

1P025 分子軌道法による高スピンカルベン/ナイトレン分子系の 電子的励起状態解析

(阪市大院理) 杉崎研司、豊田和男、佐藤和信、塩見大輔、工位武治

【序論】

分子磁性は最近の学際領域において最も注目されている分野の一つであり、置換基を導入して化学的安定性を高めた様々な高スピン分子が設計・合成され、分子性物性の研究が行われている。特に近年、高スピン分子の電子的励起状態に対する関心が高まってきており[1]、電子的基底状態だけでなく励起状態のスピン物性を正確に理解する必要性がある。高スピン分子の分子構造・電子構造を正確に理解するには、ESR などのスペクトル測定だけでなく、分子軌道法による理論的アプローチを併用することが望ましい。しかし、高スピン分子では電子相関を十分に取り込んだ計算を行わないと定量的な電子状態の議論ができないため、高スピン分子の電子的励起状態を取り扱った理論的研究はわずか数件しか報告がなく[2]、特に、5 重項以上のスピン多重度を持つ高スピン分子では、電子的励起状態を理論的に取り扱った研究は報告されていない。一方、2002 年ごろから、高精度分子軌道計算が可能なサイズの基底 5 重項ジナイトレンや基底 7 重項トリナイトレンについて、合成と UV-vis スペクトル測定が行われ、実験と理論を精度よく比較できる系が報告されるようになった[3]。そこで、本研究では高スピン分子の分子構造・電子構造を解明する課題の一環として、基底 5 重項ジナイトレン及び対応する基底 3 重項モノナイトレン、ナイトレンと類似の電子構造を持つモノカルベン、さらにハロゲン置換カルベン類について、分子軌道計算を用いて電子状態解析を包括的に行い、電子状態の帰属及び電子構造の相違点について考察を行ったので報告する。

【計算条件】

採り上げる分子は、図 1 に示す、5 重項基底状態を持つ 2-methylphenylene-1,3-dinitrene (2-MePhN₂: 1)、対応するモノナイトレンであるphenylnitrene (PhN: 2)とその等電子化合物であるphenylcarbene (PhCH: 3)、ハロゲン置換フェニルカルベン (fluorophenylcarbene (PhCF: 4), chlorophenylcarbene (PhCCl: 5), bromophenylcarbene (PhCBr: 6)) である。分子構造はDFT法を用いて構造最適化を行い、励起状態計算には、CASSCF波動関数を参照関数としたMRMP2 法 [4] を用いた。CASSCFにおける活性空間は、分子 1 で 16 電子 12 軌道、分子 2 で 12 電子 10 軌道、分子 3 で 8 電子 8 軌道、分子 4, 5, 6 で 12 電子 11 軌道とした。基底関数は分子 1, 2, 3 ではChipman DZP + Diffuseを用い、分子 4, 5, 6 ではcc-pVTZを用いた。プログラムはDFT計算にはGaussian 03 を用い、CASSCFおよびMRMP2 計算にはGAMESSを用いている。

【結果と考察】

DFT 法による構造最適化の結果、分子 1 は基底 5 重項、分子 2 および 3 は基底 3 重項、分

子 4, 5, 6 は基底 1 重項となり、実験的に決定された基底状態のスピン多重度を支持した。ハロゲン置換カルベン類において、1 重項-3 重項エネルギーギャップの値および第一電子励起状態の励起エネルギーは、置換基であるハロゲンの電気陰性度との間にほぼ 1 次の関係があることがこれまでの研究で明らかになっており[2d, 5]、分子 4, 5, 6 にも同様の傾向があることが見出された。また、1 重項カルベンに特徴的な 2 電子励起状態 [2d] も比較的エネルギーの低い領域にあることが分かった。

以前に行われた基底 3 重項モノナイトレン/モノカルベンの電子状態計算 [2a, 2b] から、これらの分子では $\pi \rightarrow$ SOMO 励起と SOMO $\rightarrow \pi^*$ 励起の線形結合で記述される電子状態が UV-vis スペクトルに大きく寄与することが知られており、また、高スピンナイトレンではナイトレンの対電子から SOMO への励起による電子状態も観測されている。本研究により、基底 5 重項状態を持つ分子 1 の電子状態も基底 3 重項モノナイトレン/モノカルベンと類似の電子構造を持っていることがわかった。しかし、分子 1 はナイトレン部位を 2 個持つため、SOMO およびローンペアがモノナイトレンの 2 倍の数存在し、その電子状態は非常に複雑な様相を示している。

電子状態解析の詳細およびスピンサイト数と電子状態の関係、そして励起状態におけるハロゲン原子の置換基効果の解析に関しては当日発表する。

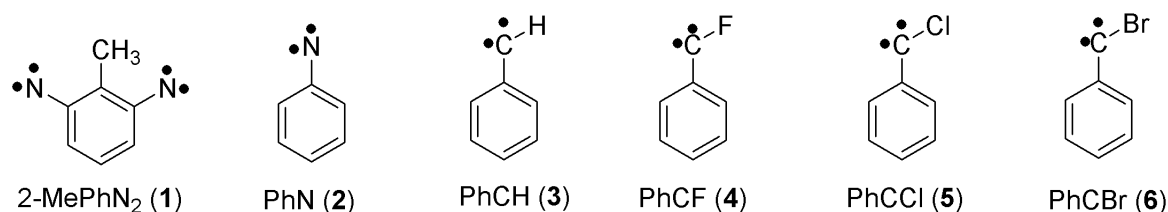


図 1. 励起状態計算を行ったカルベン/ナイトレン分子

【参考文献】

- [1] (a) Teki, Y.; Miyamoto, S.; Nakatsuji, M.; Miura, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 294-305. (b) Teki, Y.; Kimura, M.; Narimatsu, S.; Ohara, K.; Mukai, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2004**, *77*, 95-99.
- [2] (a) Gritsan, N. P.; Zhu, Z.; Hadad, C. M.; Platz, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1202-1207. (b) Matzinger, S.; Bally, T. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 3544-3552. (c) Sugisaki, K.; Toyota, K.; Sato, K.; Shiomi, D.; Takui, T. *J. Am. Chem. Soc.* submitted. (d) Sugisaki, K.; Toyota, K.; Sato, K.; Shiomi, D.; Takui, T. *Synth. Met.* submitted.
- [3] (a) Chapyshev, S. V.; Tomioka, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2003**, *76*, 2075-2089. (b) Chapyshev, S. V. *Mendeleev Commun.* **2002**, *5*, 168-170. (c) Sato, T.; Narazaki, A.; Kawaguchi, Y.; Niino, H.; Bucher, G.; Grote, D.; Wolff, J. J.; Wenk, H. H.; Sander, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7846-7852.
- [4] (a) Hirao, K. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *190*, 374-380.
- [5] Schwartz, M.; Marshall, P. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 7900-7906.