

共役環状炭化水素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, 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 π 電子の数が $4n+2$ ($n=0,1,2,\dots$) であり、一方で $4n$ の π 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 π 電子系が $4n$ であるのでヒュッケル

ル則に従うと反芳香族に分類される。しかし、その 2 量体, 3 量体, 4 量体 \dots ($C_{2n}H_4$) である四員環連続体(ブタレン、ジシクロブタジエニレン等)(Figure 1)についてはい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でない。そこで、本研究では $C_{2n}H_4$ 四員環連続体の安定性と芳香族性の関連について理論的に解析した。芳香族性に対する評価は CASSCF 波動関数をもとにした芳香族性の指標、Index of Deviation from Aromaticity(IDA) ^[1]を用いた。また、四員環連続体及び様々な共役多環状炭化水素化合物(アセンなど)(Figure 1)に対し、一般的に芳香族性の評価に広く用いられている指標、NICS(Nucleus-Independent Chemical Shift)及び HOMA(Harmonic Oscillator Model of Aromaticity)を用いて解析を行い、IDA と NICS、HOMA の芳香族性の比較についても検討を行った。

〈計算方法〉 炭素数が 14 以下の構造は、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。炭素数が 16 以上の構造は B3LYP/6-31G*のみで解析を行った。CASSCF 計算は環上の $2n$ 個($n=1,2,\dots$)の π 電子を取り入れ、 $2n$ 電子 $2n$ 軌道の計算を行った。芳香族性の指標である 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。

〈ケクレ構造の組み合わせによる安定構造の予測〉

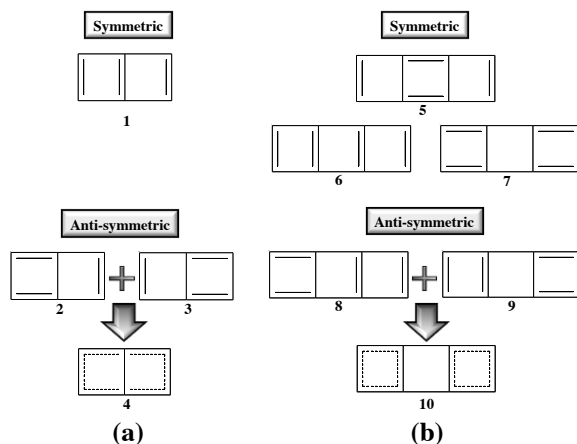


Figure 2. C_6H_4 (a) と C_8H_4 (b) の安定構造予測

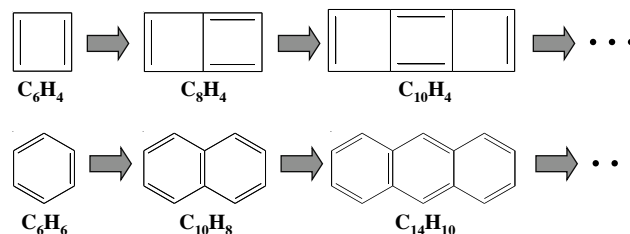


Figure 1. $C_{2n}H_4$ 四員環連続体, Acene(六員環連続体)

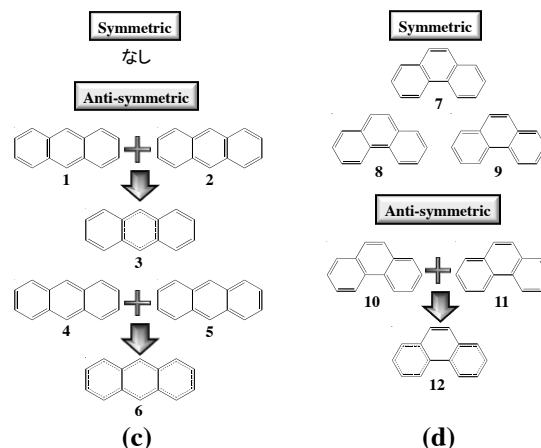


Figure 3. $C_{14}H_{10}$ - anthracene (c) と phenanthrene (d) の安定構造予測

まず先に、本研究で見出した、 $C_{2n}H_4$ 四員環連続体において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 6π 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。非対称ケクレ構造の 8 と 9 を重ね合わせると 10 の形が得られるが、この構造は 4π 電子系反芳香族性の 2 つの組み合わせとなり、上側の対称ケクレ構造が安定となる。多環状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。また、この安定構造予測をアセン(六員環連続体)に拡張したものの例が Figure 3 (c)(d) である。四員環連続体と同じく、非対称ケクレ構造を重ね合わせることで得られた対称構造から安定予測を行う。アントラセン(c)には対称ケクレ構造はなく、得られた対称構造 3 が安定構造となる。フェナントレン(d)は対称ケクレ構造(7,8,9)と重ね合わせの対称構造(12)が存在するが、六員環共鳴構造をもつ 12 の構造がこちらも安定となる。

<結果と考察>

Figure 4 に各系での求めた安定構造を記載した。 $C_{2n}H_4$ 、アセン共に結合長から判断すると、Figure 4 上部の安定予測されたケクレ構造式

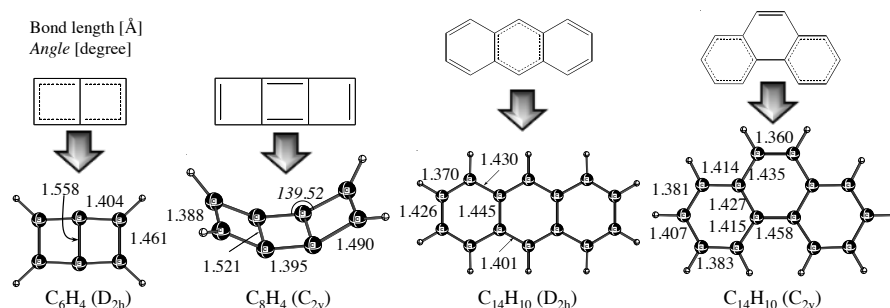


Figure 4. 求めた安定構造の例

に対応する構造が計算により得られた。 C_6H_4 、 $C_{14}H_{10}$ は共鳴構造を持つため、高い芳香族性を示すことが予想された。Table 1 に C_6H_4 とアントラセン($C_{14}H_{10}$)の構造を例として、各手法における芳香族性の比較を示した。ケクレ構造の組み合わせにより C_6H_4 の分子全体とアントラセンの環 C は共鳴構造をとっており、これらの環における IDA の値による芳香族性と一致する。HOMA はアントラセンの各環において芳香族性を示しているが、 C_6H_4 に対しては反(非)芳香族性を示し、IDA および NICS とも一致しない。NICS は Table 1 の左下図のように、各分子の環上と結合上で計算を行った。 C_6H_4 においては分子全体の NICS を求める場合、図中の点 3 で計算を行う。しかし、結合上にある点では、結合の近傍にあることから結合間の電子に影響され、正しい値が得られない。事実、 C_6H_4 の点 1 やアントラセンの点 1、3 の NICS の値を見ても分かるように、芳香族的特性がないにもかかわらず、化学シフトが大きな負の値を示している。更に、アントラセンの点 4 における NICS の値は、分子全体または中心の環どちらの芳香族性を示しているのか判断ができない。結論として、これらの 3 つの手法の中では IDA がどの系に対しても信頼性のある値が得られることが明らかとなった。

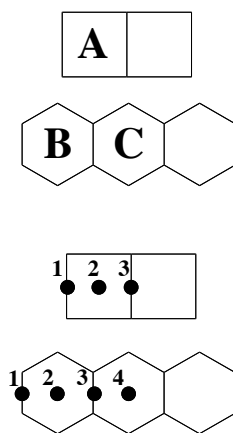


Table 1. Relative Aromaticity of C_6H_4 and anthracene

Compound	Sym.	Ring	IDA	HOMA
C_6H_4	D_{2h}	A	1.995	-1.432
		Total	0.865	-0.546
$C_{14}H_{10}$	D_{2h}	B	1.801	0.619
		C	0.787	0.691
		Total	1.377	0.703

Compound	Sym.	Point	NICS(1)
C_6H_4	D_{2h}	1	-11.89
		2	-9.81
		3	-11.84
$C_{14}H_{10}$	D_{2h}	1	-14.23
		2	-10.70
		3	-18.61
		4	-13.85