

1. 序

分子磁性体は、従来の無機磁性とは異なり、置換基の導入が可能であるという特徴のため、分子設計の自由度を持つ。化学史上初の高スピン有機分子の発見以降、様々な置換基の導入により、化学的安定性を高めた新規磁性分子の設計・開発が多く報告されている。置換基の存在は、分子性物性を決定する重要な因子である。例えば、不対電子を 2 個持つビラジカルやカルベン、ナイトレンなどの化合物では、置換基の種類により、電子的基底状態が 1 重項となったり、3 重項となったりする。また、置換により 1 重項-3 重項間のエネルギーギャップが変化することもよく知られている。これらの置換基効果について詳細な解析を行うことは、分子設計において重要な指針を与えることになり、非経験的分子軌道計算アプローチが有効であると考えられる。しかし、開殻系分子の電子状態を取り扱うことは電子的励起状態を取り扱うことと本質的に等価であり、未だ困難が多い。

ハロゲン置換されたアルキルカルベン類では、J.E. O'Gara と W.P. Dailey により、1992 年に CF_3CX ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) の合成および IR, UV 測定が行われており、1 重項状態は TCSCF/DZ+P レベル、3 重項状態は ROHF/DZ+P で IR スペクトルの計算が、また、CIS/DZ+P レベルで電子吸収スペクトルの計算が行われた^[1]。また、同研究者により、1994 年には CF_3CH についても同様の実験・計算が報告され^[2]、 CF_3CH は基底 3 重項、 CF_3CX ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) は基底 1 重項であると報告された。しかし、TCSCF 法・ROHF 法により求められた 1 重項-3 重項エネルギーギャップの値は、 CF_3CCl では 0.0 eV、 CF_3CBr では 3 重項のほうが 0.14 eV 安定となり、実測を再現できておらず、また、定量的なスペクトル帰属と電子状態の解析が行われていなかった。そこで今回、我々は、ハロゲン置換されたトリフルオロカルベン類 (CF_3CX , $\text{X}=\text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) について、DFT 法により構造最適化と赤外スペクトルの理論計算を、CASSCF 法および MCQDPT2 法により電子スペクトルの解析を行い、基底状態のスピン多重度の決定および電子スペクトルの帰属を検討した。

2. 計算方法

分子構造は、B3LYP/6-311G*法を用いて、1 重項状態と 3 重項状態について構造最適化を行った。得られた構造を用いて、B3LYP/6-311G*法により、IR スペクトルの計算を行った。また、12 軌道 18 電子の CASSCF 法および MCQDPT2 法により、電子励起エネルギーを計算した。なお、CASSCF/MCQDPT2 法における基底関数は、cc-pVTZ であり、解の数は C_1 対称種に対して 6 個、

C_s 対称種では各対称性に対して 4 個である。プログラムは、DFT 計算には GAUSSIAN 98 を、CASSCF/MCQDPT2 計算には GAMESS を用いた。

3. 結果と考察

B3LYP/6-311G*法により求められた最適化構造を表 1 に示す。基底状態のスピン多重度は、B3LYP/6-311G*レベルでは CF_3CH に対しては基底 3 重項、 CF_3CX ($X=F, Cl, Br$) に対しては基底 1 重項となり、1 重項–3 重項エネルギーギャップは、 CF_3CH では 0.47 eV、 CF_3CX ($X=F, Cl, Br$) ではそれぞれ -0.53 eV, -0.06 eV, -0.01 eV と求められた。また、全ての分子について、3 重項状態では C_s 対称が得られた。

B3LYP/6-311G*法により IR スペクトルを求めたところ、 CF_3CH では 3 重項状態の理論スペクトルが、 CF_3CX ($X=F, Cl, Br$) では 1 重項状態の理論スペクトルがスケールリングなしで、実験値をよく再現した。また、実測の UV スペクトルは、 CF_3CH では 205 nm (6.05 eV) に、 CF_3CF では 465 nm (2.67 eV) に、 CF_3CCl では 640 nm (1.94 eV) に、 CF_3CBr では 665 nm (1.86 eV) に吸収があるが、CASSCF/MCQDPT2 法による最低電子励起エネルギーは、 CF_3CH では 3 重項において 6.22 eV、 CF_3CX ($X=F, Cl, Br$) では 1 重項においてそれぞれ 2.69 eV, 1.99 eV, 1.86 eV と求められ、実験値と非常によい一致を示した。ハロゲンが F, Cl, Br の順に、1 重項–3 重項エネルギー差は小さくなり、同時に最低電子励起エネルギーも小さくなっていくことが分かる。なお、計算結果の詳細と分子軌道解析の結果は、当日発表する。

表 1. CF_3CX ($X=H, F, Cl, Br$) の 1 重項状態、および 3 重項状態における平衡構造

	CF_3CH		CF_3CF		CF_3CCl		CF_3CBr	
	singlet	triplet	singlet	triplet	singlet	triplet	singlet	triplet
r(C1-X)	1.105	1.080	1.299	1.307	1.692	1.665	1.852	1.816
r(C1-C2)	1.498	1.467	1.560	1.492	1.540	1.483	1.537	1.483
r(C2-F1)	1.350	1.356	1.341	1.350	1.344	1.352	1.345	1.352
r(C2-F2)	1.334	1.345	1.340	1.338	1.341	1.341	1.344	1.343
r(C2-F3)	1.368	1.356	1.344	1.350	1.347	1.352	1.347	1.352
A(X-C1-C2)	103.48	132.42	105.77	122.27	110.33	128.35	110.88	129.29
A(C1-C2-F1)	117.74	111.79	116.24	111.93	119.37	112.15	120.31	112.31
A(C1-C2-F2)	115.17	111.34	107.87	109.21	107.41	109.56	106.77	109.55
A(C1-C2-F3)	99.18	111.79	106.32	111.93	105.22	112.15	105.48	112.31
D(X-C1-C2-F1)	34.07	59.68	6.75	59.84	9.65	60.01	5.47	60.14
D(X-C1-C2-F2)	161.66	180.00	128.80	180.00	132.16	180.00	127.77	180.00
D(X-C1-C2-F3)	277.37	300.32	245.89	300.16	248.62	299.99	243.99	299.86
$\Delta E/eV$	0.467	0.000	0.000	0.530	0.000	0.059	0.000	0.010

4. 参考文献

- [1] J.E. O’Gara, W.P. Dailey, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 3581 (1992).
- [2] J.E. O’Gara, W.P. Dailey, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 12016 (1994).