

GIMIC法による磁場誘導電流の量子化学計算に基づいた 開殻分子系での芳香族性の評価

¹阪大院基礎工, ²ナミュール大学化学

○永海貴識¹, Liégeois Vincent², Champagne Benoît², 藤吉純也¹,
山根正暉¹, 中野雅由¹

Evaluation of Aromaticity for Open-shell Singlet Molecular Systems based on Quantum Chemical Calculation of Magnetically Induced Current using GIMIC Method

○Takanori Nagami¹, Vincent Liégeois², Benoît Champagne², Junn-ya Fujiyoshi¹,
Masaki Yamane¹, Masayoshi Nakano¹

¹ Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Japan

² Department of Chemistry, University of Namur, Belgium

【Abstract】

Aromaticity is a familiar concept for chemists that can help probing the electronic structures of π -conjugated molecules. Due to delocalized π -electrons, it is known that both diatropic and paratropic currents, associated with aromaticity and antiaromaticity, respectively, are induced by applying an external magnetic field to the molecular plane. Recently, open-shell singlet molecules have been intensely investigated because of their unique electronic structures and high functionalities. Although they are also expected to be associated with antiaromaticity due to the small HOMO-LUMO gap, their aromaticities have never been evaluated directly from magnetically induced current (MIC). In this study, we have evaluated aromaticities of several open-shell singlet systems based on the MIC at DFT level of approximation using the GIMIC method. It is found that the local aromaticity of singlet dicyclopenta-fused acenes obtained from the open-shell wavefunction depends on the positions of C-C bond, while that from closed-shell wavefunction does not.

【序】

芳香族性は、多くの化学者にとって馴染み深く、 π 共役化合物の電子構造を考える上で有用な概念である。芳香族性の定量的指標には NICS をはじめ多くのものがあるが、非局在化した π 電子に由来する磁場誘導環電流から直接評価する磁氣的指標が推奨されている[1]。近年開発された gauge-including magnetically induced current (GIMIC) 法[2]は、密度汎関数理論(density functional theory, DFT)を含め様々な量子化学計算手法から磁場誘導電流を露わに算出可能であり、これに基づく定量的な芳香族性の磁氣的指標を求める電流強度法[2]が提案されている。

他方、近年、その特異な電子構造や優れた外場応答物質として注目されている開殻一重項分子は、狭い HOMO-LUMO ギャップを持つため、反芳香族性との関連から盛んに研究されている[3]。これらの開殻一重項系の電子状態やその光学応答物性の研究にはスピン非制限 DFT 法がある程度信頼できる結果を与えるためよく用いられているが、磁場誘導電流計算への適用可能性については、現在のところ未検討である。

本研究では、開殻一重項分子において GIMIC 法によって磁場誘導電流を算出し、その芳香族性を評価する。磁場誘導電流とそれに基づく芳香族性の、スピン制限法および非制限法による差異、芳香族性と開殻性についての相関を明らかにし、分子構造

-芳香族性-開殻性の相関についての理解を深めることを目的とする。

【方法 (実験・理論)】

開殻一重項分子のモデルとして dicyclopenta-fused acene (DPA(N), Fig. 1)を採用し、構造最適化を RB3LYP/6-311G*レベルで行った。開殻性の指標となるジラジカル因子 y_0 (0 (閉殻) $\leq y_0 \leq 1$ (完全開殻)) および誘導電流密度の算出に必要な電子密度の計算は LC-(U)BLYP/6-311+G**レベルで行った。スピン制限法により求めた閉殻解、スピン非制限法による開殻解の各々から誘導電流密度を、Gaussian09 に対応させた GIMIC プログラムを用いて算出した。得られた誘導電流密度から、各 C-C 結合の midpoint を通る面を横切る反磁性電流 (芳香族性) を正、常磁性電流 (反芳香族性) を負の寄与として数値積分した電流強度法[2]によって、局所芳香族性を評価した。

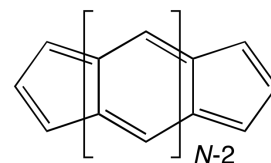


Fig. 1. Molecular structure of DPA(N), where N indicates the number of fused-ring units.

【結果・考察】

閉殻解 (赤色)、開殻解 (青色) それぞれの誘導電流から得られた DPA(N) の局所芳香族性について、六員環部中央、六員環部末端、五員環部に属する各 C-C 結合の値を Fig. 2 に示す。まず閉殻解については、すべての部位で $N = 3, 4$ では反芳香族性を示すが、 N の増大、すなわち分子サイズの増大に伴い芳香族性が増加していることがわかる。また、局所芳香族性に関して分子内の位置による差がないことがわかる。一方、 $N \geq 4$ の開殻解では、分子の中央から末端に向かうにつれて局所芳香族性が減少するという分子内位置依存性が見られる。 N の増大に伴い、六員環部では中央部と末端部の差が増加する一方、五員環部の局所芳香族性はほとんど変化しないことがわかる。このような閉殻、開殻解での局所芳香族性の位置依存性の違いは、それぞれの共鳴構造における Clar の π -sextet 則から理解できることがわかった。さらに、閉殻、開殻解の誘導電流の寄与の相違をそれらの空間分布および数値的に解析したところ、例えば $N = 7$ の六員環部中央では、開殻解は閉殻解に比べて環内部の常磁性電流が減少、環外部の反磁性電流が増加した結果、開殻解では局所芳香族性が高くなったことがわかった。当日は結果の詳細に加え、スピン分極密度の分布に基づく開殻性と局所芳香族性の相関や、NICS など他の芳香族性の指標との関連、比較系として polyacene での結果についても報告する予定である。

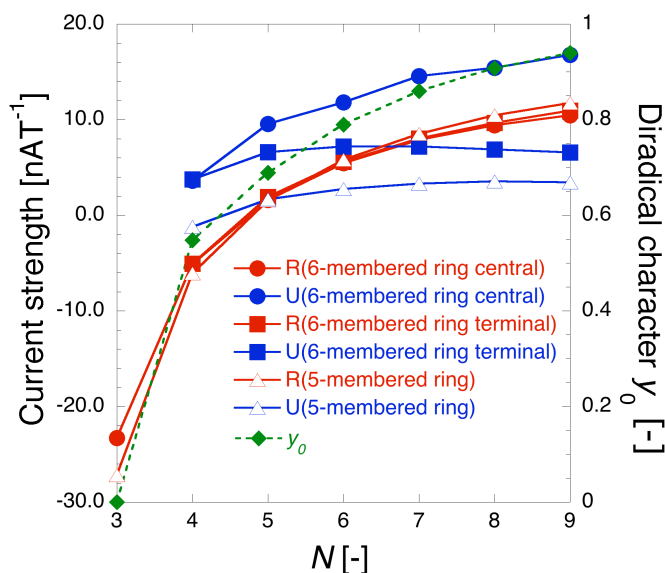


Fig. 2. Current strength (local aromaticity of each C-C bond) and diradical character y_0 (green) of DPA(N) ($3 \leq N \leq 9$). For current strength, closed-shell and open-shell solutions are denoted by R (red) and U (blue), respectively.

【参考文献】

- [1] P. Lazzeretti *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**, 217 (2004).
- [2](a)J. Jusélius, D. Sundholm, J. Gauss, *J. Chem. Phys.* **121**, 3952 (2004). (b)S. Taubert, D. Sundholm, J. Jusélius, *J. Chem. Phys.*, **134**, 054123 (2011). (c)M. Rauhalahhti *et al. Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 7124 (2017).
- [3](a) S. Motomura *et al. Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 20575 (2011). (b)K. Fukuda *et al. J. Chem. Phys. A* **119**, 10620 (2015).