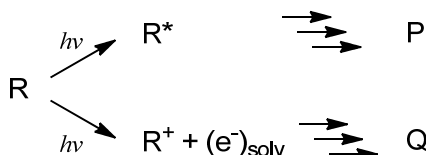
Competition between photodissociation and photoionization

(¹Center for the Promotion of Interdisciplinary Education and Research,
 Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries (ESICB), Kyoto University;

²Reserach Center for Computational Science; ³Institute for Molecular Science)

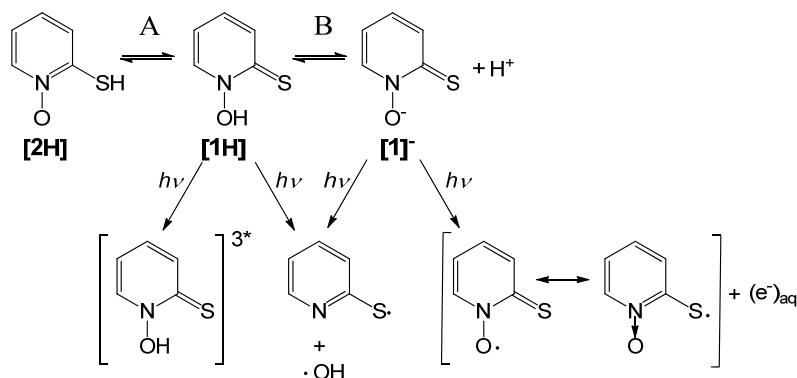
○Ryoichi Fukuda¹, Masahiro Ehara^{2,3}

溶液中の光化学においては、反応分子の励起状態を介した光化学反応と、反応分子と溶媒間の電子移動による光イオン化が競合する場合があります、光化学反応の特異性や選択性を損ねてしまう。



本研究では、光化学的なヒドロキシラジカル前駆体として知られている N-hydroxypyridine-2(1*H*)-thione (N-HPT) を例に、光化学的な OH ラジカル解離反応と光イオン化反応が競合する事例を、比較的簡単なモデルによる量子化学計算で明らかにした¹。計算方法は SAC-CI 法を用い、溶媒効果は PCM SAC/SAC-CI 法²で考慮した。

溶媒中の N-HPT に対して、以下に示すような光化学過程が提案されている^{3,4}。



我々が今回行った計算結果から、チオール体[2H]の寄与は無視できる事が分かった。また、各種溶媒中で測定された UV-vis スペクトルと PCM SAC-CI で計算した電子励起スペクトルの結果の比較から、非プロトン性溶媒中と酸性水溶液中では N-HPT は主に中性型[1H]で存在し、中性水溶液中ではアニオン型[1⁻]をとる事が明らかになった。

N-O 結合距離の変化に対する基底状態と励起状態のポテンシャルエネルギー曲線を図 1 に示す。分子構造は、アセトニトリル中の PCM SAC/SAC-CI 法で各電子状態に対して最適化を行っている。基底状態の平衡構造で光エネルギーを吸収し、最低エネルギーの $\pi\pi^*$ 状態に励起された分子は、N-O 距離 1.65Å 付近の $\pi\pi^*$ と $\pi\sigma^*$ 状態間の円錐交差を経て、解離型のポテンシャルエネルギー面に移行する。さらに N-O 距離 2.15Å 付近の円錐交差を経て、解離生成物の基底状態へと反応が進行する。図に示したように、この σ^* 軌道は、N-O の反結合性の性質を持ち、ラジカル的に解離が進行する。

水溶液中で計算された、N-HPT の断熱的エネルギー準位を図 2 に示す。ここで基底状態におけ

る[1H]と[1]⁻のエネルギー差は、測定された pKa の値を再現するように決めている。[1H]と[1]⁻のイオン化ポテンシャルはそれぞれ 5.75eV と 4.67eV であり、ππ*励起 (3.89eV 及び 3.38eV) に比べて十分に高い。そのため、励起と競合するイオン化を議論するには溶媒と N-HPT との電子移動励起を考える必要がある。実際に電子移動励起エネルギーを精度良く計算するには、多数の溶媒分子を含むクラスターモデルを用いた計算が必要となるが、本研究では、単分子計算の結果から電子移動励起エネルギーを見積もる事を考える。

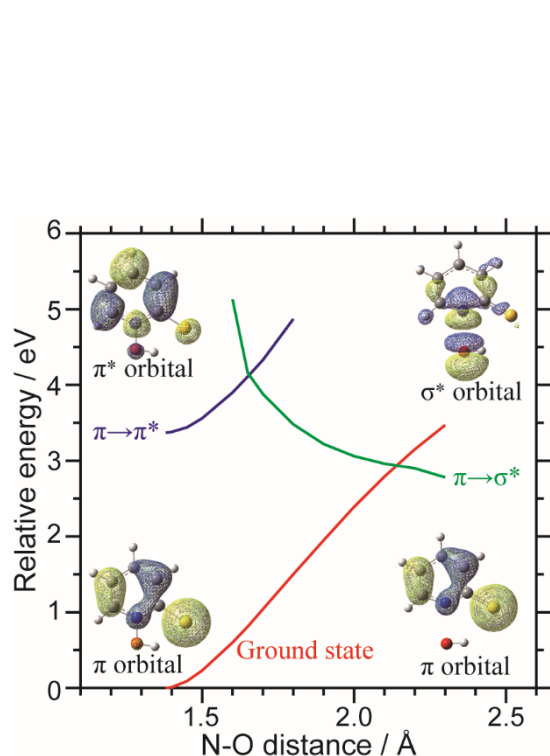


図1 N-HPTのN-O結合距離に対する断熱的ポテンシャルエネルギー曲線と関連する分子軌道の等密度面。(アセトニトリル中)

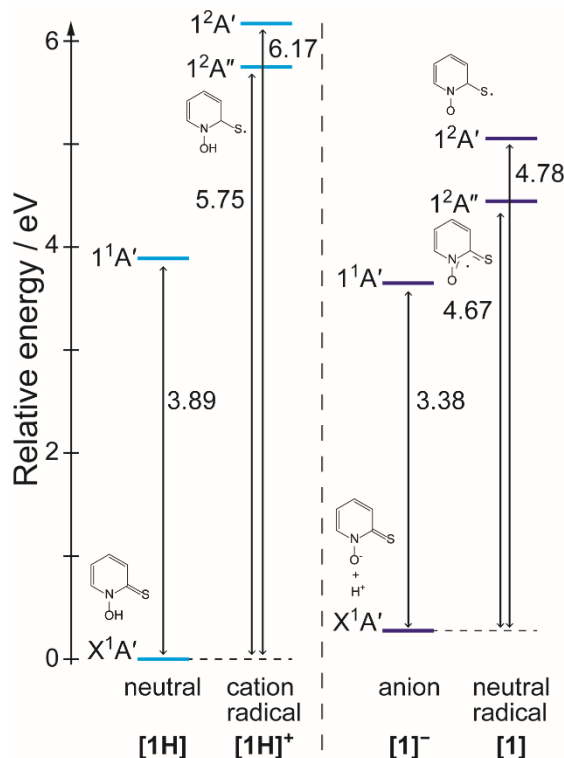


図2 N-HPTの断熱的エネルギー準位。(水溶液中)

軌道間の重なりが無視できるなら、電子移動励起エネルギーは

$$E_{CT} \approx I_p - E_A - \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{e^2}{r}$$

と近似できる⁵。ここで I_p と E_A はドナーとアクセプターのイオン化ポテンシャルと電子親和力であり、第三項はドナー - アクセプター間のクーロン相互作用である。電子密度の広がりから見積もった N-HPT 分子の有効半径から、水溶液中でのクーロン相互作用の上限は -0.02eV と見積もられた。 I_p として図2の計算値、 E_A には液体水の電子親和力の文献値 (例えば 1.2eV ⁵) を用いると、[1H]と[1]⁻の電子移動励起エネルギーはそれぞれ 4.53eV と 3.45eV と見積もる事ができた。[1]⁻の電子移動励起エネルギー 3.45eV は ππ*励起エネルギー 3.38eV と非常に近接しており、pH = 7 (中性条件) においては可視 - 近紫外光の照射により、光解離とイオン化反応が競合しうる。PCM による比較的簡単なモデルの計算であるが、溶液中の時間分解過渡吸収分光実験の結果³を支持する結論が得られた。

[1] R. Fukuda, M. Ehara, *Theor Chem Acc* **135**, 105 (2016).

[2] R. Cammi, R. Fukuda, M. Ehara, H. Nakatsuji, *J Chem Phys* **133**, 024104 (2010).

[3] B. M. Aveline, I. E. Kochevar, R. W. Redmond, *J Am Chem Soc* **118**, 289–290 (1996); *ibid*, **118**, 10113–10123 (1996).

[4] L. Lapinski, A. Gerega, A. L. Sobolewski, M. J. Nowak, *J Phys Chem A* **112**, 238–248 (2008).

[5] R. S. Mulliken, *J Am Chem Soc*, **74**, 811–824 (1952).