

3P056

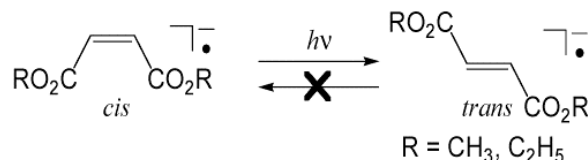
マレイン酸/フマル酸アニオンラジカルにおける片道 *cis*→*trans* 光異性化に関する理論的研究

(筑波大院数理) ○隅田 真人, 齋藤 一弥

【序論】多原子分子における同じスピン多重度を持つ状態同士の縮退を二つの状態間の交差と考えると、縮退はポテンシャルエネルギー曲面 (potential energy surface; PES) 上の点となる。このとき、縮退点近傍の PES は円錐型になることから円錐型交差と呼ばれる。光化学反応過程を議論する際、円錐型交差が重要な役割を担うことが近年の量子化学計算により示されている。しかし、縮退は実際には点ではなく、分子の内部自由度を n とすると $n-2$ 次元の縮退空間でおきる。光反応過程に縮退空間が関与することは確実であるが、反応過程に及ぼす影響についてはあまり調べられていない。

cis-*trans* 光異性化においても、円錐型交差の重要性が量子化学計算により示されている。最も基本的な系としてはエチレンが挙げられる。エチレンについては二重結合周りの回転に関する円錐型交差が求められている[1]。この円錐型交差での分子構造は単純でなく、光反応過程は推測しにくい。これに対して、エチレンカチオンラジカル、アニオンラジカルの場合、基底状態(D_0)と $\pi\pi^*$ 励起状態間の円錐型交差の存在を予想できる。この円錐型交差は対称性要求型円錐型交差と呼ばれるもので、エチレンカチオンラジカル、アニオンラジカルの場合、中央の炭素原子間結合周りに 90° 回転した D_{2d} 対称の構造で起こる縮退である。この円錐型交差が、光誘起による中央の炭素原子間結合周りの回転に関与することは明らかである。この対称性要求型円錐型交差は、エチレンカチオンラジカル、アニオンラジカルの水素原子を適当な置換基にしても、対称性許容型円錐型交差として残ると予想できる。したがって、イオンラジカルにおいて *cis*↔*trans* 光異性化反応過程が予想できる。

カルボキシル基を持つ分子はアニオンラジカルとなっても比較的安定であることは良く知られており、ジメチルマレイン酸アニオンラジカル(DMM $^{\cdot-}$: *cis*)/ジメチルフマル酸アニオンラジカル(DMF $^{\cdot-}$: *trans*)についての実験がいくつかある[2,3]。理論的予想に反して、これらの実験によると、光反応と熱反応の両方について相互の *cis*↔*trans* 異性化は観測されず、*cis* から *trans* への片道異性化のみが観測される。本研究では、MA $^{\cdot-}$ /FA $^{\cdot-}$ を DMM $^{\cdot-}$ /DMF $^{\cdot-}$ のモデル分子系としてとりあげ、縮退空間が光反応に及ぼす影響と、片道光異性化の機構を解明することを目的とした。



【計算】GAUSSIAN 98 に含まれる CASSCF 法を用いて全ての計算を行った。Active space に π 電子全ての電子相関を含めると、11 電子 8 軌道となるが、 $-\text{OH}$ の酸素原子における孤立電子対については無視しても PES の記述に影響しない。したがって、7 電子 6 軌道を active space とした。基底関数には cc-pVDZ を用いた。

【結果】図 1 に主要な停留点と縮退点に関するエネルギーダイアグラムを示す。MA $^{\cdot-}$ /FA $^{\cdot-}$ の安定構造はそれぞれ、 C_{2v} と C_{2h} である。 D_0 状態では、FA $^{\cdot-}$ の方が約 10 kcal mol $^{-1}$ 安定である。MA $^{\cdot-}$ /FA $^{\cdot-}$ の D_1 状態への垂直励起エネルギーはそれぞれ 96.2 kcal mol $^{-1}$, 95.3 kcal mol $^{-1}$ となった。平面構造のまま、 D_1 状態を最適化するとどちらも約 11 kcal mol $^{-1}$ 程安定化する。振動解析によると、この平面緩和構造は安定構造ではなく、MA $^{\cdot-}$ と FA $^{\cdot-}$ はそれぞれ 316i cm $^{-1}$ と 216i cm $^{-1}$ の虚の振動数を持っている。この虚の振動数は中央の C-C 結合周りの回転に相当する。中央の C-C 結合周りの回転を起こし、 D_1 状態を安定化すると、MA $^{\cdot-}$ と FA $^{\cdot-}$ のどちらからも、最終的に D_1/D_0 の縮退空間の極小 (LEDP) に到達することが分かった。この D_1/D_0 LEDP の derivative coupling の方向に D_0 状態上の *cis*↔*trans* 異性化に関わる遷移状態 (TS) が見いだされた。 D_1/D_0 LEDP では、中央の C-C 結合は約 92.2° 回転しており、 D_1 状態に垂直励

起後, MA^\bullet と FA^\bullet のどちらからも, 到達可能である. しかし, *cis-trans* 異性化反応座標に平行していると思われる C-C-C-C の二面角(θ_1)に沿った D_1/D_0 縮退空間は, 垂直励起エネルギーよりも低い箇所に存在する(図2). D_1 状態に垂直励起後, 中央の二つの炭素原子に直接結合している水素原子が平面からずれる動き (hydrogen out of plane; HOOP) によって, D_1/D_0 LEDP に到達する以前に, 図2に示した D_1/D_0 縮退空間に到達可能であることが分かった. このため D_1 PES 上では θ_1 に大きな変化は無く, D_0 PES 上で θ_1 の変化が起こる. *cis, trans* の骨格は炭素骨格が決めているので, D_0 PES の様相に片道異性化の要因があると考えられる. そこで, 図3に示すような反応過程を考えた. D_1 状態に垂直励起後, HOOP によって D_1/D_0 縮退空間 (D_1/D_0 hyperline) を経由して失活することにより, 光エネルギーを振動エネルギーに変換する. すると光反応は, この振動エネルギーを使っての D_0 PES 上の *cis-trans* 異性化反応に帰結する. このとき, TS は DMF^\bullet からは, DMM^\bullet に比べ 10 kcal mol^{-1} ($\text{MA}^\bullet/\text{FA}^\bullet$ の結果)ほど高い. したがって, DMF^\bullet からはTSを越えられないが, DMM^\bullet 側からはこのTSを越えることが出来る. 事実, 常温における実験において, 光照射することなく DMM^\bullet は DMF^\bullet に異性化すると報告されている[3].

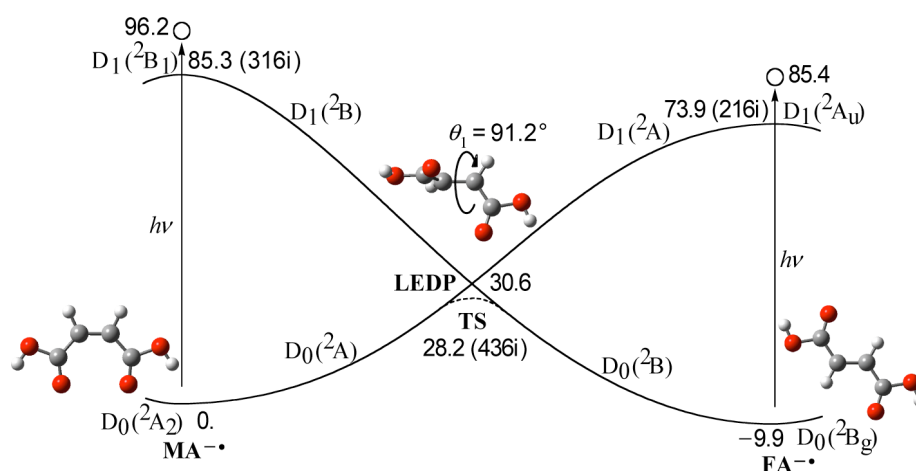


図1: CAS(7.6)/cc-pVDZによるエネルギーダイアグラム. 白丸は垂直励起エネルギー.

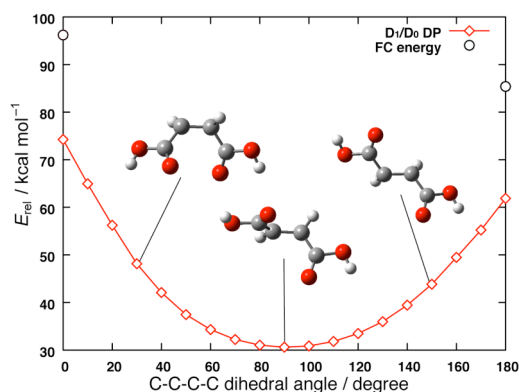


図2: C-C-C-C (θ_1) に沿って D_1/D_0 縮退空間を計算した結果. C-C-C-C = 0° , 180° の白丸は, それぞれ MA^\bullet , FA^\bullet の D_1 状態への垂直励起エネルギー (FC energy) を示している. D_1 励起分子は C-C-C-C = 90° 付近の LEDP 到達前に, この縮退空間に到達可能.

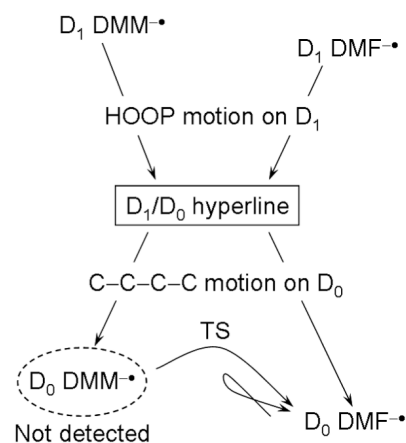


図3: $\text{MA}^\bullet/\text{FA}^\bullet$ の計算により, 予想される $\text{DMM}^\bullet/\text{DMF}^\bullet$ の片道異性化反応過程.

- [1] M. Ben-Nun and T.J. Martinez, *Chem. Phys.* **259**, 237 (2000).
 [2] A. Torikai, et al. *J. Chem. Phys.* **75**, 482 (1971).
 [3] A. P. Doherty and K. Scott, *J. Electroanal. Chem.* **442**, 35 (1998).