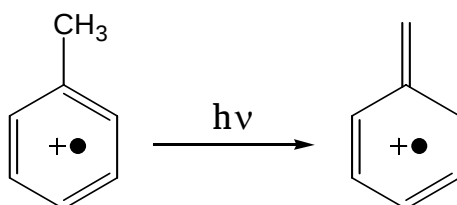


トルエンカチオンラジカルの光ダイナミクスに関する円錐型交差
 (筑波大化) ○富谷廣紀、高橋央宜、守橋健二、菊池修

【序論】多原子分子では、同じスピン多重度の 2 つの電子状態は、たとえ同じ空間対称性を持っていたとしても交差することが可能である。このような交差は円錐型交差(conical intersection ; CI)と呼ばれる。交差は一点で起こるのではなく、分子の内部自由度を n とすると、CI は $n-2$ 次元の hyperline を形成する。1990 年代になって、光反応における CI の重要性が次第に認識され始め、現在では多くの典型的な一重項光反応に CI が関与することが分かっている。一方、二重項分子、すなわちラジカルの光反応の機構について、CI の関与という観点から行われた研究は少ない。

Kelsall と Andrews は、低温 Ar マトリックス中で発生させたトルエンカチオンラジカルが、光照射(220~1000nm)により 1,3-水素移動を起こし、5-メチレン-1,3-シクロヘキサジエンカチオンラジカルに異性化することを報告している[1]。



本研究では、この光反応のメカニズムを明らかにすることを目的として、ab initio 計算により、基底状態、励起状態ポテンシャルエネルギー曲面と CI の探索を行った。

【計算】計算は、Gaussian 98 プログラムを用い、CASSCF 法で行った。基底関数には 6-31G^{*}を用いた。active space は、水素原子の移動や解離に関係する領域については、7 電子 8 軌道とした。それ以外には 5 電子 6 軌道を用いたが、エネルギー比較のために一部 7 電子 8 軌道でも計算した。基底状態曲面上の構造については、B3LYP 汎関数を用いた DFT 法による最適化も行った。

【結果・考察】トルエンカチオンラジカルの基底状態(D₀)の最適化構造は、ベンゼン環がキノイド型をとり、メチル基の配座はねじれ型である(しかし、重なり型配座とのエネルギー差は、0.01 kcal/mol 以下である)。この構造で、最低励起状態(D₁)のエネルギーは近赤外領域にあり、実験で用いられている光の波長の範囲外にある。この低エネルギー励起状態の存在は、ベンゼンカチオンラジカルの基底状態が正六角形構造では縮重していることに由来する。D₂ 状態への垂直励起エネルギーは 72.2 kcal/mol と計算され、実験値(気相中で 68.6、Ar マトリックス中で 68.0)と良く一致した。また、D₃ 状態への垂直励起エネルギーは 121 kcal/mol となり、実験値(気相中で 107、Ar マトリックス中で 104)より高く計算された。

D₂ 状態の構造最適化を行うと、ベンゼン環は正六角形に近い形となり、Franck-Condon(FC)構造に対して 3.9 kcal/mol の安定化が見られた。また、この構造は深いエネルギー極小にあることも分かった(水素解離及び水素移動を起こすためには、31 kcal/mol の障壁を越える必要がある)。従って、D₂ 状態へ励起しても、水素移動は起こりにくいと考えられる。

これに対し、D₃ 状態へ励起後の構造緩和を調べたところ、ベンゼン環の平面性を保ったままでは 2 次の鞍点に相当する構造が得られ、非平面への変形によりさらに安定化することが分かった。この 2 次の鞍点から 2 つの虚の振動に沿って構造最適化を行ったところ、2 種類の非平面 CI

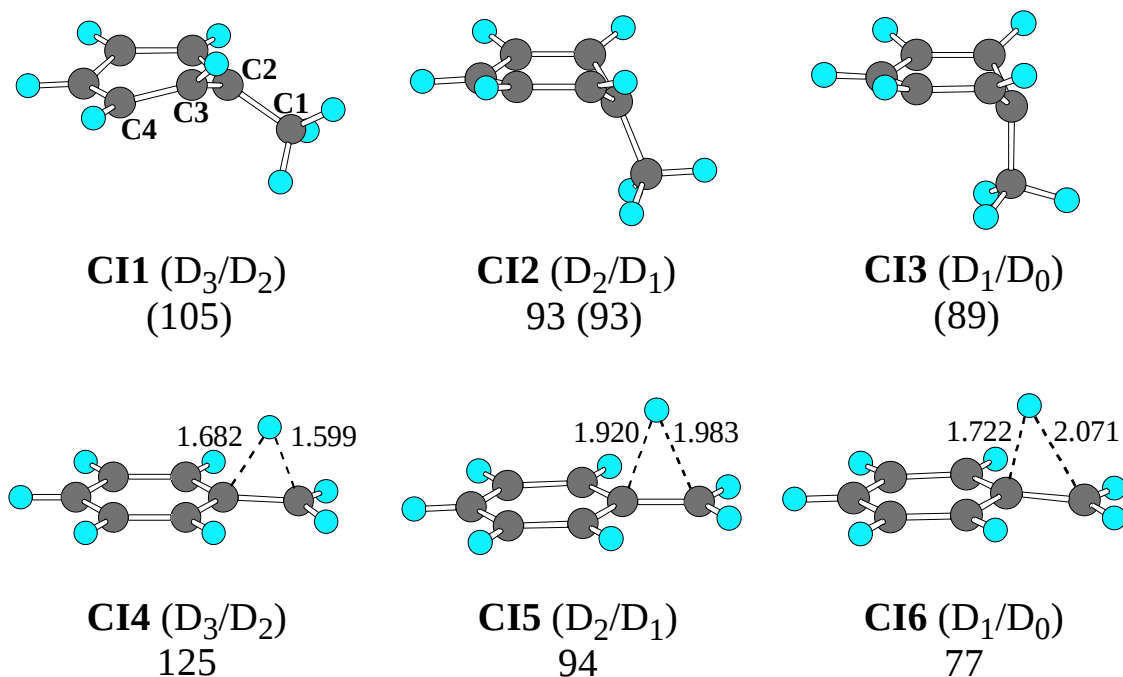


図1 CI hyperline 上の最適化構造(距離の単位はÅ)と D_0 極小に対する相対エネルギー(kcal/mol)。括弧内は CAS(5,6)での値。

(D_3/D_2)に帰着した。そのうち、エネルギーの低い方の構造(CI1)を図1に示す。この構造は、FC構造よりも19 kcal/mol 安定で、C1–C2–C3–C4 二面角が 124° に達している。

CI1 の周辺で D_2 曲面上の安定構造を探索した結果、CI1 より 37 kcal/mol エネルギーの低い平面型極小の他、2 種類の非平面 CI (D_2/D_1) が得られた。そのうち、エネルギーの低い方の構造(CI2)を図1に示す。この構造は C_s 対称を持ち、CI1 よりも 13 kcal/mol 低く、C1–C2–C3–C4 二面角は 104° である。

CI2 の周辺で D_1 曲面を探索したところ、 D_0 極小より 8 kcal/mol 高いところにある平面型の CI (D_1/D_0) を見出した。これに加え、CI2 より 3 kcal/mol 低いところに、非平面性がさらに大きい CI (CI3) を見出した(C1–C2–C3–C4 二面角は 80°)。

CI2 と CI3 は、 D_3 状態の FC 構造からエネルギー障壁なしにつながっており、気相中で D_3 状態に励起した場合には、到達可能であると考えられる。しかし、これらの構造は極端な非平面構造をしており、マトリックス中では到達しにくいと考えられる。また、これらの CI は水素移動に直接関与していない。

水素移動に関与すると考えられる CI として、CI4(D_3/D_2)、CI5(D_2/D_1)、および CI6(D_1/D_0) を見出すことができた。これらの構造は水素が移動しかけた構造である。CI4 の相対エネルギーは 125 kcal/mol であり、FC 構造より少し高いところにある。FC 構造と CI4 を結ぶ領域を現在調べているが、CI4 より手前で D_3/D_2 hyperline 上の点に到達する可能性がある。CI4 からは、水素移動を伴いながら、エネルギー障壁なしに D_0 状態へ戻ることができる。