

演 題	コンシールドノンケクレアンについての考察	
発 表 者 ( 所 属 )	野口 大樹、 成田 進、 野村 泰志、 渋谷 泰一、 森川 鐵朗* ( 信州大学繊維学部、 *上越教育大学自然系 )	
連 絡 先	〒386-8567 長野県上田市常田 3-15-1 信州大学繊維学部 素材開発化学科 TEL 0268-21-5397	
キ ー ワ ー ド	Concealed non-Kekuléan, Zero-energy MO, Local confinement of unpaired electron	
開 発 意 図 適 用 分 野 期 待 効 果 特 徴 な ど		
環 境	適 応 機 種 名	
	O S 名	
	ソ ー ス 言 語	
	周 辺 機 器	
流 通 形 態 ( 右 の い ず れ か に を つ け て く だ さ い )	・日本コンピュータ化学会の無償利用 ソフトとする ・独自に頒布する ・ソフトハウス、出版社等から市販 ・ソフトの頒布は行なわない ・その他 ・未定	具 体 的 方 法

## 1. 序論

不飽和炭化水素化合物はケクレ構造の有無によりケクレアンとノンケクレアンに分類される。その判別の方法の一つに color excess を用いる方法がある。不飽和炭化水素分子内の炭素原子に交互に星印(star)と無印(unstar)を付け、star と unstar の数の差の絶対値をとると、二重結合は star と unstar をつなぐので  $> 0$  の時は明らかにケクレ構造を持たない(obvious non-Kekuléan)。しかし  $= 0$  でもケクレ構造を持たない分子の存在が考えられる (concealed non-Kekuléan) [1]。今回の発表ではコンシールドノンケクレアン( $= 0$ )についての考察を展開する。

この考察において Longuet-Higgins の normal 原子、active 原子の概念を援用する。normal 炭素原子は全ての共鳴構造で二重結合を有している。これ以外の全ての炭素原子は active 炭素原子となる。またここで  $N$  を交互炭化水素中の炭素原子の総数、 $T$  を任意の共鳴構造における二重結合の最大数とすると、Longuet-Higgins は基底状態で対電子を持つ交互不飽和炭化水素分子は少なくとも  $N - 2T$  個のゼロエネルギー MO を持ち、安定に存在するならば常磁性であると考えた[2]。

コンシールドノンケクレアンは Gutman と Cyvin によって詳しく議論された。彼らはその中で六員環の数が 5 個の不飽和炭化水素化合物 2 個を結合させた 11 個の六員環を持つコンシールドノンケクレアン 8 種類について考察している[1]。そこで本研究では Gutman と Cyvin の考察した 8 種類のコンシールドノンケクレアンを例にとり、奇数個の炭素原子が

らなる 2 つのパート A,B に分割し、それらを normal 原子同士で結合させるとコンシールドノンケクレアンになることを確かめた。またその結合を境にラジカルが移動できないバリアが存在する事[3]も確かめた。

## 2. 計算方法

ノンケクレアンの例として Gutman と Cyvin が議論した 8 つのコンシールドノンケクレアンについて、それぞれ closed-shell singlet と open-shell triplet について構造最適化を行い全エネルギー、MO エネルギー、スピン密度を計算した。計算方法としては open-shell の構造最適化を計算できる Gaussian03 を用いて、singlet では RHF/6-31G(d)、RHF/STO-3G、triplet では ROHF/6-31G(d)、ROHF/STO-3G による ab initio 計算で構造最適化を行った。Longuet-Higgins によるとこれらの 8 つの分子は全て  $N-2T=2$  となり、少なくとも 2 つの対電子を持つと考えられる。

## 3. 結果

コンシールドノンケクレアンの 8 種類のうち 3 つの例を Fig.1~3 に示した。これらの図で黒丸は active 原子を、白丸は normal 原子をそれぞれ示している。この Fig.1~3 から点線の部分が normal 原子同士で結合していることが分かる。このことは他の 5 つのコンシールドノンケクレアンの例についても同様であった。また Table. 1 にそれぞれのスピン密度の合計と singlet と triplet のエネルギー差を示した。

triplet の場合、Fig.1~3 の A と B はそれぞれ異なる構造にもかかわらず、対電子に偏りがなくどれも A と B にちょうど 1 つずつ対電子が存在することが分かった。通常は対電子が 2 つあると closed-shell を作って安定化すると考えられるが、Table.1 から分かるようにいずれにおいても triplet の方がエネルギーが 43~48kcal/mol だけ低く、安定になっている。これは点線の部分にバリアが存在し、対電子が点線を境に移動できないためであると考えられる [3]。またこのエネルギー差はバリアの高さを示している。

この normal-normal で結合させたコンシールドノンケクレアン以外に normal-active、active-normal の結合によって生じるオービスノンケクレアンと active-active の結合によって生じるケクレアンについても計算した。それについては当日発表において示す予定である。

Table. 1 Fig. 1 ~ 3 のスピン密度とエネルギー差

	total spin densities		エネルギー差(kcal/mol)	
	A	B	singlet	triplet
Fig.1	1.000	1.000	42.97	0.00
Fig.2	1.000	1.000	46.28	0.00
Fig.3	1.000	1.000	46.87	0.00

(注)エネルギー差は triplet を基準とした相対値

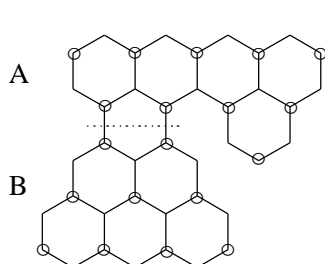


Fig.1

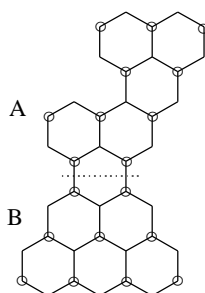


Fig.2

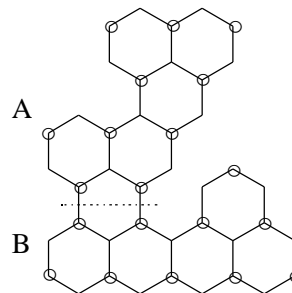


Fig3

## References

- [1] Ivan Gutman and Sven J.Cyvin, *Introduction to the Theory of Benzenoid Hydrocarbons*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1989
- [2] H.C.Longuet-Higgins, *J.Chem.Phys*, **18** (1950), 265-274
- [3] T.Morikawa, S.Narita, T.Shibuya, *Chemical Physics Letters*, **375** (2003), 191-195