

シクロパラフェニレンの芳香族性

(信州大院・総合工¹、明治薬大²) ○森川 大¹、野村 泰志¹、溝口 則幸²

Aromaticity of cycloparaphenylene

(Shinshu Univ.¹, Meiji Pharmaceutical Univ.²)○Dai Morikawa¹, Yasushi Nomura¹, Noriyuki Mizoguchi²

【序論】

シクロパラフェニレン(CPP)はベンゼン環がリング状に繋がった共役系分子であり、アームチェア型のカーボンナノチューブ (carbon nanotube: CNT) の部分構造である。近年、Taubertら[1]や鳥海、内山ら[2]は NICS 計算を用いた CPP の面内芳香族性の解析から、中性種の CPP は面内芳香族性を持たないが、ジカチオン種やジアニオン種は面内芳香族性を有するという興味深い性質を報告している。そこで我々はこの CPP の芳香族性について、トポロジカル共鳴エネルギー (topological resonance energy: TRE) [3]と符号付きケクレ構造の代数和 (algebraic structure count: ASC) [4]、HOMO-LUMO gap (ヒュッケル MO レベル) を用い、トポロジ的な観点から検討を行った。

【計算】

TRE はヒュッケル π 電子エネルギーとそれに対応する参照構造の π 電子エネルギーの差であり、値が正の場合は芳香族的、負の場合は反芳香族的、0 の場合は非芳香族的となる。なお、異なるサイズの分子を比較する為に、指標としては π 電子一個あたりの TRE である REPE (resonance energy per electron)を用いた。

ASC とは、符号をつけたケクレ構造の代数和であり、分子の化学反応性や安定性の目安となるものである。ケクレ構造の符号は次の様に決定される。任意のケクレ構造に対して正または負の符号をつけた際、奇数個の二重結合を環状に動かす事によって得られるケクレ構造を同符号、それ以外のケクレ構造を異符号とする。こうして得られた正、負、それぞれのケクレ構造の数を $K(+)$ 、 $K(-)$ とした時、ASC は $|K(+)-K(-)|$ で定義される。なお、ベンゼノイド系において ASC の絶対値は特性多項式の定数項の二乗に等しい。

計算対象としては、6員環の数 $[n]$ が 2~10 までの CPP を用いた他、比較のためオリゴパラフェニレン(OPP)、およびジグザグ型 CNT の部分構造であるシクロメタフェニレン(CMP)も同様に計算を行った (図 1)。

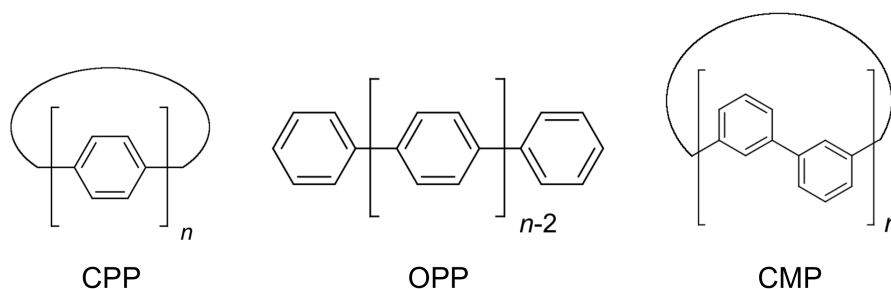


図 1. CPP, OPP, CMP の構造

【結果】

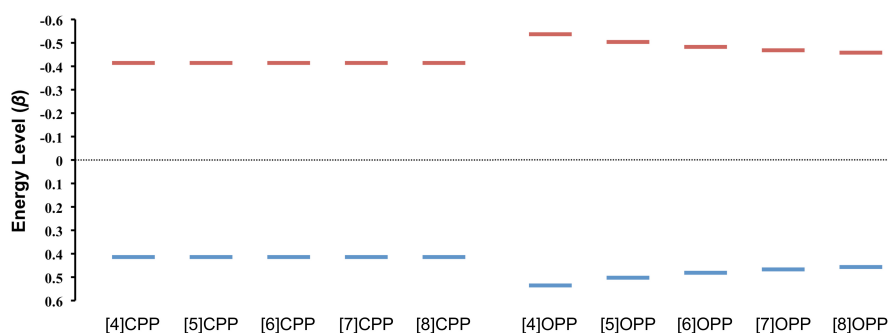


図2. $[n]$ CPP と $[n]$ OPP の HOMO (青) 及び LUMO (赤) のエネルギー準位
(簡略のためクーロン積分は省略して表記)

n が 4~8 までの $[n]$ CPP と $[n]$ OPP の HOMO 及び LUMO エネルギー準位を図 2 に示す。これから分かる様に CPP の HOMO-LUMO gap は n の値によらず常に等しくなる (0.828β) が、OPP の HOMO-LUMO gap は n の増加と共に単調に減少していき、 0.828β 付近に収束する。なお、CMP については CPP と同様の結果が得られた (1.236β)。

次に CPP、OPP 及び CMP の REPE の結果を図 3 に示す。中性種の場合、CPP、OPP 及び CMP の REPE は 6 員環の数 $[n]$ に関わらず常に正である。この事から CPP、OPP 及び CMP は芳香族的である。これは、Clar's Theory [5] に基づく分類では各々全て fully-benzenoid となる事からも予想できる。しかし、REPE の $[n]$ 依存性は CPP と OPP、CMP で異なると

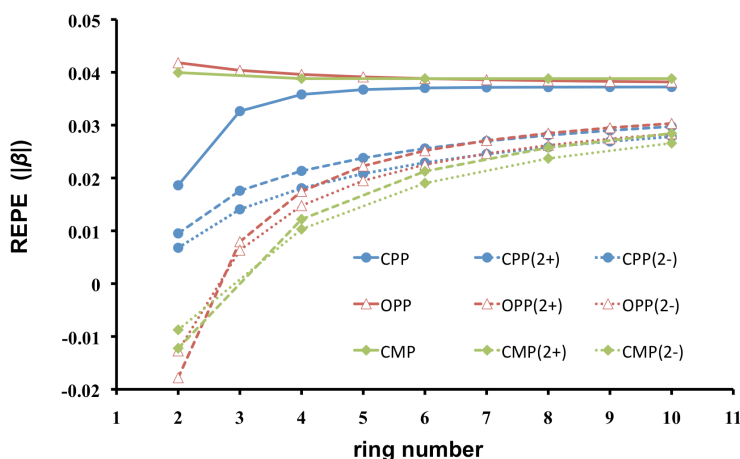


図3. CPP, OPP, CMP の REPE

いう結果が得られた。 $[n]$ の増加に対して CPP の REPE は単調に増大するのに対し、OPP と CMP の REPE は単調に減少する。ただし、 $[n]$ が 6 以上では両者ともほぼ一定となる。さらに ASC の計算より、CPP は $ASC=SC-2$ となり、OPP と CMP が $ASC=SC$ となる事が分かった。これらの事から、この $[n]$ 依存性の違いが、CPP のみが $4n$ の conjugated circuit を持つために生じたものである事が分かる。

CPP、OPP 及び CMP のジカチオン種、ジアニオン種の REPE は、中性種の REPE より大きく低下するものの、6 員環の数が 3 以上の場合、常に正となる。この事から CPP、OPP、及び CMP のジカチオン種、ジアニオン種も、中性種と同様に芳香族的である事が分かった。

さらに、カイラル型 CNT の部分構造となるリング状共役分子やシクロパラフェニレンアセチレンについても検討を行った結果、CPP と同様の芳香族性を示すものが存在する事が分かった。より詳しい結果については当日報告する。

参考文献

- [1] S. Taubert, D. Sundholm, and F. Pichierri, *J. Org. Chem.* **75**, 5867, (2010).
- [2] N. Toriumi, A. Muranaka, E. Kayahara, S. Yamago, and M. Uchiyama, *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 82, (2015).
- [3] J. Aihara, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 2750, (1976).
- [4] C. F. Wilcox, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 2732, (1969).
- [5] E. Clar, "The Aromatic Sextet", Wiley, (1972).