

光化学的挙動に関する理論的研究

(秋田大工学資源) 天辰禎晃

【序論】 電子共役分子の分子内電荷移動 (ICT) 状態の生成は基本的な光化学反応の一つとして数多くの研究があるが、その合理的な描像については未だに議論的となっているものも多い。N,N-ジメチルアミノフェニルアセチレン (DMAPA) (図 1) もその一つで、理論計算の立場からは、溶媒極性に依存することなく ICT 状態の生成 (1) が、一方、実験の立場からは、もっぱら locally excited (LE) 状態の生成のみが起きる (2) ということが報告されている。これら相反する結論に対し、近年、ICT と LE 状態の生成は溶媒極性に強く依存しており極性の低い溶媒中では LE 状態が生成するが、極性の高い溶媒中では、ICT 状態が生成する、という第 3 の描像が実験の立場から報告されている (3)。本発表では、非経験的分子軌道計算によりこれらの描像に対する再検討を行う。併せて、DMAPA と等電子的な分子で、やはり未だに反応機構に関して議論のある N,N-ジメチルアミノベンゾニトリル (DMABN) との比較検討も行う。

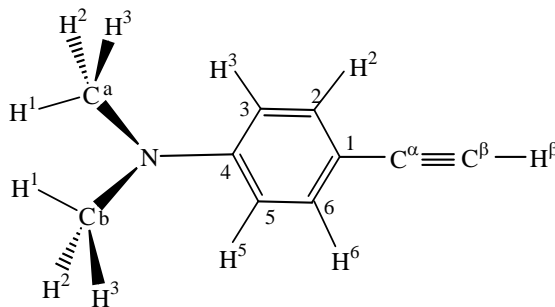


図 1 DMAPA

【計算方法】 12 電子 11 軌道の 表 1 DMAPA の FC 領域における最適化構造

CASSCF 法により DMAPA の基底状態および励起状態の安定構造、さらに各状態での反応座標を計算した。また、これらに対しては必要に応じ、MRMP2 法によりエネルギーの補正を行った。なお、基底関数は DZP である。

【計算結果】 まず、DMAPA の S_0 の安定構造を求め、 C_s の対称性を有していることが分かった。表 1 にはその主な最適化パラメータを示す。C \equiv C 結合は三重結合であり、ベンゼン環部分は芳香族ベンゼンのそれに近い。

	S_0	$S_1(LE)$	$S_2(ICT)$
Bond distances (in \AA)			
R(C ^a -C)	1.216	1.220	1.245
R(C ¹ -C)	1.447	1.428	1.401
R(C ¹ -C ²)	1.402	1.438	1.450
R(C ² -C ³)	1.395	1.435	1.384
R(C ³ -C ⁴)	1.411	1.440	1.443
R(N-C)	1.406	1.390	1.380
Bond angles (in degree)			
(\angle C C H)	179.6	179.8	152.3
Dihedral angle (in degree)			
\angle CNC4C3	-21.5	-18.6	-2.9
Wagging angle (in degree) b)			
	34.2	28.1	3.1

a) The geometry has C_s symmetry.

b) The wagging angle of DMAPA is calculated by the inner product between $r(C^4-N)$ and the bisector vector of $\angle C^aNC^b$.

また、それを結びつける結合 C¹-C は通常の C-C 単結合よりも若干短くなっており、ベンゼン環部分と C≡C の共役による効果と解釈できる。また、ジメチルアミノ基部分は wagging angle が =34.2° と非平面性を有していることが分かる。表 2 にはこの構造における電子状態をまとめた。S₁ および S₂ は、それぞれベンゼン環の π* 励起による LE、HOMO-LUMO (図 2) の一電子励起による ICT 状態と帰属できる。図 2 から ICT はジメチルアミノ基からフェニルアセチレン部分への電荷移動状態であることが分かる。

そこで、フランク-コンドン (FC) 領域における S₁、S₂ の安定構造を求めたところ、S₁ はベンゼン環部分が肥大した構造、S₂ はベンゼン環部分の芳香属性が消失したキノイド構造で特徴付けられることが分かった (表 1)。wagging angle に関して、LE 状態は S₀ 状態と同様かなり非平面性を保持しているが、ICT 状態はほとんど平面になっていることが分かる。これはジメチルアミノ基からフェニルアセチレン部分への電荷移動に起因するものである。

表 2 DMAPA の S₀ 安定構造における電子状態

	Excitation energy (eV) ^{a)}	Dipole moment (Debye)	main CSFs ^{b)}
S ₀ (A')	0.0	2.212	0.912(closed shell)
S ₁ (A'')	4.714(3.890)	2.186	0.670(1-2') + 0.504(2-1')
S ₂ (A')	6.173(4.638)	10.165	0.914(1-1')

a) The values in the parentheses are by MRMP2.

b) The CSFs of which absolute values of CASSCF coefficients are greater than 0.3 are listed. The six occupied π-orbitals and the lowest five unoccupied π*-ones in the order of energy are designated by 6,5,4,3,2,1(HOMO),1'(LUMO),2',3',4',5', respectively. 1-1' in the parenthesis, for instance, indicates the CSF of single excitation from orbital 1 to 1'.

次に、S₂ と S₁ の円錐交差 (S₂/S₁-CIX) を求めた。ジメチルアミノ基がほぼ 90° に捻れており、ベンゼン環部分は S₂ の FC 領域と同様、キノイド構造で特徴付けられることが分かった。そこで、FC 領域から S₂/S₁-CIX へ至る反応経路、さらに S₂/S₁-CIX で S₁ への以降後の反応経路を求めた。これらを統合した DMAPA の光化学的挙動については、発表当日詳述する。

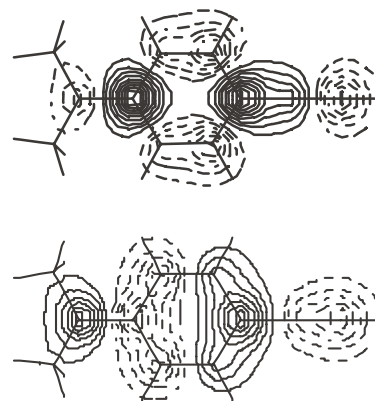


図 2 HOMO (下) と LUMO (上)

【参考文献】

(1) A.L.Sobolewsky et al. J.Photochem.Photobiol. A

105 325-328 (1997).

(2) K.A.Zachariasse et al. Chem.Phys.Lett. 274 372-382 (1997).

(3) N.Chattopadhyay et al, J.Phys.Chem.A. 105 10025-10030 (2001).