

### 3P141 四員環連続体の安定性及び芳香族性の起源

(岐阜大院工) ○喜多勇貴, 宇田川太郎, 酒井章吾

〈序論〉 一般的に芳香族性を示す化合物は、ヒュッケル則によると環上の  $\pi$  電子の数が  $4n+2$  ( $n=0,1,2,\dots$ )であり、一方で  $4n$  の  $\pi$  電子系を持つ化合物は反芳香族化合物と分類されている。シクロブタジエンは  $\pi$  電子系が  $4n$  で

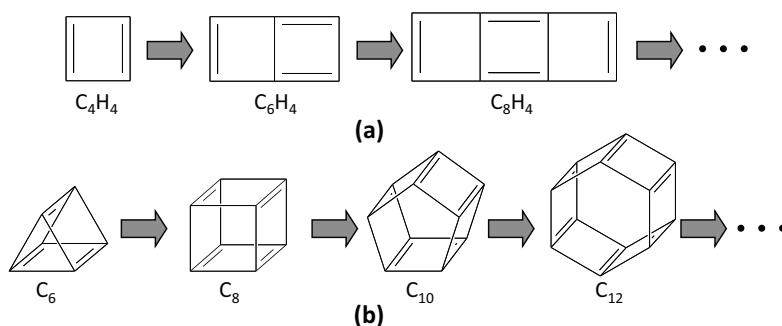


Figure 1.  $C_{2n}H_4$  (a),  $C_{2n}$  (b) 四員環連続体

あるのでヒュッケル則に従うと反芳香族に分類される。しかし、それが 6 員環, 8 員環, 10 員環  $\dots (C_{2n}H_4)$  へと伸びた四員環連続体(ブタレン、ジシクロブタジエニレン等)、及び車輪型に連結した  $C_{2n}$  環(Figure 1)についてははまだ詳細な解析はされておらず、芳香族性についても明らかになっていない。そこで、本研究では  $C_{2n}H_4$ 、 $C_{2n}$  四員環連続体の安定性及芳香族性の関連について理論的に解析した。

〈計算方法〉  $C_{2n}H_4$  において、 $n \leq 6$  では各構造の構造最適化と振動解析を CASSCF, CCSD(T), B3LYP の 3 種類の方法で行い、基底関数は 6-31G\*を用いた。 $n \geq 7$  および  $C_{2n}$  環においては B3LYP/6-31G\* のみで解析を行った。 $C_{2n}H_4$  においての CASSCF 計算は環上の  $2n$  個の  $\pi$  電子を取り入れ、 $2n$  電子  $2n$  軌道の計算を行った。また、分子の芳香族性は Index of Deviation from Aromaticity (IDA)<sup>[1]</sup>を用いて理論的に解析した。IDA は CASSCF 波動関数をもとにして電子の偏りを数値化した指標であり、値が 0 に近いほど、芳香族性が高いことを示す。

〈理論〉

・ケクレ構造の組み合わせによる  $C_{2n}H_4$  の安定構造の予測

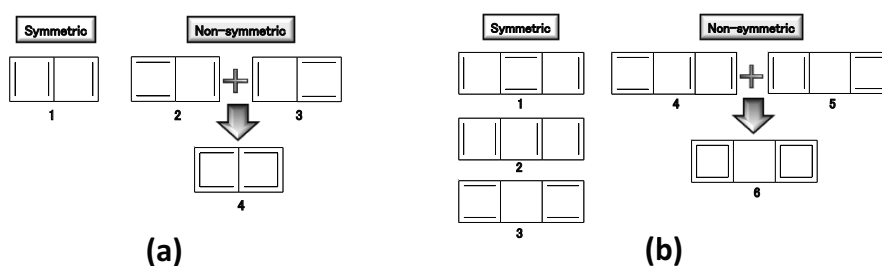


Figure 2.  $C_6H_4$  (a) と  $C_8H_4$  (b) の安定構造予測

まず先に、本研究で見出した、反対称関係にある非対称ケクレ構造同士の重ね合わせにより、安定構造を予測する方法について述べる。Figure 2 はその例を示したものである。Figure 2 (a) に示した  $C_6H_4$  の全ケクレ構造は対称ケクレ構造 1 と非対称ケクレ構造 2 と 3 である。2 と 3 は互いに反対称であるので、反対称ケクレ構造の 2 と 3 を重ね合わせることで、対称構造 4 が得られる。この構造は  $6\pi$  電子ベンゼンのような共鳴構造をとり安定となる。1 の対称ケクレ構造は構造最適化により求まるが、4 と比べてエネルギー的に大きく不安定であった。Figure 2 (b) に  $C_8H_4$  のケースを  $C_6H_4$  と同様に示した。反対称ケクレ構造の 4 と 5 を重ね合わせると 6 の形が得られるが、この構造は  $4\pi$  電子系反芳香族性の 2 つの組み合わ

せとなり、左側の対称ケクレ構造が安定となる。多原子の系に対してはこの予測法を用い、安定構造を予測したのち構造最適化を行った。

## <結果と考察>

### ・帯構造: $C_{2n}H_4$

まず構造的な特徴として、どの分子においても中心に対称軸及び対称面を持った比較的对称性が高い構造しか存在しないことが明らかになった。また、全ての炭素原子が  $sp^2$  混成軌道を持つに関わらず、炭素数が8以上でboat型に屈曲した構造をとり、更にもその中でも共鳴六員環構造を内部に持つ分子が安定になる (Figure 3  $C_6H_4, C_{10}H_4$  色付き部分)。また、IDA の値からこの共鳴六員環構造は高い芳香族性を示すことが明らかになった。

$C_{20}H_4$  までは  $D_{2h}, C_{2v}$  対称性の構造が安定となるが、 $n \geq 11$  では、末端の水素同士の反発が大きくなり、Figure 4 に示したような  $C_s$  対称性の構造が安定となった。分子が boat 型の配座をとり、共鳴六員環構造を持つもの (Figure 4 色付き部分) が安定

になりやすい点は  $C_{20}H_4$  までの結果と同様であった。大規模な系に対しては、計算コストの問題から CASSCF 計算を行うことができず IDA を求められなかったが、系が大きくなっても局所的には芳香族性が存在することがこれらの結果から示唆された。

### ・車輪構造: $C_{2n}$

Figure 5 に求められた  $C_{2n}$  の安定構造を示す。

$n=3 \sim 6$  に対しては、 $C_8(O_h)$  以外安定構造は

見いだせなかった。上記の帯構造において見られるように、車輪部分の C-C-C 角は  $135^\circ \sim 140^\circ$  程度であるが、 $n \leq 7$  ではそれより小さな角度予測され歪みエネルギーが大きいためと考えられる。帯構造と同様、共鳴六員環構造を内部に有する構造 (Figure 5 色付き部分) が安定になりやすいという傾向は一致しており、 $n=9, 12, 15$  はそれが連なった構造をしていた。  $n=8, 10$  はそれぞれ共鳴した単環が 2 つ連なった構造をしており、安定化の要因は六員環連続構造とは別にあると考えられる。

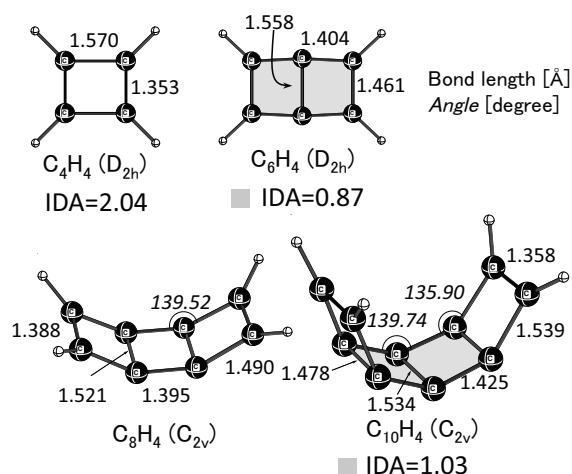


Figure 3. 求めた  $C_{2n}H_4$  の構造とその IDA

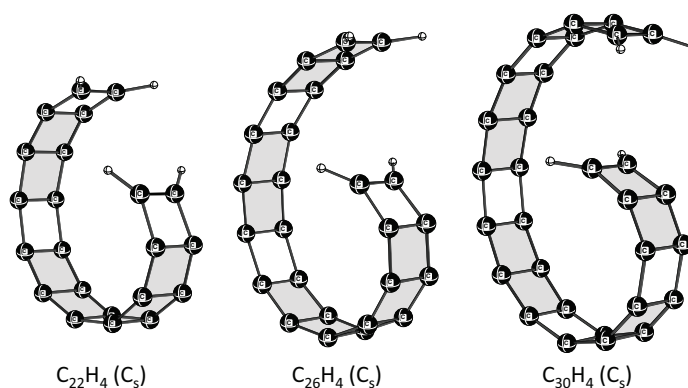


Figure 4. 多原子での  $C_{2n}H_4$  の安定構造

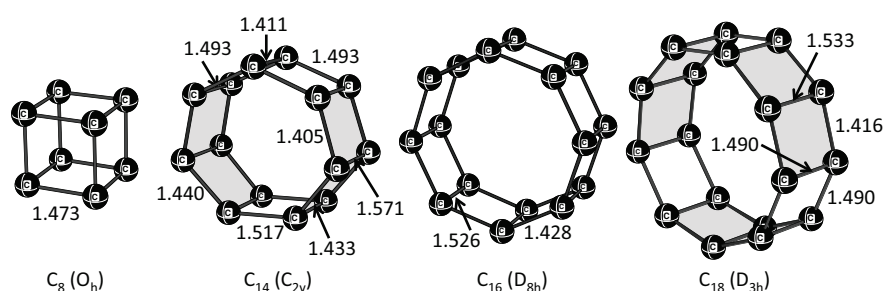


Figure 5. 求めた  $C_{2n}$  の安定構造