

## 4D05

### 基底 3 重項フェニルナイトレンの励起状態に関する置換基効果の理論的研究(2)

(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】高スピン化学をベースとする分子磁性は、日本発の独創的な最新の学際領域として、広く注目を集めている分野であり、中でもカルベンやナイトレンは高スピン状態において 1 中心サイトに 2 個の対電子を有する代表的なスピンサイトとして様々な実験的・理論的研究が行われてきた分子系である。特に近年、高スピン化学の長年の課題であった安定カルベン/ナイトレンの設計・合成 [1] や、高いスピン多重度を持つオリゴカルベン/ナイトレンの合成 [2] に関しては大きな進展が有機化学者によってなされ、高スピン分子の電子構造を分光学的にも広く研究することが可能となった。さらに、光誘起開環反応[3] や光誘起スピン整列[4] など、電子的励起状態を介した分子性物性が注目され、励起状態を含む電子状態の総合的な理解への関心が高まっている。しかし、高精度分子軌道法による高スピン分子の励起状態計算は今まで僅か数件しか報告がなく[5]、励起状態に対する置換基効果の解析など、系統的な研究は未開拓であった。以前、我々は MRMP2 法による基底 5 重項ジナイトレン及び基底 3 重項モノナイトレン[5e]、さらにフッ素原子をフェニルナイトレンに対して対称的に置換した分子の励起状態解析[5f] を行い、UV-vis スペクトルの帰属を行うとともに、その電子状態の特徴が軌道相関の概念によりよく説明されることを見出している。今回、我々は基底 3 重項フェニルナイトレンの励起状態に対する置換基効果の系統的解析の一環として、分子に非対称に置換基を導入する効果及びシアノ基やニトロ基など、様々な置換基を導入する効果について、MRMP2 法及び軌道相関法により解析を行ったので報告する。

【計算条件】本研究ではFigure 1 に示す 8 個の分子を採り上げた。このうち、5 ~ 8 が今回新たに採り上げた分子である。分子構造はUB3LYP/6-311G\*\*法を用いて構造最適化を行い、励起状態計算には CASSCF/Chipman DZP + diffuse波動関数を参照関数としたMRMP2 法を用いた。CASSCF法における活性空間は無置換体 1 およびフッ素置換体 2 ~ 6 では 12 電子 10 軌道(12,10)、7, 8 で(14,12)である。解の数は、 $C_{2v}$ 対称の分子では各既約表現に対し 7 個、 $C_s$ 対称の分子ではA"状態について 15 個、A'状態について 10 個とした。

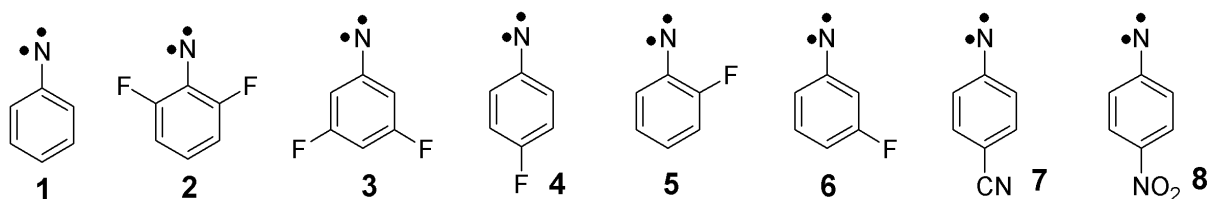


Figure 1. 採り上げた分子

【結果と考察】フェニルナイトレンでは、( $\pi \rightarrow S\pi$ )励起と( $S\pi \rightarrow \pi^*$ )励起の線形結合で記述される状態 (以後LC状態と呼ぶ) がUV-visスペクトルに主に寄与し、ナイトレン窒素からSOMOへの励起状態も比較的大きな振動子強度を持つことがこれまでの研究から明らかになっている。 $C_{2v}$ 対称において、LC状態は $A_2$ および $B_1$ 既約表現に属するが、置換基を非対称に導入することにより、5及び6は $C_s$ 対称となり、 $A_2$ 対称及び $B_1$ 対称のLC状態間で新たな配置間混合が起こることが予測される。Table 1にはMRMP2法により得られた主要な励起状態の励起エネルギーを示す。分子に非対称に置換基を導入した5及び6

の励起エネルギーシフトは、対称に置換基を導入した **2** 及び **3** と同様の傾向を示すが、エネルギーシフト幅は約半分になっている。**5** 及び **6** のCASSCF波動関数を解析したところ、pseudo-A<sub>2</sub>対称のLC状態では、pseudo-B<sub>1</sub>対称に属する( $\pi_3 \rightarrow S\pi$ )配置及び( $S\pi \rightarrow \pi_4$ )配置の重みが $|C| > 0.2$ と比較的大きいが、pseudo-B<sub>1</sub>対称のLC状態における( $\pi_2 \rightarrow S\pi$ )及び( $S\pi \rightarrow \pi_5$ )配置の重みは $|C| < 0.1$ であり、異なるpseudo-symmetry間の配置間相互作用は小さい。全体を通して、フッ素置換基を用いた場合には非対称効果は比較的小さいという結果が得られた。これは、フッ素原子の $\pi$ ドナー性が弱いことに起因すると解釈できる。強力な $\pi$ 電子供与基や $\pi$ 電子吸引基などを導入した場合の非対称効果については現在検討中である。

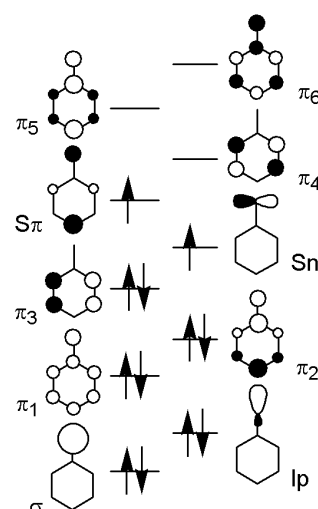


Figure 2. 無置換体 **1** の活性空間

Table 1. MRMP2 法による主な電子状態の励起エネルギー計算値

Symmetry	Nature	Excitation energy/eV					
		1	2	3	4	5	6
A <sub>2</sub>	( $\pi_2 \rightarrow S\pi$ ) - ( $S\pi \rightarrow \pi_5$ )	3.244	3.294	3.197	3.257	3.275	3.224
A <sub>2</sub>	( $\pi_2 \rightarrow S\pi$ ) + ( $S\pi \rightarrow \pi_5$ )	5.265	5.296	5.390	5.305	5.356	5.369
B <sub>1</sub>	( $\pi_3 \rightarrow S\pi$ ) - ( $S\pi \rightarrow \pi_4$ )	2.830	2.705	2.659	2.912	2.779	2.755
B <sub>1</sub>	( $\pi_3 \rightarrow S\pi$ ) + ( $S\pi \rightarrow \pi_4$ )	4.042	4.570	4.255	4.417	4.330	4.210
B <sub>2</sub>	(lp $\rightarrow$ S $\pi$ )	4.251	4.344	4.248	4.381	4.285	4.226
B <sub>1</sub>	(lp $\rightarrow$ S $n$ )	4.199	4.143	4.208	4.200	4.200	4.219

さらに、光開環反応性の制御などの目的で注目されている、*p*-位に強力な電子吸引基であるシアノ基やニトロ基を導入した **7** 及び **8** について、励起状態解析を行ったところ、A<sub>2</sub>対称のLC状態で 0.2 eV以上の大きなレッドシフトが見られた。これは、置換基のLUMOとフェニルナイトレン骨格のb<sub>1</sub>軌道との相互作用によるが、**8** ではS $\pi$ 軌道から置換基の $\pi^*$ 軌道への励起配置の混合がA<sub>2</sub>対称のLC状態におけるレッドシフトに重要な寄与をしていることが分かった。電子状態の帰属および軌道相関の詳細については当日発表する。

【参考文献】 [1] Tomioka, H.; Iwamoto, E.; Itakura, H.; Hirai, K. *Nature* **2001**, *412*, 626-628., and references therein. [2] (a) Chapyshev, S. V.; Tomioka, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2003**, *76*, 2075-2089. (b) Sato, T. et al, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7846-7852. [3] Borden, W. T. et al, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 765-771., and references therein. [4] Teki, Y.; Miyamoto, S.; Nakatsuji, M.; Miura, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 294-305. [5] (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) Maltsev, A.; Bally, T.; Tsao, M-L.; Platz, M. S.; Kuhn, A.; Vosswinkel, M.; Wentrup, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 237-249. (d) Sugisaki, K.; Toyota, K.; Sato, K.; Shiomi, D.; Takui, T. *J. Am. Chem. Soc.*, submitted. (e) 杉崎・豊田・佐藤・塩見・工位 分子構造総合討論会 2004. 1P025. (f) 杉崎・豊田・佐藤・塩見・工位 第9回理論化学討論会 3A1b (2005).