

## 2P106 メチルアントラセンのメチル基の内部回転ポテンシャルの理論的研究

(九大院理) ○中垣 雅之、西 依理子、迫田 憲治、西 香織

中野 晴之、関谷 博

### 【序】

ベンゼン環やナフタレン環に置換したメチル基の内部回転ポテンシャルを決めている原因については、静電相互作用、交換相互作用、超共役などいくつかの相互作用が考えられている。中井らにより、フルオロトルエン類では、フッ素原子による立体的な障害と電子供与効果によって障壁が生じ[1]、1-メチルおよび2-メチルナフタレンにおいては、芳香環のメチル基が結合している炭素原子の隣の炭素原子の $\pi^*$ 軌道とメチル基の $\sigma^*$ 軌道間の相互作用( $\pi^*-\sigma^*$ 超共役)によって障壁が生じることが報告されている[2]。メチルアントラセンには、メチル基の置換位置の異なる3種の異性体、1-メチルアントラセン(1MA)、2-メチルアントラセン(2MA)及び9-メチルアントラセン(9MA)が存在する。3つの異性体において、メチル基の水素原子と芳香環の水素原子間の距離が異性体によって異なる。その中で、9MAは、メチル基が両側を芳香環の水素原子に挟まれているため、大きな静電的反発が生じると考えられる。このような場合のポテンシャルの解析は、これまでほとんど行われていない。本研究では、これら3つの分子の $S_0$ 状態及び $S_1$ 状態のメチル基の内部回転ポテンシャルについて調査を行った。

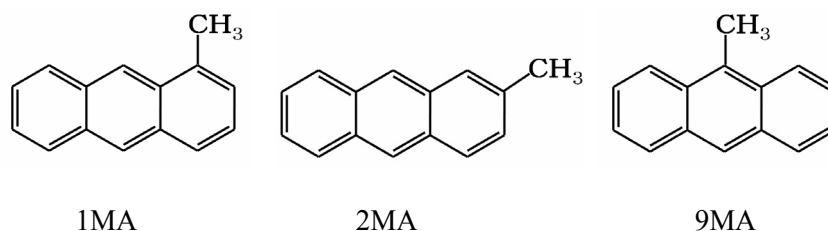


Fig.1 メチルアントラセンの構造式

### 【方法】

1MA, 2MA, 9MA について、メチル基と芳香環の成す角  $\theta$  (Fig.2) に関して、 $0^\circ$  から  $120^\circ$  まで  $10^\circ$  間隔で変え、密度汎関数法 B3LYP/6-31+G(d,p) レベルで制限付き構造最適化を行い、エネルギーを求めた。得られた構造を用いて、TD-B3LYP/6-31+G(d,p) レベルで  $S_1$  状態のエネルギー計算を行った。計算から得られた結果と超音速ジェット中の蛍光励起スペクトルおよび分散蛍光スペクトルの測定から得られた内部回転ポテンシャルについての情報の比較を行った。9-MA については、Fig.2 に示すような、芳香環を含む平面とメチル基の炭素原子の距離  $r$  を変数とし、 $\theta$  を  $0^\circ$  から  $60^\circ$  まで  $10^\circ$  間隔、 $r$  を  $-0.2 \text{ \AA}$  から  $0.2 \text{ \AA}$  まで  $0.02 \text{ \AA}$  間隔で変え、 $S_0$  状態は HF/6-31G レベルで、 $S_1$  状態は CIS/6-31G レベルで計算を行い、2次元のポテンシャルエネルギー曲面(PES)を求めた。

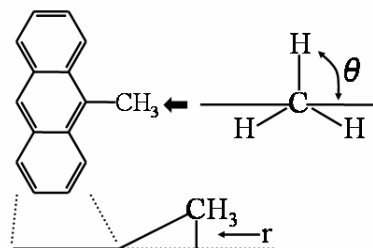


Fig.2 変数  $\theta$  及び  $r$  の定義

### 【結果及び考察】

密度汎関数計算によって得られた 2MA のメチル基の内部回転のポテンシャルエネルギー曲線(PEC)を Fig.3 に示す. 1MA 及び 2MA のポテンシャルは $V(\theta) = \frac{V_3}{2}(1 - \cos 3\theta)$ で表すことができる.  $S_0$  状態と  $S_1$  状態のポテンシャル曲線を比較すると, 1MA では位相が同じであるのに対して, 2MA では  $60^\circ$  ずれている. この結果は, 電子スペクトルのバンド強度とフランク-コンドン因子から求められる結果と一致する. フロントティア軌道の軌道エネルギーの  $\theta$  依存性が PEC とよい一致を示すことから, 2MA では  $\pi^* - \sigma^*$  超共役の寄与が大きいと考えられる. 1MA ではこのような一致は見られない. 1MA では, 9 位の水素原子との立体的な反発が大きく, これによってメチル基の安定な配向が決まっていると考えられる. 一方, 9MA のポテンシャルは $V(\theta) = \frac{V_6}{2}(1 - \cos 6\theta) + \frac{V_{12}}{2}(1 - \cos 12\theta)$ で表すことができるが, ポテンシャル障壁の大きさは  $10 \text{ cm}^{-1}$  以下であり, 他の 2 つの分子に比べて非常に小さい. また,  $S_0$  状態と  $S_1$  状態のポテンシャルの位相は  $30^\circ$  ずれている. これは, 電子スペクトルに複数の内部回転遷移が観測された結果と一致する. しかし, この 1 次元ポテンシャルを用いて観測された内部回転準位を再現することはできなかった.

構造最適化の結果から, 9-MA はメチル基の回転に伴って面外に歪んだ構造をとることが示唆された. そこで, メチル基の面外変角振動に注目し, メチル基の内部回転との 2 つのモードに関する 2 次元の PES の計算を行った.  $S_0$  状態における結果を Fig.4 に示す. ポテンシャルは $V(\theta, r) = \frac{V_6}{2}(1 - \cos 6\theta) + \frac{1}{2}kr^2 + Cr \sin 3\theta$  という関数で表わされる. 2 つのモードの間に相互作用が見られる. この相互作用により, 内部回転準位の縮重が解ける. また, 1 次元モデルでは自由回転に近く, 振動基底状態以外への遷移を説明できなかったが, 内部回転の波動関数の形状の変化は,  $S_1 - S_0$  遷移のフランク-コンドン因子に影響を及ぼすために, 複数の  $S_1 - S_0$  遷移が実験で観測されたと考えられる. 現在, 1 次元 PEC と同精度の計算を行うとともに, このポテンシャル関数をもとに Schrödinger 方程式を解き, 実験的に得られた内部回転準位を再現することを試みている.

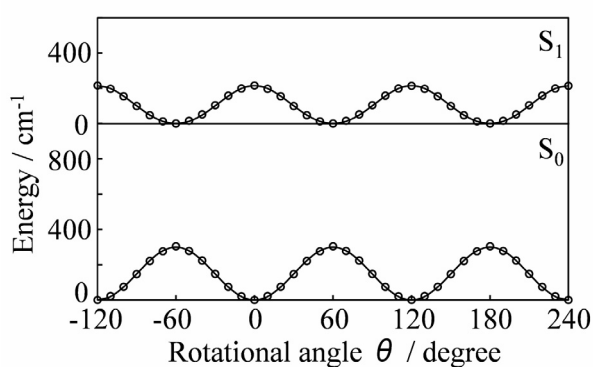


Fig.3 2MA のメチル基の内部回転 PEC

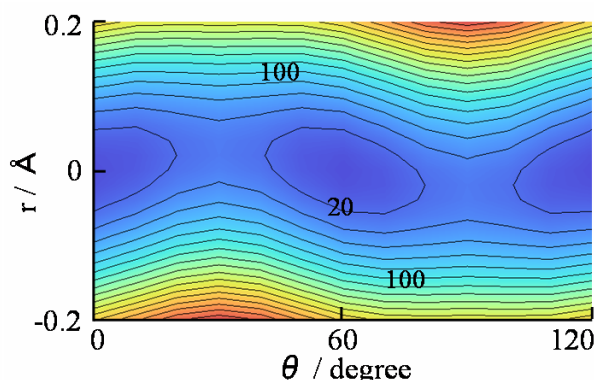


Fig.4 9MA の  $S_0$  状態の 2 次元 PES  
(等高線の刻み  $20 \text{ cm}^{-1}$ )

[1] H.Nakai, M.Kawai, *Chem. Phys. Lett.* **307**(1999)272

[2] H.Nakai, Y.Kawamura *Chem. Phys. Lett.* **318**(2000)298