

## フェナントレンの励起状態の磁化率と芳香族性

片岡 正浩

### Magnetic Susceptibility and Aromaticity in the Excited States of Phenanthrene

Masahiro KATAOKA

(Received November 20, 2009)

A numerical method for obtaining the change in energy due to a magnetic field of given strength is applied to calculations of  $\pi$ -electronic delocalization susceptibilities of the low-lying excited states of phenanthrene. It is found that the delocalization susceptibilities of the excited states of phenanthrene are quite different from that of the ground state. On the basis of the calculated results, the aromaticity of the excited states of phenanthrene is discussed.

**Key words** — phenanthrene; excited states; magnetic susceptibility; aromaticity; semiempirical MO method

磁化率は磁気的性質の重要な物理量のひとつである。特に平面共役炭化水素の磁気的性質を調べる際に London 磁化率,<sup>1)</sup>あるいは非局在化磁化率<sup>2)</sup>は重要な物理量である。今世紀に入り、芳香族性と非局在化磁化率に関する総説が報告されている。<sup>3)</sup>非局在化磁化率は芳香族性の指標のひとつとして、すなわち、芳香族性の磁気的基準のひとつとして役立っている。<sup>4,5)</sup>しかし、励起状態の磁化率やその芳香族性はあまり調べられていない。以前にベンゼンおよびナフタレンの励起状態について調べた。<sup>6,7)</sup>また、以前の研究で、我々はアントラセンの低い励起状態の非局在化磁化率を求めた。<sup>8)</sup>その結果、低い励起一重項状態は大きな反磁性磁化率や常磁性磁化率を持っているのに対し、低い励起三重項状態は小さな反磁性磁化率や常磁性磁化率を持つことがわかった。本論文ではアントラセンの異性体であるフェナントレン ( $C_{2v}$ , Fig. 1) の低い励起状態の非局在化磁化率と芳香族性を取り扱う。フェナントレン

の計算結果をアントラセンの計算結果と比較して議論する。

フェナントレンの励起状態の非局在化磁化率を調べるために Pariser-Parr-Pople (PPP) 型の SCF CI MO 法,<sup>9–14)</sup> 結合次数–結合距離の関係式,<sup>8)</sup> gauge-invariant 原子軌道、および三上らのパラメター<sup>2)</sup>を用いた。この方法は簡単であるが、基底状態に対しては、観測値と一致する結果を与える。<sup>2)</sup>また、励起状態を得るために配置間相互作用法を用い、すべての一電子励起配置を考慮した。Frank-Condon 状態に限定した。芳香族性を議論するために軌道からの寄与のみを考え、スピンからの寄与は含めなかった。ここでは数値計算で非局在化磁化率 ( $K_\pi$ ) を求めた。<sup>15,16)</sup> 小さい磁場  $H$  に対し、 $\pi$  電子エネルギーは  $\delta E = E(H) - E(0) = -(1/2)K_\pi H^2$  のようにふるまう。従って、 $K_\pi$  は小さい  $H$  に対して、 $-2\delta E/H^2$  で求められる。

#### 結果および考察

計算結果を Table 1 にまとめた。非局在化磁化率の計算値はベンゼンの基底状態の非局在化磁化率の計算値 ( $K_{\pi b}(S_0)$ ) の絶対値を単位として表した。従って、Table 1 中の負の値は反磁性磁化率であり、正の値は常磁性磁化率である。比較のためにフェナントレンの基底状態 ( $S_0$ ) の磁化率の計算値も示した。ベンゼンの基底状態の非局在化磁化率の計算値 ( $K_{\pi b}(S_0)$ ) は  $-30.62 \times 10^{-6}$  emu cm<sup>3</sup>/mol である。

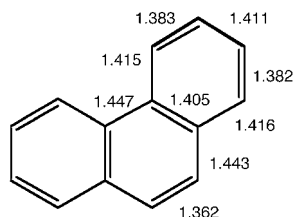


Fig. 1. Calculated C-C bond lengths (Å) of Phenanthrene ( $C_{2v}$ ).

The other bond lengths are given by use of the  $C_2$  rotation.

Table 1 の値から、フェナントレンの基底状態は反磁性である。基底状態の非局在化磁化率の計算値の大きさと励起状態の非局在化磁化率の計算値の大きさを比較して述べる。第一励起一重項状態 (S1) である  $A_1$  状態は大きな常磁性磁化率を示す。これに対し、 $B_2$  である第二励起一重項状態 (S2) は大きな反磁性磁化率を示す。第三励起一重項状態 (S3,  $B_2$ ) は大きな常磁性であることがわかる。

Table 1 は、また、第一励起三重項状態 (T1,  $^3B_2$ ) が常磁性磁化率を持つことを示す。大きさは基底状態の 3 分の 2 ほどである。第二励起三重項状態 (T2,  $^3A_1$ ) は小さな常磁性磁化率を示す。第三励起三重項状態 (T3,  $^3B_2$ ) は基底状態の磁化率の半分ほどの小さい反磁性であると計算された。

各励起状態の主要な電子配置をまとめる。フェナントレンは 14 個の  $\pi$  分子軌道  $\phi_k$  ( $k=1-14$ ) を持つ。低いエネルギーを持つ分子軌道から番号をつける。番号が 1 から 7 ( $\phi_1 - \phi_7$ ) が占有軌道であり、8 から 14 ( $\phi_8 - \phi_{14}$ ) まだが非占有軌道である。第一励起一重項状態 (S1 ( $^1A_1$ )) は  $\phi_7$  から  $\phi_9$  への一電子遷移配置と  $\phi_6$  から  $\phi_8$  への一電子遷移配置との 1 次結合が主な電子配置である。S2 ( $^1B_2$ ) 状態は  $\phi_7$  から  $\phi_8$  への一電子遷移配置が主要な電子配置である。S3 ( $^1B_2$ ) 状態は  $\phi_7$  から  $\phi_{11}$  へ、 $\phi_6$  から  $\phi_{10}$  へ、 $\phi_5$  から  $\phi_9$  へ、および  $\phi_4$  から  $\phi_8$  への 4 つの一電子遷移配置の 1 次結合が主な電子配置である。また、第一励起三重項状態 (T1 ( $^3B_2$ )) は  $\phi_7$  から  $\phi_8$  への一電子励起配置が主となる。T2 ( $^3A_1$ ) 状態は  $\phi_7$  から  $\phi_{10}$  へ、 $\phi_6$  から  $\phi_{11}$  へ、 $\phi_5$  から  $\phi_8$  へ、および  $\phi_4$  から  $\phi_9$  への 4 つの一電子遷移配置の 1 次結合が主な電子配置である。T3 ( $^3B_2$ ) 状態は 7 つの一電子励起配置の 1 次結合が主な電子配置である。これらの一電子励起配置は  $\phi_7$  から  $\phi_{12}$  へ、 $\phi_7$  から  $\phi_{11}$  へ、 $\phi_7$  から  $\phi_8$  へ、 $\phi_6$  から  $\phi_9$  へ  $\phi_4$  から  $\phi_{11}$  へ、 $\phi_4$  から  $\phi_8$  へ、および  $\phi_3$  から  $\phi_8$  への一電子遷移配置である。

基底状態および励起状態の非局在化磁化率の計算値に基づき、芳香族性の磁気的基準の観点から各状態の芳香族性を考察する。状態の非局在化磁化率が反磁性磁化率を示す場合、その状態は芳香族性であり、常磁性磁化率を示す場合、反芳香族性である。また、非局在化磁化率が小さい場合、その状態は非芳香族性である。Table 1 に示したように、フェナントレンの基底状態の非局在化磁化率は、ベンゼンの基底状態の約 3 倍の非局在化磁化率を持ち、反磁性

である。このことから、フェナントレンの基底状態は芳香族性であるといえる。また、第一励起一重項状態  $^1A_1$  (S1) は大きな常磁性磁化率を示すので、この励起状態は著しい反芳香族性であると予想される。この状態が大きい常磁性を示すのは磁場の存在下で、次に示す第二励起一重項状態  $^1B_2$  (S2) と強く相互作用するからである。この 2 つの励起状態のエネルギー差は 0.58 eV である。反対に第二励起一重項状態  $^1B_2$  (S2) の磁化率は強い反磁性を示す。これは、磁場が存在することでこの状態が第一励起一重項状態  $^1A_1$  (S1) と強く相互作用するからである。従って、この  $^1B_2$  (S2) 状態は大きな芳香族性を持つと考えられる。これらの  $^1A_1$  (S1) 状態と  $^1B_2$  (S2) 状態は磁場を介在にして互いに作用しあい、それぞれ大きな常磁性と反磁性を獲得している。次に、 $^1B_2$  (S3) 状態は常磁性磁化率を持つので反芳香族性であると予想される。また、Table 1 によれば、第一励起三重項状態  $^3B_2$  (T1) は基底状態の非局在化磁化率の大きさの 3 分の 2 の大きさの常磁性磁化率を示すので、反芳香族性を持つと思われる。一方、 $^3A_1$  (T2) 状態は弱い反芳香族性か非芳香族性であると予想される。この状態は弱い常磁性を示すからである。また、 $^3B_2$  (T3) 状態は基底状態の非局在化磁

Table 1. Calculated Magnetic Susceptibilities ( $K_\pi$ ) of Excited States of Phenanthrene

State	Symmetry	$K_\pi/ K_{\pi b}(S0) $
S0	$A_1$	-2.90
S1	$A_1$	17.6
S2	$B_2$	-21.9
S3	$B_2$	7.87
T1	$B_2$	2.01
T2	$A_1$	0.55
T3	$B_2$	-1.28

Table 2. Calculated Magnetic Susceptibilities ( $K_\pi$ ) of Excited States of Anthracene

State	Symmetry	$K_\pi/ K_{\pi b}(S0) $
S0	$A_g$	-3.00
S1	$B_{2u}$	72.8
S2	$B_{1u}$	-77.0
S3	$B_{3g}$	52.2
T1	$B_{1u}$	0.83
T2	$B_{3g}$	-0.55
T3	$B_{1u}$	-1.12

化率の大きさの半分ほどの小さな反磁性磁化率を持つことから弱い芳香族性を示すと考えられる。励起一重項状態と比べて、励起三重項状態の非局在化磁化率の絶対値が小さい。これは、励起三重項状態間で磁場を介した相互作用が小さいことを示している。その結果、励起三重項状態の非局在化磁化率が小さいままであると考えられる。

これらの結果と異性体であるアントラセンの結果と比較することができる。Table 2 に以前に計算したアントラセンの結果を再録した。励起一重項状態を比べるとフェナントレンの結果とアントラセンの結果は良く似ていることがわかる。第一励起一重項状態は大きな常磁性を示し、第二励起一重項状態は大きな反磁性を示す。また、第三励起一重項状態が常磁性磁化率を持っていることも共通している。同様に、励起三重項状態では第一励起三重項状態が常磁性であり、第三励起三重項状態が反磁性であることは同じである。しかし、第二励起三重項状態の磁化率はフェナントレンでは常磁性磁化率を示し、アントラセンでは反磁性磁化率を示す点で異なっている。

以上のように本論文では、フェナントレンの励起一重項状態と励起三重項状態の非局在化磁化率を計算した。フェナントレンの励起状態の非局在化磁化率は基底状態の非局在化磁化率と大きく異なっていた。低い励起一重項状態 ( $^1A_1(S1)$ ,  $^1B_2(S2)$ , および  $^1B_2(S3)$ ) は大きな反磁性磁化率あるいは常磁性磁化率を持つことがわかった。一方、励起三重項状態 ( $^3B_2(T1)$ ,  $^3A_1(T2)$ , および  $^3B_2(T3)$ ) は非局在化磁化率の絶対値が小さく、それぞれ常磁性、常磁性および反磁性を示すと期待される。結果に基づいて励起状態の芳香族性を考察した。ここで調べた低い励起一重項状態は著しい芳香族性あるいは反芳香族性を示すと考えられる。一方、励起三重項状態は弱い反芳香族性か弱い芳香族性、あるいは非芳香族性を示すと考えられる。

## REFERENCES

- 1) London F., *J. Phys. Radium*, **8**, 397–409 (1937).
- 2) Mikami Y, Miyai S., Nakajima T., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46**, 787–790 (1973).
- 3) Gomes J. A. N. F., Mallion R. B., *Chem. Rev.*, **101**, 1349–1383 (2001).
- 4) Minkin V. I., Glukhovtsev M. N., Simkin B. Ya., *Aromaticity and Antiaromaticity: Electronic and Structural Aspects*, Wiley-Interscience, New York (1994).
- 5) Aihara J., *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 5704–5706 (1981).
- 6) Kataoka M., *J. Chem. Res.*, **2004**, 573–574.
- 7) Kataoka M., *J. Tohoku Pharm. Univ.*, **52**, 149–151 (2005).
- 8) Kataoka M., *J. Tohoku Pharm. Univ.*, **54**, 107–109 (2007).
- 9) Kataoka M., Nakajima T., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1986**, 1529–1532.
- 10) Nakajima T., *Fortschr. Chem. Forsch.*, **32**, 1–42 (1972).
- 11) Yamaguchi H., Nakajima T., Kunii T. L., *Theoret. Chim. Acta (Berl.)*, **12**, 349–359 (1968).
- 12) Pariser R., Parr R. G., *J. Chem. Phys.*, **21**, 466–471 (1953).
- 13) Pariser R., Parr R. G., *J. Chem. Phys.*, **21**, 767–776 (1953).
- 14) Pople J. A., *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 1375–1385 (1953).
- 15) Davies D. W., *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 2081–2088 (1961).
- 16) Elser V., Haddon R.C., *Phys. Rev. A*, **36**, 4579–4584 (1987).