

[3]-ラジアレンとその拡張系の ヒュッケル分子軌道エネルギーとトポロジカル共鳴エネルギー

Hückel molecular orbital energy and topological resonance energy of [3] - radialene and its extended system

大前 貴之¹⁾

Takayuki Ohmae

キーワード：Y字芳香族性、トポロジー、ヒュッケル近似、プロパゲーター

Y-aromaticity, topology, Hückel approximation, propagator

要旨

トリデンテンの分岐点の原子を3員環に置き換えて得られるラジアレンとその拡張系のHMOエネルギースペクトルを計算した。これらの系のHMOエネルギースペクトルは、分岐点のトポロジーの差異にもかかわらず、本質的にトリデンテンのHMOエネルギースペクトルと同一であった。このことは、Y字構造が環構造と同様に、環状の電子伝播経路を形成していることを示唆しているとも考えられる。また、これらの拡張系のTREの検討から、系の原子数が増加してもTREの値は増加せず、むしろ減少する傾向があることが示唆された。これは、拡張系の原子数増加が3員環外に伸びる鎖状系の拡張によるものであり、環状構造の拡張や増加によるものではないことに原因があると考えられる。この結論は、計算したすべての拡張系のTREの最大値が、3員環のTREの最大値を与える2電子系であったことと矛盾しない。

1. 緒言

Y字芳香族性¹⁾の典型化合物の候補として、著者は図1に示したn-トリデンテン²⁾を提案し、そのエネルギー的な安定性を予測することのできる魔法数を求めた。また得られた魔法数の有効性を検証するために、同じ個数の炭素原子から成る枝分れの無い鎖状共役系を摂動論的な観点から参照系とし、n-トリデンテンの安定化エネルギーを求めた。魔法数と安定化エネルギーがそれぞれ予測する安定系は必ずしも一致しなかったが、魔法数と同数の π 電子を持つn-トリデンテンは、エネルギー的な不安定化が予測される場合でも、その程度は小さなものであった。

Y字芳香族性の発現に対する、魔法数に基づく著者の予測と多くの研究者による安定化エネルギーに基づく予測³⁻⁸⁾の不一致は、環状構造を持つ従来の芳

香族化合物の安定性に関するトポロジカル共鳴エネルギー（以下、TREと略記する。）⁹⁾の提案以前の、参照系に関する議論が尽くされていなかった状況に類似している。この状況を打破し、Y字芳香族性の参照系と起源を明らかにするためには、n-トリデンテンと類似した構造を持ちながらトポロジーの異なる系のエネルギーを、電子の伝播経路に注目しながら検討することで、Y字芳香族化合物の電子構造の特徴を明らかにする必要があると考えられる。

そこで本報では、Y字構造の中心原子が最小の環構造に置き換わった[3]-ラジアレン¹⁰⁾と[3]-ラジアレンの環外へ伸びた二重結合を共役鎖へ拡張した系のヒュッケル分子軌道エネルギー（以下、HMOと略記する。）とTREを求め、これらの量へトポロジカルな変化を与える影響を検討する。

1) 山口県立大学 看護栄養学部 栄養学科

Department of Human Nutrition, Faculty of Nursing and Human Nutrition, Yamaguchi Prefectural University

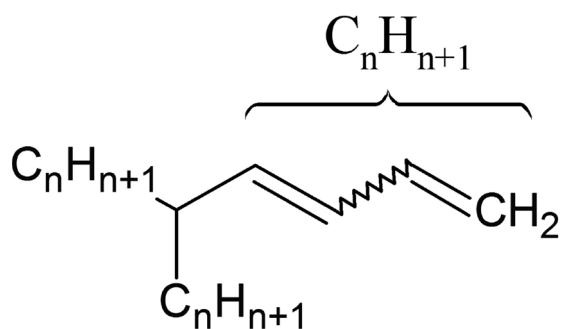


Figure 1. n-Tridentene

2. 本論

2-1. [3] -ラジアレンとその拡張系

図2に示したトリメチレンメタンはY字芳香族化合物の最小構造であり、1-トリデンテンに対応する。ここで、1-トリデンテンのY字構造の中心を成す原子を最小の環である三員環に置き換えると、トリメチレンメタンは[3]-ラジアレンへ変換される。また同様の置き換えによって、n-トリデンテンは増幅を乗せる三角架に似た構造の共役系(以下、三角架に因んで、n-ドライエッケンと呼び、nによって3員環の外に伸びた共役鎖の原子数を表す。)に変換される。以上の置き換え操作によってn-トリデンテンと対応付けられるn-ドライエッケンを本報の考察対象とし、枝分れの中心の位置のトポロジーの変化がHMOとTREに与える影響を検討する。

2-2. プロパゲーター法

金沢大学の青野等によって開発されたヒュッケル近似下のプロパゲーター法¹¹⁾は分子内の電子伝播を記述する能力に優れており、この特徴を利用して、著者はTREの参照系¹²⁻¹⁴⁾の具体的な構造を明らかにした。n-ドライエッケンの研究においてもこの長所は有効であると予想されるので、本報でもこの方法を解析手法として用いる。そこで本節では、ヒュッケル近似下のプロパゲーター法に関する必要最小限を要約する。

まず、ヒュッケルハミルトニアンHで良く記述される系のプロパゲーターG(z)を次式で定義する。

$$G(z) \equiv (z-H)^{-1} \quad (1)$$

ここで、Hを無摂動系のハミルトニアン H_0 と摂動 v に分割すると、式1の定義から直ちに、次式を得る。

$$\begin{aligned} G(z) &= (z-H_0)^{-1} (z-H_0)(z-H)^{-1} \\ &= (z-H_0)^{-1} (z-H_0 - v + v)(z-H)^{-1} \\ &= (z-H_0)^{-1} \{1 + v(z-H)^{-1}\} \\ &= G^0(z) + G^0(z)vG(z) \end{aligned} \quad (2)$$

式2は摂動 v が1体の相互作用である場合のダイソン方程式で¹⁵⁾、これを図3に示した同種原子から成る2原子分子に適用すると、

$$G_a(z) = G_a^0(z) + G_a^0(z) \beta_{ab} G_{ba}(z) \quad (3)$$

$$G_{ba}(z) = G_b^0(z) \beta_{ba} G_a(z) \quad (4)$$

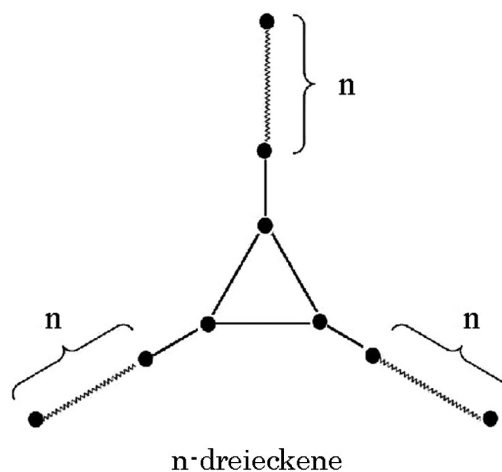
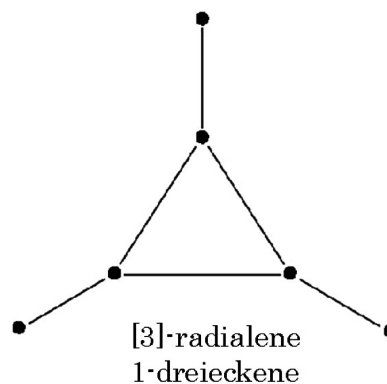
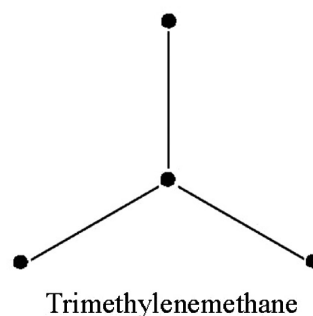


Figure 2. Molecules examined in this study.

の関係式が得られ、式3と式4から、相互作用 β を無限回繰り返込んだ2原子分子のプロパゲーターの原子aにおける対角要素 $G_a(z)$ が以下のように得られる。

$$G_a(z) = G_a^0(z) + G_a^0(z) \beta_{ab} G_b^0(z) \beta_{ba} G_a^0(z) + G_a^0(z) \beta_{ab} G_b^0(z) \beta_{ba} G_a^0(z) \beta_{ab} G_b^0(z) \beta_{ba} G_a^0(z) + \dots$$

$$= \frac{G_a^0(z)}{1 - G_a^0(z) \beta_{ab} G_b^0(z) \beta_{ba}} \quad (5a)$$

更に、クーロン積分 α をエネルギー原点に取り、共鳴積分 β をエネルギーの単位にとると、裸の原子のプロパゲーターである $G_a^0(z)$ と $G_b^0(z)$ は、次式で与えられるので、

$$G_a^0(z) = G_b^0(z) = \frac{1}{z} \quad (6)$$

式5と式6から、

$$G_a(z) = \frac{z}{z^2 - 1} \quad (7)$$

を得る。なおここで、式5aを以下のように変形すると、2原子分子における電子の伝播経路を容易に読みとることができることに注意しよう。

$$G_a(z)^{-1} = G_a^0(z)^{-1} - \beta_{ab} G_b^0(z) \beta_{ba} \quad (5b)$$

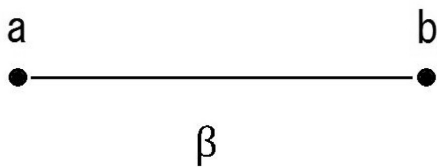


Figure 3. Schematic diagrams of homonuclear diatomic molecules.

式1の定義から明らかなように、プロパゲーターの極はHMOエネルギーを与える。従って式7から、同種

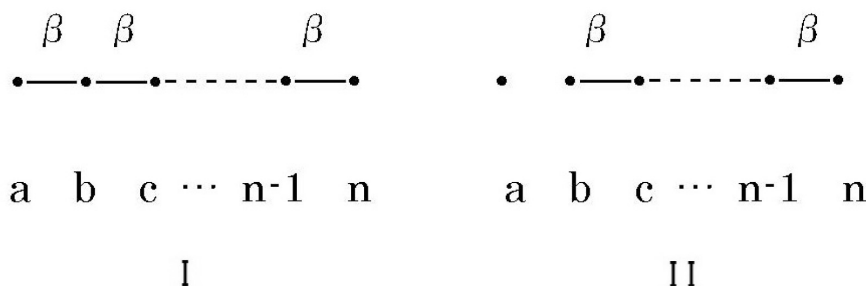


Figure 4. Schematic diagrams of chain molecules and its unperturbed systems.

原子から成る2原子分子のエネルギースペクトルが、

$$\epsilon = \pm 1 \quad (8)$$

と得られる。ただしここで、負の値を持つ共鳴積分 β をエネルギー単位としているため、式8のうち正の値の方が安定なエネルギー準位に対応することに注意しよう。

更に、以上の議論を図4のIに示したn個の同種原子から成る鎖状分子の端の位置の原子に適用すると、この系のプロパゲーターの対角要素 $L_n(a)$ が次式のように得られる。

$$L_n(a) = \frac{p_n - 1}{p_n} \quad (9)$$

ただし、図4のIの無摂動系として図4のIIを用いた。また、式9の p_n は鎖状分子のヒュッケル行列を表す。すなわち、

$$p_0 \equiv 1 \quad (10a)$$

$$p_1 = z \quad (10b)$$

$$p_2 = z^2 - 1 \quad (10c)$$

⋮

であり、一般には、次式で表わされる。

$$p_n = \sum_k (-1)^k \binom{n-k}{k} z^{n-2k} \quad (11)$$

なお、 p_n には次の漸化式が成立することにも注意しよう。

$$p_n = zp_{n-1} - p_{n-2} \quad (12)$$

次に、図5のIに示した単環分子のプロパゲーターの対角要素 $R_n(a)$ を求めよう。ただしここで、無摂動系を図5のIIとする。また系は同種原子から成り、エネルギーの原点と単位は、それぞれ a と β とする。

式 2 をこの系に適用すると、簡単な計算の後に次式を得る。

$$R_n(a)^{-1} = R_n^0(a)^{-1} - \beta_{ab} R_n^0(b) \beta_{ba} - \beta_{an} R_n^0(n) \beta_{na} - \beta_{ab} R_n^0(b,n) \beta_{na} - \beta_{an} R_n^0(n,b) \beta_{ba} \quad (13a)$$

ここで、式 13a の第 2 項以降の各項が、図 6 に示した電子の伝播に対応することに注意しよう。各項の

意味を知った上で、無摂動系のプロパゲーターを式 13a に代入すると、

$$R_n(a) = \frac{p_{n-1}}{z p_{n-1} - 2 p_{n-2}} \quad (13b)$$

を得る。例えば 3 員環の場合は、式 10b と式 10c を式 13b に代入して、次式を得ることができる。

$$R_3(a) = \frac{(z+1)(z-1)}{(z+1)^2(z-2)} \quad (14)$$

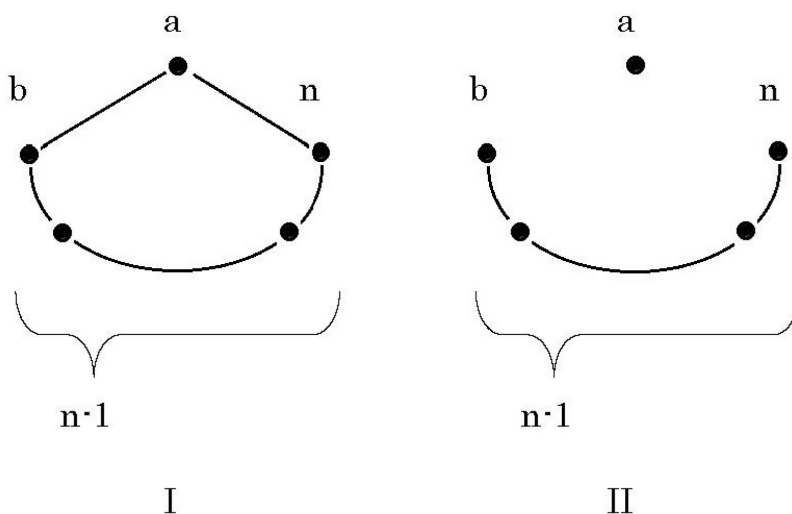


Figure 5. Schematic diagrams of an n-membered ring(I) and its unperturbed system(II).

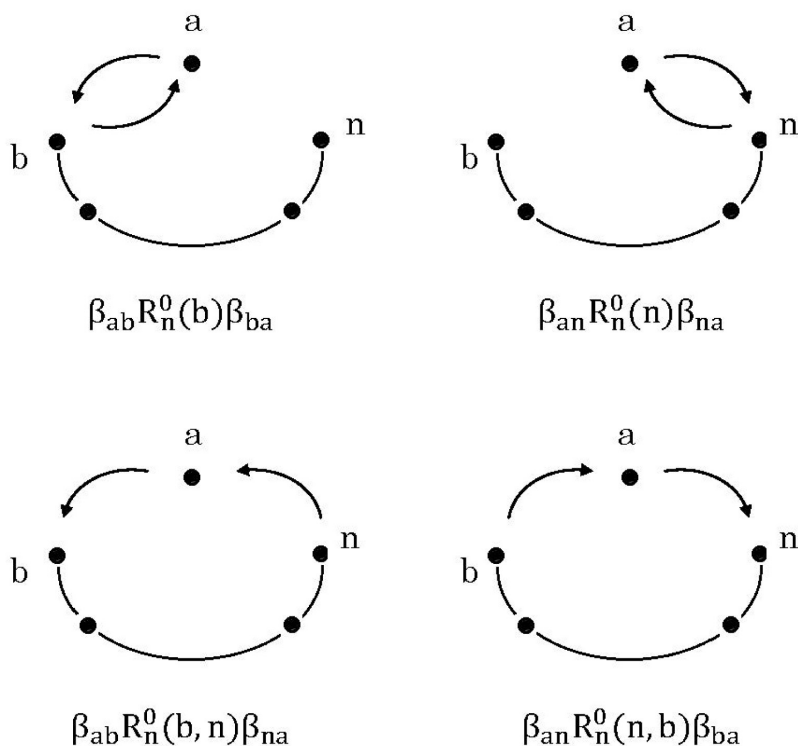


Figure 6. Electron propagation between a and b-n subsystem.

2-3. n-ドライエッケンのHMOエネルギー

n + 1 個の鎖状分子を一つの原子とみなす¹⁶⁾と、n-ドライエッケンの環を構成する原子におけるプロパゲーターの対角要素 $D_n(a)$ は3員環のプロパゲーターを求める手順で得ることができる。すなわち、n-ドライエッケンの無摂動系を図7として前節の議論を適用すると、式14を得る手順において、

$$z = L_{n+1}(a)^{-1} \tag{15}$$

の置き換えをほどこすだけで、

$$D_n(a) = \frac{(L_{n+1}(a)^{-1}+1)(L_{n+1}(a)^{-1}-1)}{(L_{n+1}(a)^{-1}+1)^2(L_{n+1}(a)^{-1}-2)} \tag{16}$$

が得られる。ただし、式15及び式16で、 $L_{n+1}(a)$ はn+1原子から成る鎖状分子のプロパゲーターの端の原子における対角要素を表す。

式16から、n-ドライエッケンのHMOエネルギーは、次の式をエネルギーパラメーターのzについて解くことで得られることが解る。すなわち、

$$\frac{p_{n+1}}{p_n} + 1 = 0, \quad \text{2重根}, \tag{17a}$$

$$\frac{p_{n+1}}{p_n} - 2 = 0, \quad \text{1重根}. \tag{17b}$$

例えば、n=0からn=3までのドライエッケンのエネルギースペクトルを式17aと式17bから求めてみると、表1のEの欄の値を得ることができる。

この計算例から、ドライエッケンのHMOエネルギースペクトルが、トリデンテンと同様に、次の性質を持つことが予想できる。

1. 最安定の軌道には縮退が無い。
2. 縮退の無い軌道と2重縮退した軌道が交互に現れる。

この予想は、式16の鎖状系のプロパゲーターを三角関数で表示すれば¹⁷⁾、以下のように一般的に証明することができる。

まず、

$$L_{n+1}(a) = \frac{\sin(n+1)\theta}{\sin(n+2)\theta} \tag{18}$$

を式16に代入すると、2重根と1重根はそれぞれ、

$$\sin(n+2)\theta + \sin(n+1)\theta = 0 \tag{19}$$

と

$$\sin(n+2)\theta - 2\sin(n+1)\theta = 0 \tag{20}$$

を満足する θ を、次式に代入して得られる。

$$z = 2\cos\theta \tag{21}$$

ここで三角関数の和の公式を利用して式19の左辺を変形すると、

$$\text{式19の左辺} = 2\sin\left(n + \frac{3}{2}\right)\theta \cos\frac{1}{2}\theta \tag{19a}$$

となるので、2重根を与える θ を次式のように求めることができる。

$$\theta_r = \frac{2\pi r}{2n+3}, \quad r = 1, 2, 3, \dots, n+1. \tag{22}$$

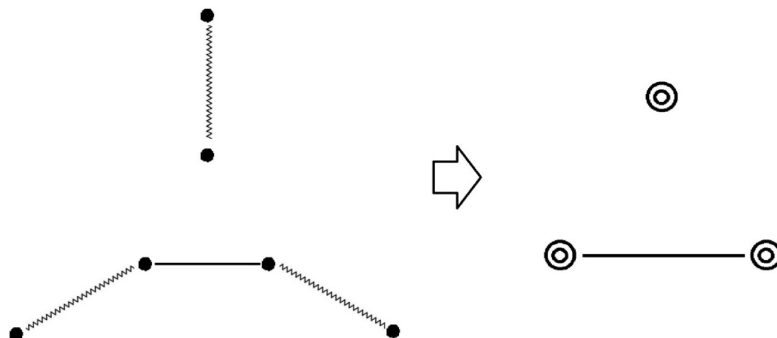


Figure 7. Schematic diagrams of unperturbed systems of Dreieckene.

ただし、式 19a の余弦の項を 0 にする θ は、プロパゲーターを恒等的に 0 にする見せかけの解であるので無視する。

こうして得られた 2 重根を与える θ を式 20 の左辺に代入すると、

$$\begin{aligned} \text{式 20 の左辺} &= -3\sin(n+1) \frac{2\pi r}{2n+3} \\ &= 3\cos\pi r \sin \frac{\pi r}{2n+3} \\ &= 3(-1)^r \sin \frac{\pi r}{2n+3} \end{aligned} \quad (23)$$

を得る。またここで、 r の変域に注意すると、式 23 の正弦の項が常に正の値を持つことが解るので、次の関係式が得られる。

$$\text{式 20 の左辺} \propto (-1)^r, \quad r = 1, 2, 3, \dots, n+1. \quad (24)$$

更に、式 17b から次式で定義される $f(z)$ が式 20 の左辺と等価であることと、

$$f(z) \equiv p_{n+1} - 2p_n \quad (25)$$

この関数が z 軸と交差する点が 1 重根を与えることに注意すると、式 22 から得られる最安定の 2 重根を与える θ_1 で、 $f(z)$ が負の値を持つことを式 24 は意味する。また式 25 の定義から明らかなように、 $f(z)$ は z が $+\infty$ になる時に図 8 に示したように $+\infty$ に発散する。以上のことから、 n -ドライエッケンのエネルギースペクトルの最小値が縮退を持たないことが解る。また、2 重縮退の隣り合う 2 つの準位の間で $f(z)$ の符号が交互に変ることから、 n -ドライエッケンの HMO エネルギースペクトルが n -トリデンテンと同様に、図 9 のパターンを持つことが解る。

2-4. n -ドライエッケンの TRE

前節と同様に n -ドライエッケンを内部構造のある繰返し単位から成る 3 員環と考えると、式 13a の右辺から第 4 項と第 5 項を除いて次式で与えられる

$$R^{\text{ref.}}(a) = \frac{(L_{n+1}^{-1} + 1)(L_{n+1}^{-1} - 1)}{L_{n+1}^{-1} (L_{n+1}^{-1} + \sqrt{3})(L_{n+1}^{-1} - \sqrt{3})} \quad (26)$$

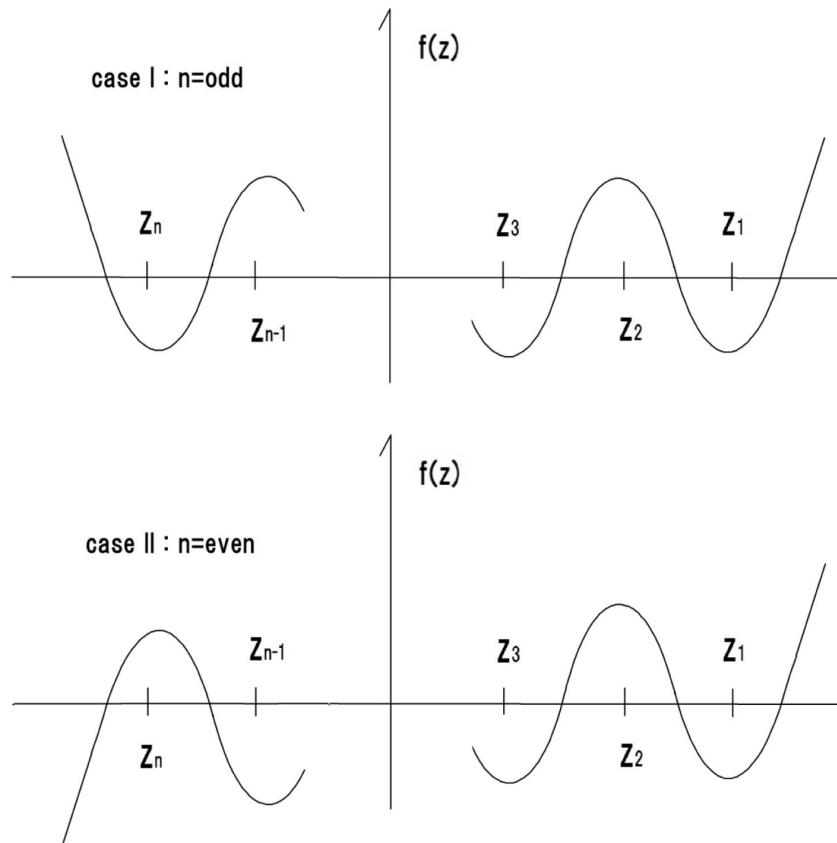


Figure 8. The sign of the function $f(z)$.

case I : $z \rightarrow \pm\infty, f(z) \rightarrow +\infty$, case II : $z \rightarrow \pm\infty, f(z) \rightarrow \pm\infty$.

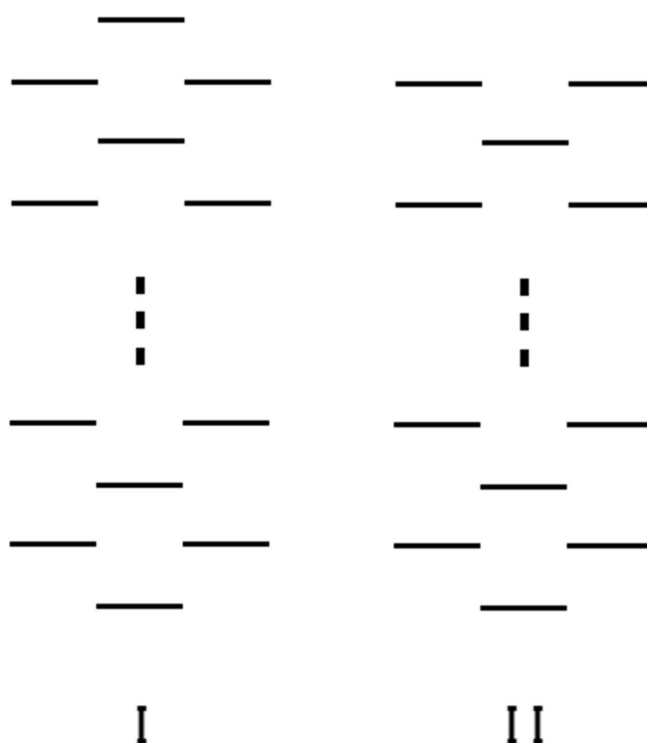


Figure 9. HMO energy spectra of Tridenten(I) and Dreieckene(II).

トポロジカル参照系¹²⁻¹⁴⁾のプロパゲーターの対角要素 $R^{\text{ref}}(a)$ の極によって与えられる参照エネルギー ϵ^{ref} と HMO エネルギーの差から、この系の TRE が得られる。例えば、 $n=0$ と $n=1$ の場合の参照エネルギーを例示すると、

$$n=0, \quad L_1^{-1} = z, \quad \therefore \epsilon^{\text{ref}} = 0, \pm\sqrt{3},$$

$$n=1, \quad L_2^{-1} = z^2 - 1, \quad \therefore \epsilon^{\text{ref}} = \pm 1, \frac{\pm\sqrt{3} \pm \sqrt{7}}{2},$$

となり、対応する HMO エネルギーとの差で、TRE を得ることができる。

この手順を繰り返し用いてで式 26 から求めたいくつかの n - ドライエッケンの参照エネルギーと TRE を表 1 に示した。

3. 結言

n - トリデンテンの分岐点の原子を 3 員環に置き換えて得られる n - ドライエッケンの HMO エネルギースペクトルは、分岐点のトポロジーの差異にもかかわらず、本質的に n - トリデンテンの HMO エ

ネルギースペクトルと同一であった。このことは、Y 字構造が環構造と同様に、環状の電子伝播経路を形成していることを示唆しているとも考えられる。もし、Y 字構造によって形成される環状の電子伝播経路を明示することができれば、通常環状系において定義される TRE をそのまま Y 字芳香族性の議論に利用できる。すなわち、Y 字構造における環状の電子伝播経路の存在が明らかになれば、Y 字芳香族性研究の重要な課題のひとつである参照エネルギーの問題と Y 字芳香族性の起源に関する課題を解決することができる。本研究の HMO エネルギースペクトルに関する研究成果は、この参照エネルギーの問題の解決の糸口を与えるものであり、今後、 n - トリデンテンの分岐点の原子を n 員環や多環系で置き換えた分子の HMO エネルギースペクトルの検討によって、上述の課題が解決されるものと期待される。

また、 n - ドライエッケンの TRE の検討から、系の原子数が増加しても TRE の値は増加せず、むしろ減少する傾向があることが示唆された。これは、 n - ドライエッケンの原子数増加が 3 員環外に伸びる鎖状系の拡張によるものであり、環状構造の

拡張や増加によるものではないことに原因があると考えられる。この結論は、計算したすべてのドレイエッケンの TRE の最大値が、3 員環の TRE の最大値を与える 2 電子系であったことと矛盾しない。

Table 1. HMO energies and TREs of Dreieckene.

| species | M | E | $E^{\text{ref.}}$ | TRE |
|--------------|----|---------|-------------------|---------|
| 0-dreieckene | 2 | 2.0000 | 1.7321 | 0.5359 |
| | 4 | -1.0000 | 0.0000 | -1.4641 |
| | 6 | -1.0000 | -1.7321 | 0.0000 |
| 1-dreieckene | 2 | 2.4142 | 2.1889 | 0.4506 |
| | 4 | 0.6180 | 1.0000 | -0.3133 |
| | 6 | 0.6180 | 0.4569 | 0.0091 |
| | 8 | -0.4142 | -0.4569 | 0.0943 |
| | 10 | -1.6180 | -1.0000 | -1.1417 |
| | 12 | -1.6180 | -2.1889 | 0.0000 |
| 2-dreieckene | 2 | 2.4812 | 2.2764 | 0.4096 |
| | 4 | 1.2470 | 1.4142 | 0.0751 |
| | 6 | 1.2470 | 1.1859 | 0.1973 |
| | 8 | 0.6889 | 0.6416 | 0.2919 |
| | 10 | -0.4450 | 0.0000 | -0.5982 |
| | 12 | -0.4450 | -0.6416 | -0.2051 |
| | 14 | -1.1701 | -1.1859 | -0.1735 |
| | 16 | -1.8019 | -1.4142 | -0.9489 |
| | 18 | -1.8019 | -2.2764 | 0.0000 |
| 3-dreieckene | 2 | 2.4955 | 2.2993 | 0.3924 |
| | 4 | 1.5321 | 1.6180 | 0.2205 |
| | 6 | 1.5321 | 1.5030 | 0.2788 |
| | 8 | 1.2197 | 1.1808 | 0.3566 |
| | 10 | 0.3473 | 0.6180 | -0.1849 |
| | 12 | 0.3473 | 0.2451 | 0.0195 |
| | 14 | -0.2197 | -0.2451 | 0.0703 |
| | 16 | -1.0000 | -0.6180 | -0.6936 |
| | 18 | -1.0000 | -1.1808 | -0.3320 |
| | 20 | -1.4955 | -1.5030 | -0.3171 |
| | 22 | -1.8794 | -1.6180 | -0.8398 |
| | 24 | -1.8794 | -2.2993 | 0.0000 |

M : Number of electrons.

引用文献

- 1) 大前貴之, J. Comput. Aided Chem., 19, 19-25(2018).
- 2) P. Gund, J. Chem. Educ., 49, 100-103(1972).
- 3) L. Grajcar, G. Berthier, J. Faure, J.-P. Fleury, Theor. Chim. Acta, 71, 299-304 (1987).
- 4) T. Ohwada, H. Kagawa, H. Ichikawa, Bull. Chem. Soc. Jpn., 70, 2411-2415(1997).
- 5) T. P. Radhakrishnan, I. Agranat, J. Org. Chem., 66, 3215-3219(2001).
- 6) A. Dworkin, R. Naumann, C. Seigfred, J. M. Karty, Y. Mo, J. Org. Chem., 70, 7605-7616 (2005).
- 7) I. J. Binoy, C. James, I. Hubert Joe, V. S. Jayakumar, J. Mol. Struct., 784, 32-46 (2006),.
- 8) I. Rozas, G. S-Sanz, I. Alkorta, J. Elguero, J. Phys. Org. Chem., 26, 378-385 (2013).
- 9) J. Aihara, J. Am. Chem. Soc., 98, 2750-2758(1976).
- 10) J. Aihara, Bull. Chem. Soc. Jpn., 48, 517-520(1975).
- 11) S. Aono, K. Nishikawa, Bull. Chem. Soc. Jpn., 53, 3418-3423(1980).
- 12) 大前貴之, 日化誌, 1995, 948-953(1995).
- 13) 大前貴之, 日化誌, 1996, 16-22(1996).
- 14) 大前貴之, 日化誌, 1998, 157-166(1998).
- 15) E. N. Economou, "Green's Functions in Quantum Physics", Springer-Verlag (2006), pp.300-306.
- 16) 大前貴之, 日化誌, 1995, 763-767(1995).
- 17) S. Aono, T. Ohmae, K. Nishikawa, Bull. Chem. Soc. Jpn., 54, 1645-1650(1981).