

2P087

ベルト型、メビウス型[2n]annulene の諸物性の鎖長依存性に関する理論的研究

(*東大院・工, †筑波大院・数物) ○横山紀典*, 重田育照†, 平尾公彦*

【序論】 π 共役系は有用な構造であり、これまで様々な π 共役系を持つ分子が合成されてきた。しかし2003年に、これまでにない環状 π 共役系を持つ分子がAjamiらにより合成された^{1,2}。その構造は図1にあるような構造である。図1から、Ajamiらによる分子は、既存の環状 π 共役系を持つ分子にはない「ねじれ」が存在していることが見て取れる。

π 共役系は理論化学でも古くから取り扱われている。1930年代初頭、E. Hückelはヒュッケル法により π 共役系について考察している。環状 π 共役系は図2にあるヒュッケル型、ベルト型、メビウス型の3種類に分類できるが、Hückelは π 軌道が「ねじれ」ていないヒュッケル型環状 π 共役系は、 π 電子数が $4n+2$ の時に安定化するというヒュッケル則を導いた³。そして1964年にE. Heilbronnerは、 π 軌道が「ねじれ」ているメビウス型環状 π 共役系は、 π 電子数が $4n$ の時に安定化するというハイルブローナー則を導いた⁴。しかし、ひずみの多い構造ゆえ、 π 電子の安定性だけではなく構造安定性も考慮に入れる必要があり、メビウス型 π 共役系の性質を理解する為には、*ab initio*計算による詳細な解析が必要である。

Ajamiらの分子は、環の途中にアントラセン構造が含まれるなど、単純な鎖ではなく鎖長も短い。今後、更に鎖長の長い環状 π 共役系にねじれのある分子の合成が期待される。そこで本研究では、図3に示したねじれのないベルト型[2n]annuleneとねじれのあるメビウス型[2n]annuleneの鎖長依存性について*ab initio*計算により考察する。

【計算方法】

プログラムパッケージは Gaussian03、計算手法は B3LYP、基底関数系は 6-31G*を用いた。そしてベルト型、メビウス型 [2n]annulene(炭素数 $2n \leq 50$)の構造最適化をし、またそれらの間の遷移状態を求めた。

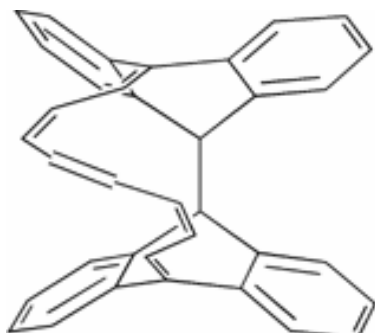


図1: Ajamiらが合成したメビウス型環状 π 共役系を持つ分子

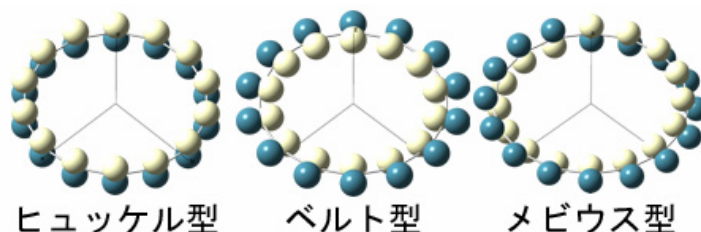
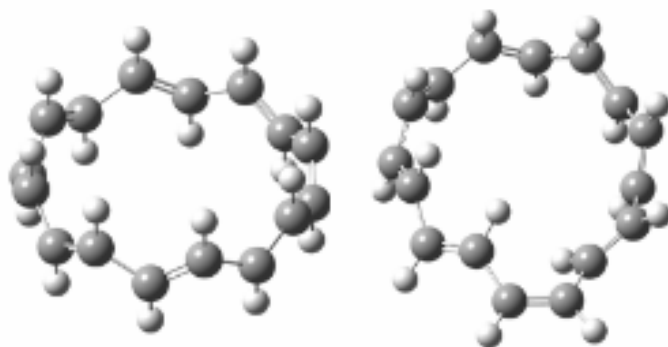


図2: 環状 π 共役系の分類(●は π 軌道)



ベルト型 [2n]annulene メビウス型 [2n]annulene

図3: 炭素数16のベルト型、メビウス型[2n]annulene

【結果と考察】

ベルト型の場合は炭素数が 6 と 10 以上、メビウス型の場合は炭素数が 16 と 20 以上では図 3 のような最適化構造が得られた。また、炭素数が 16, 20 と 24 以上について遷移状態を求めることができた。全エネルギー差、HOMO-LUMO ギャップ、C-C 結合長の鎖長依存性について考察した。

図 4 にベルト型、メビウス型と遷移状態のエネルギーを示す。炭素数が $4n$ の方が $4n+2$ よりも反応障壁は小さく、また鎖長が長くなると反応障壁が低下する傾向がある。

図 5 の HOMO-LUMO ギャップの鎖長依存性をみると、炭素数が $4n$ の時にはベルト型が小さく、 $4n+2$ の時にはメビウス型が小さくなっている。炭素数が 16 のときにはベルト型とメビウス型とでは 1eV 以上の差があることが分かる。また、鎖長が長くなると変化は小さくなる。

図 6 の C-C 結合長の変化について考える。メビウス型では炭素数によらず結合交替が起こっているが、炭素数が $4n+2$ より $4n$ では結合交替の変化が小さい。一方ベルト型では炭素数が $4n$ の時には鎖長によらず結合交替が起こっているが、 $4n+2$ の時には炭素数が 26 以下では結合交替は起こらないが 30 以上では結合交替を生じるようになる。このことから、パイエルス転移が起きていることが分かる。

以上のようにベルト型かメビウス型か、炭素数が $4n$ か $4n+2$ か、鎖長が短いか長いかなどを制御することにより環状 π 共役系の性質を大きく変化させられることが明らかになった。

【参考文献】

- [1] D. Ajami *et al.*, *NATURE* **2003**, 426, 819-821.
- [2] D. Ajami *et al.*, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 5434-5445.
- [3] E. Hückel *Z. Physik* **1931**, 70, 204-286; **1931**, 72, 310-337; **1932**, 76, 628-648.
- [4] E. Heilbronner *Tetrahedron Lett.* **1964**, 29, 1923-1928.

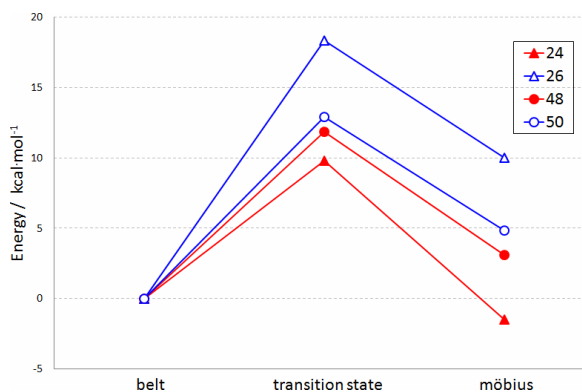


図 4 : 炭素数 24,26,48,50 におけるベルト型,遷移状態,メビウス型のエネルギー(ベルト型が $0\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$)

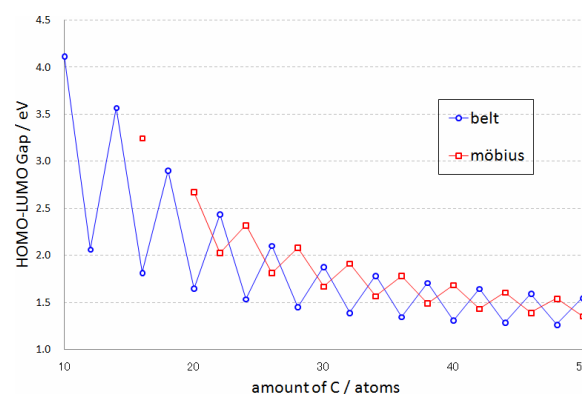


図 5 : HOMO-LUMO ギャップの鎖長依存性

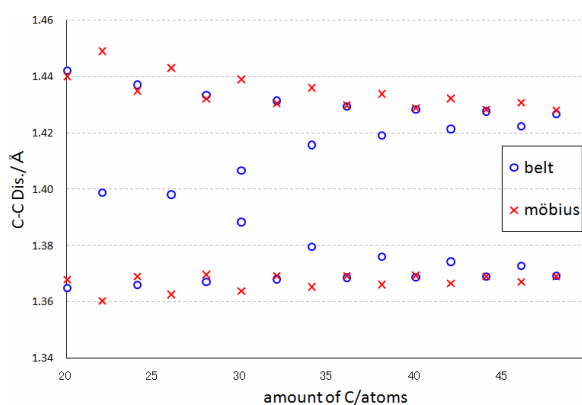


図 6 : C-C 結合長平均値の鎖長依存性