

# N 葉芳香族化合物の理論

大 前 貴 之

Theory of N Leaf Aromatics

Takayuki OHMAE

Summary

The theory of the trefoil aromatics is generalized, and the theory of the N leaf aromatics is developed. The system possesses a N-center, two-electron bond that is imbedded in the center of an annulene perimeter. This compound is the new aromatic system. It has a possibility that makes a novel inclusion compound and it becomes a molecular device. The stabilization rule of the N leaf aromatics is obtained.

## 1. 緒 言

図1に模式的に示した三つ葉芳香族化合物は、炭素原子が通常は形成しないとされている多中心結合をその構造の中心に持つ新奇な平面共役系であり、芳香族化学の領域をおし広げる興味深い系として理論的研究が過去に展開された。<sup>1)</sup>ところが、この系が局所的安定構造を持つという分子軌道法計算の結果は系が平面構造を保持するという付加的条件の下に得られたものであり、実験的には遊離単分子にこのような条件を付加することが困難であったために、三つ葉芳香族化合物が単離されることはなかった。実際、通常の実験条件に対応するように系が平面構造を保持するという条件を取り去ってエネルギー最適化構造を検索すると、屈曲した縮合多環系が得られる。<sup>2)</sup>

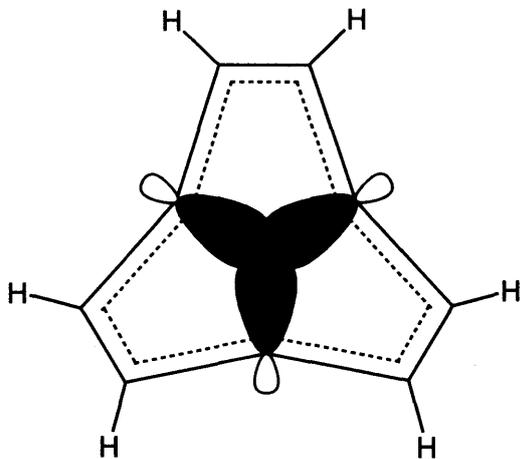


図1 The trefoil aromatic compound.

しかしながら、近年著しい発展を見せている分子

工学によって三つ葉芳香族化合物の骨格を平面に保持する技術が実現される可能性は現実味を帯びてきており、この技術が確立された際には、三つ葉芳香族分子は単に炭素原子による多中心結合を有する新奇な平面共役系であるという観点からだけではなく、多中心結合の強い電子供与性に基づくハロゲン陽イオン等の新奇な陽イオンのホストや包接化学種の分子内転移による分子素子<sup>3)</sup>を元素資源として豊富であると同時にリサイクルが容易な炭素と水素だけから成る系によって実現できる可能性が期待できるという実用的観点からも、標的化合物として重要な位置を占めるであろうことが予想される。

そこで本報では、三つ葉芳香族性の理論を一般化して、炭素原子が任意のN中心結合を形成した場合に生成することが期待されるN葉芳香族化合物の安定化規則を提案する。この規則は三つ葉芳香族化合物を含むN葉芳香族化合物の骨格を持った分子素子の設計や中間体としてこれらの系の生成が想定される化学反応の設計と解析に有用な指針を与えるものであり、分子工学におけるN葉芳香族化合物の研究を刺激するものと期待される。

## 2. 本 論

三つ葉芳香族化合物の安定化条件をあきらかにしたFukunagaらの議論にならって、炭素原子によって形成されたN中心結合を分子構造の中心に持つN葉芳香族化合物を図2に示したようにモデル化しよう。すなわち、N葉芳香族化合物はN個の電子を収容したN中心結合と  $(N + \sum_{i=1}^N k_i)$  個の  $\pi$  電子を収容した共役系から成り、これら2つの系間の電子の授受によってN中心結合と  $\pi$  電子共役系が同時にエネルギー的に安定化するとき、N葉芳香族性が実現さ

れると考えることにする。ただしここで、 $k_i$  は  $i$  番目の葉を構成する炭素原子の数を表す。

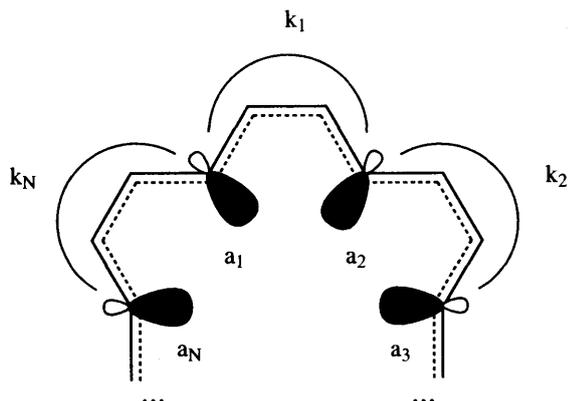


図2 The N leaf aromatic compound.  
 $k_i$ : The number of carbon atoms in the  $i$ -th leaf.

さて、上述のようなモデルの下で、まず系の中心にあって  $N$  個の電子を収容している  $N$  中心結合の安定化則を検討することから議論を始めよう。

問題としている  $N$  中心結合の波動関数が原子  $a_1$  から  $a_N$  の原子軌道のうち分子平面と平行なものの線形結合から成りヒュッケル近似によってよく記述できると仮定すると、 $N$  中心結合のエネルギー・スペクトルは、

$$\begin{vmatrix} -x & 1 & 1 & \cdots & 1 \\ 1 & -x & 1 & \cdots & 1 \\ 1 & 1 & -x & & \\ \vdots & \vdots & & \ddots & \vdots \\ 1 & 1 & & \cdots & -x \end{vmatrix} = 0, \quad (1)$$

の永年方程式の解から得られる。ただしここで、エネルギーの単位として共鳴積分の値を用い、エネルギーの原点としてクーロン積分の値を採用した。ここで、式 (1) の左辺の行列式が、

$$\begin{vmatrix} x_1 & a & a & \cdots & a \\ b_1 & x_2 & a & \cdots & a \\ b & b & x_3 & \cdots & a \\ \vdots & \vdots & & \ddots & \vdots \\ b & b & a & \cdots & x_N \end{vmatrix} = \prod_{i=1}^N (x_i - a) + a \sum_{j=1}^N \left\{ \prod_{i=1}^{j-1} (x_i - a) \prod_{i=j+1}^N (x_i - b) \right\}, \quad (2)$$

という関係式で一般的に展開できる行列式において、<sup>4)</sup>

$$x_i = -x, \quad (3)$$

$$a = b = 1, \quad (4)$$

を代入した場合と一致することに注意すると、式 (1) は、

$$\begin{aligned} & \prod_{i=1}^N (-x-1) + \sum_{j=1}^N \left\{ \prod_{i=1}^{j-1} (-x-1) \prod_{i=j+1}^N (-x-1) \right\} \\ & = (-1)^N (x+1)^{N+1} + (-1)^{N-1} N (x+1)^N \\ & = (-1)^N (x+1)^{N-1} (x+2) = 0, \quad (5) \end{aligned}$$

と変形することができるので、 $N$  中心結合のエネルギー・スペクトルとして、

$$x = \begin{cases} -1, & (N-1) \text{ 重}, \\ (N-1), & \end{cases} \quad (6)$$

が得られる。 $N$  中心結合の安定化則を考える際の手がかりを得るために、式 (6) から得られるエネルギー準位の相対的關係と占有状況を図3に模式的に示した。ただしここで、エネルギーの単位が共鳴積分 ( $<0$ ) であることに注意した。図3の  $N=3$  の場合からも分かるように、ここで示した  $N$  中心結合の取り扱い、Fukunagaらの三つ葉芳香族化合物の理論における3中心結合の記述を包含した自然な一般化になっている。

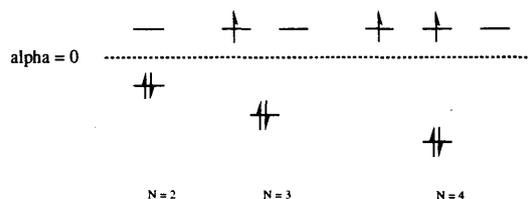


図3 The level diagrams of same N-center bonds.

さて、電子系のエネルギー的な安定化条件としてしばしば用いられる結合性軌道の閉殻化条件をここでも採用すると、式 (6) または図3から、 $N$  中心結合は反結合性の準位を占有している  $(N-2)$  個の電子を周辺の  $\pi$  電子共役系またはゲスト分子へ供与することによって安定化すると結論できる。

したがって、 $N$  葉芳香族化合物が単独でしかも中性の分子として安定に存在するためには、本論の冒頭でも述べたように、上述の機構で  $N$  中心結合が安定化すると同時に、系の周辺部を形成する  $\pi$  電子共役系が  $N$  中心結合から  $(N-2)$  個の電子を供与された状態で安定化する必要がある。ところで、 $N$  葉芳香族化合物の周辺部を形成する  $\pi$  電子系は単環の平面共役系と見なすことができるので、その安定化条件はいわゆるヒュッケル則<sup>5)</sup> に一致する。したがって、中性の  $N$  葉芳香族化合物が安定に存在する条件として、

$$N + \sum_{i=1}^N k_i + N - 2 = 4n + 2, \quad (7)$$

が得られる。実際に  $N$  葉芳香族化合物を設計する際の指針とするには、式 (7) を  $k_i$  について整理して、

$$\sum_{i=1}^2 k_i = 4n, \quad N=2, \quad (8)$$

$$\sum_{i=1}^3 k_i = 4n - 2, \quad N=3, \quad (9)$$

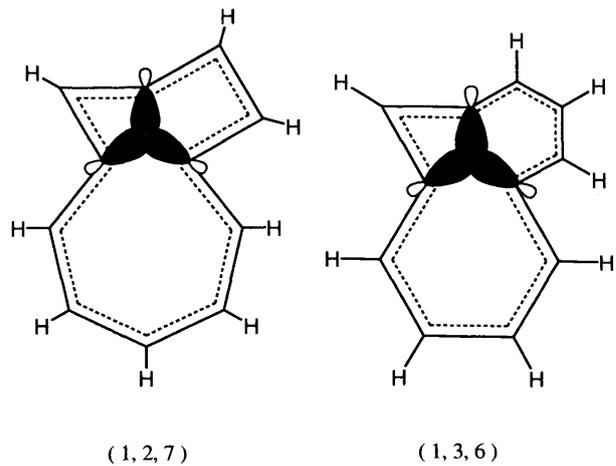
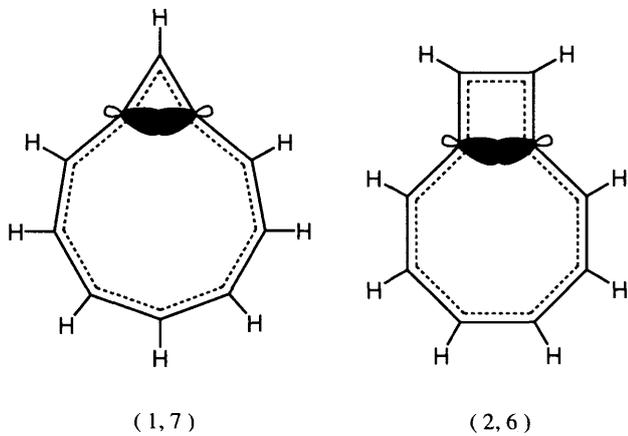
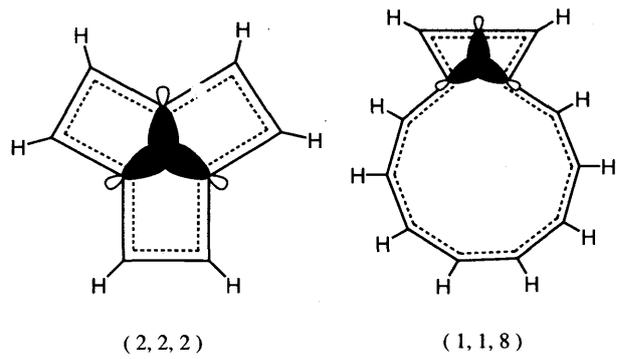
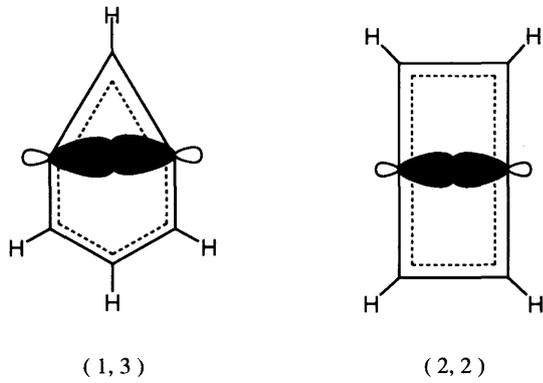
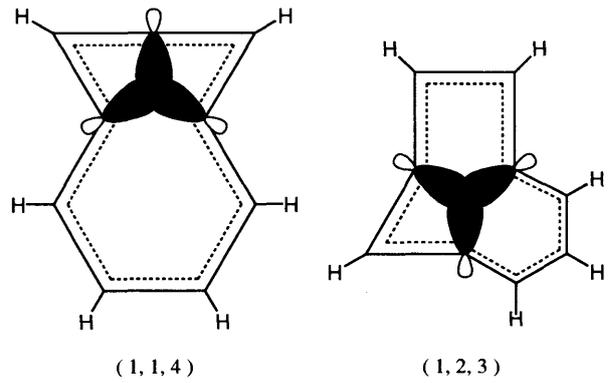
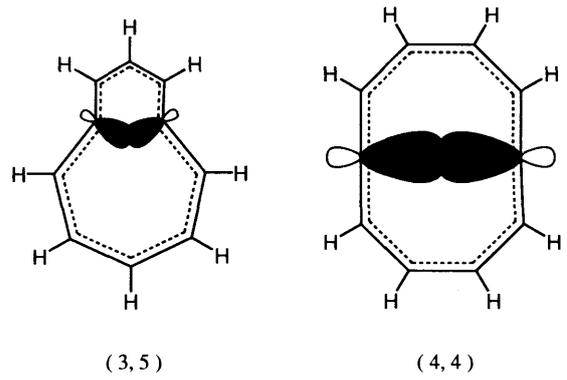
$$\sum_{i=1}^4 k_i = 4n - 4, \quad N=4, \quad (10)$$

⋮

$$\sum_{i=1}^N k_i = 4n + 4 - 2N, \quad (11)$$

のように表記しておくことと便利である。

式(7)～式(11)を導いた手順と同様の手順で、*N*葉芳香族化合物が電荷を帯びた場合や超分子を形成した場合の安定化条件を導くことは容易であるがここでは議論せず、式(7)または式(8)～式(11)の条件式から安定に存在する可能性が示唆される系のうち、分子骨格のひずみが小さく、標的化合物として実際に合成できる可能性が大きいと予想される。二葉、三葉、四葉の各芳香族化合物のうち、 $\sum_{k=1}^N k \leq 10$  の場合について図4に示して本論を終わることとする。ただしここで、式(11)の右辺が*N*より小さくならないことに注意した。



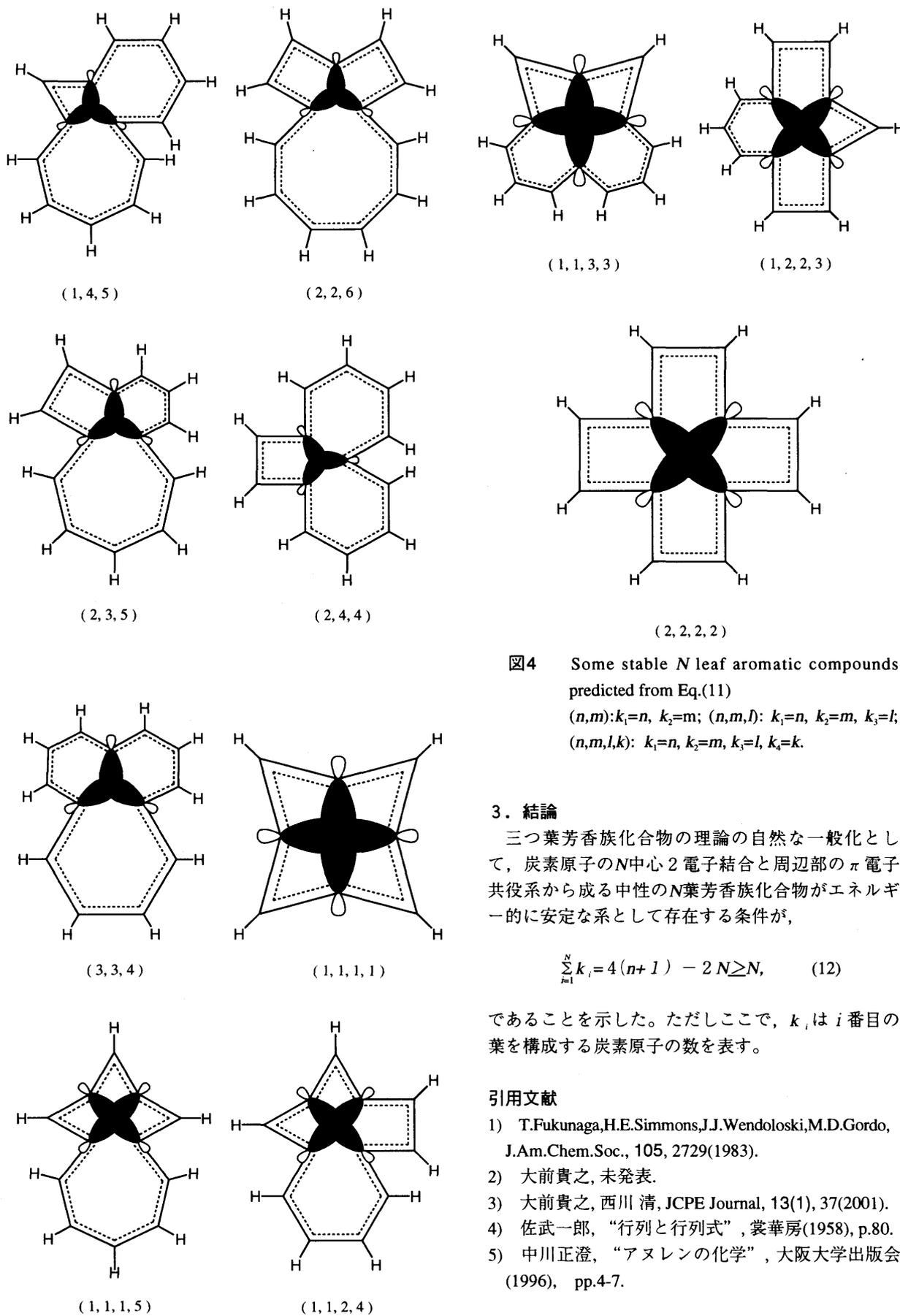


図4 Some stable  $N$  leaf aromatic compounds predicted from Eq.(11)

$(n,m): k_1=n, k_2=m; (n,m,l): k_1=n, k_2=m, k_3=l;$   
 $(n,m,l,k): k_1=n, k_2=m, k_3=l, k_4=k.$

### 3. 結論

三つ葉芳香族化合物の理論の自然な一般化として、炭素原子の $N$ 中心2電子結合と周辺部の $\pi$ 電子共役系から成る中性の $N$ 葉芳香族化合物がエネルギー的に安定な系として存在する条件が、

$$\sum_{i=1}^N k_i = 4(n+1) - 2N \geq N, \quad (12)$$

であることを示した。ただしここで、 $k_i$ は $i$ 番目の葉を構成する炭素原子の数を表す。

### 引用文献

- 1) T.Fukunaga,H.E.Simmons,J.J.Wendoloski,M.D.Gordo, J.Am.Chem.Soc., 105, 2729(1983).
- 2) 大前貴之, 未発表.
- 3) 大前貴之, 西川清, JCPE Journal, 13(1), 37(2001).
- 4) 佐武一郎, “行列と行列式”, 裳華房(1958), p.80.
- 5) 中川正澄, “アヌレンの化学”, 大阪大学出版会(1996), pp.4-7.