

## 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チオンの実験的観測と理論計算による電子構造および反芳香族性

(三重大院工) ○山下 晴稀・岡崎 隆男・北川 敏一

Experimental Observation and Theoretical Study of Electronic Structure and Antiaromaticity of Cations Generated by Protonation of Benzo[*a*]fluoranthene (*Graduate School of Engineering, Mie University*) ○Haruki Yamashita, Takao Okazaki, Toshikazu Kitagawa

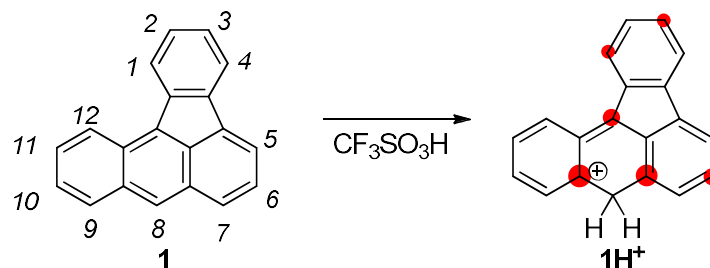
Benzo[*a*]fluoranthene (**1**) is one of non-alternate polycyclic aromatic hydrocarbons. A reaction of **1** in CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H gave a dark yellow solution. Direct NMR observation indicated the exclusive formation of carbocation **1H**<sup>+</sup> generated by protonation at the C-8 position. The most deshielded <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C signals were observed at 9.04 ppm for H-12 and 8.37 ppm for H-1, 181.5 ppm for C-8a, 154.3 ppm for C-12b, and 148.1 ppm for C-7a. H-4 and H-5 signals were significantly more shielded than those of **1**. Changes in <sup>13</sup>C chemical shifts (Δδ<sup>13</sup>C) from those of **1** suggested that positive charge was delocalized into mainly 6 carbons in the fluoranthene unit. **1H**<sup>+</sup> was found to be the most stable cation among the possible protonation cations by the DFT method. NICS(1)<sub>zz</sub> was computed to be 35.6 for the five-membered ring by GIAO-B3LYP/6-311+G(2d,p). The experimental results and NICS(1)<sub>zz</sub> suggested antiaromaticity of the five-membered ring.

**Keywords** : Carbocation, Benzo[*a*]fluoranthene, Superacid, DFT calculation, 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、ベンゾ[*a*]フルオランテン(**1**)のプロトン化によって発生するカルボカチオンを直接 NMR 観測し、さらに DFT 計算によって、その電子構造と反芳香族性について調べた。

超強酸 CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H を **1** と反応させたところ、暗黄色溶液が得られた。NMR 観測により、8 位がプロトン化してカルボカチオン **1H**<sup>+</sup>のみが生成したとわかった(Figure 1)。最も低磁場シフトした <sup>1</sup>H と <sup>13</sup>C は、9.04 ppm (H-12)と 8.37 ppm (H-1)、181.5 ppm (C-8a)と、154.3 ppm (C-12b)、148.1 ppm (C-7a)に観測された。H(4)と H(5)のシグナルは、**1** と比べて高磁場シフトした。陽電荷は、主にフルオランテン構造の 6 つの炭素に非局在化していた。DFT 計算によって、**1H**<sup>+</sup>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)<sub>zz</sub> は、35.6 [GIAO-B3LYP/6-311+G(2d,p)]と著しく大きかった。

以上の実験と理論計算の結果により、5 員環が反芳香族性をもつとわかった。



**Figure 1.** Protonation of **1** to give **1H**<sup>+</sup> in CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H. Red circles are roughly proportional to changes in <sup>13</sup>C data (Δδ<sup>13</sup>C) from those of **1**: threshold is 10 ppm.