

## C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>, Si<sub>8</sub>H<sub>8</sub> の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 C<sub>8</sub>H<sub>8</sub> and Si<sub>8</sub>H<sub>8</sub>

(Gunma Univ.) ○Atsumi Mesuda, Takako Kudo

#### [序論]

例えば、炭素骨格をもつ分子の炭素をすべて同じ 14 族であるケイ素に置換するとどのような性質の変化があるのだろうか？また、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により性質はどのように推移するのであるだろうか？本研究ではこの素朴な疑問の答えを得るため、昨年ベンゼン原子価異性体に引き続き、シクロオクタテトラエンやキュバンなど、より多種多様な構造がある分子式 E<sub>8</sub>H<sub>8</sub>(E=C, Si) で表される原子価異性体について量子化学計算を用いて研究した結果を発表する。

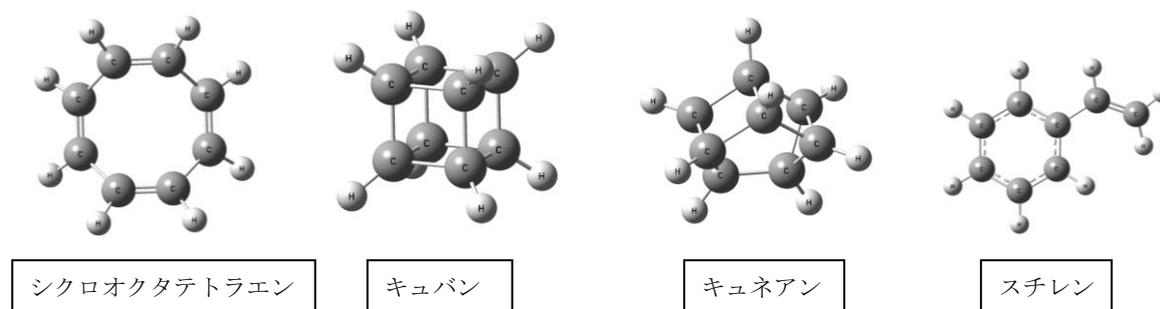


図1 C<sub>8</sub>H<sub>8</sub> の一例

#### [計算方法]

全ての分子構造は HF/6-31G(d) と B3LYP/6-311G(d) で構造最適化を行った。また、基準振動解析により平衡状態であることを確認した。さらに、ベンゼン異性体の例に倣い、不飽和結合数が最大で環状構造のシクロオクタテトラエン、および飽和結合で構成される立体構造のキュバンとキュネアン型異性体について、骨格炭素を順番に同じ 14 族元素であるケイ素で置換 (Si<sub>n</sub>C<sub>8-n</sub>H<sub>8</sub> (n=0~8)) し、骨格内の炭素・ケイ素数の推移が分子の性質にもたらす変化を調べた。

また、各異性体構造の安定性を調べるため、homodemotic reaction energy 計算を用いて、共鳴安定化エネルギーやひずみエネルギーを計算した。また、シクロオクタテトラエン型に関しては、芳香族性の指標の一つである NICS 値を B3LYP/6-311+G\*\* で算出した。

#### [結果と考察]

シクロオクタテトラエン型異性体

シクロオクタテトラエン型異性体の炭素・ケイ素混合体の構造と相対安定性を図2に示した。全体的にみると、C,Cの二重結合を含む化合物が安定であり、Si,Siが並んでいる構造の中には、本来のシクロオクタテトラエンから少し形が変形している物も存在した。また、図3のように縮合環構造をとるものも存在した。これは、Si,Siの二重結合は、Si,Siの単結合よりも不安定なので、より安定な化合物になるために変化したと考える事ができ、実際、変化した構造の相対エネルギーがシクロオクタテトラエン構造を取る他の異性体より安定であった。また  $\text{Si}_3\text{C}_5\text{H}_8$  と  $\text{Si}_4\text{C}_4\text{H}_8$  の最も安定な異性体 (四角で囲んだ構造) は平面構造を持つことがわかった。これらにおいては、骨格の結合長に結合交代が見られず、NICS 値と共鳴安定化エネルギーを計算した結果、NICS 値は、 $\text{Si}_3\text{C}_5\text{H}_8$  と  $\text{Si}_4\text{C}_4\text{H}_8$  共に正の値をとり、反芳香族性を示したが、大きな共鳴安定化エネルギーを示すことが判明した。

この他の異性体の結果については当日発表する。

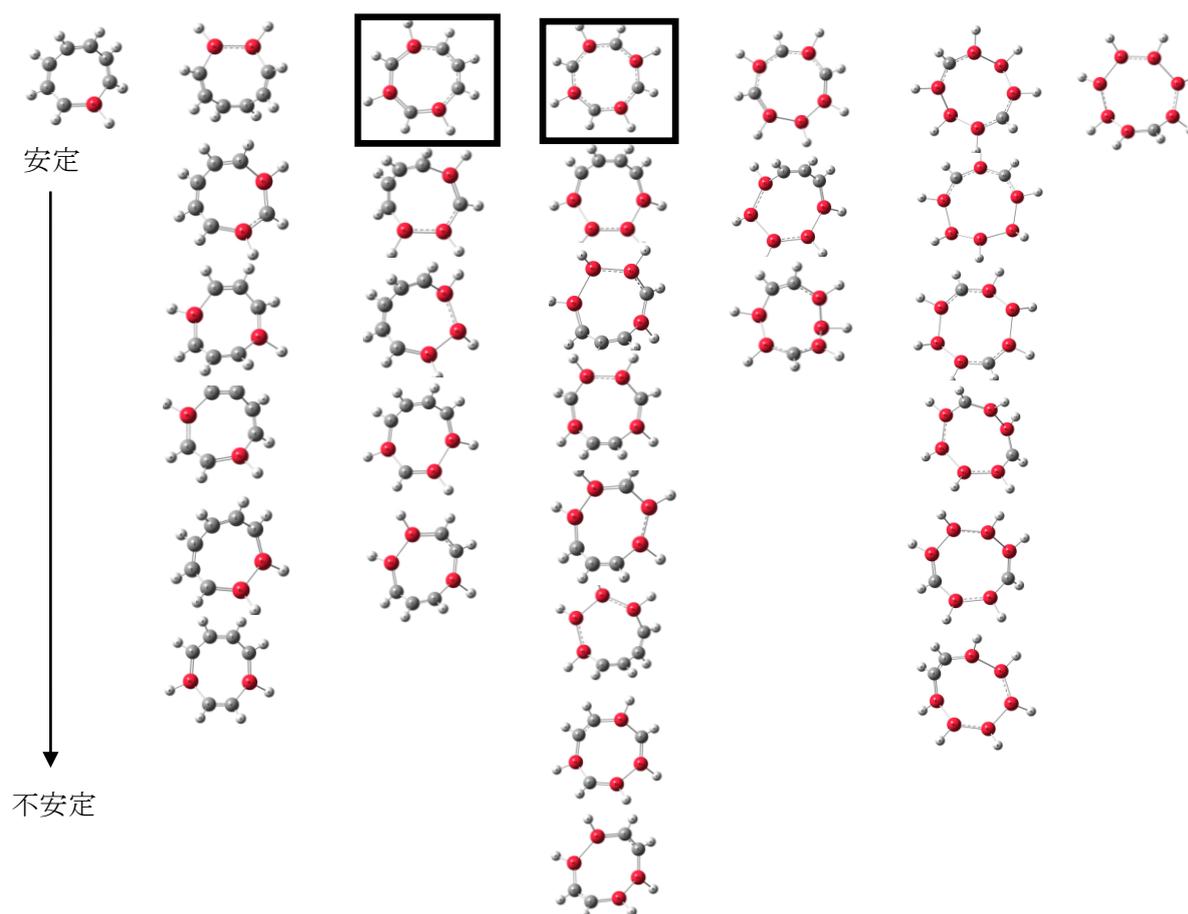


図2、Si/C 混合シクロオクタテトラエン型の相対安定性 (黒が C, 赤が Si を表す)

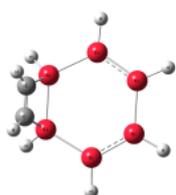


図3、構造変化の一例