

シラアズレンとホスファアズレンの芳香族性に関する理論的研究

(秋田大工学資源) ○天辰禎晃

【序論】アズレンは非ベンゼノイド系芳香族分子の一つであり、その特異な化学的性質について多くの研究がなされている。基底状態に関しては、炭化水素としては比較的大きな双極子モーメントを有することが挙げられる。これはアズレンの7員環部分から5員環部分への電荷移動によってそれぞれの縮合環がシクロヘプタトリエニルカチオンとシクロペンタジエニルアニオンの形式となり、Hückelの $(4n+2)\pi$ 則に従うようになるためである。一方、励起状態に関しては、Kasha則に反する光化学的挙動をする分子として大いに関心が持たれている。最近、我々は、その S_1-S_0 内部転換機構についての新たなモデルを提唱した(文献 1,2)。その知見の一つが、アズレンの S_1/S_0 での円錐交差(CIX)において7員環部分が非平面構造をとっていることであり、これは、芳香族性という観点からみてもベンゼノイド系分子の場合とは異なる点である。

本研究においてはアズレン骨格の炭素を高周期元素に置き換えた場合の高周期アズレノイド分子の芳香族性に関して、基底状態および励起状態の観点からアズレンと同様の理論的検討を行った。

【計算方法】基底状態に関しては、可能なすべての1置換シラアズレン(SIAZ)(6種類)と1置換ホスファアズレン(PAZ)(5種類)についてMP2レベルでの構造最適化を行った。一方、励起状態に関しては、基底状態においてアズレンと同様の C_{2v} 構造をとることが分かった2SIAZ(2-シラアズレン)、6SIAZ、2PAZおよび6PAZの内部転換過程についてCASSCF法により反応座標解析を行った(アズレン骨格の番号付けについては図1を参照)。なお、基底関数はDZPである。

【計算結果】表1に各SIAZとPAZの基底状態における相対的なエネルギーをまとめた。SIAZに関しては、4SIAZが最も安定であり、結合距離

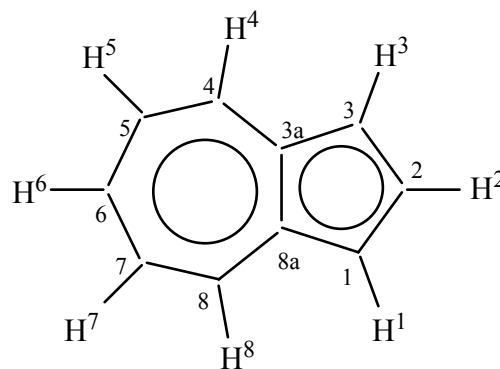


図1 アズレンの各原子の番号付け

や結合次数の観点からアズレン同様の芳香族性を有することが分かった。これは基本分子のアズレン骨格の電荷分布によって説明できる。表2よりアズレン骨格のうち、4位の部分が最も正の電荷を帯びていることが分かるが、これは電気陰性度が炭素に比べて小さなケイ素を4位に置換することがアズレン骨格の有する芳香族性によるエネルギー的安定化にとって最も有利であるためである。逆に、アズレン骨格のうち最も負の電荷を帯びている1位にケイ素を置換した1SIAZがエネルギー的に最も不安定になることも理解される。しかも、他のSIAZとは異なり、1SIAZは芳香族性を示さない

表 1 SIAZおよびPAZの相対的エネルギー a)

	Position of heteroatom					
	1	2	3a	4	5	6
SIAZ	0.385	0.016	0.251	0.0	0.223	0.045
PAZ	0.068	0.0	-	0.489	0.538	0.481

a) The energies are relative to that of the most stable isomers for each species.

非平面構造であることが分かった。具体的には、 Si^1C^2 や Si^1C^{8a} の結合距離は1.808,1.818Åであり、芳香族性を有する他のSIAZのSiC結合距離(約1.77Å)に比べて長く、単結合の性質を帯びている。また、 H^1 は1SIAZの分子面から大きくずれている(二面対角 $\angle\text{H}^1\text{Si}^1\text{C}^2\text{C}^3$ が -148.6°)。

一方、PAZに関しては、検討したすべての分子種について芳香族性を示した。そこで、表1にあるように1PAZおよび2PAZが他のPAZに比べてエネルギー的に安定な理由を検討したところ、序論で述べたアズレンの芳香族性の要因が1PAZと2PAZにおいても顕著になるためであることが分かった。その詳細については講演当日述べる。

次に励起状態の観点から2SIAZと6SIAZの芳香族性について検討した。その結果、CIXに関して、6SIAZのCIXはアズレンのCIXと同様7員環部分の非平面化によって特徴付けられるが、2SIAZのCIXは7員環部分だけでなく、5員環部分も非平面化していることが分かった。一方、エネルギー的観点からは、むしろ2SIAZのCIXがアズレン同様のsloped CIXに分類されるのに対して、6SIAZのCIXはpeaked CIXに分類される。反応座標解析による内部転換機構とそれに基づく2SIAZと6SIAZの芳香族性に関する検討結果は講演当日に述べる。

【結論】

【参考文献】

- (1) Y. Amatatsu and Y. Komura, J.Chem.Phys. 125 174311/1-8 (2006).
- (2) Y. Amatatsu, J.Phys.Chem.A, 111 5327-5332 (2007).

表 2 アズレンの電荷分布

atom	Charge ^{a)}
1	-0.043(-0.241)
2	0.028(-0.166)
3	-0.043(-0.241)
3a	-0.027(-0.027)
4	0.048(-0.152)
5	0.000(-0.199)
6	0.018(-0.177)
7	0.000(-0.199)
8	0.048(-0.152)
8a	-0.027(-0.027)

a) The values are the sum of Löwdin charges of the sum of C^i and H^i , except for C^{3a} and C^{8a} . The values in the parentheses are Löwdin charge on the C^i atom.