

## Azides and Nitrile Imines: IRCに沿うエネルギー成分の変化と擬Jahn-Teller積分

<sup>1</sup>阪府大院理, <sup>2</sup>RIMED, <sup>3</sup>宮教大, <sup>4</sup>LIU

○小関史朗<sup>1,2</sup>, 豊田東雄<sup>3</sup>, 村松隆<sup>3</sup>, 麻田俊雄<sup>1,2</sup>, 松永仁城太<sup>4</sup>

### Azides and Nitrile Imines: Energy component analyses along IRCs and Pseudo-Jahn-Teller Integrals

○Shiro Koseki<sup>1,2</sup>, Azumao Toyota<sup>3</sup>, Takashi Muramatsu<sup>3</sup>, Nikita Matsunaga<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Osaka Prefecture University (OPU), Japan

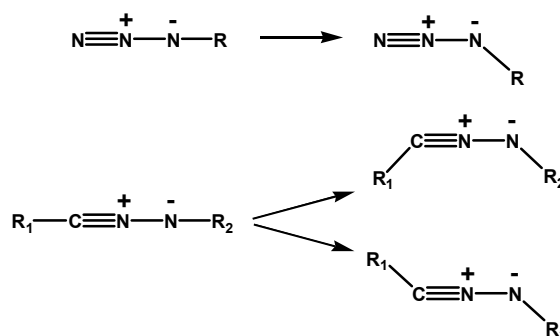
<sup>2</sup> The Research Institute for Molecular Electronic Devices, OPU, Japan

<sup>3</sup> Department of Chemistry, Miyagi University for Education, Japan

<sup>4</sup> Department of Chemistry, Long Island University, USA

**【Abstract】** The pseudo-Jahn-Teller deformations of azides and nitrile imines are investigated by using energy component analyses at the FORS MCSCF+SOC/aug-cc-pVTZ level of calculation. The vibronic contributions of the pseudo-Jahn-Teller effect are also estimated by using nonadiabatic coupling integrals obtained at the state-averaged (SA) occupation restricted multiple active space (ORMAS) MCSCF/6-31G(d,p) level of calculation. The calculated results will be presented at the conference.

**【序】**分子が最安定構造において必ずしも高い対称構造を有さないことは、Jahn-Teller 効果、擬 Jahn-Teller 効果によって解釈される。これらの考察は主に定性的なものが多く、定量的なものは少ない。本研究シリーズでは、非断熱行列要素を用いて擬 Jahn-Teller 効果に現れる相互作用項(vibronic contribution (VC))を評価し、擬 Jahn-Teller 変形の難易さを検討するとともに primary force constant を求める。また、intrinsic reaction coordinate (IRC)に沿ってエネルギー解析を行い、構造変形に対して重要な役割を果たすエネルギー成分を明らかにする。さらに、そのエネルギー成分と VC 項との相関性を探索する。既に、共役系における擬 Jahn-Teller 変形に対して、本研究手法が有用であることを示し、それらの結果を報告した(ref.1)。本報告では、燃料や触媒などに用いられる azides および nitrile imines 置換体(Figure 1)における擬 Jahn-Teller 変形について計算を行い、系統的に解析したので報告する(refs.2,3,4)。



**Figure 1.** Geometrical deformation of azides and nitrile imines. R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> = H, Li, BeH, BH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, CN, CCH, Ph, NH<sub>2</sub>, OH, F.

**【計算方法】**線形構造を有する azides および nitrile imines における変形はπ軌道とσ軌道の相互作用により誘起される。従って、multi-configuration self-consistent field (MCSCF)法に用いる active space に相互作用するπ軌道とσ軌道の両方を含める必要がある。しかしながら、原子価空間に含まれるσ軌道をすべて含めた full optimized reaction space (FORS) MCSCF 計算は一般に実行不可能である。それゆえ、本研究では、occupation restricted multiple active space (ORMAS)を用いた MCSCF 計算を実行し、非断熱行列要素を求めることにした。

最初に、以下に示す B 空間のみを考慮した FORS MCSCF/aug-cc-pVTZ 法により各

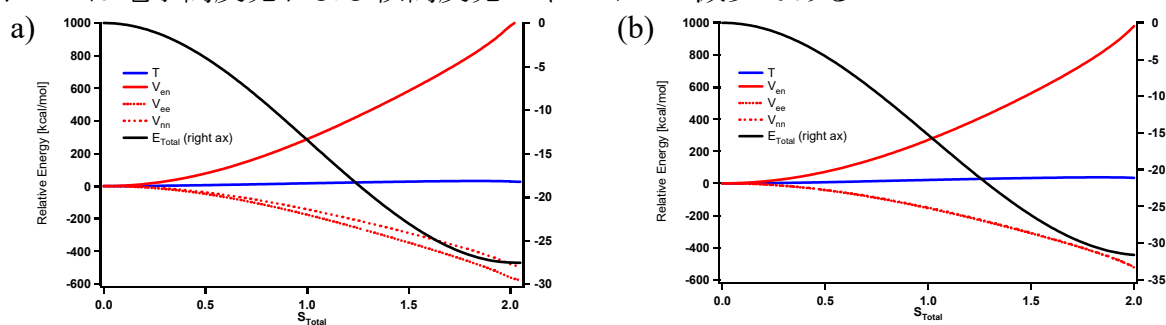
分子の構造を最適化し、高対称構造と変形構造を結ぶ IRC を求めた。その IRC に沿って second-order configuration interaction (SOC)波動関数を求め、各エネルギー成分の変化を調査した(Figure 2 参照)。次に、VC 項を見積もるために、最適化構造において、次のように3つに分割した active space を用いた：

- A 空間：B 空間に含めない valence occupied  $\sigma$  軌道および  $\pi$  軌道をすべて含める。
- B 空間：azides では N-N-N に関わる 6 つの  $\pi$  軌道と N 末端の孤立電子対軌道を含める。また、nitrile imines では C-N-N に関わる 6 つの  $\pi$  軌道を含める。
- C 空間：B 空間に含めないすべての空軌道を含める。

ただし、B 空間で形成されるすべての電子配置と、A 空間から B 空間への一電子励起配置および B 空間から C 空間への一電子励起配置を考慮した平均化(state-averaged (SA)) ORMAS MCSCF/6-31G(d,p)計算を実行した。なお、平均化には基底状態および最低  $\Pi$  状態とそれらの間に現れる電子状態をすべて含めた。求めた VC 項を用いて primary force constant を見積り、構造変形の難易さについて考察した。なお、すべての計算は量子化学計算プログラム GAMESS (ref.4)を用いて行った。

**【結果・考察】** 本研究では、R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> = H, Li, BeH, BH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, CN, CCH, NH<sub>2</sub>, OH, F の場合について取り扱う予定である。ここでは、親分子(R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>=H)である hydrogen azide と formonitrile imine についてのみ述べる。

これらの親分子が線形構造 ( $C_{\infty v}$ ) を有する場合、それぞれ1つ ( $i1195\text{ cm}^{-1}$ ) および2つ ( $i1280$  and  $i596\text{ cm}^{-1}$ ) の虚数振動数を有する  $\pi$  モードが現れる。これらは末端の N-H および C-H 結合の変角運動 ( $C_{\infty v} \rightarrow C_s$ ) に対応する。擬 Jahn-Teller 理論に従えば、これらの変形は基底状態と  $\Pi$  状態との相互作用(VC)によって導かれる変形であり、formonitrile imine においては、 $C_s$  構造からさらに  $C_1$  対称のねじれ構造に変形する。そのときの安定化エネルギー (MCSCF+SOC/aug-cc-pVTZ) は 26 (hydrogen azide) および 33 (formonitrile imine) kcal/mol であり、formonitrile imine は  $C_1$  対称のねじれ構造になることによりさらに 5 kcal/mol 安定化する。これらの変形の IRC に沿うエネルギー成分の変化を Figure 2 に示した。構造から明らかのように、変形のドライビング・フォースは電子間反発および核間反発エネルギーの減少である。



**Figure 2.** Total energies and their energy components in (a) hydrogen azide and (b) formonitrile imine along the intrinsic reaction coordinates (IRCs) obtained at the MCSCF/aug-cc-pVTZ level of calculation.

線形構造 ( $C_{\infty v}$ ) において、最も変形に寄与する VC 項は基底状態と最低  $\Pi$  状態との相互作用によるものであり、SA ORMAS MCSCF/6-31G(d,p)計算により  $-115.90$  (hydrogen azide),  $-131.71$  および  $-0.12$  (formonitrile imine) J/m<sup>2</sup> と得られた。これらの値は、振動解析から得られる力の定数 ( $-109.78$  (hydrogen azide),  $-124.60$  および  $-28.50$  (formonitrile imine) J/m<sup>2</sup>) と比較できるものであり、本計算が妥当であることを示している。なお、最低  $\Pi$  状態への垂直励起エネルギーはそれぞれ 11.04, 9.78 eV であった。置換体に関する詳細な結果は当日報告する。

**【参考文献】** [1] S. Koseki, A. Toyota, T. Muramatsu, T. Asada, N. Matsunaga. *J. Phys. Chem. A*, **2016**, *120*, 10207. [2] A. Toyota, T. Muramatsu, and S. Koseki. *RSC Advances* **2013**, *3*, 10775. [3] A. Toyota, T. Muramatsu, and S. Koseki. *J. Phys. Chem. A*, **2017**, *121*, 2298. [4] 小関史朗, 豊田東雄, 村松隆, 松永仁城太. 理論化学討論会 **2017**, P10. [5] M. W. Schmidt *et al.* *J. Comp. Chem.*, **1993**, *14*, 1347.

## Molecules

hydrogen azide (R=H, **1**), lithium azide (R=Li, **2**), hydridoberyllium azide (R=BeH, **3**), boryl azide (R=BH<sub>2</sub>, **4**), methyl azide (R=CH<sub>3</sub>, **5**), cyano azide (R=CN, **6**), ethynyl azide (R=CCH, **7**), amino azide (R=NH<sub>2</sub>, **8**), hydroxyl azide (R=OH, **9**), fluoro azide (R=F, **10**)

R<sub>1</sub>=H とした formonitrile imine (R<sub>2</sub>=H, **N1**), N-lithionitrile imine (R<sub>2</sub>=Li, **N2**), N-hydridoberyllium imine (R<sub>2</sub>=BeH, **N3**), N-borylnitrile imine (R<sub>2</sub>=BH<sub>2</sub>, **N4**), N-methylnitrile imine (R<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub>, **N5**), N-cyanonitrile imine (R<sub>2</sub>=CN, **N6**), N-ethynylnitrile imine (R<sub>2</sub>=CCH, **N7**), N-aminonitrile imine (R<sub>2</sub>=NH<sub>2</sub>, **N8**), N-hydroxynitrile imine (R<sub>2</sub>=OH, **N9**), N-fluoronitrile imine (R<sub>2</sub>=F, **N10**)

R<sub>2</sub>=H とした C-lithionitrile imine (R<sub>1</sub>=Li, **C2**), C-hydridoberyllium imine (R<sub>1</sub>=BeH, **C3**), C-borylnitrile imine (R<sub>1</sub>=BH<sub>2</sub>, **C4**), C-methylnitrile imine (R<sub>1</sub>=CH<sub>3</sub>, **C5**), C-cyanonitrile imine (R<sub>1</sub>=CN, **C6**), C-ethynylnitrile imine (R<sub>1</sub>=CCH, **C7**), C-aminonitrile imine (R<sub>1</sub>=NH<sub>2</sub>, **C8**), C-hydroxynitrile imine (R<sub>1</sub>=OH, **C9**), C-fluoronitrile imine (R<sub>1</sub>=F, **C10**)

R<sub>1</sub>=H の **C1=N1** である