

ベンゾ[a]フルオランテンのプロトン化により発生するカルボカチオンの陽電荷分布と反芳香族性に対する置換基効果

(三重大院工¹・三重大院地域イノベ²) ○岡崎 隆男^{1,2}・山下 晴稀¹・北川 敏一¹
 Substituent Effect on Positive Charge Delocalization and Antiaromaticity of Cations Generated by Protonation of Benzo[a]fluoranthenes (¹*Graduate School of Engineering, Mie University*, ²*Graduate School of Regional Innovation Studies, Mie University*) ○Takao Okazaki,^{1,2} Haruki Yamashita,¹ Toshikazu Kitagawa¹

Benzo[a]fluoranthene (**1a**) is one of non-alternate polycyclic aromatic hydrocarbons. Direct NMR observation indicated that a reaction of 3-*tert*-butylbenzo[a]fluoranthene (**1b**) in CF₃SO₃H gave **1bH**⁺ by protonation at the C-8 position (Figure 1). **1bH**⁺ was gradually converted to **1aH**⁺ by removal of the *tert*-Bu group. The most deshielded ¹H and ¹³C signals of **1bH**⁺ were observed at 8.93 ppm for H-12, 179.5 ppm for C-12b, 171.9 ppm for C-3, and 156.5 ppm for C-8a. Signals for H-4 and H-5 were significantly more shielded than those of **1b**. Changes in ¹³C chemical shifts (Δδ¹³C) suggested that positive charge of **1bH**⁺ was delocalized into the *tert*-butylated benzene ring than that of **1aH**⁺. **1bH**⁺ was found to be the most stable cation among the possible protonation cations by the DFT method. NICS(1)_{zz} of the five-membered rings was 34.4 for **1bH**⁺ and 35.6 for **1aH**⁺ by GIAO-B3LYP/6-311+G(2d,p), suggesting that antiaromaticity of the five-membered ring decreased with increasing charge delocalization.

Keywords: Carbocation, Benzo[a]fluoranthene, Superacid, DFT calculations, NMR

非交互多環芳香族炭化水素から発生するカチオンは、反芳香族性を持つために興味もたれている。本研究では、3-*tert*-ブチルベンゾ[a]フルオランテン(**1b**)のプロトン化を直接 NMR 観測し、さらに DFT 計算によって、電子構造と反芳香族性を調べた。

超強酸 CF₃SO₃H を **1b** と反応させたところ、NMR 観測により、8 位がプロトン化されカルボカチオン **1bH**⁺ が生成した (Figure 1)。**1bH**⁺ の *tert*-ブチル基の脱離により **1aH**⁺ に徐々に変化した。**1bH**⁺ の最も低磁場側で観測された ¹H と ¹³C は、8.93 ppm (H-12) と、179.5 ppm (C-12b)、171.9 ppm (C-2)、156.5 ppm (C-8a) に観測された。H-4 と H-5 のシグナルは、**1b** と比べて大きく高磁場シフトした。陽電荷は、**1bH**⁺ が **1aH**⁺ よりも非局在化していた。DFT 計算によって、**1bH**⁺ は、可能性のあるプロトン化カチオンのなかで、最も安定なカチオンであるとわかった。5 員環の NICS(1)_{zz} は、**1bH**⁺ (34.4) が **1aH**⁺ (35.6) より小さかった。

以上の結果により、**1b** は 8 位がプロトン化され **1bH**⁺ を与え、**1bH**⁺ の 5 員環は 3-*tert*-ブチル基による陽電荷の非局在化により反芳香族性が小さくなるとわかった。

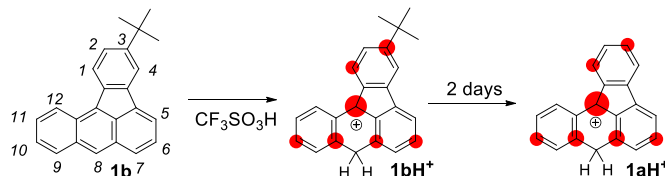


Figure 1. Protonation of **1b** to give **1bH**⁺ and **1aH**⁺ in CF₃SO₃H. Red circles are roughly proportional to changes in ¹³C data (Δδ¹³C) from those of the corresponding parent compounds (**1a**, **1b**): threshold is 10 ppm.