

2P104 トルエンカチオンラジカルの擬回転と異性化反応のポテンシャルエネルギー曲面

(筑波大化) 高橋央宜, 富谷廣紀, 守橋健二

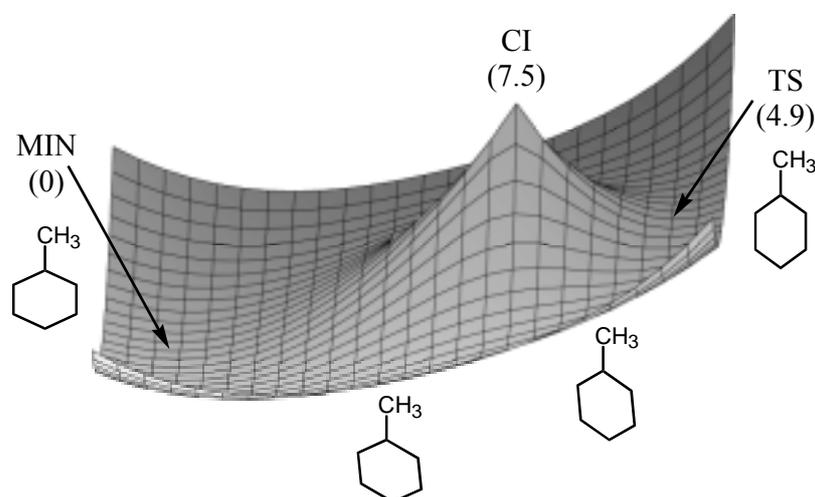
1. 序

本発表では, トルエンカチオンラジカルの基底状態における構造と反応について行った量子化学計算のうち, 次の2点を中心に報告する。(1)最低励起状態との間の円錐型交差と, その周囲に存在する擬回転経路。(2)ノルカラジエンカチオンラジカルへの異性化に対するポテンシャルエネルギー曲面。

2. トルエンカチオンラジカルの擬回転経路

ベンゼンカチオンラジカルは, Jahn-Teller 活性な化学種の代表例である。つまり, D_{6h} 構造において基底状態(D_0)が2重に縮重しており, 対称性が D_{2h} に低下することにより安定化する。 D_{6h} 構造における縮重は, 対称性からの帰結である。見方を変えれば, D_{6h} 構造において, D_0 状態と D_1 状態(最低励起状態)の間に, symmetry-required[1]な円錐型交差(conical intersection; CI)が存在していることになる。このCIの周囲に, D_0 曲面上の擬回転経路が存在する[2]。トルエンカチオンラジカルになると, もはや symmetry-required CIは存在し得ないが, symmetry-allowed CI[1]が存在する可能性は残っている。本研究では, CASSCF法(5電子6軌道, 6-31G*基底)により, トルエンカチオンラジカルの D_0/D_1 CIの構造を最適化し, その周囲の擬回転経路を計算した。

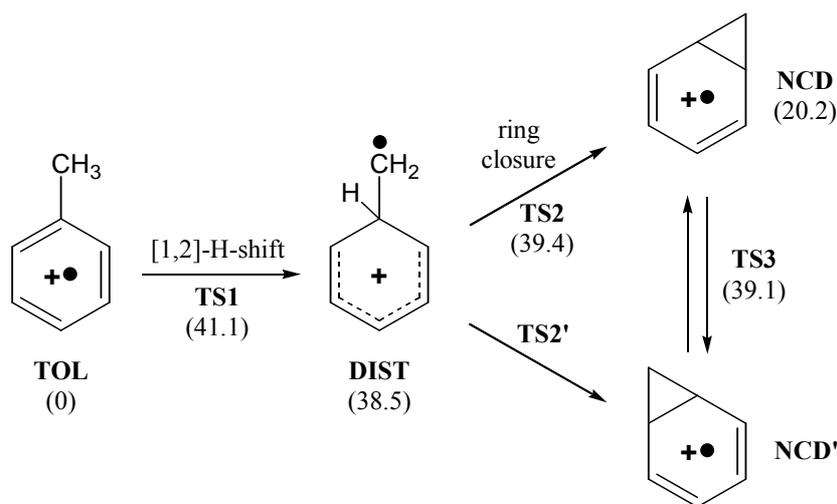
メチル基の効果により, トルエンカチオンラジカルの最安定構造は, キノイド型の6員環を持つ。これに対し, 反キノイド型の構造は $4.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ 高く, 振動解析の結果, 6員環の面内変形に対応する1つの虚振動数を持ち, 遷移状態(TS)に相当することがわかった。 D_0/D_1 CIは正六角形に近い6員環を持ち, キノイド型極小より $7.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ 高いところに存在する。このCIを迂回する形で擬回転経路が存在するわけだが, 上述の反キノイド構造からIRC計算を行った結果, この擬回転経路に存在する定留点は, キノイド型極小と反キノイド型TSの2つしかないことが明らかとなった。つまり, この擬回転は, 一段階で自分自身に戻るという極めてユニークなものである。以上の結果を, 下図に模式的に示した。



3. ノルカラジエンカチオンラジカルへの異性化のポテンシャルエネルギー曲面

トルエンカチオンラジカル(TOL)からノルカラジエンカチオンラジカル(NCD), さらにシクロヘプタトリエンカチオンラジカル(HT)への異性化についてのDFT(B3LYP)計算が, 最近報告されている[3]。この反応系は, マススペクトルの分野で古くから興味を持たれているものである。文献3によると, TOLからNCDへの反応は, DFT計算では一段階で進むとされている。我々もこの反応についてB3LYP/6-31G*計算を行っていたが, 文献3とは異なる結果を得ていた。そこで今回, B3LYP/6-31G*計算で求められたすべての遷移状態からIRC計算を行い, この計算レベルでの正しいポテンシャルエネルギー曲面を明らかにした。

その結果, TOLからNCDへの反応は, 次のように2段階で進むことが確かめられた。



第一段階は, メチル基からイプソ位への[1,2]-水素移動で, 活性化障壁(TOLに対する遷移状態TS1の相対エネルギー)は $41.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ と計算された。中間体(DIST)は, 正電荷と不対電子が分離した, いわゆる distonic 型の電子構造を持ち, 相対エネルギーは $38.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ である。第二段階で3員環が形成されるが, この過程ではメチレン基の回転が先行する。実際, 第二段階の遷移状態(TS2)の構造と遷移ベクトルは, あたかもメチレン基回転の遷移状態のように見える。しかし, TS2からのIRC計算により, この遷移状態が, 確かに中間体DISTと生成物NCDをつないでいることが確かめられた。TS2とNCDの相対エネルギーは, それぞれ 39.4 および $20.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ である。

さらに, 2つのノルカラジエンカチオンラジカル(NCD, NCD')を結ぶ遷移状態(TS3)を見出した。NCD'は, DISTからTS2とは逆のメチレン基回転によって生成するものである。TS3は, DISTのメチレン基を 90° ねじったものに相当し, 相対エネルギーは $39.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ である。

以上のように, IRC計算を行うことにより, TOL/DIST/NCDの領域のB3LYP/6-31G*ポテンシャルエネルギー曲面の正しい形状を明らかにすることができた。

[1] D. R. Yarkony, *Acc. Chem. Res.* **31**, 511 (1998).

[2] B. E. Applegate, T. A. Barckholtz, and T. A. Miller, *Chem. Soc. Rev.* **32**, 38 (2003).

[3] H.-F. Grützmacher and N. Harting, *Eur. J. Mass Spectrom.* **9**, 327 (2003).