

N,N-ジメチルアミノフェニルアセチレンおよび関連分子の

光化学反応に関する反応座標解析

(秋田大工学資源) ○天辰禎晃

【序論】 N,N-ジメチルアミノベンズニトリル (DMABN) は極性溶媒中での電子励起により溶媒極性にあまり依存しないものと、それに強く依存するものの二種類の蛍光が観測される。前者はベンゼン環の局所的な $\pi-\pi^*$ 励起に関係するもの (LE 状態) で、後者は電荷移動 (CT) 状態に帰属されている。しかしながら、CT 状態の分子構造については、ジメチルアミノ基の垂直的な振れが必須とする TICT モデルと、ジメチルアミノ基部分の平面化とそれに伴うベンゼン環部分のキノイド構造化が重要であるとする PICT モデルがあり、論争が続いている。この論争に対する補助的な研究対象として、DMABN と等電子的な分子であるジメチルアミノフェニルアセチレン (DMAPA) (図1) の光化学的挙動も並行して研究されているが、むしろ、問題点がさらに拡大している。理論計算の立場からは、DMAPA は溶媒極性に依存することなく CT 状態の生成する (1) が、一方、実験の立場からは、溶媒極性に依存することなく LE 状態の生成のみが起きるとい説 (2)、また、CT 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、CT 状態が生成するという説 (3) がある。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、最近、我々が報告した DMABN に関する TICT と PICT の融合モデル (4) を DMAPA に適用することおよび、DMAPA の母体分子であるフェニルアセチレン (PA) の光化学的挙動との比較検討も行う。

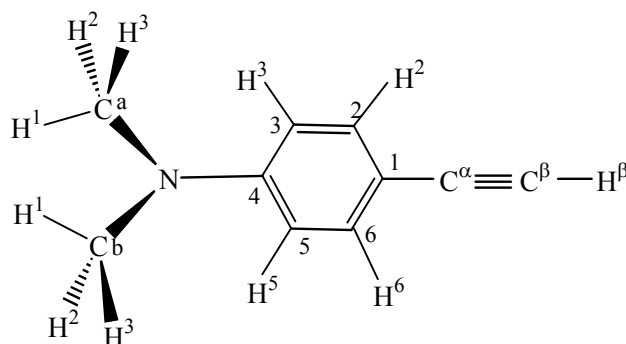


図1 DMAPA

【計算方法】 12 電子 11 軌道の 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。DMABN および PA についても同様の計算を行った。

【計算結果】 DMAPA のフランク-コンドン領域における電子状態的な特徴は DMABN と同様であった。すなわち、 S_1 が LE、 S_2 が CT 状態に帰属され、 S_2 への遷移が主遷移となる。しかしながら、 S_2 励起後の S_2-S_1 内部転換における円錐交差 (S_2/S_1 -CIX) の幾何学的構造は DMABN のそれとは大きく異なっていることが分かった。表1には S_2/S_1 -CIX の構造を他の重要な配座とともにまとめた。エチニル基 ($-C\equiv CH$) が $=C=CH$ のアレノイド構造をとって

いることが分かる。また、ジメチルアミノ基もベンゼン環に対して垂直的な振れではなく、 33.4° 程度しか振れていない。これらの幾何学的な特徴は電子状態的な特徴にも大いに反映されている。DMABN の場合には S_2/S_1 -CIX が CT と LE のポテンシャル面の交差領域にあたり、その双極子モーメントは 15.148 と 3.866D である。一方、DMAPA の場合には、もともと CT の性質を持っていた S_2 状態の双極子モーメントがエチニル基部分のアレノイド化により小さくなって、 S_2 、 S_1 の双極子モーメント (2.089、3.558D) の差があまりない。これは S_2/S_1 -CIX を通じた内部転換が溶媒極性に依存しないという実験的な知見 (2) を支持するものである。また、この S_2/S_1 -CIX の幾何学的な特徴は、DMAPA の置換基のない PA のそれに近いことも分かった。このことから、DMAPA の S_2 - S_1 内部転換機構は近年、我々が提唱している PA の場合 (5, 6) に準じて理解した方がより現実的であると考えられる。

表 1 DMAPA の重要配座における幾何学的構造

	$S_0(C_s)$	$S_1(C_s)$	$S_1(C_{2v})$	$S_2(C_{2v},0)$	S_2/S_1 -CIX
Bond distances (in Å)					
R(C ¹ -C ²)	1.402	1.438	1.437	1.449	1.477(1.476) ^{a)}
R(C ² -C ³)	1.395	1.435	1.434	1.384	1.351(1.348) ^{a)}
R(C ³ -C ⁴)	1.411	1.440	1.439	1.441	1.450(1.456) ^{a)}
R(N-C ⁴)	1.406	1.390	1.375	1.388	1.402
R(C ¹ -C ^α)	1.447	1.428	1.429	1.408	1.350
R(C ^α ≡C ^β)	1.216	1.220	1.220	1.232	1.342
R(C ^β -H ^β)	1.058	1.058	1.058	1.057	1.084
Bond angle (in degree)					
<C ^α C ^β H ^β	179.6	180.0	180.0	180.0	119.8
Torsional angle (in degree) ^{b)}					
τ	0.0	0.0	0.0	0.0	33.4
Wagging angle (in degree) ^{c)}					
ω	34.2	28.1	0.0	0.0	37.0

a) The values in the parentheses are the bond distances of C¹-C⁶, C⁶-C⁵ and C⁴-C³, respectively.

b) The torsional angle τ of DMABN is defined by the dihedral angle between two planes of which normal vectors are $\{\mathbf{r}(C^4C^5) \times \mathbf{r}(C^4N^3)\} \times \mathbf{r}(C^4N)$ and $\{\mathbf{r}(NC^a) \times \mathbf{r}(NC^b)\} \times \mathbf{r}(C^4N)$.

c) The wagging angle ω is calculated by the inner product between $\mathbf{r}(C^4-N)$ and the bisector vector of <C^aNC^b.

【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).
- (4) Y.Amatatsu, J.Phys.Chem.A 109 in press.
- (5) Y.Amatatsu and Y.Hasebe, J.Phys.Chem.A 107 11169-11173 (2003).
- (6) Y.Amatatsu, submitted.