

2P04

fully-benzenoidの π 電子分布解析

○ 徳山雄一、成田進、野村泰志

信州大学 繊維学部 (〒386-8567 上田市常田 3-15-1)

【序】以前から我々は、様々な系のfully-benzenoidの π 電子分布解析を行ってきた。下図のような分子において、太線部の結合で囲まれた六員環は、PBO法、過剰環上 π 電子容量法の観点から π 電子が豊富である、いわゆるsextetであると判別される。前回我々は、9b、10bにおける斜線部の六員環（図1参照）にLi⁺を付加させた際のエネルギーが高くなるという結果を得た[1]。本研究ではその原因を調べる。

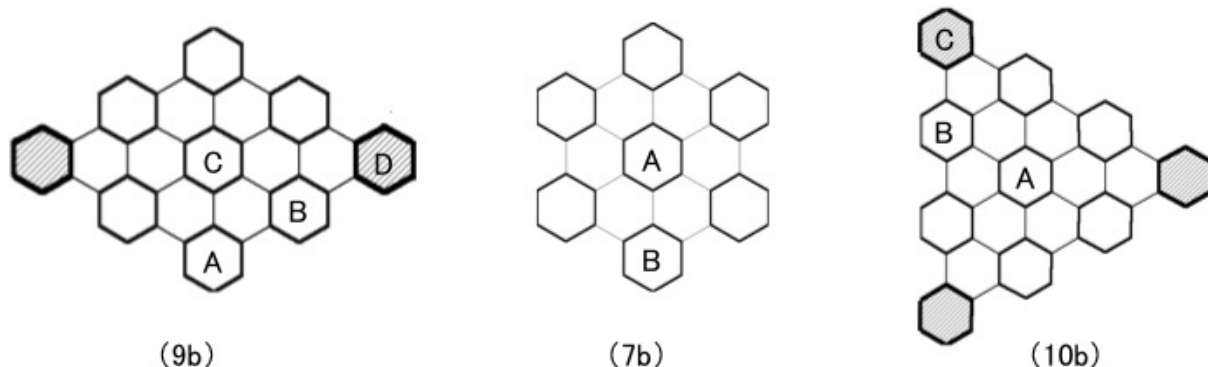


図1. 様々な fully-benzenoid

右の表1、2は9b、10bの各sextetにLi⁺を付加させた際のエネルギー差を示す。図1の9bを見ると、Dを除くA、B、Cのsextetは、3本、4本、6本の結合で他のsextetと繋がっている。一方、問題の斜線部Dは2本の結合のみで他のsextetと繋がっている。このことがLi⁺を付加させた際のエネルギーが高くなっている原因ではないかと考えた。

そこで図2のような構造のfully-benzenoidの π 電子分布を調べてみることにした。図2の分子は7bのsextetを一つ除いた構造をしており、二本の結合で他のsextetと繋がる六員環を二つ持つ（簡略化のため7b-と呼ぶ）。

表1. 9bの各sextetにLi⁺を置いたエネルギー差

	$\Delta E(\text{kcal/mol})^1$
A	0
B	0.394
C	0.050
D	2.428

表2. 10bのsextetにLi⁺を置いたエネルギー差

	$\Delta E(\text{kcal/mol})^1$
A	0
B	0.180
C	2.297

¹エネルギー差は環Aを基準とした相対値

RHF/6-31G(d)で計算

【方法】

解析は従来同様、PBO法、過剰環上 π 電子容量法[2]を用いる。Li⁺を各六員環に付加した際のエネルギーも従来通りGaussianプログラムを用い、RHF/6-31G(d)で構造最適化したときのエネルギー差を調べた。

【結果】

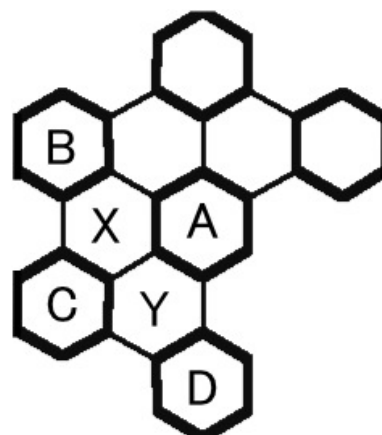
7b-の計算結果を表1に示す。

図の太線部は、PBO値が0.333以上の結合である。A~Dの六員環はクラークのaromatic sextet論に則ればsextetであり、PBO値、EX(R)の値からもそれらがsextetであると示されている。

Dは他のsextetと2本の結合で繋がっている問題となる六員環であり、B、Cのsextetは3本、Aは5本の結合で繋がっている。Li⁺を付加した際のエネルギー差を見ると、A~Cのsextetはみな近い差であるのに対し、Dだけエネルギーが高いという結果になった。またXとYの六員環は、EX(R)の値からもnon-sextetであると判別され、それらはMO計算の結果とも一致している。

表1. 各六員環 EX(R)、
及び Li⁺を付加した際のエネルギー差

	EX(R)	$\Delta E(\text{kcal/mol})^1$
A	0.600	0
B	0.467	1.066
C	0.467	0.924
D	0.350	2.390
X	-0.533	3.906
Y	-0.817	4.114



¹エネルギー差は環Aを基準とした相対値
RHF/6-31G(d)で計算

図 2. 7b-

この結果より、図1の9b、10bの斜線部六員環の、他のsextetと異なる挙動は、二本の結合のみによって繋がっていることに起因すると考えられる。

当日は7b-以外の分子系に対する計算結果も発表する。

【参考文献】

- [1]徳山 雄一 他、SCCJ 秋季年会 (2010、於 長岡技術科学大学) ポスター発表 1P09
- [2] Ivan Gutman et al., Chemical Physics Letters **397** (2004) 412-416