

### 3P046

## アミノナフタレンのアミノ基の反転運動座標に沿った $S_1$ - $S_2$ 状態の 円錐交差に関する理論的研究

(九大院理) ○中垣雅之 中野晴之

### 【序】

最も基本的な芳香族アミンであるアニリンは実験的にも理論的にも多くの研究が過去に行われており、近年、 $\pi\pi^*(S_1)$ 状態の近傍に  $S_2$  状態として  $\pi\sigma^*$ 状態の存在が示唆されている[1,2]. 芳香族に置換されたアミノ基は、そのポテンシャルが分子の電子状態に大きく依存する. アニリン分子のアミノ基は基底状態では三角錐的な非平面構造をとるが、 $S_1$  状態では、ほぼ平面な構造をとることが知られている. このようなアミノ基の構造の変化には C-N の二重結合性が関係しており、基底状態においても平面構造において C-N 結合長の減少が見られる[3].

1-アミノナフタレン(1AN)及び2-アミノナフタレン(2AN)はアニリンの次に小さなアミノ基をもつアセンである(図1)が、アニリンに比べ分子の対称性が低いいため、アミノ基が非平面構造をとるときには  $\pi\pi^*$ 状態と  $\pi\sigma^*$ 状態が同じ既約表現に属する. このため、アミノ基の反転運動が2つの電子状態間の相互作用の大きさに深く関係することが期待される. 本研究ではアミノ基の C-N 結合長と反転運動座標に着目し、これらの座標の変化により、 $\pi\pi^*$ 状態と  $\pi\sigma^*$ 状態のポテンシャルの交差が生じているかを理論的に調査し、2つの電子状態間の相互作用について考察する.

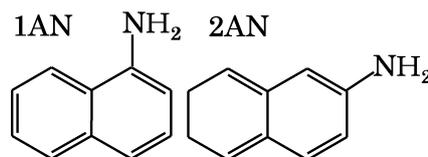


図1 アミノナフタレンの構造式

### 【計算内容】

1MA, 2MA の2つの分子について、基底状態、 $\pi\pi^*$ 状態及び  $\pi\sigma^*$ 状態に関して CASSCF 法により構造最適化を行った. active 空間には6つの  $\pi$ 軌道、5つの  $\pi^*$ 軌道及び1つの  $\sigma^*$ 軌道からなる CAS(12,12)を用い、基底関数には6-31++G\*\*を用いた.

C-Nの結合長  $r$ と、アミノ基の2つの水素原子が芳香環を含む面と成す角  $\theta$ を図2のように定義する.  $r$ を  $1.20 \text{ \AA} \leq r \leq 1.50 \text{ \AA}$ ,  $\theta$ を  $0^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$  の範囲で変化させ、それぞれの点で  $\pi\pi^*$ 状態と  $\pi\sigma^*$ 状態を状態平均した CASSCF(SA-CASSCF)法を行い、断熱及び透熱表現でのポテンシャルエネルギー、mixing angle 及び非断熱相互作用要素  $\langle \Psi_i | \partial / \partial r | \Psi_j \rangle$ ,  $\langle \Psi_i | \partial / \partial \theta | \Psi_j \rangle$  を求めた. 非断熱相互作用要素を求めるため、2つの変数以外の構造パラメーターは、SA-CASSCF 法により構造最適化を行い得られた構造の値を用いた. また、mixing angle を求める際の参照状態は最安定構造の結果を用い、非断熱相互作用要素は、 $\Delta r$ は  $0.001 \text{ \AA}$ ,  $\Delta \theta$ は  $0.1^\circ$  とし、数値微分によって求めた.

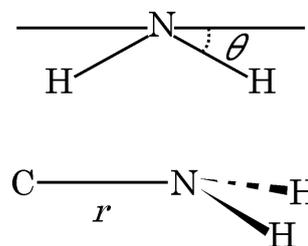


図2 変数  $r$  及び  $\theta$  の定義

## 【結果と考察】

それぞれの電子状態について CASSCF 法により得られた安定構造のアミノ基の構造を表1に示す. アミノ基が非平面の状態に関しては, 平面に制限をして最適化構造を求めることで, 反転振動の障壁を算出した.  $\pi\pi^*$ 状態での  $r_{\text{CN}}$  が基底状態とほぼ等しいのに対して,  $\pi\sigma^*$ 状態では0.1Å程短くなっている.

1AN 及び 2AN の  $\pi\pi^*$ 状態及び  $\pi\sigma^*$ 状態の透熱ポテンシャルを図3に示す.  $\pi\pi^*$ 状態の極小の近傍で2状態のポテンシャルの交差がみられる. 1AN の場合,  $\theta=0^\circ$  では交点の位置は  $r_{\text{CN}}=1.39\text{\AA}$  であるが,  $\theta$  の増加とともに交点の位置は C-N 結合長が短い方へシフトし,  $\theta=30^\circ$  では  $r_{\text{CN}}=1.33\text{\AA}$  である. 2つの状態のポテンシャルを比較すると,  $\pi\pi^*$ 状態のポテンシャルは  $\theta$  方向へのエネルギー変化が小さいのに対して  $\pi\sigma^*$ 状態では  $\theta=0^\circ$  を極小とした調和振動的なポテンシャルである. 1ANと2ANを比較するとそれぞれの電子状態のポテンシャルの形状は類似しているが, 2ANの方が2状態の相対エネルギーが近いために交点の位置がより  $\pi\sigma^*$ 状態の極小にも近い.

アミノナフタレンにおいて,  $\pi\pi^*$ 状態と  $\pi\sigma^*$ 状態は  $r_{\text{CN}}$  及び  $\theta$  に対する依存性がそれぞれ異なり, 2状態のポテンシャルエネルギー曲面が交差することを確認した. これらの状態間の相互作用に関する詳細な考察は現在検討中である.

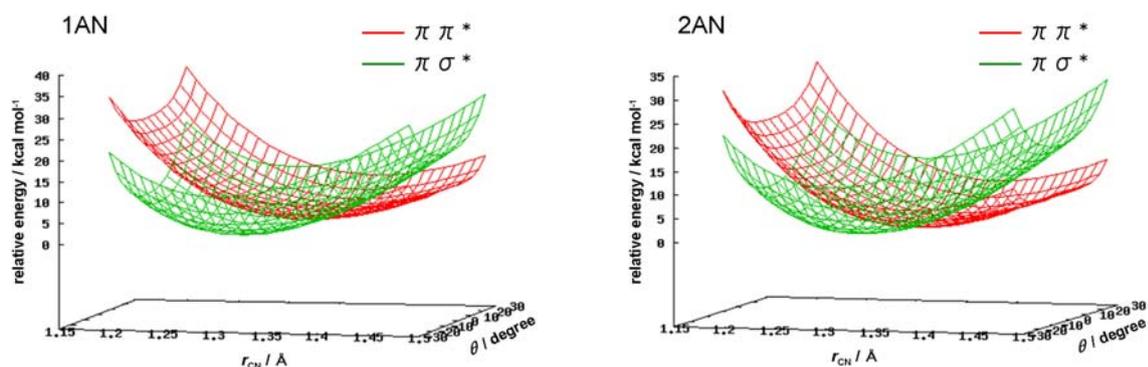


図3 1AN 及び 2AN の透熱ポテンシャル

表1 安定構造でのアミノ基の構造パラメーター及び反転障壁

state	1AN			2AN		
	GS	$\pi\pi^*$	$\pi\sigma^*$	GS	$\pi\pi^*$	$\pi\sigma^*$
$r_{\text{CN}} / \text{\AA}$	1.408	1.400	1.298	1.404	1.382	1.301
$\theta / \text{degree}$	28.9	27.6	0.0	27.7	23.2	0.0
barrier / kcal mol <sup>-1</sup>	2.3	1.7	0.0	1.7	0.9	0.0

## 【参考文献】

- [1] Y. Honda *et al.* J. Chem. Phys. 117 (2002) 2045.
- [2] T. Ebata *et al.* J. Phys. Chem. A 106 (2002) 11070.
- [3] J. C. Jiang, C. E. Lin, J. Mol. Struct. (Theochem) 392 (1997) 181.