

GRRM 法を用いた TTF の異性体探索

○箕土路 祐希¹, 山門 英雄¹, 大野 公一^{2,3}

(和歌山大学システム工¹, 量子化学探索研究所², 東北大院理³)

序 TTF(Tetrathiafulvalene)は、電荷移動錯体を形成する重要なドナーの1つであり、TTFを含む錯体がとりうる構造を調べることは、電子材料設計の観点から重要であると考えられる。GRRM法¹⁾により、異性体の自動探索が可能となっているので、本研究では、GRRM法を用い、TTFの異性体の探索を試みた。

方法 探索には化学反応経路自動探索プログラム GRRM11²⁾を用い、電子状態の計算レベルはMP2/6-31Gとして、IADDF法を使用した。IADDF法(large-ADD-following)³⁾は大きな非調和下方歪み(ADD)を示す経路をたどり、低エネルギー構造を効率的に探索する方法である。今回は、ADDの大きい経路を5つまでたどるよう設定(LADD=5)した。

結果と考察 電荷をもたない一重項状態について得られた結果を図1に示す。TTFとしてはEQ1のみであり、EQ0とEQ2はTTFの異性体として既に報告されているTTN(Tetrathianaphthalene, 1,4,5,8-Tetrathiatetralin)⁴⁾である。EQ0とEQ2は配座異性体の関係にある。TTFの異性体数としては、図に示した8個が見いだされた。TTF(EQ1)とTTN(EQ2)の間の遷移状態TS(1-2)は300 kJ/mol以上あり、通常の条件では相互転換は起こらないと考えられる。TTNの2つの異性体EQ0とEQ2の間のTS(0-2)は30.4 kJ/molなので容易に相互転換することがわかる。EQ7はTTNの骨格が変形した構造をもつがEQ2からのTS(2-7)が300 kJ/mol以上なのでその重要性は低い。今回見いだされたEQ3はTTFやTTNとほぼ同エネルギーであるため、TTFやTTNを含む錯体の構造を調べる際には、重要であると考えられる。この他、150 kJ/mol付近にEQ4, EQ5, EQ6の3つの異性体が見いだされた。これらは、高温条件でTTFやTTNを含む電荷移動錯体の熱的安定性を検討するときに重要であると考えられる。この結果から、TTFを含む電荷移動錯体の構造探索には、分子骨格の変形をできるかぎり回避する必要があることがわかった。

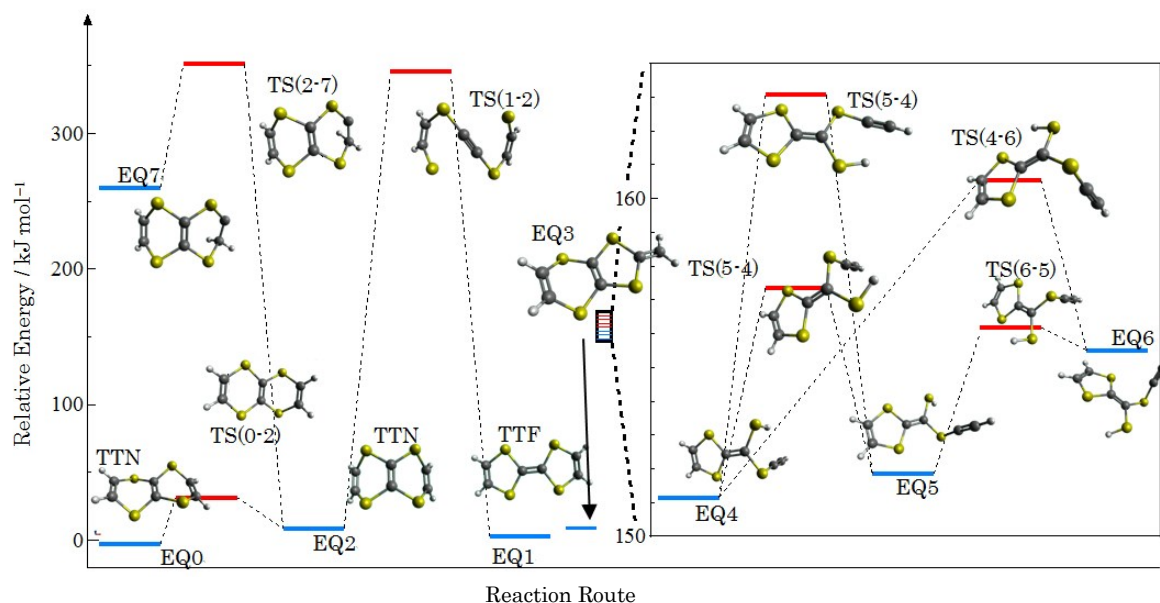


図1 TTFの異性体探索。青：平衡構造(EQ)、赤：遷移構造(TS)

¹⁾ K.Ohno and S.Maeda, *Chem.Phys.Lett.*, **2004**, *384*, 277.;S.Maeda and K.Ohno, *J.Phys.Chem.A*, **2005**, *109*, 5742.;K.Ohno and S.Maeda, *J.Phys.Chem.A*, **2006**, *110*, 8933

²⁾ 大野公一、長田有人、前田理、諸熊奎治、第14回理論化学討論会、岡山(2011),2D1b.

³⁾ S.Maeda, K.Ohno, *J.Phys.Chem.A*, **2007**, *111*, 4527.

⁴⁾ M.Mizuno, M.P.Cava, A.F.Garito, *J.Org.Chem.*, **1976**, *41*, 1484.