

同一のサイズの環が縮合した多環式共役系の芳香族性の解釈

○仲上 祐斗¹、関根 理香²、相原 惇一²¹ 静岡大学創造科学技術大学院自然科学系教育部(〒422-8529 静岡市駿河区大谷 836)² 静岡大学理学部化学科

【緒言】

電子不足原子で構成される平面ホウ素クラスターが、どのようにして芳香族性を有するかはまだ明らかにされていないなど、多環式共役系の芳香族性にはいまだ議論の余地がある。本研究では、多環式共役炭化水素と平面ホウ素クラスターのTopological Resonance Energy (TRE)の π 電子数依存性を調べることで、同一のサイズの環が縮合した多環式共役分子の芳香族性を、一貫して解釈することを試みた。

【方法】

同一のサイズの環が縮合した多環式共役分子の芳香族性を、各分子で取りうるすべての π 電子数におけるTREを計算することで見積った。対象分子に同一元素で π 共役系を構成する多環式共役炭化水素と平面ホウ素クラスターを選び、各結合における共鳴積分は同一と仮定した。各分子のTREを各 π 電子数に対してプロットした折れ線グラフ、TREの π 電子数依存性を、各サイズの環に相当する分子についてのTREの π 電子数依存性と比較した。

【結果と考察】

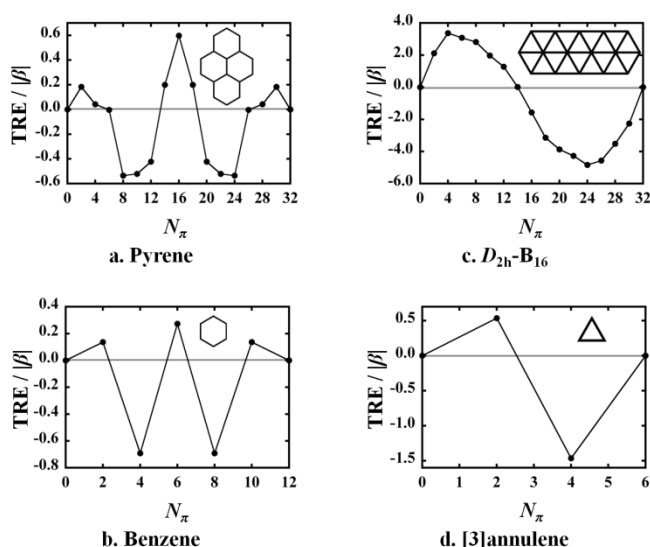
6員環が縮合した多環式 π 共役系をもつPyreneと、その局所構造に相当するBenzeneについて、 π 電子数に対するTRE折れ線グラフを図1a, bに示した。PyreneとBenzeneを比較すると極大、極小の数や対称性といったTREの π 電子数依存性が類似しているとわかった。4員環が縮合した共役系と5員環が縮合した共役系でも、それぞれの局所構造に相当する分子のTREの π 電子数依存性と類似した。多環式共役炭化水素は炭素数と π 電子数が等しいため、例えば中性のPyreneとBenzeneのTREは図1a, bの中央部の極大値に対応する。すなわち、これらの分子が芳香族性を示すことを表している。

同様に、3員環が縮合した多環式 π 共役系をもつ D_{2h} - B_{16} と局所構造である[3]annuleneのTREの π 電子数依存性も類似している(図1c, d)。 D_{2h} - B_{16} は、原子数より少ない8個の π 電子をもち、これが、ちょうど図1cのプロットの極大付近にあたり、芳香族性を有する。他の安定な平面ホウ素クラスターも3員環が縮合した多環式 π 共役系をもち、同様の結果が得られた。つまり、多数の3員環が縮合し π 電子数が比較的少ないということが、安定な平面ホウ素クラスターが芳香族性を有する主な理由となる。

以上から、多環式共役系のTREの π 電子数依存性は、多環式共役系を構成する環のサイズに依存するということが広く成り立つ。この結果は多環式共役系の芳香族性の根源を理解する上で役立つ。

参考文献

R. Sekine, Y. Nakagami, and J. Aihara, *J. Phys. Chem. A*, in press.

図1 TREと π 電子数