

## [1.1]および[2.2]パラシクロファンのジカチオンにおける三次元芳香族性に関する理論化学的研究

(京大化研<sup>1</sup>・阪大院基礎工<sup>2</sup>) ○鳥越優河<sup>1</sup>・茅原栄一<sup>1</sup>・岸亮平<sup>2</sup>・山子茂<sup>1</sup>

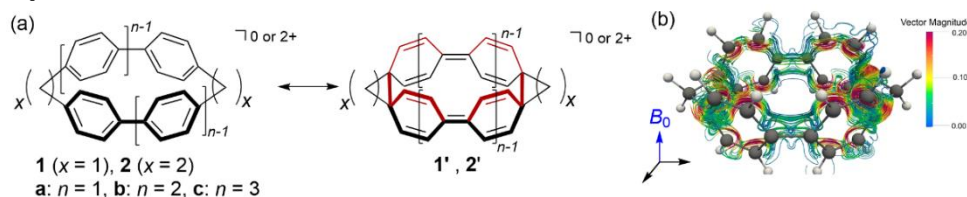
Theoretical Studies on Three-dimensional Aromaticity of [1.1] and [2.2]Paracyclophane Dications (<sup>1</sup>*Institute for Chemical Research, Kyoto Univ.* <sup>2</sup>*Graduate School of Engineering Science, Osaka Univ.*) ○Yuga Torigoe,<sup>1</sup> Eiichi Kayahara,<sup>1</sup> Ryohei Kishi,<sup>2</sup> and Shigeru Yamago<sup>1</sup>

Here, we report theoretical studies on the three-dimensional aromaticity of neutral and dicationic [1.1] and [2.2]paracyclophanes (PCP) **1** and **2**, respectively. Structural analysis by the DFT calculation revealed that dication **1**<sup>2+</sup> has a shorter interatomic distance between the bridge-head carbons and a larger bond length-alternation than neutral **1**, suggesting a higher contribution of the quinoidal structure (**1**<sup>2+</sup>). The NICS and GIMIC calculations suggested the presence of the diatropic ring current via through-space conjugation in **1**<sup>2+</sup> and the appearance of three-dimensional aromaticity with  $[4N + 2]$   $\pi$  electron system. The results of **2** will be discussed in this presentation.

**Keywords** : Paracyclophane; Cyclophane; Dication; Through-space Conjugation; Three-dimensional Aromaticity

従来、芳香族性は平面アヌレン構造を持つ分子で観測されていたが、近年、その対象が拡張してきている。なかでも、三次元芳香族性は Schleyer<sup>1)</sup>により理論的に提唱された興味深い芳香族性であり、実際にノルコロール金属錯体の二量体<sup>2)</sup>での発現が実験的に示されている。しかし、これまで単純な炭化水素で観測された例はない。我々は、[1.1]および[2.2]パラシクロファン(PCP)**1a**, **2a** の誘導体である **1b-c**, **2b-c**<sup>3)</sup>の有効な合成法を最近開発したことから、新たな三次元芳香族性分子の創製に興味を持った。そこで本研究では、実験に先立ち、中性の **1** およびジカチオン **1**<sup>2+</sup>におけるスルースペース共役を介した三次元芳香族性発現の可能性について、理論計算による検討を行ったので報告する。

DFT 計算 (B3LYP-D3BJ/6-31+G\*\*) で求めた **1**, **1**<sup>2+</sup>の最安定構造を比較したところ、**1**<sup>2+</sup>は **1** よりも橋頭位炭素間距離が短く、かつ、パラフェニレン部位の結合交替が大きく、キノイド性構造 **1**<sup>2+</sup>の寄与が大きいことが分かった。次に NICS 計算により PCP 環の中心における遮蔽効果を見積ったところ、**1** では正の値を示したのに対して、**1**<sup>2+</sup>では-14~-32 ppm と強い遮蔽効果が観測された。さらに、GIMIC 計算<sup>4)</sup>からも、**1**<sup>2+</sup>においてスルースペース共役を介した反磁性環電流の存在が示唆された (Figure 1b)。これらの結果は、ジカチオンにおける $[4N + 2]$   $\pi$ 系の三次元芳香族性の発現を示唆している。



**Figure 1.** (a) Resonance structures of neutral and dicationic **1** and **2**. (b) Calculated magnetically induced current in **1b**<sup>2+</sup> obtained from the GIMIC calculation.

### References

1. Corminboeuf, C.; Schleyer, P.; Warner, P. *Org. Lett.* **2007**, 9, 3263.
2. Nozawa, R.; Kim, J.; Oh, J.; Lamping, A.; Wang, Y.; Shimizu, S.; Hisaki, I.; Kowalczyk, T.; Fliegl, H.; Kim, D.; Shinokubo, H. *Nat. Commun.* **2019**, 10, 3576.
3. Hirata, S.; Kayahara, E.; Kato, T.; Yamago, S. *The 103rd CSJ Annual Meeting* K603-4am-05.
4. Jusélius, J.; Sundholm, D.; Gauss, J. *J. Chem. Phys.* **2004**, 121, 3952.