

## 環状[8]phenyleneのC-C結合距離, 電子スペクトルおよび磁化率の計算

片岡 正浩

### Calculations of C-C Bond Lengths, Electronic Spectrum and Magnetic Susceptibility of Circular [8]Phenylene

Masahiro KATAOKA

(Received November 21, 2006)

C-C bond lengths of circular [8]phenylene have been optimized by the Pariser-Parr-Pople-type SCF MO method with a variable bond-length technique. It is found that this [8]phenylene has delocalized six-membered rings and bond-alternated ones. In the molecule, the central six-membered rings are calculated to have delocalized structures. The other six-membered rings have bond alternations. Calculation of magnetic susceptibility predicts that the molecule is weakly diamagnetic. From the viewpoint of magnetic susceptibility, it is expected that the molecule is weakly aromatic or nonaromatic. The electronic spectrum of the molecule has also been calculated.

**Key words** — circular [8]phenylene; magnetic susceptibility; geometrical structure; electronic spectrum; semiempirical MO method

最近, 直線部分構造と屈曲部分構造をあわせ持つphenylene類に興味を持たれている。<sup>1)</sup> これらの分子は芳香族性と反芳香族性の組合わせを持っている。<sup>1)</sup> その典型的な構造を持つphenyleneとして環状[8]phenylene (**1**) (Fig. 1) の合成が計画されている。<sup>2)</sup> この分子は内周に18員環および外周に30員環の構造を持つ。このため, 周辺非局在化構造(アヌレノイド共役構造)を持つ可能性がある。周辺非局在化構造(アヌレノイド共役構造)をとるかあるいは局所非局在化構造(ベンゼノイド共役構造)をとるか興味を持たれる。構造に関連して, 分子全体の性質である磁化率や, さらに, 電子スペクトルについても興味を持たれるが計算されていない。本研究では, この分子**1**のC-C結合距離と電子スペクトルの低エネルギー領域をPariser-Parr-Pople (PPP) 型のSCF CI MO法<sup>3,4)</sup> および結合次数-結合距離の関係式<sup>3)</sup> を用いて調べた。また, 山口-中島の方法<sup>5)</sup> で分子**1**の磁化率を計算した。分子**1**は合成された二重屈曲[5]

phenyleneのanti形の2倍程の大きさがあるが, 二重屈曲[5]phenyleneのanti形のX線構造がほぼ平面であるので,<sup>1)</sup> ここでは分子**1**を平面と仮定した。

#### 結果および考察 結合距離

分子**1**のC-C結合距離をPPP型分子軌道法<sup>3,4)</sup> および結合次数-結合距離の関係式<sup>3)</sup> を用いて最適化した。結合角は6員環では120度に4員環では90度に固定した。この方法はab initioやDFT計算のような大型計算をしなくとも, 共役炭化水素のC-C結合距離に関して簡潔で有効な計算結果が得られるので,<sup>3)</sup> ここではこの方法を用いた。計算結果をFig. 1にまとめた。

計算結果から, 分子**1**は分子周辺が非局在化したアヌレノイド共役構造ではなく6員環が非局在化したベンゼノイド構造をしていることがわかる。分子**1**には3種類の6員環A, BおよびCがあ

る (Fig. 1). 分子**1**の6員環は場所によって構造が異なる. 中央の6員環Aは非局在化構造である. また, もう一つの中央の6員環Cも弱い非局在化構造である. 中央の6員環AとCを結ぶ6員環Bは結合交替構造を持っている. 分子**1**には2種類の4員環があり, いずれの4員環も結合は一重結合性が強い. このように, 分子**1**は分子全体に広がる共役構造を持っていない.

分子**1**の構造は筆者が以前に調べた<sup>6)</sup> synおよびanti二重屈曲[5]phenyleneの構造と同じ特徴を示す. すなわち, 二重屈曲[5]phenyleneでは中央と端の6員環は非局在化性が高い. 中央と端の間の6員環は結合交替構造である. また, 4員環は一重結合である.

### 磁化率

共役炭化水素の磁化率を調べるのに山口-中島の方法<sup>5)</sup>は有効であるので, 彼らの方法を用いて分子**1**の磁化率を計算した. 計算した磁化率はベ

ンゼンの磁化率 ( $\Delta K_b$ ) の絶対値を単位として-3.63である. 負の値は反磁性磁化率であることを意味する. 各環の芳香族性の総和が分子全体の芳香族性を表すと考えられる. 分子全体の性質である磁化率は分子全体の芳香族性を示すと見られる.

分子**1**の磁化率の計算値はベンゼンの計算値の4倍近い値である. これは分子**1**の構造が非局在化6員環を4個含むという結合距離の計算結果と一致する. 4倍よりやや小さいのは4個の6員環のうち2個の6員環の非局在性が弱いことと4員環の常磁性成分のためと考えられる. 分子**1**は反磁性磁化率を示すが, 分子の大きさと比較して反磁性磁化率の値が小さいので弱い芳香族性かあるいは非芳香族性と予想できる.

### 電子スペクトル

分子**1**の電子スペクトルをPPP型分子軌道法および配置間相互作用法を用いて計算した. 励起配置として105個の一電子励起配置を考慮した. 遷

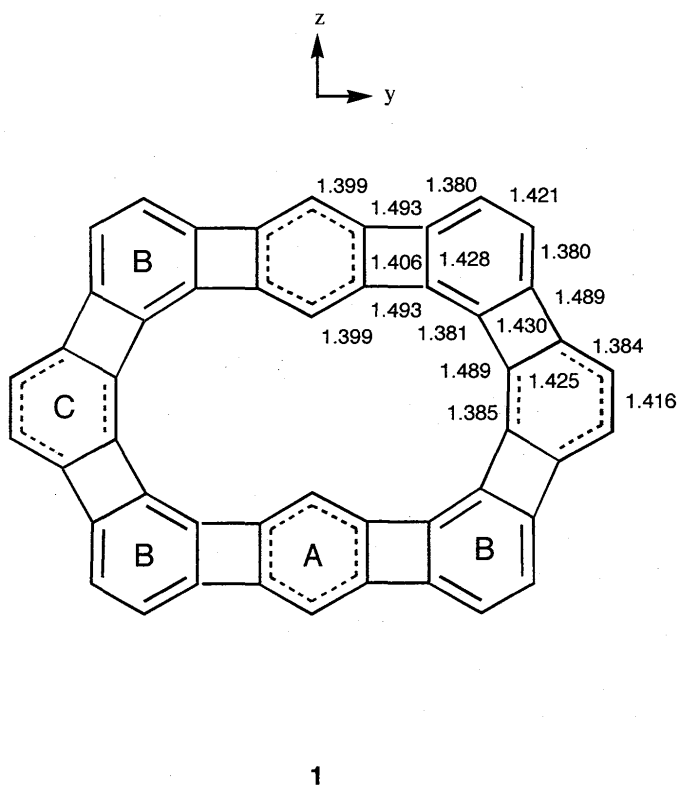


Fig. 1. Choice of axes and calculated C-C bond lengths (Å) of **1**. The other bond lengths are given by use of  $C_2$  rotations.

Table 1. Calculated Singlet Transition Energies ( $\Delta E_{0n}$ ) and Intensities ( $f$ ) of **1**

$\Delta E_{0n}/\text{eV}$	Symmetry	$f$
3.01	B <sub>1u</sub>	0.0009
3.05	A <sub>g</sub>	forbid.
3.30	B <sub>2u</sub>	0.0000
3.36	B <sub>3g</sub>	forbid.
3.46	A <sub>g</sub>	forbid.
3.53	B <sub>3g</sub>	forbid.
3.61	B <sub>1u</sub>	0.1280
3.75	B <sub>2u</sub>	0.0473
3.77	B <sub>3g</sub>	forbid.
3.78	A <sub>g</sub>	forbid.
3.85	B <sub>1u</sub>	0.0000
3.95	B <sub>2u</sub>	0.2971

移エネルギーの計算値を Table 1 にまとめた。電子スペクトルの低エネルギー領域は三つの吸収帯からなると予測される。

分子 **1** の最低エネルギーの吸収極大は 3 eV 付近にあり, 弱い吸収強度を持つ B<sub>1u</sub> 遷移と考えられる。計算結果によれば二番目の吸収帯は 3.7 eV 付近に現れると予測される。計算値 3.61 eV の B<sub>1u</sub> 遷移と 3.75 eV の B<sub>2u</sub> 遷移である。また, 三番目の吸収帯は計算値 3.95 eV の B<sub>2u</sub> 遷移に対応すると予想される。

この計算値は以前に調べた syn および anti 二重屈曲[5]phenylene の電子スペクトルの計算値と似ている。ある程度の大きさになると電子スペクトル様子が似てくることが考えられる。

## REFERENCES

1) Bong D. T.-Y., Chan E. W. L., Diercks R., Dosa P. I.,

Haley M. M., Matzger A. J., Miliaric O. S., Vollhardt K. P. C., Bond A. D., Teat S. J., Stanger A., *Org. Lett.*, **6**, 2249-2252 (2004).

2) Miljanic O. S., Holmes D., Vollhardt K. P. C., *Org. Lett.*, **7**, 4001-4004 (2005).

3) Kataoka M., Nakajima T., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1986, 1529-1532; Nakajima T., *Fortschr. Chem. Forsch.*, **32**, 1-42 (1972); Yamaguchi H., Nakajima T., Kunii T. L., *Theoret. Chim. Acta (Berl.)*, **12**, 349-359 (1968).

4) Pariser, R., Parr, R. G., *J. Chem. Phys.*, **21**, 466-471 and 767-776 (1953); Pople, J. A., *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 1375-1385 (1953).

5) Yamaguchi H., Nakajima T., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **47**, 1898-1900 (1974).

6) Kataoka M., *J. Tohoku Pharm. Univ.*, **51**, 161-163 (2004).