

演 題	Li ⁺ イオンと Fully-benzenoids との相互作用	
発 表 者 (所 属)	○ 有村 由起子、成田進、渋谷泰一、森川鐵朗* (信州大学繊維学部、*上越教育大学自然系)	
連 絡 先	〒386-8567 上田市常田 3-15-1 信州大学繊維学部 素材開発化学科 TEL 0268-21-5397	
キ ー ワ ー ド	Fully-benzenoids, PBO, π -electron delocalization, charge transfer complex	
開 発 意 図 適 用 分 野 期 待 効 果 特 徴 な ど		
環 境	適 応 機 種 名	
	OS 名	
	ソース言語	
	周辺機器	
流 通 形 態 (右 の い ず れ か に ○ を つ け て く だ さ い)	・ 日本コンピュータ化学会の無償利 用 ソフトとする ・ 独自に頒布する ・ ソフトハウス、出版社等から市販 ・ ソフトの頒布は行なわない ・ その他	具 体 的 方 法
	・ 未定	

[序] フラーレン等のがご状化合物に金属が内包される場合、ある特定の場所に結合することが知られている。永瀬らは、フラレン C₈₂ に Sc を内包する場合について、様々な異性体に Sc を内包させて ab initio 計算を行い、結合場所を特定する研究を行った[1]。彼らのモデルにおいては、C₈₂²⁻と Sc²⁺が仮定されていた。しかしこの系は、金属イオンと非局在化したπ 電子系との相互作用[2]としても考えることができる。我々はこのような観点から、C₈₂ において各結合における Pauling Bond Order (PBO)値を計算し、それにより非局在化したπ 電子領域を特定した。その結果、特定された場所と ab initio 計算により得られた Sc²⁺ の結合場所[1]とは非常に良い一致を示した[3]。このことから、大掛かりな ab initio 計算を行うことなく PBO 値を求めることにより金属イオンの結合場所が推定できる可能性が示された。

以上のことは、フラレン等のπ 電子系のみならずあらゆるπ 電子系においても成り立つはずであり、本研究ではその中でもπ 電子領域が特定されているいわゆる Fully-benzenoids を例にとり、この考えを確かめることを目的とした。

[方法] Fully-benzenoids の例として triphenylene、金属イオンの例として Li⁺イオンを採用する (Li⁺イオンは電池等を通

じて馴染み深い)。まず始めに triphenylene の各結合における PBO 値を計算する。得られた PBO 値により、非局在化した π 電子領域(A){sextet}とそれ以外の場所(B)とに分け、その各々に Li⁺イオンを付け、ab initio 計算(6-31G(d)基底を使用)で Geometry Optimization を行う。

結果として得られた全エネルギー、Li⁺への電荷移動の程度、Li⁺と triphenylene との距離、Li⁺が付いた位置の六員環の結合距離の増大の程度等により、Li⁺イオンの結合場所を推定する。

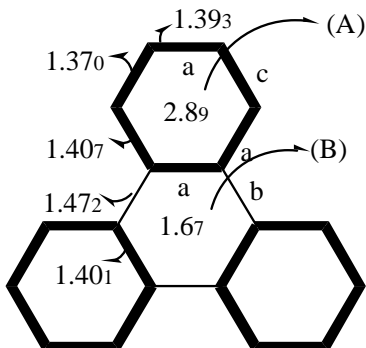
また、PBO 値により、 π 電子領域を特定できることから、その値の大きさと Li⁺イオンの結合場所との関係づけを行った。

[結果] 下図において、Fig.1 は triphenylene の各 PBO 値、各結合距離の値を示し、Fig.2、Fig.3 は Li⁺イオンが triphenylene の中央に結合する場合(以下 site 0 と呼ぶ)、sextet に結合した場合(以下 site 1 と呼ぶ)の幾何構造を示し、また、Table.1 は triphenylene における PBO 値と Li⁺イオンの付きやすさとの関係をそれぞれ示した。結果として、PBO 値の大きな場所程、全エネルギー値が低く、Li⁺イオンの帯正電荷が小さく、Li⁺と Fully-benzenoids との距離が小さく、Li⁺が付いた位置の六員環の周りの長さの増大が著しいことが確かめられた。これは、Li⁺イオンが結合することで六員環から π 電子が奪われ各結合距離が伸びるためと考えられる。また、Fig.3 で見られるように Li⁺は必ずしも六員環の中央に付くわけではなく、PBO の大きな結合に偏って付く傾向が見られた。

よって、非局在化した π 電子領域つまり PBO 値の大きな場所が Li⁺イオンの付きやすい場所と推定され、このことはあらゆるベンゼノイド系分子について成り立つと考えられ、より大きな系についても、PBO 値さえ分かれば金属イオンの付く場所が推定できると考えられる。

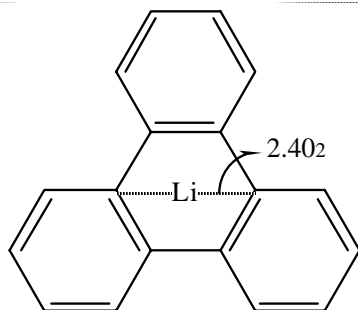
Fully-benzenoids として triphenylene の他に sextet の数が 6 個、7 個のものについても計算を行った。それらについては当日の発表において示す予定である。

Fig.1 triphenylene の構造



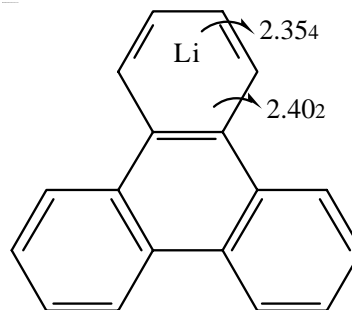
PBO 値 a : 0.44 b : 0.11 c : 0.56

Fig.2 site0 での幾何構造



対称性 : C_{3v}

Fig.3 site1 での幾何構造



対称性 : C_s

Table.1 triphenylene における PBO 値と Li⁺イオンの付きやすさとの関係

	Energy(kcal/mol)	Li イオンの正電荷	PBO 合計	Li イオンと平面六員環との距離
site 0	0.000	0.606	1.67	1.921
site 1	-2.742	0.517	2.89	1.912

(注) energy については site 0 を基準とした相対値

References

- [1] S. Nagase, K. Kobayashi, T. Akasaka, *J. Comput. Chem.***19** (1998) 232.
 [2] R.S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.* **74** (1952) 811.
 [3] S. Narita, K. Yokoyama, T. Morikawa, T.-I. Shibuya, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **587** (2002) 49-56.