

# トポロジカル参照系を用いた軌道共鳴エネルギーの 新たな算出方法

## New Calculation Methods of the Orbital Resonance Energy using the Topological Reference System

大前 貴之<sup>1)</sup>、保志 将人<sup>2)</sup>、今井 悠貴<sup>2)</sup>  
Takayuki Ohmae, Masato Hoshi, Yuki Imai

### 要旨

トポロジカル参照系の定義を、環状の相互作用伝播を与える摂動の関数として一般化した。一般化した定義を用い、トポロジカル参照系の量子化学的反応性指数として、軌道共鳴エネルギーを定義した。新たに定義したトポロジカル参照系は極限構造として現実の分子を包含するため、現実の分子と参照系の軌道エネルギーの対応付けに任意性を生じることなく、軌道共鳴エネルギーを定義することが可能になった。

キーワード：トポロジカル共鳴エネルギー、軌道共鳴エネルギー、トポロジカル参照系、芳香族性

Topological reference systems were generalized as a function of the perturbation to give the circular interaction propagation. Orbital resonance energy was defined as the quantum chemical reactivity index of the topological reference system using the generalized definition. The topological reference system defined newly includes real annular systems. Therefore, the orbital resonance energy was able to be defined without considering relations between the orbital energy of real systems and the orbital energy of topological reference systems.

**keywords** : Topological Resonance Energy, Orbital Resonance Energy,  
Topological Reference System, Aromaticity

---

1) 山口県立大学看護栄養学部栄養学科  
2) 山口県立大学生活科学部生活環境学科

## 序論

芳香族化合物の典型物質であるアヌレンの示す特徴的な化学的性質は、その $\pi$ 電子共役系の量子効果に由来するものであり、その本性はヒュッケルによって初めて量子化学的に研究された。すなわち、アヌレンの $\pi$ 電子数が $4N+2$ 個の時には系に芳香族性がもたらされ、 $6\pi$ 電子系のベンゼンの熱的安定性と付加反応に対する不活性は、その典型であると考えられた。<sup>1)</sup>その後、ナフタレン等の多環系への芳香族性概念の一般化がグラフ理論を応用して行われ、 $\pi$ 電子共役系のトポロジーと電子物性の間の関係が広く研究された。<sup>2,3)</sup>また近年、 $4N$ 個の $\pi$ 電子を含むアヌレンが三重項状態では芳香族性を示すという予測<sup>4)</sup>が注目され、芳香族性に与える多重度の影響が理論と実験の両面から活発に進められている。<sup>5,6)</sup>

このような芳香族性研究の現場で利用される数多くの理論的指数の中でも、相原によって提案されたトポロジカル共鳴エネルギー（以下、TREと略記）はグラフ理論とヒュッケル分子軌道法の両方に基礎を置き、<sup>7)</sup>系のエネルギー的な安定化におよぼす様々な環状構造の影響を研究する際に有用であ

ることが知られている。<sup>8)</sup>しかしながらTREの理論では、エネルギー的な安定化を定義する際の参照系が、空間的な構造として明示されていない。このため、現実の分子の分子軌道と参照系の分子軌道を摂動的に接続することができず、電子分布などの分子構造に関する指数に与える環状構造の影響を検討する際に著しい困難が生じていた。著者はこの困難を解決するために、トポロジカル参照系の理論（以下、TRSと略記）を開発し、その有用性を報告してきた。<sup>9)</sup>

本研究では、摂動系である現実の分子の軌道エネルギーと非摂動系であるTRSの軌道エネルギーを対応付ける方法を、TRSの定義手順を再検討して提案する。これによって、様々な多重度の系において、TREと軌道ごとのTREへの寄与である軌道共鳴エネルギー<sup>10)</sup>（以下、OREと略記）を、理論的な不確かさを生じさせることなく利用することが可能となる。更に、提案したOREの新たな算出方法の有効性を示すために、4個の $\pi$ 電子を含む中性のシクロブタジエンの芳香族性と多重度の関係<sup>11)</sup>を検討する。

## 本論

OREの算出手順を再検討するために、先ず従来のTRSの定義を再検討する。我々が興味の対象としている $\pi$ 電子共役系は、主に炭素原子を骨格としている。従って、すべての原子がたかだか3つの原子と $\sigma$ 結合しているFig.1.1のような系を考察すれば、TRSを一般的に定義することができる。そこで、Fig.1.1の非摂動系としてFig.1.2の系を考え、

$$G=G^0+G^0vG \quad (1)$$

Dyson方程式(1)<sup>12)</sup>を適用すると、摂動系のプロパゲーターの(a,a)対角要素の導出に必要な、次の諸式を得る。

$$G(a)=G^0(a)+G^0(a)v_{ab}G(b,a)+G^0(a)v_{ac}G(c,a)+G^0(a)v_{ad}G(d,a) \quad (2)$$

$$G(b,a)=G^0(b)v_{ba}G(a)+G^0(b,c)v_{ca}G(a)+G^0(b,d)v_{da}G(a) \quad (3)$$

$$G(c,a)=G^0(c)v_{ca}G(a)+G^0(c,b)v_{ba}G(a)+G^0(c,d)v_{da}G(a) \quad (4)$$

$$G(d,a)=G^0(d)v_{da}G(a)+G^0(d,c)v_{ca}G(a)+G^0(d,b)v_{ba}G(a) \quad (5)$$

ただしここで、 $G$ と $G^0$ はそれぞれ摂動系と非摂動系のプロパゲーターを表し、 $v_{st}$ は原子 $s$ と原子 $t$ の間の摂動を表す。式(3)、(4)、(5)を式(2)に代入して整理すると、

$$G(a)=[G^0(a)^{-1}-v_{ab}G^0(b)v_{ba}-v_{ac}G^0(c)v_{ca}-v_{ad}G^0(d)v_{da}-v_{ab}G^0(b,c)v_{ca}-v_{ac}G^0(c,b)v_{ba}-v_{ab}G^0(b,d)v_{da}-v_{ad}G^0(d,b)v_{ba}-v_{ac}G^0(c,d)v_{da}-v_{ad}G^0(d,c)v_{ca}]^{-1} \quad (6)$$

を得る。Fig.2に模式的に示したように、Fig.1.1の系における環状の相互作用伝播は、式(6)の右辺の第5項から第10項までの6つの項によって表わされている。そこで、従来はこれらの項を取り除き、次式でTRSのプロパゲーターの(a, a)対角要素を定義した。

$$G^{\text{ref}}(\mathbf{a})=[G^0(\mathbf{a})^{-1}-G^0(\mathbf{b})-G^0(\mathbf{c})-G^0(\mathbf{d})]^{-1} \quad (7)$$

ただしここで議論を単純化するために、環状の相互作用伝播を生じさせる摂動を1とし、エネルギーの単位とした。また同様の単純化をほどこした摂動系のプロパゲーターの(a,a)対角要素は、式(6)の総ての摂動を1とした次式で与えられる。

$$G(\mathbf{a})=[G^0(\mathbf{a})^{-1}-G^0(\mathbf{b})-G^0(\mathbf{c})-G^0(\mathbf{d})-G^0(\mathbf{b},\mathbf{c})-G^0(\mathbf{c},\mathbf{b})-G^0(\mathbf{b},\mathbf{d})-G^0(\mathbf{d},\mathbf{b})-G^0(\mathbf{c},\mathbf{d})-G^0(\mathbf{d},\mathbf{c})]^{-1} \quad (8)$$

従来は、式(7)と式(8)の極から得られる摂動系と参照系の軌道エネルギーを値の小さなものから順次対応付け、それぞれの差から算出したOREを合算することでTREを求めてきた。しかしながら、2つの独立した系の軌道エネルギーを対応付けるこの手順では、軌道エネルギーに縮退がある場合等には、摂動系と参照系の軌道エネルギーとの対応付けに任意性が生じてしまう可能性が残されていた。

そこでこの任意性の問題を克服するために、環状の相互作用伝播を生じる摂動をTRSのプロパゲーター中にあらわに残し、参照系と摂動系の間の総ての段階において有効な摂動参照系(以下、PTRSと略記)のプロパゲーターの(a,a)対角要素  $G^{\text{per}}(\mathbf{a};\mathbf{v})$  を、繰り込み摂動論<sup>13)</sup>に基づく次式によって新たに定義する。

$$G^{\text{per}}(\mathbf{a};\mathbf{v})=[G^0(\mathbf{a})^{-1}-G^0(\mathbf{b})-G^0(\mathbf{c})-G^0(\mathbf{d})-\mathbf{v}G^0(\mathbf{b},\mathbf{c})\mathbf{v}-\mathbf{v}G^0(\mathbf{c},\mathbf{b})\mathbf{v}-\mathbf{v}G^0(\mathbf{b},\mathbf{d})\mathbf{v}-\mathbf{v}G^0(\mathbf{d},\mathbf{b})\mathbf{v}-\mathbf{v}G^0(\mathbf{c},\mathbf{d})\mathbf{v}-\mathbf{v}G^0(\mathbf{d},\mathbf{c})\mathbf{v}]^{-1} \quad (9)$$

ただしここで、 $\mathbf{v}$ は式(6)において環状の相互作用伝播を生じる項の相互作用を表す。式(9)で定義されたPTRSの極から得られる軌道エネルギーは、摂動 $\mathbf{v}$ の関数として得られる。ここで、

$$G^{\text{per}}(\mathbf{a};\mathbf{v}=1)=G(\mathbf{a}) \quad (10)$$

$$G^{\text{per}}(\mathbf{a};\mathbf{v}=0)=G^{\text{ref}}(\mathbf{a}) \quad (11)$$

の関係に注意すると、摂動系の*i*番目の軌道のOREとTREは、次の式によって定義することができる。

$$\text{ORE}_i \equiv \epsilon_i^{\text{per}}(\mathbf{v}=1) - \epsilon_i^{\text{per}}(\mathbf{v}=0) \quad (12)$$

$$\text{TRE} = \sum_i^{\text{occ}} \nu_i \text{ORE}_i \quad (13)$$

ただしここで、 $\epsilon_i^{\text{per}}(\mathbf{v})$ は、式(9)の極から得られるPTRSの軌道エネルギーを表し、 $\nu_i$ は*i*番目の軌道の占有数を表す。

式(12)と式(13)で与えられた定義を用いれば、摂動の値の異なる同一系の軌道エネルギーの差としてOREが算出されるため、摂動系と参照系の軌道エネルギーの対応関係に任意性を生じさせることなく、OREを用いた芳香族性の議論が可能になる。

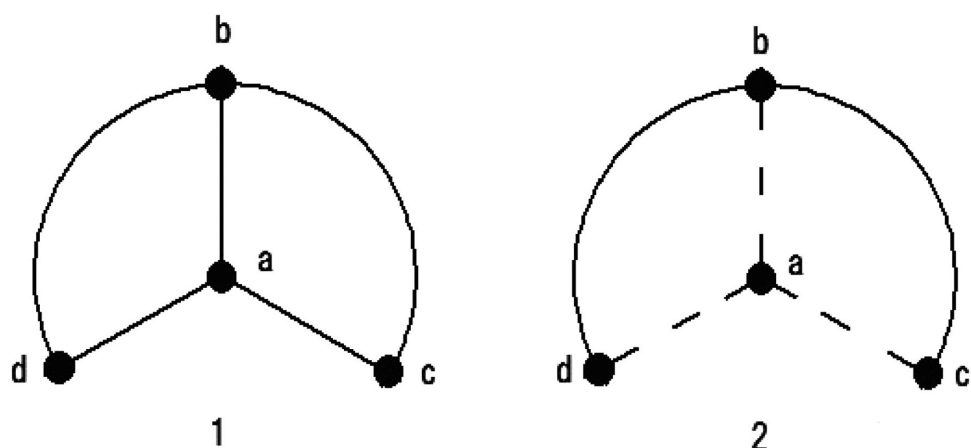


Fig.1 Schematic diagrams of a polycyclic molecule and its unperturbed system  
Broken lines indicate perturbations

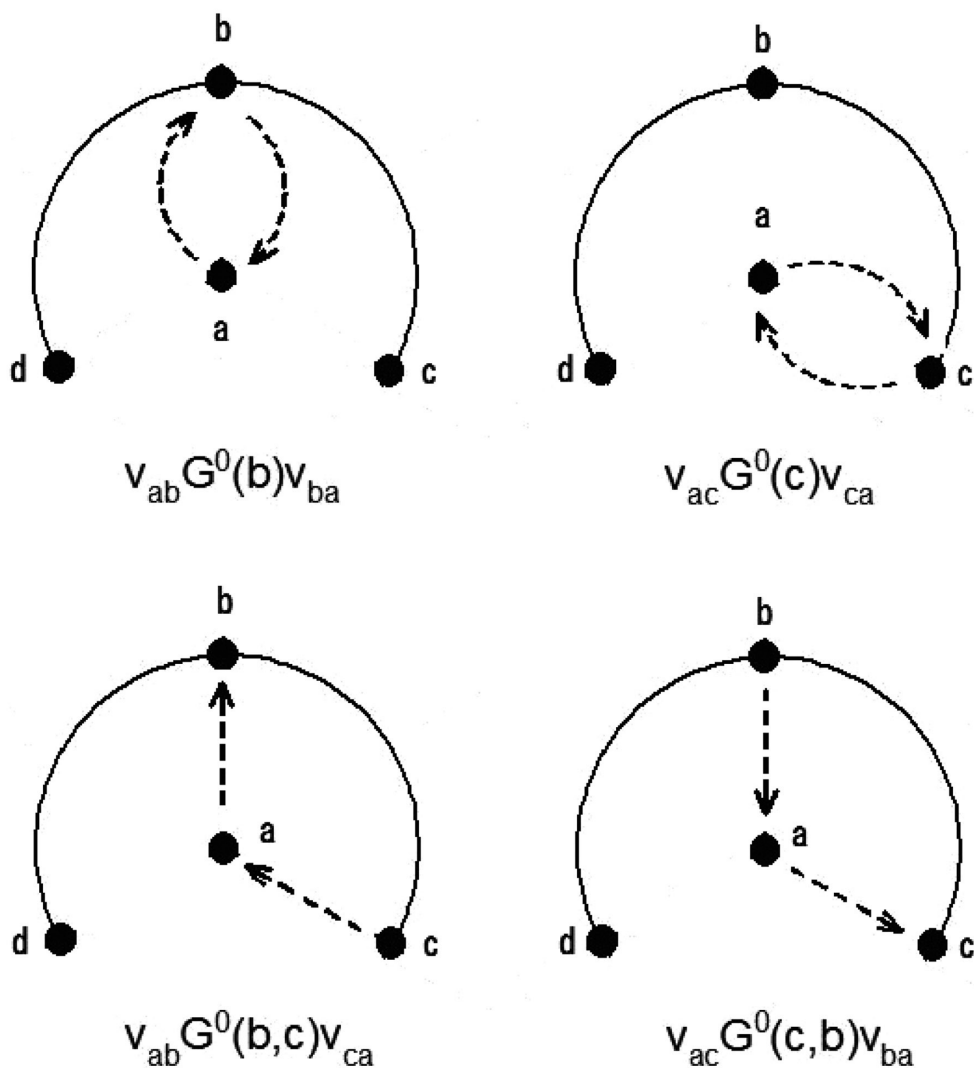


Fig.2 Some schematic diagrams of the interactions between a and d-b-c subsystems in formula (6)  
Broken lines indicate perturbations

理論の適用例

前節で示した ORE と TRE の算出方法に関する一般論の理解を深めると同時にその有用性を具体的に示すために、序論で紹介したシクロブタジエン<sup>4,11)</sup>の ORE と TRE を具体的に求めてみよう。Fig.3.1 に示したシクロブタジエンの非摂動系として Fig.3.2 の系を考えると、式 (9) から直ちにシクロブタジエンの PTRS のプロパゲーターの (a,a) 要素、

$$G^{per.}(a;v)=[G^0(a)^{-1}-G^0(b)-G^0(d)-vG^0(b,d)v-vG^0(d,b)v]^{-1} \quad (14)$$

を得る。ここで、鎖状系のプロパゲーターに関する次の関係式を用いると、<sup>14)</sup>

$$G^0 = \frac{1}{z} \quad (15)$$

$$G^0(b)=G^0(d)=\frac{z^2-1}{z^3-2z} \quad (16)$$

$$G^0(b,d)=G^0(d,b)=\frac{1}{z^3-2z} \quad (17)$$

式 (14) は、

$$G^{per.}(a;v)=\frac{z^3-2z}{z^4-4z^2+2-2v^2} \quad (18)$$

のように、変形できる。また、式 (18) の極から、直ちに PTRS の軌道エネルギー

$$e^{per.}(v)=\pm\sqrt{2\pm\sqrt{2}\sqrt{1+v^2}} \quad (19)$$

が得られる。

式 (19) の値は、 $v=1$  の場合にシクロブタジエンの軌道エネルギーに、また  $v=0$  の場合にはシクロブタジエンの TRS の軌道エネルギーに、それぞれ一致している。<sup>15)</sup> さらに、Fig.4 に示したように、 $v$  の値を 0 から 1 へ変化させた時、参照系と摂動系の軌道エネルギーは交差することなく滑らかに接続することが、式 (19) から確認できる。

以上のことから、Fig.5.1 に示した電子配置のシクロブタジエンの TRS の電子配置は、参照系の一重項基底状態ではなく、Fig.5.2 に示した三重項励起状態と与えられる。その結果、ORE と TRE は、

$$ORE_1=2-1.848=0.152 \quad (20a)$$

$$ORE_2=0-0.765=-0.765 \quad (20b)$$

$$ORE_3=0-(-0.765)=0.765 \quad (20c)$$

$$ORE_4=-2-(-1.848)=-0.152 \quad (20d)$$

$$\begin{aligned} TRE &= (2 \times 2 + 1 \times 0 + 1 \times 0) - (2 \times 1.848 + 1 \times 0.765 + 1 \times (-0.765)) \\ &= 0.304 \end{aligned} \quad (21)$$

となり、開殻状態のシクロブタジエンが環状の相互作用伝播によってエネルギー的に安定化されるといふ、実験データと矛盾のない結果を得る。ただしここで、 $v=1$  としたことでエネルギーの単位が負の量となるため、エネルギー的な安定化は正の値で示されることに注意しよう。

また、ここで得られた参照系と摂動系の軌道エネルギーの対応関係から、対称性の低い中性のシクロブタジエンは環状の相互作用伝播によってエネルギー的に不安定化されることが容易に予測できる。すなわち、シクロブタジエンの不安定性はその対称性に依存し、 $D_{4h}$  の対称性を持つ正方形のシクロブタジエンでは三

重項ビラジカルの電子状態による高い反応性が、また  $D_{2h}$  の対称性を持つ長方形のシクロブタジエンでは環状の相互作用伝播によるエネルギー的な不安定化が、それぞれの系の不安定性の原因となっていることが示唆される。

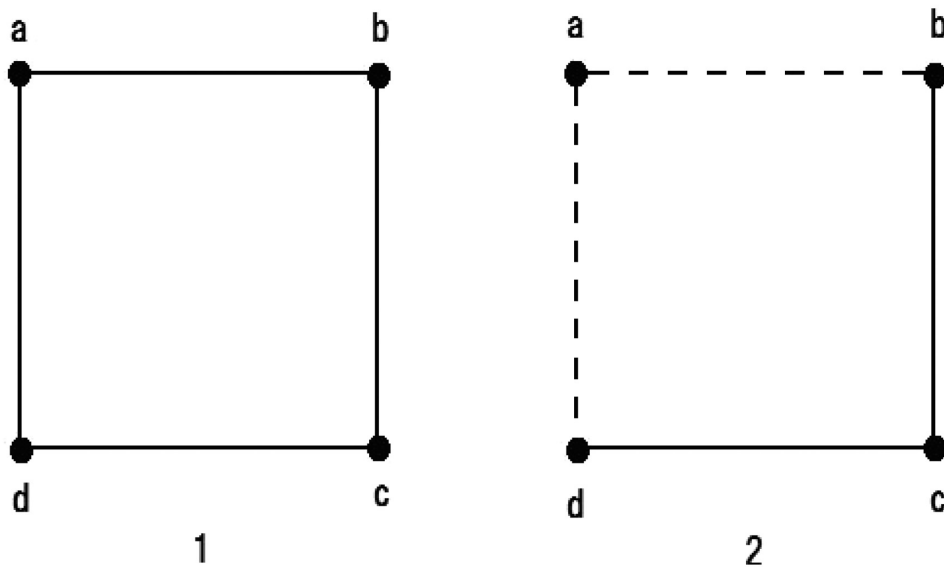


Fig.3 Schematic diagrams of cyclobutadiene and its unperturbed system  
Broken lines indicate perturbations

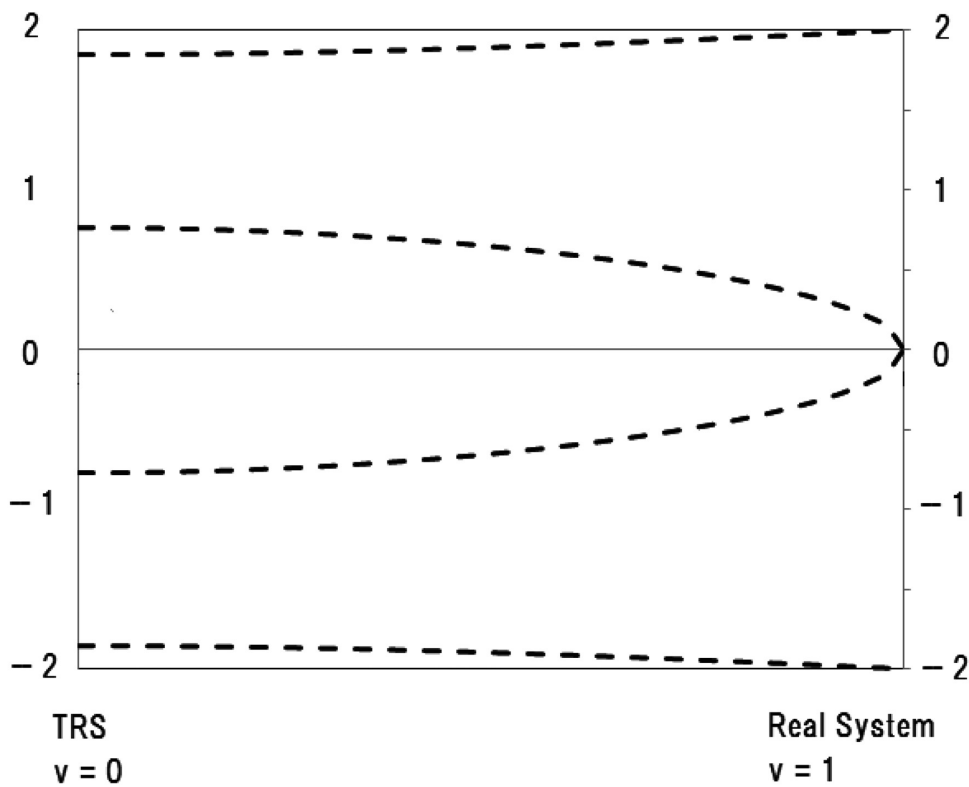


Fig.4 Correspondence of the orbital energy of cyclobutadiene and the orbital energy of its topological reference system

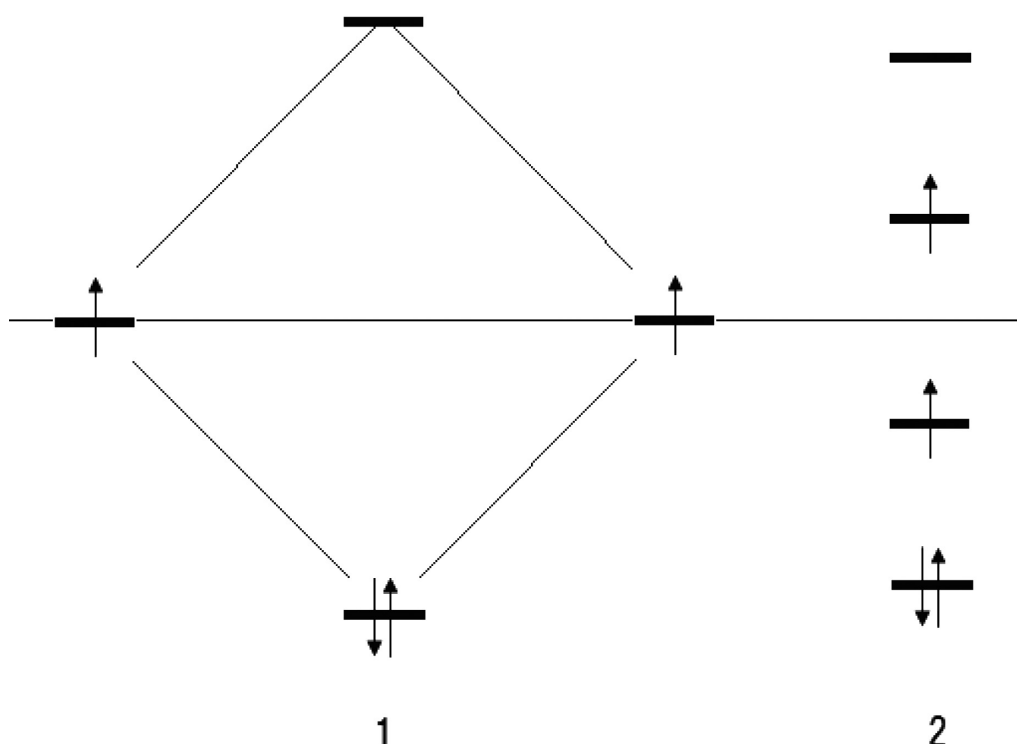


Fig.5 Electronic configuration of cyclobutadiene and its reference system

### 結論

摂動  $v$  を変数として、摂動系すなわち現実の系とトポロジカル参照系を同時に内包する摂動参照系を新たに定義した。これによって、摂動系の軌道エネルギーとトポロジカル参照系の軌道エネルギーを摂動  $v$  によって系統的に関連付けることが可能になり、軌道共鳴エネルギーとトポロジカル共鳴エネルギーの算出に伴う任意性を解消することに成功した。

新たに提案した方法論をシクロブタジエンに応用した。得られた結果には、従来の方法で得られたものと異なるところはなかった。しかしながら、ここで提案した摂動系と参照系を直接関連付ける方法は、複雑な電子配置を取る系において有効であると期待できる。

### 引用文献

- 1) E.Hückel, Z. Phys., 70, 204-86 (1934) .
- 2) V.I.Minkin, M.N.Glukhail, B.Y.Simkin, "AROMATICITY AND ANTIAROMATICITY", John Wiley & Sons, Inc., (1994) .
- 3) M.Sola, Front. Chem., 5:22 (2017) . doi:10.3389/fchem.2017.00022
- 4) N.C.Baird, J. Am. Chem. Soc., 94, 4941-4948 (1972) .
- 5) A.Kostenko, B.Tumanskii, Y.Kobayashi, M.Nakamoto, A.Sekiguchi, Y.Apeloig, Angew. Chem. Int. Ed., 56, 10183-10187 (2017) .
- 6) V.Gogonea, P.R.Schleyer, P.R.Schreiner, Angew. Chem. Int. Ed., 37,1945-1948 (1998) .
- 7) J.Aihara, J. Am. Chem. Soc., 98, 2750-2758, 6840-6844 (1976) .
- 8) Y.Nakagami, R.Sekine, J.Aihara, Org. Biomol. Chem., 10, 5219-5229 (2012) .
- 9) 大前貴之, 日本化学会誌, (12) ,948-953 (1995); (1) ,16-22 (1996); (2) ,116-120 (1996); (4) ,334-340 (1996); (3) ,157-166 (1998) .
- 10) J.Aihara, H.Ichikawa, Bull. Chem. Soc. Jpn., 61, 223-228 (1988) .
- 11) Y.Matsuo, M.Maruyama, Chem. Commun., 48, 9334-9342 (2012) .
- 12) 樋口治郎編, 青野茂行, "分子の電子状態", 共立出版 (1986) 235-237.

- 13) E.N.Economou, "Green's Function in Quantum Physics", Springer-Verlag (1979) 230-234.
- 14) S.Aono, K.Nishikawa, Bull. Chem. Soc. Jpn., 53, 3418-3423 (1980) .
- 15) N.Trinajstic, "CHEMICAL GRAPH THEORY", 2nd rev.ed., CRC Press, Inc., Boca Raton, (1992) 125-160.