

## ピ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 Pyrene

Masahiro KATAOKA

(Received November 20, 2010)

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 pyrene. It is found that the delocalization susceptibilities of the excited states of pyrene are quite different from that of the ground state. On the basis of the calculated results, the aromaticity of the excited states of pyrene is discussed.

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

以前にベンゼン, 線形のナフタレンとアントラセンおよび屈曲形のフェナントレンの励起状態について, その非局在化磁化率と芳香族性を調べた.<sup>1-4</sup> 磁化率は磁氣的性質の重要な物理量のひとつであり, 特に平面共役炭化水素の磁氣的性質を調べる際に London 磁化率,<sup>5</sup> あるいは非局在化磁化率<sup>6</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>7</sup> 非局在化磁化率は芳香族性の磁氣的基準のひとつとして役立っている.<sup>8,9</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. 以前に調べたベンゼン, ナフタレン, アントラセンおよびフェナントレンで, 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著しく異なっていた. 今回は縮合芳香族であるピレン ( $D_{2h}$  対称, Fig. 1) の低い励起状態の非局在化磁化率と芳香族性を調べる.

ピレンの励起状態の非局在化磁化率を調べるた

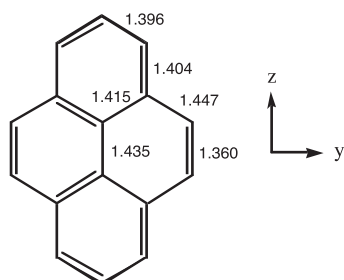


Fig. 1. Calculated C-C bond lengths (Å) of Pyrene ( $D_{2h}$ ). The other bond lengths are given by use of the  $C_2$  rotations.

めに Pariser-Parr-Pople (PPP) 型の SCF CI MO 法,<sup>10,11</sup> 結合次数-結合距離の関係式,<sup>10</sup> gauge-invariant 原子軌道, および三上らのパラメーター<sup>6</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>6</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>12,13</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. 比較のためにピレンの基底状態 ( $S_0$ ) 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  $-30.62 \times 10^{-6} \text{ emu cm}^3/\text{mol}$  である.

Table 1 の値から, ピ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 ( $S_1, {}^1B_{2u}$ )

は大きな常磁性磁化率を示すのに対し、第二励起一重項状態 (S2,  ${}^1B_{1u}$ ) は大きな反磁性磁化率を示す。第三励起一重項状態 (S3,  ${}^1B_{3g}$ ) は比較的小さな反磁性であることがわかる。その大きさは基底状態の非局在化磁化率の4分の1である。なお、記号  $B_{2u}$ ,  $B_{1u}$ , および  $B_{3g}$  は点群  $D_{2h}$  に属する既約表現と呼ばれるもので対称性による分類を表す。

また、Table 1 から、第一励起三重項状態 (T1,  ${}^3B_{1u}$ ) は常磁性磁化率を持つことがわかる。大きさは基底状態の磁化率の絶対値の5分の2ほどである。第二励起三重項状態 (T2,  ${}^3B_{3g}$ ) は小さな反磁性磁化率を示し、大きさは T1 状態の磁化率の絶対値と同程度である。第三励起三重項状態 (T3,  ${}^3A_g$ ) は基底状態の磁化率の絶対値で6分の1から7分の1ほどの小さい常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以下にまとめる。ピレンは16個の  $\pi$  分子軌道  $\phi_k$  ( $k=1-16$ ) 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8 ( $\phi_1-\phi_8$ ) が占有軌道であり、9から16 ( $\phi_9-\phi_{16}$ ) まだが非占有軌道である。第一励起一重項状態 (S1 ( ${}^1B_{2u}$ )) は  $\phi_8$  から  $\phi_{10}$  への一電子遷移配置と  $\phi_7$  から  $\phi_9$  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 ( ${}^1B_{1u}$ ) 状態は  $\phi_8$  から  $\phi_9$  への一電子遷移配置が主要な電子配置である。S3 ( ${}^1B_{3g}$ ) 状態は  $\phi_8$  から  $\phi_{13}$  へ、 $\phi_8$  から  $\phi_{11}$  へ、 $\phi_7$  から  $\phi_{12}$  へ、 $\phi_6$  から  $\phi_9$  へ、 $\phi_5$  から  $\phi_{10}$  へ、および  $\phi_4$  から  $\phi_9$  への6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 ( ${}^3B_{1u}$ )) は  $\phi_8$  から  $\phi_9$  への一電子励起配置が主となる。T2 ( ${}^3B_{3g}$ ) 状態は  $\phi_8$  から  $\phi_{13}$  へ、 $\phi_8$  から  $\phi_{11}$  へ、 $\phi_6$  から  $\phi_{14}$  へ、 $\phi_6$  から  $\phi_9$  へ、 $\phi_4$  から  $\phi_9$  へ、および  $\phi_3$  から  $\phi_{11}$  への6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 ( ${}^3A_g$ ) 状態は6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  $\phi_8$  から  $\phi_{12}$  へ、 $\phi_7$  か

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

State	Symmetry	Main configurations	$K_\pi/ K_{nb}(S0) $
S0	$A_g$		-3.96
S1	$B_{2u}$	$\phi_8 \rightarrow \phi_{10}$ (48%) $\phi_7 \rightarrow \phi_9$ (48%)	46.8
S2	$B_{1u}$	$\phi_8 \rightarrow \phi_9$ (90%)	-53.2
S3	$B_{3g}$	$\phi_8 \rightarrow \phi_{11}$ (31%) $\phi_6 \rightarrow \phi_9$ (31%) $\phi_7 \rightarrow \phi_{12}$ (10%) $\phi_5 \rightarrow \phi_{10}$ (10%) $\phi_8 \rightarrow \phi_{13}$ (8%) $\phi_4 \rightarrow \phi_9$ (8%)	-1.04
T1	$B_{1u}$	$\phi_8 \rightarrow \phi_9$ (68%) $\phi_7 \rightarrow \phi_{10}$ (8%) $\phi_6 \rightarrow \phi_{11}$ (8%) $\phi_5 \rightarrow \phi_{12}$ (7%) $\phi_4 \rightarrow \phi_{13}$ (4%)	1.58
T2	$B_{3g}$	$\phi_8 \rightarrow \phi_{11}$ (33%) $\phi_6 \rightarrow \phi_9$ (33%) $\phi_6 \rightarrow \phi_{14}$ (9%) $\phi_3 \rightarrow \phi_{11}$ (9%) $\phi_8 \rightarrow \phi_{13}$ (5%) $\phi_4 \rightarrow \phi_9$ (5%)	-1.35
T3	$A_g$	$\phi_8 \rightarrow \phi_{12}$ (33%) $\phi_5 \rightarrow \phi_9$ (33%) $\phi_7 \rightarrow \phi_{13}$ (7%) $\phi_4 \rightarrow \phi_{10}$ (7%) $\phi_7 \rightarrow \phi_{11}$ (4%) $\phi_6 \rightarrow \phi_{10}$ (4%)	0.61

ら  $\phi_{13}$  へ,  $\phi_7$  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  $\phi_{10}$  への一電子遷移配置である. また, Table 1 に, 各励起状態の主要な電子配置をまとめた.

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き, 芳香族性の磁氣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, ピ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 4 倍の非局在化磁化率を持ち, 反磁性である. このことから, ピ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  ${}^1B_{2u}(S1)$  は大きな常磁性磁化率を示す. 反対に第二励起一重項状態  ${}^1B_{1u}(S2)$  の磁化率は強い反磁性を示す. これらの状態が大きい常磁性および反磁性を示すのは磁場の存在下で, 2 つの励起状態が互いに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 0.30 eV である. このように第一励起一重項状態  ${}^1B_{2u}(S1)$  は大きな常磁性磁化率を示すことから強い反芳香族性を持つと考えられる. 反対に, 第二励起一重項状態  ${}^1B_{1u}(S2)$  は大きな反磁性磁化率を示すので強い芳香族性を持つと考えられる. 次に, 第三励起一重項状態  ${}^1B_{3g}(S3)$  は比較的小さな反磁性磁化率を持つので弱い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  ${}^3B_{1u}(T1)$  は比較的小さな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, 第二励起三重項状態  ${}^3B_{3g}(T2)$  は小さな反磁性を示すので弱い芳香族性であると予想される. また, 第三励起三重項状態  ${}^3A_g(T3)$  はかなり小さな常磁性磁化率を持つことから弱い芳香族性か非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.

以上のように本論文では, ピ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. ピ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. 第一励起および第二励起一重項状態 ( ${}^1B_{2u}(S1)$  と  ${}^1B_{1u}$

(S2)) は大きな常磁性磁化率あるいは反磁性磁化率を持つことがわかった. また, 第三励起一重項状態  ${}^1B_{3g}(S3)$  はベンゼンの基底状態と同程度の反磁性磁化率を持つと計算された. 一方, 励起三重項状態 ( ${}^3B_{1u}(T1)$ ,  ${}^3B_{3g}(T2)$ , および  ${}^3A_g(T3)$ ) は非局在化磁化率の絶対値が小さく, それぞれ常磁性, 反磁性および常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慮した. ここで調べた第一励起および第二励起一重項状態は著しい反芳香族性あるいは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) Kataoka M., *J. Chem Res.*, **2004**, 573–574.
- 2) Kataoka M., *J. Tohoku Pharmaceutical University*, **52**, 149–151 (2005).
- 3) Kataoka M., *J. Tohoku Pharmaceutical University*, **54**, 107–109 (2007).
- 4) Kataoka M., *J. Tohoku Pharmaceutical University*, **56**, 89–91 (2009).
- 5) London F., *J. Phys. Radium*, **8**, 397–409 (1937).
- 6) Mikami Y, Miyai S., Nakajima T., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46**, 787–790 (1973).
- 7) Gomes J. A. N. F., Mallion R. B., *Chem. Rev.*, **101**, 1349–1383 (2001).
- 8) Minkin V. I., Glukhovtsev M. N., Simkin B. Ya., *Aromaticity and Antiaromaticity: Electronic and Structural Aspects*, Wiley-Interscience, New York (1994).
- 9) Aihara J., *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 5704–5706 (1981).
- 10) Kataoka M., Nakajima T., *J. Chem Soc., Perkin Trans 2*, **1986**, 1529–1532; Nakajima T., *Fortschr. Chem. Forsch.*, **32**, 1–42 (1972); Yamaguchi H., Nakajima T., Kunii T. L., *Theoret. Chim. Acta (Berl.)*, **12**, 349–359 (1968).
- 11) Pariser, R., Parr, R. G., *J. Chem. Phys.*, **21**, 466–471 and 767–776 (1953); Pople, J. A., *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 1375–1385 (1953).
- 12) Davies D. W., *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 2081–2088 (1961).
- 13) Elser V., Haddon R.C., *Phys. Rev. A*, **36**, 4579–4584 (1987).