

3P-126

ケイ素・炭素混合ベンゼン原子価異性体に関する理論的研究

(群馬大学) 召田温美, 工藤貴子

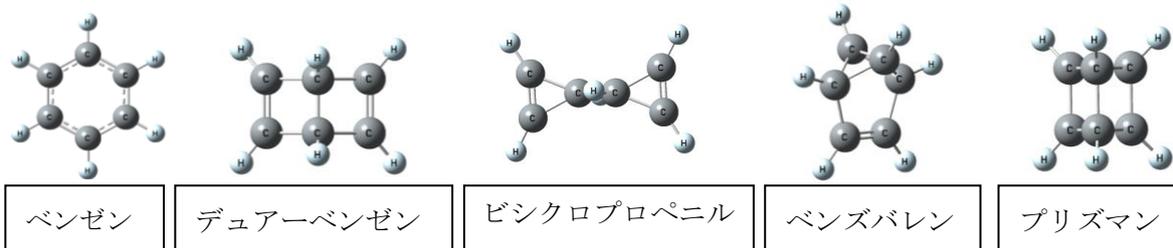
A Theoretical Study of the Valence Isomers of the Mixed Si/C-Benzene

(Gunma Univ.) Atsumi Mesuda, Takako Kudo

【序論】

ある一つの分子骨格中に炭素とケイ素が混在する場合、炭素とケイ素の割合とその性質の推移との関係はどうなっているのだろうか？本研究ではこの素朴な疑問の答えを得るため、ベンゼンの原子価異性体を取り上げた。

C_6H_6 で表される化合物には、有機化学で有名なベンゼンを含め計 5 つの原子価異性体が存在する（下図）。それぞれ、芳香族性を持つと言われているベンゼン、二重結合を二つ持つデュアーベンゼンとビシクロプロペニル、二重結合を一つ持つベンズバレン、そして単結合のみから構成されるプリズマンである。この骨格の炭素を順次ケイ素で置換し、その構造や安定性の変化を *ab initio* 分子軌道法および密度汎関数法計算により調べた。



【計算方法】

$Si_nC_{6-n}H_6$ ($n=1\sim 6$) で表される炭素・ケイ素混合ベンゼン原子価異性体の内、考えられる全ての組み合わせの分子構造を HF/6-31G(d)および B3LYP/6-311+G(d,p) レベルで構造最適化し、基準振動解析により平衡構造であることを確認した。また、各異性体構造の相対安定性を支配する因子を明らかにするため、ベンゼン型異性体の共鳴安定化エネルギーおよび各異性体のひずみエネルギーを homodemotic reaction energy 計算から見積もった。更に、ベンゼン型異性体については、芳香族性の指標の一種である NICS 値の計算を B3LYP/6-311+G(d,p) レベルで行った。NICS 値は環の重心からの距離依存性を調べた結果、環の重心およびそこから 0.8 Å 離れた場所の二カ所での値を採用した。尚、プログラムは Gaussian03 を使用した。

【結果と考察】

ここでは、ベンゼン型およびプリズマン型異性体のみについて述べ、他の異性体については当日発表する。

ベンゼン型異性体

全ての組み合わせの構造が得られた。下の図1は、ベンゼンの相対エネルギーと構造である。また、環構造の変化としては、Cの多い系では平面構造を取っていたが、Siが多く連なっているものは、非平面の構造であった。

ベンゼン系に関しては、共鳴安定化エネルギーの計算と NICS 値計算を行った。その結果、共鳴安定化エネルギー計算では、全体的に相対エネルギーと相関関係を得られた。一方、NICS 値は一般には負の値が大きいと芳香族安定化が大きいとされているが、NICS 値が小さいにも関わらず、エネルギーが不安定であったため、相対エネルギーとあまり良い相関関係は見られなかった。表1は、NICS 値の結果である。

プリズマン型異性体

プリズマン型異性体についても全ての組み合わせの構造が得られた。この系では、プリズマンは、三員環アルカン 2つと、四員環アルカン 3つの構成要素があるので、今回、三員環と四員環のひずみエネルギーを計算した。

その結果、プリズマンの安定要素は、炭素の多い系では三員環、ケイ素の多い系では、四員環と相関関係が見られた。また、炭素・ケイ素半分の、 $C_3Si_3H_6$ の系では、その中間の結果を得られた。これは、三員環アルカンのひずみエネルギーは、炭素を含む三員環アルカンの方がケイ素を含む三員環アルカンよりも安定であり、反対に四員環アルカンは、ケイ素を含む四員環アルカンのひずみエネルギーの方が炭素を含む四員環アルカンのひずみエネルギーより小さいため、より安定な方のひずみエネルギーに支配されていると考えられる。

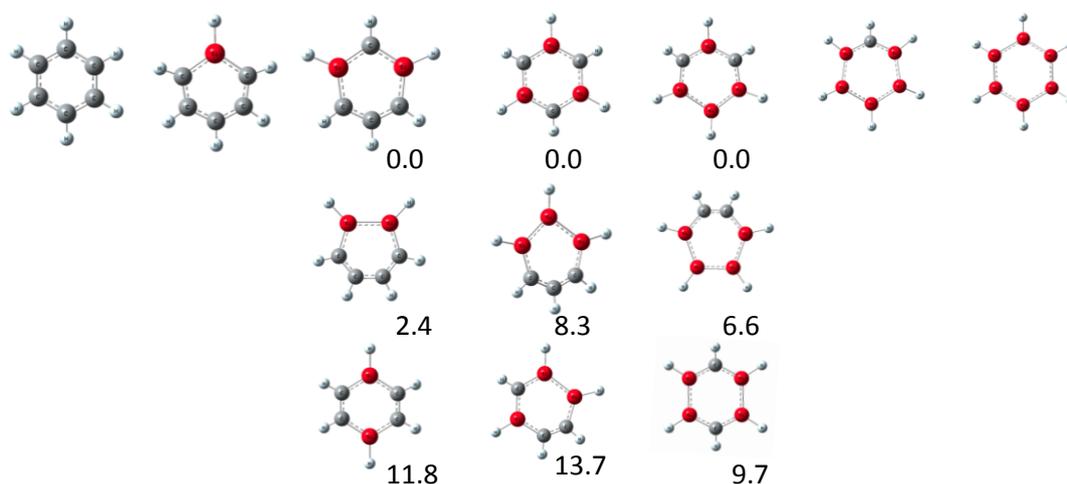


図1 ベンゼン型異性体の相対エネルギー(kcal/mol)
計算レベル B3LYP/6-311+G(d,p)

表1 ベンゼン型異性体のNICS値 計算レベル B3LYP/6-311+G(d,p)

構造													
相対エネルギー (kmol/mol)			0.0	2.4	11.8	0.0	8.3	13.7	0.0	6.6	9.7		
NICS (0.0 Å) (ppm)	-7.942	-7.767	-7.120	-9.288	-7.719	-6.947	-10.003	-8.599	-7.109	-10.728	-9.976	-10.988	-11.420
NICS (0.8 Å) (ppm)	-10.556	-9.102	-7.464	-9.737	-8.190	-6.280	-9.746	-8.253	-6.277	-10.010	-9.259	-10.674	-10.581