

## ケイ素・炭素混合アヌレンに関する理論的研究

(群馬大院・理工\*, アイオワ州立大・化学\*\*, ロングアイランド大・化学\*\*\*)

○工藤 貴子\*, Michael W. Schmidt\*\*, 松永 仁城太\*\*\*

## Theoretical Study for the Si/C-Alternately Mixed Annulenes

(Gunma Univ. \*, Iowa State Univ. \*\*, Long Island Univ. \*\*\*)

○Takako Kudo\*, Michael, W. Schmidt\*\*, Nikita Matsunaga\*\*\*

## 【序論】

炭素とケイ素は同じ14族元素であるが、これらから構成される分子の性質には大きな違いがあることがこれまでの多くの研究から明らかになって来ている。不飽和結合に起因する共役や芳香族安定化はその典型的な例で、ベンゼンの骨格炭素を全てケイ素に置換したヘキサシラベンゼンは非平面構造をとり、ベンゼンの様に原子価異性体の中で圧倒的な安定性を持つことはない。

発表者らは、同族異周期でこれほど性質の異なるケイ素と炭素を分子骨格に持つ化合物の性質に興味を持ち研究を行っている。その結果の一つとして、ベンゼン(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)や反芳香族化合物として知られるシクロブタジエン(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>)などの不飽和環状化合物である[n]アヌレンの骨格において、ケイ素と炭素が交互に並ぶ混合アヌレンは基底電子状態において特別な性質を持つことを明らかにしている。<sup>1),2)</sup> 本研究では、特に環状の異性体構造を多く持つ[10]アヌレンのケイ素・炭素交互混合体の基底および低い励起状態について、炭素体および環の小さい[4]~[8]ケイ素・炭素交互混合アヌレンと比較しつつその特徴を明らかにする事を目的とする。

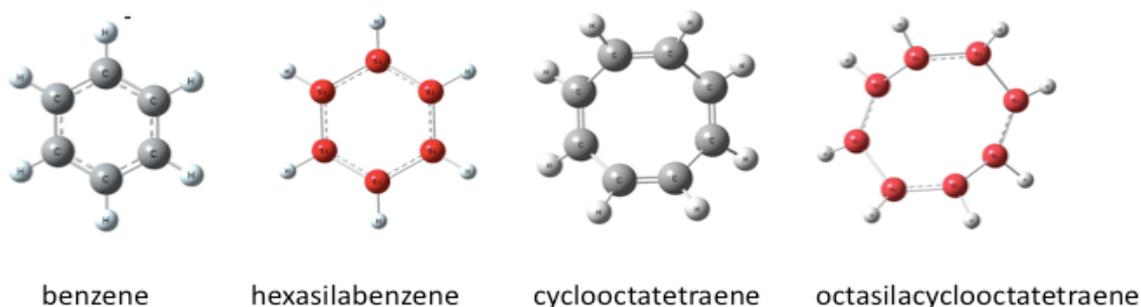


図1 炭素とケイ素の不飽和環状化合物(赤はケイ素を表す)

## 【計算方法】

全ての分子構造は基本的に多配置の CASSCF(n,n)/aug-cc-pVDZ(n は環の大きさ)で最適化した。分子によっては更に CASSCF(n,n)/aug-cc-pVTZ や MP2/aug-cc-pVDZ レベルでの構造最適化も行った。最終的なエネルギーの比較は、構造最適化と同レベルでの振動解析の後、得られた構造を用いて、MRMP2/cc-pVTZ あるいは CCSD(T)/cc-pVTZ レベルでの一点計算に基づき行った。プログラムは Gamess を用いた。

## [結果と考察]

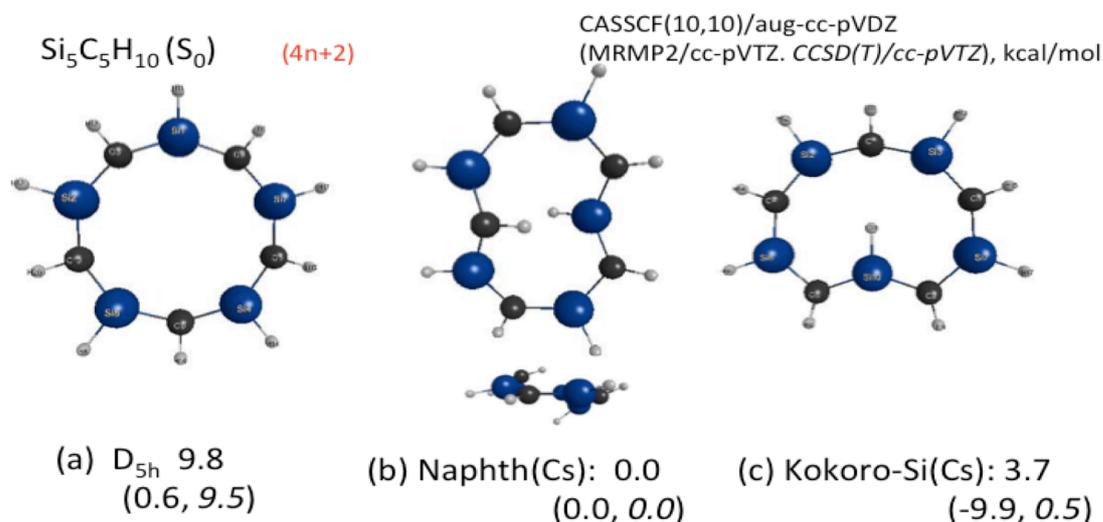


図2 ケイ素・炭素交互混合[10]アヌレンの基底状態( $\text{S}_0$ )における異性体の例

### ケイ素・炭素交互混合の[10]アヌレンの基底電子状態( $\text{S}_0$ )における構造

$4n+2$  ( $n=2$ )  $\pi$  電子系である[10]アヌレン( $\text{C}_{10}\text{H}_{10}$ )はヒュッケル則では芳香族分子に分類される。しかし、先行研究ではその基底電子状態において全ての C-C 結合が等しい  $D_{10h}$  構造は結合角度が  $120^\circ$  よりかなり大きくその角度歪みのために安定化が得られず、幾つかの安定性の近い異性体のうち、結合交替があり大きくねじれた  $\text{C}_2$  対称性構造が最安定であることが示された。<sup>3)</sup>

これに対して、ケイ素・炭素交互混合類縁体 ( $\text{Si}_5\text{C}_5\text{H}_{10}$ ) の場合は、炭素体での  $\text{C}_2$  構造の様な著しく非平面の構造は安定な異性体として得られない。図2に示した様に、結合交替の無い  $D_{5h}$  対称性(a)構造は、炭素類縁体と同様で平衡構造ではなく、炭素体では  $\text{C}_2$  構造に次いで安定であった、(b)のナフタレンに類似した異性体が MRMP2/cc-pVTZ レベル以外で最も安定な  $\text{S}_0$  構造となった。図2に示した以外の異性体も存在するが、全てエネルギー差は小さい。構造的特徴として、炭素類縁体の様な結合交替はあまり見られず、Si-C 結合距離は類似、つまり非局在傾向にある。非平面性も小さく、MRMP2/cc-pVTZ レベルで最安定となった(c)のハート型異性体は平面構造である。 $n=4-8$  の、より小さいサイズのケイ素・炭素交互アヌレンで見られた、ベンゼン類似の共役の様な結合交替の無い傾向は、 $n=10$  の大きなアヌレンにおいても保存されていることが明らかとなり、これら一連の化合物の特徴と言える。励起状態については当日発表の予定である。

## [参考文献]

- 1) T. Kudo, The Excited States of the Si/C-Alternately Mixed Annulenes, Pacificchem 2015 meeting, Hawaii (Honolulu), 2015.
- 2) 工藤 貴子、Michael W. Schmidt, 松永仁城太、ケイ素・炭素交互混合アヌレンの励起状態、第19回理論化学討論会、東京、2P16、2016.
- 3) King, R.A.; Crawford, T.D.; Stanton, J.F. and Schaefer, III, H.F., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 10788.