

## Li<sup>+</sup>を用いた PAHs の $\pi$ 電子分布解析手法について ～主として Clar's Theory との比較～

○森川大, 野村泰志

信州大学 繊維学部(〒386-8567 上田市常田 3-15-1)

### 【緒言】

芳香環が多数縮合した構造を持った  $\pi$  共役系分子、例えば多環芳香族炭化水素 (PAHs) などの分子の物性とケクレ構造式のパターンの間には密接な関係がある事は古くから知られていた。この関係を最も良く表したものが、1972年に E. Clar によって提唱された Clar's Theory[1]である。これは、PAHs の物性、特に分子の安定性を、ケクレ構造式に基づいた  $\pi$  電子の分布によって説明したものであり、これによって様々な PAHs について、その  $\pi$  電子の分布に興味を持たれる事となった。

現在、この Clar's Theory に基づいて、ケクレ構造式の数から環ごとの  $\pi$  電子分布を見積もる手法と、量子化学計算によって環ごとの芳香族性の強さを見積もる手法の、二つのアプローチによる PAHs の物性解析手法が提案されている。当研究室ではかねてより、この PAHs を対象に、Li<sup>+</sup>を探針に用いた量子化学計算による  $\pi$  電子分布解析を行ってきた。本研究は、この Li<sup>+</sup>を探針に用いた  $\pi$  電子分布解析手法について、Clar's Theory 及び、そこから発展した二つの計算手法と比較する事で、それぞれの計算手法の特性と、各種 PAHs における  $\pi$  電子分布と芳香族性の関係を検討する。

### 【方法】

平面状 PAHs としては炭素数 100 以下のナノグラフェンを、非平面状の PAHs としては CNT を、それぞれ用いて計算を行った。ケクレ構造式の数え上げに基づいた  $\pi$  電子分布解析手法には、Balaban と Randic によって提案された  $\pi$ -Electron contents (EC) [2]、Guttman らによって提唱された過剰環上  $\pi$  電子容量法 (EX) [3]をそれぞれ用いた。環ごとの芳香族性を見積もる方法には、Schleyer らによって提唱された NMR の化学シフトに及ぼす遮蔽効果を用いた Nucleus-Independent Chemical Shifts (NICS) [4]を用いた。また、この NICS 及び、Li<sup>+</sup>を探針に用いた  $\pi$  電子分布解析には Gaussian09 プログラム上の密度汎関数法 B3LYP を用いた。

### 【結果】

平面状 PAHs に関する計算結果の比較より、 $\pi$  電子の分布と芳香族性の強さの傾向は基本的に一致するが、環に属する  $\pi$  電子が過剰なほど芳香族性は減少するという事、EX 法は EC 法に対して芳香族性の強さを考慮するような補正を加えられたかのような結果となる事、Li<sup>+</sup>を探針に用いた計算の結果は NICS の結果に近く、 $\pi$  電子分布そのものというよりは芳香族性の強さを良く示していた事などが分かった。

非平面状 PAHs に関する計算結果の比較からは、 $\pi$  電子の分布と芳香族性の強さの傾向は大まかにしか一致しない事、平面状 PAHs と比べて EX 法と NICS はその精度が大幅に落ちる事、Li<sup>+</sup>を探針に用いた計算は EC 法と似た傾向の結果を示し、 $\pi$  電子の分布を良く示している事などが分かった。

より詳細な結果については、当日発表する。

### 参考文献

- [1] E. Clar, "The Aromatic Sextet", John Wiley & Sons, (1972).
- [2] A.T. Balaban, M. Randic, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **44**, 50-59, (2004).
- [3] I. Gutman et al., *Chemical Physics Letters* **397**, 412-416, (2004).
- [4] P.R. Schleyer, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 6317-6318, (1996).