

Fully-Benzenoid の π 電子分布の解析 - PBO 法と過剰環上 π 電子容量法の比較 -

○ 成田 進、徳山 雄一、野村 泰志

信州大学 繊維学部 (〒386-8567 上田市常田 3-15-1)

【序】無限に広がるベンゼン縮合系と考えられるグラファイトでは、6員環上の π 電子は非局在化しており全て等価で、その

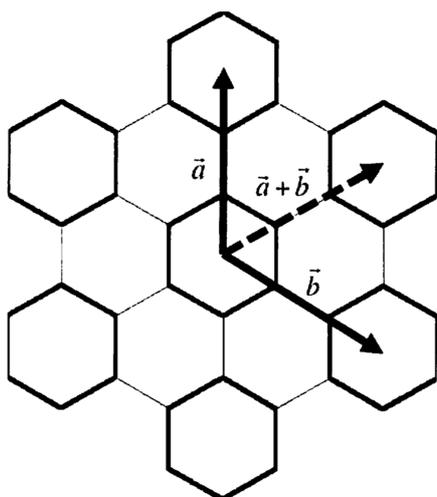


図1. fully-benzenoid 構造

Pauling Bond Order (以下 PBO と略す) は $1/3$ であると考えられている。しかし有限のベンゼン縮合系の π 電子は local delocalization をしており、6員環上の π 電子分布に偏りを生じ、その系の一部は aromatic な性質を、別の部分は alkenic な性質を示すことが知られている。クラークは aromatic sextet 論のなかで、芳香族的な性質を示すベンゼン縮合系に注目し、6員環を sextet と non-sextet

に区別した。そして

- ・ 隣り合わない sextet を持つ
- ・ sextet を形成する炭素数の合計が分子の全炭素数と等しくなる

という条件を満たすベンゼン縮合系を fully-benzenoid と名付けた。fully-benzenoid の sextet の中心の位置はベンゼンをユニットセルとし、それを \vec{a} 方向と \vec{b} 方向に移動させることによって得られ (図1参照、太線の6員環が sextet)、以下の式で表される。

$$\vec{C} = n\vec{a} + m\vec{b} \quad (\text{ここで } n \text{ と } m \text{ は整数、sextet どちらかは全て結合})$$

環の中心がこの式で表される benzenoid がクラークの2条件を満たすのは明らかである。またユニットセルがベンゼン環であるということを考えると fully-benzenoid の sextet が芳香族的な性質を色濃く持つということも自然に理解できる。以前当研究室の有村が PBO を基礎にして fully-benzenoid の sextet と non-sextet を数値的に表すことを試みた[1]。その中で sextet 上に π 電子が局在化するので、 Li^+ イオンとより強く相互作用し non-sextet よりも安定化すると考え、分子軌道計算を用いて考察を行った。しかし、小さな fully-benzenoid についてはうまく説明ができたが、大きな系に対してはその結果は必ずしも満足のゆくものではなかった。

2004年に Gutman 達は polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) の STM 画像として得られた π 電子分布を説明するために、過剰環上 π 電子容量 (The π -electron excess of a ring) の考えを提案した [2]。本研究では、彼らの考えを用いて fully-benzenoid の π 電子分布の解析をし直し、前回よりも良好な結果を得ることができたのでそれらを発表したい。

【方法】 Gutman 達が提案した過剰環上 π 電子容量の考えは 2 つの異なる環上 π 電子分布の考えに基づいている。一つは原子に基づいた環上 π 電子容量の考察、他の一つは π 結合 (原子価) に基づいた環上 π 電子容量の考察である。後者は PBO から得られる π 電子分布と密接に関係している。

原子に基づいた環上 π 電子容量 (electron contents) の式 $EC_a(R) = \sum_r^R \chi_r q_r$

ここで R は Ring を、 r は原子を表し、 q_r は原子の電荷を表す。ヒュッケル近似の分子軌道計算の benzenoid では q_r は全て 1 となる。 χ_r の値は原子 r が属する Ring の数によって 1~1/3 の値を取る。

π 結合に基づいた環上 π 電子容量 (electron contents) の式 $EC_b(R) = \sum_{rs}^R \chi_{rs} P_{rs}$

ここで R は Ring を、 rs は π 結合を表し、 P_{rs} は結合 rs の PBO を表し、 χ_{rs} の値は結合 rs が属する Ring の数によって 1~1/2 の値を取る。

過剰環上 π 電子容量 (π -electron excess of a ring) の式 $EX(R) = EC_b(R) - EC_a(R)$ で定義され、環上における π 電子の原子価による偏りを表すと考えられる。当然のことながら系の π 電子数は一定なので $\sum_R EX(R) = 0$ が成立する。

Gutman 達は $EX(R)$ を用いて STM 像として得られた π 電子分布を説明したが、我々はこの $EX(R)$ を少し修正して Li^+ イオンと fully-benzenoid の相互作用の解析に用いた。基本的な考えは以前当研究室の有村が発表したものと同一である。即ち解析方法の原点として、 π 電子容量が大きい環が Li^+ イオンと相互作用し、より安定化するはずという考えを採用した。また、我々は STM 画像の代わりに分子軌道計算を採用し、fully-benzenoid 系の π 電子分布を調べた。

得られた結果の詳細は当日に発表したい。

参考文献

- [1] 有村 由起子 他、日本コンピュータ化学会 (2002 年、米沢)、ポスター発表
- [2] Ivan Gutman *et al.*, Chemical Physics Letters **397** (2004) 412–416