

励起状態水素原子移動反応に関する理論的研究；
フルオロフェノール・アンモニアクラスターにおける置換基効果

(青学大理工¹、首都大²、東工大資源研³、JST⁴、パリ南大⁵)

○大極 光太¹、橋本 健朗²、辻典宏³、石内俊一^{3,4}、藤井正明³、

Claude Dedonder-Lardeux⁵、Christophe Jouvet⁵

【背景と目的】励起状態水素原子移動 (ESHT) 反応は、フェノール・アンモニアやフェノール・水などの OH 基と溶媒との水素結合系で起こる新しい反応として注目されている。我々はこの反応が $\pi\pi^*/\pi\sigma^*$ 交差を通じ、溶媒に補助される機構で進行することを実験・理論の両面から明らかにしてきた。現在は、フルオロフェノール・アンモニアクラスター [F-PhOH-(NH₃)_n] のオルソ、パラ、メタ異性体を対象に、ESHT の一般性及び置換基効果の研究を進めている。図 1 に F-PhOH-(NH₃)₂ の 2 色共鳴多光子イオン化 (REMPI) スペクトルと反応生成物 [H(NH₃)₂] をモニターしたアクションスペクトルを示した《2B05参照》。いずれの異性体からも [H(NH₃)₂] が観測され、ESHT 反応が一般的であることを支持している。またオルソとパラ異性体の反応物のバンドが消えていること [図 1 (a, c)]、オルソ異性体からの生成物のバンドがブロードであることから [図 1 (d)]、ESHT はオルソ、パラ、メタ異性体の順に速いと考えられる。

本研究では観測されたダイナミックスの置換基効果の原因を、*ab initio* MO 法により、構造、電子状態、ポテンシャル面の観点から解析、考察することを目的とした。

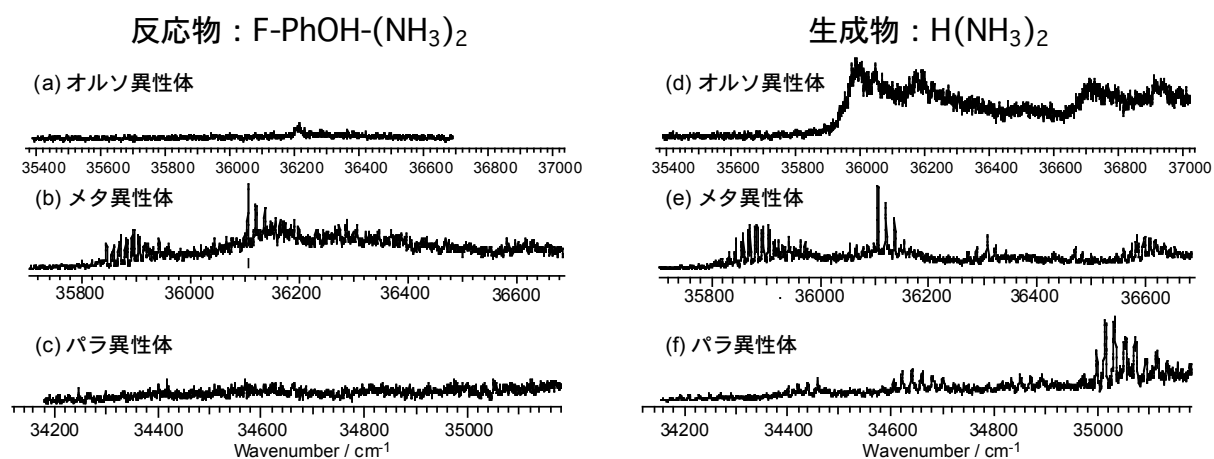


図 1 F-PhOH-(NH₃)₂ の REMPI スペクトル (a, b, c) と反応生成物 [H(NH₃)₂] をモニターしたアクションスペクトル (d, e, f)。

【方法】基底関数に 6-31++G(d,p)を用い、MP2 法により基底状態の構造最適化を行った。励起状態については状態平均 CASSCF 法に基づく多参照二次摂動法によりエネルギーを計算した。OH 距離に対するポテンシャルエネルギー曲線は、他の構造を基底状態の構造に固定して計算した。オルソ、メタ異性体については *cis* 異性体について研究した。

【結果と考察】 図 2 に F-PhOH-(NH₃) の基底状態の最適化構造と水素結合エネルギーを示す。結合エネルギーは異性体にはほとんど依存しないが、オルソ異性体は 2 つの他の異性体にはない構造の特徴を持つ。1 つは NH...F 水素結合が形成され環状のネットワーク構造であること、もう 1 つは OH 距離が伸び、OH...N 水素結合が短いことである。後者は基底状態でも H 移動反応の終状態に近い構造

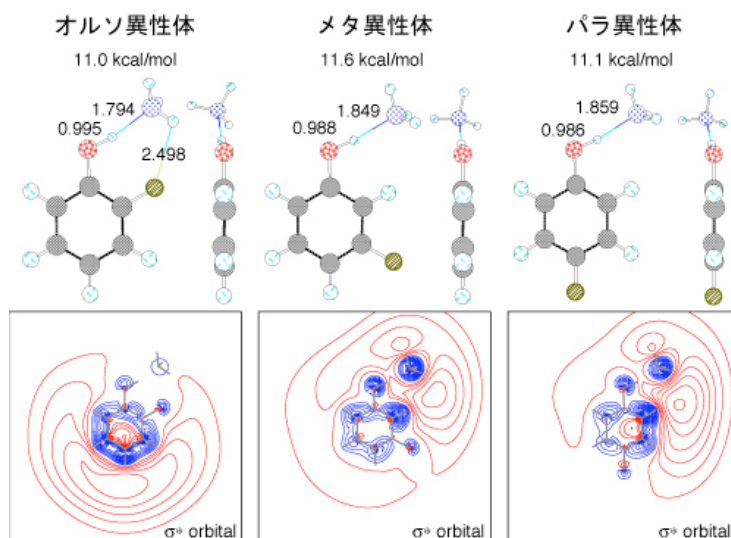


図 2 F-PhOH-(NH₃) の構造と結合エネルギー、 σ^* 軌道の等高線図。

であることを示している。図 3 に OH 結合に対する F-PhOH-NH₃ のポテンシャルエネルギー曲線を示した。 $\pi\pi^*$ 状態 (第一励起状態) への垂直遷移エネルギーは、オルソ、メタ、パラの順に 4.79, 4.77, 4.63 eV、 $\pi\sigma^*$ 状態 (第二励起状態) への垂直遷移エネルギーは 5.90, 5.73, 5.52 eV と計算された。 $\pi\sigma^*$ 垂直励起状態の σ^* 軌道は、オルソ異性体では F 原子の電子雲をさけて OH...NH₃ と逆側に広がっているのに対し、メタ、パラ体では NH₃ 側で F と NH₃ の間に広がっている (図 2)。 $\pi\sigma^*$ 状態のエネルギーは OH の伸びとともに減少し、すべての異性体において R_{OH} が 1.2 Å 付近で $\pi\pi^*$ 状態と交差する。オルソ異性体は $\pi\sigma^*$ 状態のエネルギー低下が大きく、 $\pi\pi^*$ 状態の底 (R_{OH}=1.0) と交差 (R_{OH}=1.2 Å) のエネルギー差から見積もった ESHT 反応のバリアは、オルソ、メタ、パラ異性体でそれぞれ 0.20, 0.32, 0.32 eV である。したがっていずれの置換体でも無置換体同様 $\pi\pi^*/\pi\sigma^*$ 交差を通じて進行する機構だが、バリアの低さがオルソ異性体での反応が速い原因のひとつと考えられる。

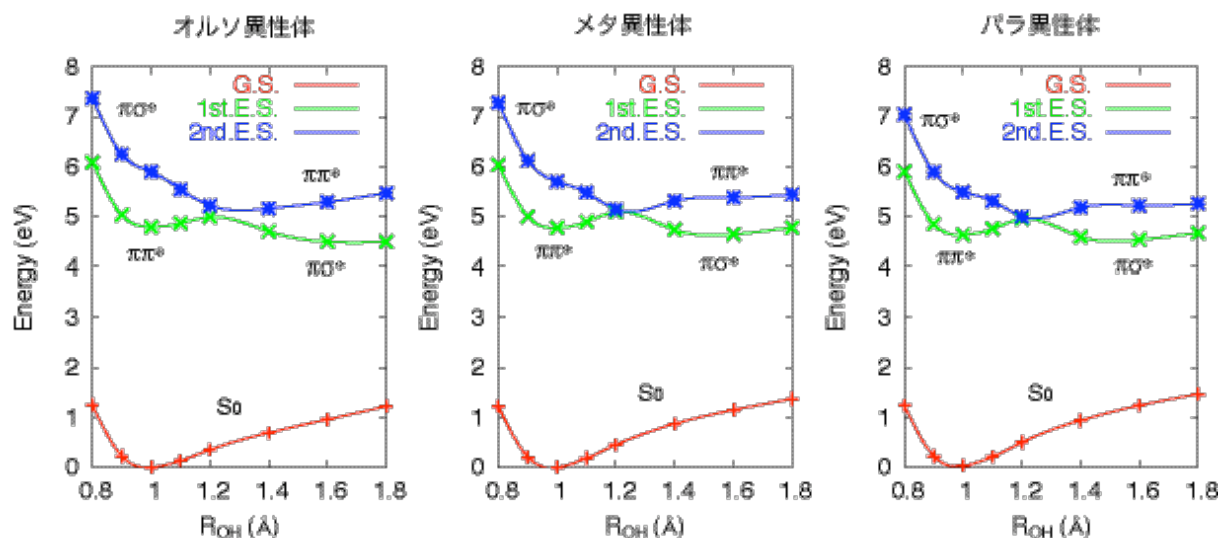


図 3 F-PhOH-(NH₃) の OH 結合に対するポテンシャルエネルギー曲線