

パイ電子移動の力学的解析

(星薬科大学) ○市川 紘, 香川博隆

【目的】 Fulvene と heptafulvene の π 電子は、前者では環へ、後者ではメチン側に移動する。 π 電子系が環状 $4n+2$ を好み、環状 $4n$ 系をさける性癖を示すシンボリックな系である。これらの現象を力学的立場から検討する。

【方法】(理論的手法) (1) Hartree-Fock 法による全エネルギー (E) を力学的に意味のある項目に分割する。それらは電子の運動エネルギー ($\langle T \rangle$)、1 電子ポテンシャルエネルギー ($\langle V_{eN} \rangle$)、2 電子ポテンシャルエネルギー ($\langle V_{ee} \rangle$)、および核間反発エネルギー (V^N) である。(2) 特定の電子構造の波動関数は束縛条件付き Hartree-Fock 方程式を解いて求める [1]。(3) E おびその分割成分(期待値)は電子構造 (P) の関数となる。(4) エネルギー成分 ($\langle X \rangle$) の P に関する偏微分 ($\partial \langle X \rangle / \partial P$) を解析することにより、特定の電子構造 P を与える原因を求めることができる。

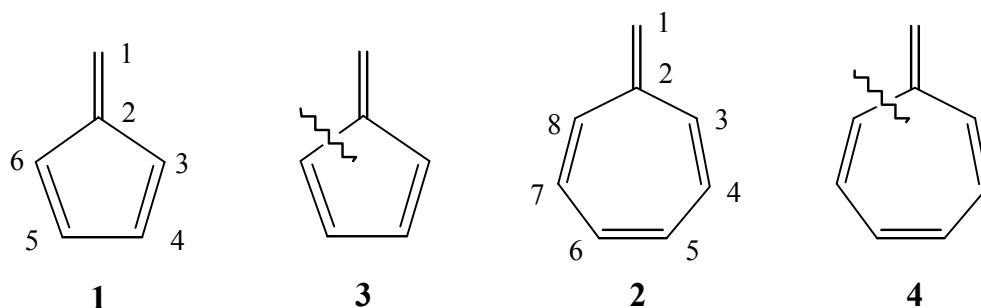
(解析方法) (1) π エネルギーはもともとヒュッケル分子軌道法で得られる値であるが、相対的な π 電子の運動エネルギーであることがエネルギー分割法 [2] から理論的にもあきらかとなった [3]。従って、 π 電子のエネルギーとして、 π 電子の運動エネルギー ($\langle T \rangle_\pi$) に注目する。(2) π 平面構造を有する共役系では π 電子は明確な概念を有するが、 π 電子のエネルギーは分子の構成および幾何構造に大きく依存する。 π 電子構造と π 電子のエネルギーとの関係を求める場合は、幾何構造を不変に保たなければならない [4]。本研究では、幾何構造は最適化された fulvene(**1**)と heptafulvene(**2**)を用いた。それらの芳香族性の尺度となる参照構造は、幾何構造は同じで一つの共役のみ欠如した鎖状共役構造の **3** と **4** である。

【結果】 STO-6G による **1** と **2** の C_1 の π 電子密度、 E 、 $\langle T \rangle_\pi$ 、 $\langle T \rangle$ 、および各種 $\langle V \rangle$ の値と共役を切ることによる変化を表に示す。**1** では π 電子が環側に **2** では末端メチン側に移動する。参照構造と比較すると π 電子の移動の原因は環に由来することが分かる。すなわち、fulvene 系では環の共役を切ることにより π 電子は C_1 に戻る。一方、heptafulvene 系では逆となる。

π 電子の入出には π 電子の運動エネルギーの大きな変化を伴う。Fulvene と heptafulvene で顕著な違いを示すのは、 π 電子の 1 電子エネルギーと σ - π 相互作用エネルギーである。いずれも heptafulvene において大きな変化を示す。これは、heptafulvene の場合、空間的に体積の小さい C_1 領域に π 電子が集積するためである。すなわち、 C_1 炭素原子上に π 電子が大きくなることは、その位置での π 電子と原子核のポテンシャルエネルギー ($\langle V_{eN} \rangle_\pi$) の低下となるが、同時に内殻電子との反発エネルギー ($\langle V_{eN} \rangle_{\sigma-\pi}$) の上昇を伴う。

表の 3 列の値は、**3** および **4** の電子構造で環の共役を許した場合 (q_1 としてそれぞれ、0.80224 および 0.83902) の分割した $\partial \langle X \rangle / \partial q_1$ である。前者では C_1 の π 電子が過剰の状態にあるから、 $\partial \langle E \rangle / \partial q_1$ は正值に、後者では不足状態であるから負値となる。いずれの場合も $\partial \langle T \rangle_\pi / \partial q_1$ の符号 $\partial E / \partial q_1$ と一致する。その意味では π 電子の出入は π エネルギーの減少が原因であるといえる。ポテンシャルエネルギーの各項は大きく変化しそれらの総和が -70.9 および 138.7 (kJ/mol/electron) で

ある. Fulvene における $\langle V_{eN} \rangle_{\pi}$ の大きな値 (5264.6) は C_1 にある π 電子が少なくなるためであり, 同時に $\langle V_{ee} \rangle_{\pi}$ の減少を伴う (電子の分布が広がるため). また, 環に流れた電子が原子間に分布するため, $\langle V_{ee} \rangle_{\sigma-\pi}$ の値が大きく減少する. Heptafulvene の場合も同様に解釈できる.



上の図で, 波線はその位置で共役が止められた状態を示す (幾何構造は不変)

表 Fulvene, heptafulvene における環状共役の有無によるエネルギー成分変化

Fulvene	1	3	Δ	$\partial \langle X \rangle / \partial q_1$
π dnsty@ C_1	0.78575	0.80224	0.01649	
E	-230.064641 ^a	-230.057566	18.6 ^b	17.7 ^c
$\langle T \rangle$	230.118158	230.142853	64.8	88.6
$\langle V \rangle$	-661.557594	-661.575214	-46.3	-70.9
$\langle T \rangle_{\pi}$	7.591494	7.616666	66.1	17.0
$\langle V_{eN} \rangle_{\pi}$	-84.847574	-84.853256	-14.9	5264.6
$\langle V_{ee} \rangle_{\pi}$	4.271208	4.263329	-20.7	-919.4
$2X \langle V_{ee} \rangle_{\sigma-\pi}$	66.677150	66.673384	-9.9	-4062.3
Heptafulvene	2	4		
π dnsty@ C_1	0.87134	0.83902	-0.03232	
E	-306.763325	-306.757074	16.4	-32.8
$\langle T \rangle$	306.692465	306.717112	64.7	-171.6
$\langle V \rangle$	-934.524043	-934.542440	-48.3	138.7
$\langle T \rangle_{\pi}$	10.086833	10.112706	67.9	-242.4
$\langle V_{eN} \rangle_{\pi}$	-127.916530	-128.000624	-220.8	6021.8
$\langle V_{ee} \rangle_{\pi}$	6.742362	6.747087	12.4	-931.2
$2X \langle V_{ee} \rangle_{\sigma-\pi}$	101.595783	101.652514	148.9	-4566.1

^aIn terms of au. ^bDifference in kJ/mol ^ckJ/mol/electron

References

- [1] H. Ichikawa and H. Kagawa, *Int. J. Quantum Chem.*, **52**, 575-591 (1994).
- [2] H. Ichikawa and Y. Ebisawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 1161-1165 (1985).
- [3] H. Ichikawa and K. Sakata, *Int. J. Quantum Chem.*, **87**, 135-144 (2002).
- [4] H. Ichikawa and H. Kagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70**, 727-735(1997).