

分子軌道のガラス内彫刻 — その2 — 共役二重結合の表示

○時田澄男¹、時田那珂子

¹ 埼玉大学名誉教授 (〒338-8570 さいたま市桜区下大久保 255)

【概要】 基底電子配置における被占分子軌道の π 電子のひろがりや対称性を実空間において 3次元表示し、種々の π 共役系における電子状態の相違を比較した。

【方法】 被占 π 分子軌道のそれぞれに存在する 1 個の電子の確率密度を棄却法によって計算し、 π 電子数だけ加算した。分子軌道法は MOPAC AM1 法を用いた。求めた π 電子の存在確率 (各分子軌道の平方の和) を、レーザー彫刻機を用いてガラスブロック内に 3次元立体表示した。

【結果】 電気伝導性に乏しく半導体的性質を示すポリアセチレン $H-(HC=CH)_n-H$ は、ヨウ素をドーピングすることにより伝導性が飛躍的に向上する。この現象は、ヨウ素がポリアセチレン分子から電子を引き抜くことによるカルボカチオンの生成として説明されている[1]。この生成物を低分子でモデル的に表せば、たとえば次式で生成するカチオンとなる[2]。

$(CH_3)_2C=CH-CH=CH-C(CH_3)=CH_2 + H_2SO_4 \rightarrow (CH_3)_2C=CH-C^+H-CH=C(CH_3)_2 + HSO_4^-$
 ポリアセチレンにおけるソリトンの存在を除外して考えると、その基本単位はブタジエン(1)となろう。図1と図2に、ブタジエン(1)とカチオン(2)の被占軌道における π 電子の存在確率を示した。図1では二重結合と単結合の交互性が見られるが図2では等価な共鳴が反映された表示となった。芳香族と反芳香族の同様な可視化についても検討した。

【参考文献】 [1] 田中一義 “ポリアセチレンになぜ電気が流れるか”, 赤城, 田中編, 白川英樹博士と導電性高分子, 化学同人 (2002), p. 32-37. [2] T. S. Sorensen, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 5075 (1965).

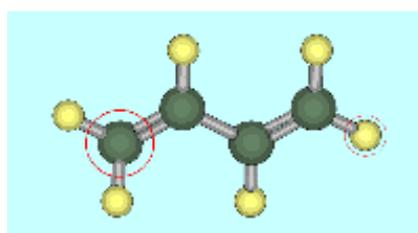


図1 1,3-butadiene (1) の被占軌道 : 1,2 結合と 3,4 結合の二重結合性が高く、2,3 結合は単結合性が高い

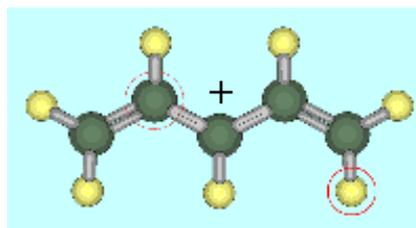


図2 pentadienyl cation (2) の被占軌道 : 各結合は二重結合性と単結合性を併せ持っている性格が強い