

ケイ素・炭素交互混合アヌレンの励起状態

○工藤 貴子¹, Michael W. Schmidt², 松永 仁城太³¹群大理工, ²アイオワ州立大, ³ロングアイランド大

tkudo@gunma-u.ac.jp

【緒言】平面正六角形構造を持つベンゼンは芳香族化合物の代表例であり有機化学の分野では最も良く知られた化合物の一つである。一方、その骨格炭素を全てケイ素で置換したヘキサシラベンゼンはベンゼンとは異なり非平面構造を取ることが知られており、ベンゼンとの比較で多くの興味を持たれているものの、未だ単離合成には至っていない。

発表者はベンゼンの骨格の炭素を順次ケイ素に置換した場合の共鳴安定性や構造等の物性の推移に興味を持ちこれら化合物の系統研究を行って来た。その結果、炭素とケイ素の数が同数で交互に配置したいわゆる境界領域のケイ素・炭素交互混合ベンゼンが特異な安定性を持つ事、更に、このベンゼンに似た物性は、6員環以外の Si/C 交互混合アヌレンについても見られる事を見出した (図 1 参照)。本研究では、量子化学計算によりこれら Si/C 交互混合アヌレンの低い電子励起状態を全炭素および全ケイ素類縁体のそれと比較しながら調べて、基底状態での特異性が励起状態でも見出せるかどうかを明らかにする事を目的とした。

【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】ベンゼンタイプの混合アヌレン(C₃Si₃H₆)の S₁ と T₁ における構造はベンゼンと類似するが、ケイ素の影響でやや非平面化が生じる。また S₁ と T₁ の基底状態(S₀)に対する相対エネルギーは C₆H₆>Si₃C₃H₆>Si₆H₆ の順に低くなる。一方、Hückel 則に従えば、反芳香族化合物に分類されるシクロブタジエンタイプの混合アヌレン(Si₂C₂H₄)の S₀, S₁, T₁ 状態における構造は炭素体よりむしろ全ケイ素類縁体のテトラシラシクロブタジエンのそれらに類似するがより平面に近い構造である点は炭素体に近い。ちなみに、かさ高い置換基を持つ Si₄R₄ 体は実験で既に合成されており、ケイ素類縁体の基底状態における平面性は置換基の影響を大きく受けると考えられる。この分子では、S₀ に対する T₁ の相対安定性がケイ素数が増す程高くなるという予想とは異なる結果を得た。他の混合アヌレンの詳細については当日発表の予定である。

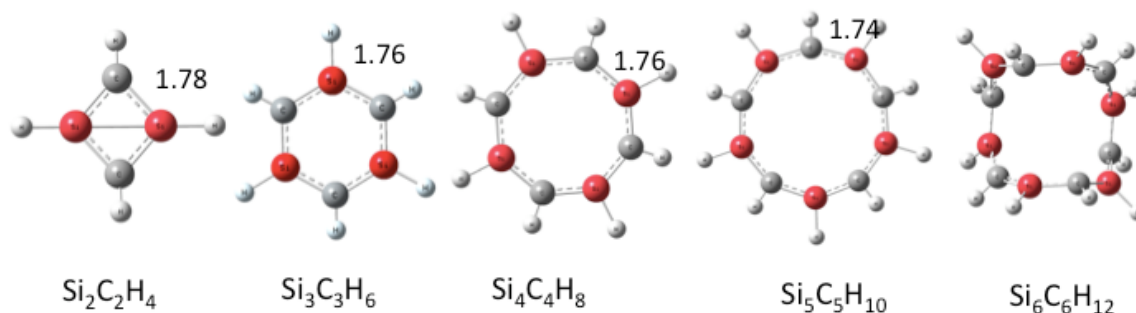


図 1 ケイ素・炭素交互混合アヌレン、Si_nC_nH_{2n} (n=2~6)、の基底状態における構造