

# トポロジカル参照系における化学結合の強さを 表す新指数の有用性の検討<sup>※)</sup>

大 前 貴 之

A New Quantum Chemical Index for Predicting  
the Bond Strength of a Topological Reference System

Takayuki OHMAE

Summary

In order to confirm the utility of a new quantum chemical index for predicting a bond strength, the effects of cycles in polycyclic conjugated systems are studied by using the index. Our results are consistent with the generalized and extended Hückel rules. A new method to visualize the mode of recomposition of conjugated electrons is proposed.

## 1 緒言

トポロジカル参照系 (TRS) の方法<sup>1) 4)</sup> をヘテロ原子を含む共役系へ一般化する際、TRSを記述するプロパゲーター ( $G^{\text{ref}}(z)$ ) の非対角要素 ( $G^{\text{ref}}(a,b)$ ) の定義を原子a,bの相対的な位置関係にかかわらず

$$G^{\text{ref}}(a,b) \equiv G^{\text{ref}}(a) \sum_{s,b} \beta_{as} G^0(s,b) \quad (1)$$

と修正しなければならないことは既に前報で詳述した<sup>5)</sup>。ただし、式(1)で $\beta_{ij}$ は原子i,j間の共鳴積分を表し、 $G^0(z)$ は問題にしている現実の環状共役系から原子aを取り去った仮想的な共役系のプロパゲーターを表す<sup>1)</sup>。

この修正によってTRSの方法は複素環状共役系に対しても論理的な矛盾なく一般化できたが、TRSまたは真の系を記述するプロパゲーターの非対角要素から

$$q_{ab} \equiv \frac{1}{2\pi i} \oint_C dz G(a,b) \quad (2a)$$

$$q_{ab}^{\text{ref}} \equiv \frac{1}{2\pi i} \oint_C dz G^{\text{ref}}(a,b) \quad (2b)$$

の各式で定義される結合次数<sup>6) 7)</sup>を従来どおり結合の強さを表す量子化学的指数として採用すると<sup>8)</sup>ヒュッケルアンヌレンやメビウスアンヌレンの結合の強さに対する環状の相互作用伝搬の効果に関して化学的直感に反する結論がみちびかれることが明らかになった<sup>5)</sup>。ただし、式(2a),(2b)で、Cはタールソン積分径路を表し、積分記号にはスピン和の意味も同時に持たせた。

TRSの方法に新たに生じたこの問題を解決するために、前報では

$$p_{ab} \equiv \frac{a_{ba}}{2\pi i} \oint_C dz G(a,b), \text{units of } \beta \quad (3a)$$

$$p_{ab}^{\text{ref}} \equiv \left[ \frac{a_{ba}}{2\pi i} \oint_C dz G^{\text{ref}}(a,b) \right]^{\text{ref}}, \text{units of } \beta \quad (3b)$$

の各式によって真の系とTRSにおいて定義される新指数を提案し、これを結合の強さを表す指数として用いれば前述の問題が解決されることをヒュッケルアンヌレンとメビウスアンヌレンについて示した。ただし、式(3a),(3b)中の $a_{ij}$ は隣接行列の行列要素を表し、式(3b)中の $[\dots]^{\text{ref}}$ は…から一筆書きで環を形成するような相互作用伝搬の効果の消去したものを表す。 $p_{ab}$ または $p_{ab}^{\text{ref}}$ は結合によって隣接した原子間でだけ値を持ち、クーロン積分の値をエネルギー原点とし、共鳴積分の値をエネルギーの単位として用いると、真の系においてもTRSにおいても全 $\pi$ 電子エネルギー ( $E, E^{\text{ref}}$ ) との間に

$$E = \sum_{a,b} p_{ab}, \text{units of } \beta \quad (4a)$$

$$E^{\text{ref}} = \sum_{a,b} p_{ab}^{\text{ref}}, \text{units of } \beta \quad (4b)$$

の関係が成立し、さらに真の系においては結合によって隣接する原子a,b間で

$$p_{ab} = q_{ab} \quad (5)$$

の関係が成立するという優れた性質を持つ。しかしながら、結合の強さを表す新たな指数としての $p_{ab}$ の有用性はヒュッケルアンヌレンとメビウスアンヌレンについて検討されただけで、他の環状共役系における有用性については未検討であった。

そこで本報ではいくつかの縮合環状共役系について、TRSの量子化学的諸量の実用的計算法<sup>3)</sup>を用いて $p_{ab}$ と $p_{ab}^{\text{ref}}$ を求め、この指数の有効性を検討する。

※この報文を“トポロジカル参照系の研究 (第6報)”とする

## 2 本論

Fig.1に示したような四員環と六員環だけから成り環の数が3個以下の環状共役系14種について、互いに等価でない結合の $p_{ab}$ と $p_{ab}^{ref}$ をTRSの量子化学的諸量の実用的計算法を用いて求めた結果をTable1にまとめた。ただしここで、3個の環から成る系についてはカタ縮環だけを扱った。

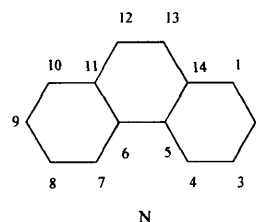


Fig.1 Conjugated systems investigated

### 2.1 環状の相互作用伝搬の効果の一般的傾向

$p_{ab}$ と $p_{ab}^{ref}$ を用いて個々の系を検討する前に、Table1に示した計算結果から導かれる環状の相互作用伝搬の効果の一般的傾向にここで注目しておこう。Table1の計算結果からまず導かれる結論は、系の中に $4N$ 員環や $4N+2$ 員環の部分系が存在する場合、いくつかの例外を除けば、 $4N$ 員環の部分系はそこを伝搬する環状の相互作用によって系をエネルギー的に不安定化することに寄与し、 $4N+2$ 員環の部分系は逆にそこを伝搬する環状の相互作用によって系をエネルギー的に安定化することに寄与するということがあり、これは化学的直感と一致する。この傾向を最も典型的に示す系であるFig.1のCとFを見る前に、ここで次の2点に注意しておこう。すなわちまず第1に、従来から環状共役系のエネルギー的安定性に及ぼす環状の相互作用伝搬の効果を検討する際に有用であることが知られているトポロジカル共鳴エネルギー (TRE)<sup>9) 10)</sup>と $p_{ab}$ と $p_{ab}^{ref}$ との間に、式(4a)、(4b)から明らかのように

$$\begin{aligned} TRE &= E - E^{ref} \\ &= \sum_{a,b} (p_{ab} - p_{ab}^{ref}) \\ &= \sum_{a,b} \Delta p_{ab}, \text{ units of } \beta \end{aligned} \quad (6)$$

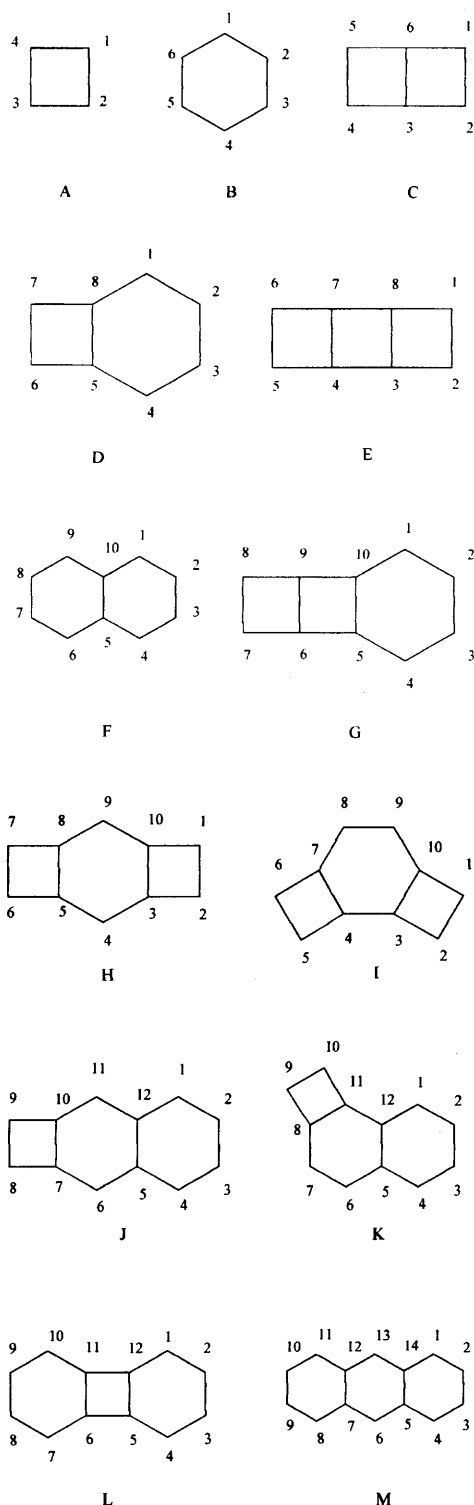
の関係が成立することと、第2に例えばFig.1のCはFig.2に示したように、2個の四員環と1個の六員環の重ね合わせによってできていると考えられるという2点である。

この2点に注意すると、Fig.1のCのTREは

$$\begin{aligned} TRE^C &= \sum_{a,b} \Delta p_{ab} \\ &= (\Delta p_{12} + 2\Delta p_{23} + \Delta p_{36}) + (\Delta p_{45} + 2\Delta p_{34} + \Delta p_{36}) + (2\Delta p_{12} + 4\Delta p_{23}) \\ &= 2\sum_4^C + \sum_6^C \\ &= 2(-0.399) + 0.190 \\ &= -0.608 \end{aligned} \quad (7)$$

のように部分系からの寄与の和で表すことができる。ただしここでは化合物XのTREを表し、 $\sum_i^X$ は化合物Xの*i*員環の部分系からのTREへの寄与を表す。同様の方法でFig.1のFのTREを各部分系からの寄与に分割すると

$$\begin{aligned} TRE^F &= 2\sum_6^F + \sum_{10}^F \\ &= 2(0.119) + 0.154 \\ &= 0.392 \end{aligned} \quad (8)$$



が得られ、式(7a)、(8a)によって部分系のうち四員環は系を不安定化し、六員環は系を安定化するという前述の結論の典型的な例が示される。

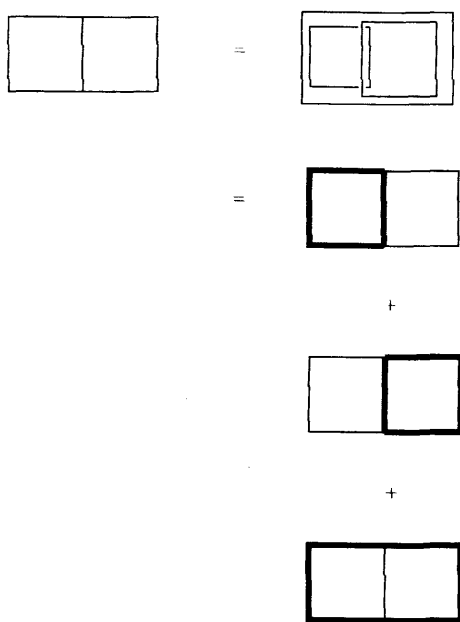


Fig.2 Decomposition of a conjugated system.  
Thicker lines denote a particular partial system.

次に環状の相互作用伝搬の効果の第2の一般的傾向として、系に四員環と六員環の部分系が同時に存在する場合には、TREへの寄与の度合は四員環の方が六員環よりも大きいということに注意しておこう。この傾向を例示するには、Fig.1のDのTREを式(7)、(8)と同様の方法で各部分系からの寄与に分割してみればよい。すなわちDのTREは

$$\begin{aligned} \text{TRE}^D &= \sum_A^D + \sum_C^D + \sum_B^D \quad (9a) \\ &= -0.422 + 0.291 - 0.259 \\ &= -0.390 \quad (9) \end{aligned}$$

のように各部分系からの寄与に分割することができ、式(9a)から明らかに

$$\left| \sum_A^D \right| > \left| \sum_C^D \right| \quad (10)$$

であるので、TREへの寄与の度合は四員環の方が六員環より大きいという結論と合致していることが分かる。

さらに部分系の大きさとTREへの寄与の度合の大きさの間に、部分系の大きさが大きくなるほど寄与の度合が小さくなるという傾向があることがTable1の結果から帰納できるが、これについては個々の共役系の検討の中で例を示すこととする。

ここで $p_{ab}$ と $p_{ab}^{\text{ref}}$ を用いて得られる上記の三つの結論が、以前に細谷らがグラフ理論的手法によって提案した一般化されたヒュッケル則<sup>11)</sup>の結論と矛盾しないことに注意しておこう。

Table1 Calculated  $p_{ab}$  and  $p_{ab}^{\text{ref}}$  of some cata-condensed species

Species (TRE <sup>D</sup> )	Bonds (a,b)	$p_{ab}$	$p_{ab}^{\text{ref}}$	$\Delta p_{ab}^{(1)}$
A (-1.224)	(1,2)	0.500	0.653	-0.153
	(0,276)			
B (0.276)	(1,2)	0.667	0.644	0.023
	(0,276)			
C (-0.608)	(1,2)	0.500	0.725	-0.225
	(2,3)	0.707	0.547	0.160
	(3,6)	0.000	0.494	-0.494
	(0,390)			
D (-0.390)	(2,3)	0.732	0.591	0.141
	(1,2)	0.563	0.701	-0.138
	(4,5)	0.728	0.547	0.181
	(5,6)	0.215	0.547	-0.332
	(6,7)	0.897	0.719	0.178
E (-0.884)	(5,8)	0.550	0.486	0.064
	(1,2)	0.724	0.700	0.024
	(2,3)	0.447	0.575	-0.128
	(3,4)	0.724	0.464	0.260
F (0.392)	(3,8)	0.276	0.525	-0.249
	(2,3)	0.603	0.592	0.011
G (-0.576)	(1,2)	0.725	0.697	0.028
	(4,5)	0.555	0.550	0.005
	(5,10)	0.518	0.476	0.042
	(2,3)	0.571	0.609	-0.038
	(1,2)	0.736	0.681	0.055
H (-1.116)	(4,5)	0.539	0.574	-0.035
	(5,6)	0.587	0.467	0.120
	(6,7)	0.784	0.574	0.210
	(7,8)	0.375	0.699	-0.324
	(5,10)	0.422	0.514	-0.092
	(6,9)	-0.013	0.521	-0.534
	(1,2)	0.921	0.737	0.184
I (-0.786)	(2,3)	0.172	0.526	-0.354
	(3,4)	0.639	0.600	0.039
	(3,10)	0.626	0.459	0.167
	(8,9)	0.543	0.747	-0.204
J (-0.118)	(9,10)	0.737	0.509	0.228
	(1,10)	0.401	0.563	-0.162
	(1,2)	-0.744	0.700	0.044
	(2,3)	0.394	0.575	-0.181
	(3,4)	0.743	0.468	0.275
	(3,10)	0.349	0.510	-0.161
	(2,3)	0.637	0.576	0.061
K (-0.368)	(1,2)	0.685	0.712	-0.027
	(4,5)	0.597	0.531	0.066
	(5,6)	0.475	0.602	-0.127
	(6,7)	0.768	0.598	0.170
	(7,8)	0.292	0.527	-0.235
	(8,9)	0.842	0.735	0.107
	(5,12)	0.538	0.449	0.089
	(7,10)	0.449	0.459	-0.010
	(1,2)	0.744	0.678	0.066
L (0.128)	(2,3)	0.574	0.607	-0.033
	(3,4)	0.741	0.684	0.057
	(4,5)	0.533	0.563	-0.030
	(5,6)	0.612	0.515	0.106
	(6,7)	0.616	0.742	-0.126
	(7,8)	0.686	0.511	0.175
	(8,9)	0.169	0.563	-0.394
	(9,10)	0.913	0.700	0.213
	(10,11)	0.194	0.574	-0.380
	(11,12)	0.613	0.471	0.142
	(1,12)	0.527	0.577	-0.050
M (0.476)	(5,12)	0.462	0.499	-0.037
	(8,11)	0.615	0.508	0.107
	(2,3)	0.691	0.608	0.083
	(1,2)	0.621	0.680	-0.059
	(4,5)	0.683	0.573	0.110
N (0.552)	(5,6)	0.263	0.471	-0.208
	(5,12)	0.565	0.510	0.055
	(2,3)	0.586	0.577	0.009
	(1,2)	0.737	0.710	0.027
O (0.003)	(4,5)	0.535	0.532	0.003
	(5,6)	0.606	0.599	0.007
	(5,14)	0.485	0.449	0.036
	(12,13)	0.775	0.738	0.037
P (0.013)	(13,14)	0.506	0.517	-0.011
	(1,14)	0.575	0.562	0.013
	(1,2)	0.707	0.683	0.024

(1,2)	0.707	0.683	0.024
(2,3)	0.623	0.607	0.016
(3,4)	0.702	0.678	0.024
(4,5)	0.590	0.576	0.014
(5,6)	0.461	0.474	-0.013
(5,14)	0.542	0.496	0.046

a) TRE : the topological resonance energy.  
 b)  $\Delta p_{ab} = p_{ab} - p_{ab}^{ref}$

## 2.2 個々の系における環状の相互作用伝搬の効果

以下の各節ではFig.1に示した個々の系における環状の相互作用伝搬の効果をもとに検討するが、Fig.1のAとBについては自明であるので議論を省略する。

2.2.1 共役系C： Fig.1のBと比べれば分かるようにCは六員環の対角線上にある二つの原子間に新たに結合が導入された系であり、Table1のBとCの比較から明らかなようにこの結合の導入によって系のTREは $\beta$ 単位で正から負へと符号を変える。このTREの符号の変化は、新たに結合が導入されることによって生じる四員間部分系を伝搬する環状の相互作用の不安定化の効果が周辺の六員環部分系を伝搬する環状の相互作用の安定化の効果を上回っているために生じる現象であり、これについてはすでに詳述した。この共役系についてこれ以外で注目すべきこととしては、新たに導入された結合によって生じる四員環部分系の相互作用伝搬によって周辺の六員環を形成する結合にもBの場合とは異なり系のエネルギー的な不安定化に寄与するものが出てくるといことがあげられる。すなわち、Table1に示したようにCの原子1,2間と対称性からこれと等価な原子4,5間の $\Delta p_{ab}$ が負の符号を持ち、周辺の六員環を形成する結合であるにもかかわらず式(6)から明らかなように、この結合は系のエネルギー的な不安定化に寄与する。またさらに、原子3,6間の結合が導入されることによって $\Delta p_{ab}$ が各部分系の上で

$$(3,6) \leftrightarrow (2,3) \leftrightarrow (1,2) \leftrightarrow (1,6) \leftrightarrow (3,6) \quad (11a)$$

-            +            -            +            -

$$(3,6) \leftrightarrow (3,4) \leftrightarrow (4,5) \leftrightarrow (5,6) \leftrightarrow (3,6) \quad (11b)$$

-            +            -            +            -

のように符号を波状に変化させることは、量子論的な効果が波動性を持って伝搬することを如実に示しており興味深い。ただし、系の周辺部分では原子3,6間の結合を挟んで正の符号がぶつかりあい、 $\Delta p_{ab}$ の符号の滑らかな変化が実現していない。このような各部分系上での $\Delta p_{ab}$ の符号の変化が滑らかか否かが系全体の物性にどのような影響をおよぼすかは興味深い問題であり、今後の検討課題としたい。

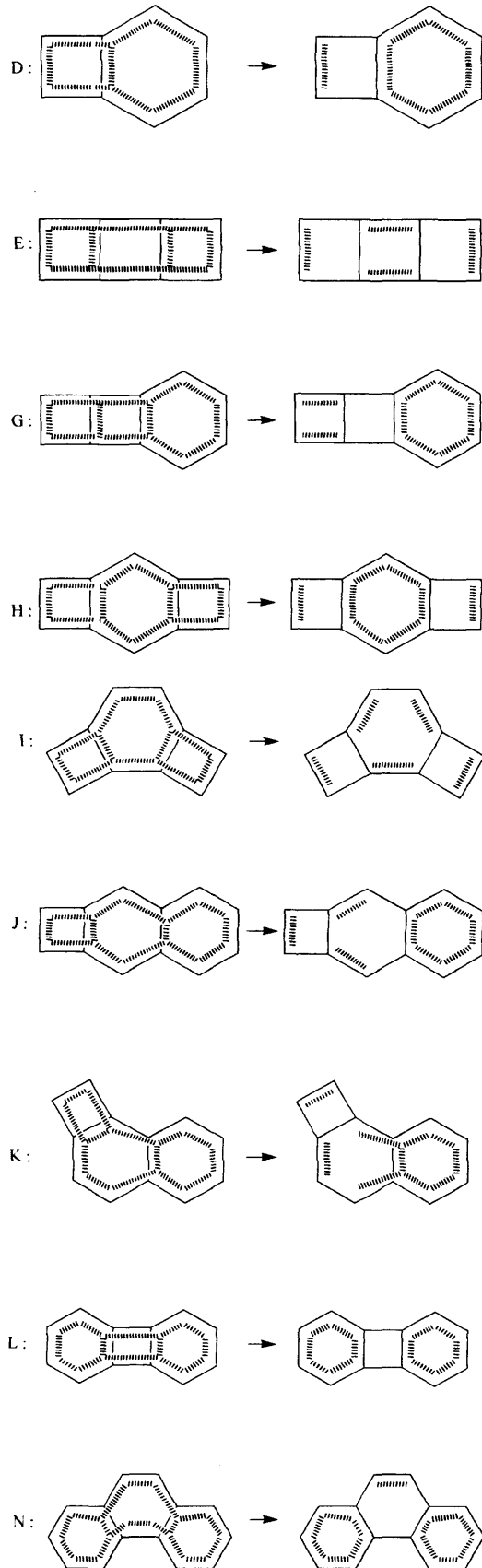


Fig.3 Schematic diagrams of cyclic propagation effects. Dotted lines denote delocalized electrons.

2.2.2 共役系D: Fig.1に示したようにDは系の周辺を形成する八員環に新たに原子5,8間の結合を導入してきた化合物と考えられ, この結合の導入によって生じる六員環と四員環の部分系がそれぞれ系のエネルギー的な安定化と不安定化に寄与することと, この二つの寄与のうち四員環部分系のものの方が六員環部分系からの寄与より大であることはすでに述べた. 系のエネルギー的な安定性はこのように各部分系からの寄与の総和として理解すべきであることは, Dに新たに導入された原子5,8間の結合の $\Delta p_{ab}$ が正であるにもかかわらずTREが負の値を持つことから理解できる. またさらに, 式(5)から保障される $p_{ab}$ と原子a,b間の結合距離との相関<sup>9)</sup>がTRSにおいても成立すると仮定すると, 環状の相互作用伝搬の効果が系の結合距離を変化させることで8個の電子から成るDの共役系をFig.3に示したような6個の電子から成るベンゼン様の環状共役系と2個の電子から成る二重結合に分離して四電子環の生成を解消するように作用していることが, Table1に示したDの $\Delta p_{56}$ が負の値を持つことと $\Delta p_{67}$ が正の値を持つことから分かる.

ここで, 環状の相互作用伝播が系の結合の強さ, すなわち結合距離におよぼす影響をFig.3のように視覚化する方法は, 本研究において新規に開発されたものであることに注意しておこう.

2.2.3 共役系E: Fig.1から分かるようにEは2種類の四員環3個と2個の六員環と八員環の重ね合わせによって成り立っていると考えられる. 前述の方法によってEのTREをこの部分系からの寄与に分割すると, 2種類の四員環からはそれぞれ-0.321と-0.072の寄与がTREにあり, 六員環と八員環からはそれぞれ-0.061と-0.049の寄与があることが分かる. このように, 原子1,2,3,4,7,8または原子3,4,5,6,7,8から成る六員環部分系からの系のエネルギー的な安定化への寄与が一般的な傾向とは逆に負になることは, 六員環部分系からの安定化への寄与を正にするように環状の相互作用伝搬が作用するよりもTable1のEの $\Delta p_{ab}$ の値から示唆されるように結合距離を変化させることによってEの8個から成る共役系をFig.3に示したような4本の二重結合に分割して四員環の生成を解消する方がエネルギー的に有利であることを示すものと考えられる.

2.2.4 共役系F: Fig.1に示したようにFは2個の六員環と1個の十員環の重ね合わせから成り, 各部分系からのTREへの寄与はそれぞれ0.119と0.154の値を持つ. またTable1に示したように, FにおいてはBと同様にすべての結合の $\Delta p_{ab}$ が正の値を持つことから, 環状の相互作用伝搬がFのあらゆる結合を強化することで系のエネルギー的な安定化に寄与するという化学的直感を支持する結論が得られる. さらにTable1から分かるように, 真の系においてもTRSに

おいても結合の強さを表す指数の大小関係は

$$P_{12} > P_{23} > P_{45} > P_{5,10} \quad (12a)$$

$$P_{12}^{ref} > P_{23}^{ref} > P_{45}^{ref} > P_{5,10}^{ref} \quad (12b)$$

であることから,  $p_{ab}$ および $p_{ab}^{ref}$ と結合の長さとの間に相関が期待できる場合には

$$l_{12} < l_{23} < l_{45} < l_{5,10} \quad (13a)$$

$$l_{12}^{ref} < l_{23}^{ref} < l_{45}^{ref} < l_{5,10}^{ref} \quad (13b)$$

であると考えられることに注意しておこう. ただしここで,  $l_{ab}$ は真の系の原子a,b間の結合の長さを表し,  $l_{ab}^{ref}$ はTRSの原子a,b間の結合の長さを表す. 式(13a), (13b)が成立するという事は, 環状の相互作用伝搬がヘテロ原子の導入などの化学的修飾によって乱されてもFと同一の幾何学的構造を持つ共役系の結合長の大小の順位が大きく変化しないことを示唆していると考えられる. 実際, Fig.4に示したようなFの原子2,7をヘテロ原子で置換した共役系を持つ2,6-ジアザナフタレンの結合の長さの順位が<sup>512)</sup>

$$l_{cN} < l_{aN} \approx l_{ab} < l_{cd} \approx l_{bc} < l_{de} \quad (14)$$

であり, ヘテロ原子の導入によって環状の相互作用伝搬が阻害されてこの共役系がFのTRSに近い性質を持つようになると仮定すると, 式(14)が

$$l_{12}^{ref} \ll l_{23}^{ref} < l_{5,10}^{ref} \ll l_{45}^{ref} \quad (15)$$

のように読みかえられ, 式(13b), (15)がほぼ一致することからもこの予測が支持される.

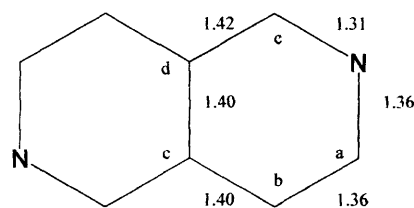


Fig.4 Bond lengths (in Å units) of 2, 6-diazanaphthalene.

2.2.5 共役系G: Gの共役系はFの共役系の原子6,9間または原子1,4間に新たな結合を追加することによって形成され, 四員環部分系2種と六員環部分系2種, 八員環部分系, 十員環部分系の重ね合わせから成ると考えられる. 四員環部分系からのTREへの寄与はそれぞれ-0.292と-0.297であり, 八員環と十員環の部分系からはそれぞれ-0.235と0.185の寄与がTREに対して見積られる. これは4N員環は系のエネルギー的な不安定化に寄与し, 4N+2員環は系のエネルギー的な安定化に寄与するという化学的直感に合致する結果だが, 原子1,2,3,4,5,10によって形成される六員環部分系と原子5,6,7,8,9,10によって形成される六員環部分系からのTREへの寄与はそれぞれ-0.060と0.123と符号を異にし, 六員環部分系がエネルギー的

安定化に寄与するという前述の一般的傾向の例外になっている。これはTable1に示したGの $\Delta p_{ab}$ から分かるように、環状の相互作用伝搬の効果によって10個の電子から成るGの共役系が1個の六電子環状共役系と2個の二重結合に分離される過程において四電子環の生成を避けるために $\Delta p_{s,10}$ が負の値を持つために生じた現象であると考えられ、Fig.3に環状の相互作用伝搬の効果によってGの共役系が分割される様子を示した。

**2.2.6 共役系H:** Fig.1から分かるように、Hは2個の四員環部分系と六員環部分系、2個の八員環部分系、十員環部分系の重ね合わせから成ると考えられる。各部分系のTREへの寄与を前述の方法で分割すると、部分系を構成する原子の数が小さいものから順に、-0.238, 0.301, -0.160, -0.621となり、十員環部分系からの負の寄与が大きいためTREが全体として負になることがわかる。4N+2員環である十員環からのTREへの寄与が負になることは化学的な直感には反するが、Table1のHの $\Delta p_{ab}$ から分かるように、これは環状の相互作用伝搬の効果によってHの電子系が1個の六電子環状共役系と2個の二重結合に分離される際にそれぞれの電子系を空間的に離すことで四電子環状共役系の生成を回避するために原子1,10間および対称性からこれと等価な結合の長さが伸びることによって生じた現象であろうと考えられる。 $\Delta p_{ab}$ から予測されるHの電子系の分離の様子をFig.2に模式的に示した。

**2.2.7 共役系I:** 先に検討を済ませたG、Hと同様にIも四員環、六員環、八員環、十員環の4種の部分系を持ち、それぞれの部分系のTREへの寄与が-0.307, 0.049, -0.043, -0.135と見積もられる。IにおいてもHと同様に十員環部分系からの寄与が大きく負であるために全体としてTREは負になるが、Fig.3に示したように環状の相互作用の効果によってIの共役系は5個の二重結合に分離されることがTable1の $\Delta p_{ab}$ から予測される点がHと異なる。周辺の十員環部分の $\Delta p_{ab}$ の符号がG、Hでは滑らかに変化していないのに対してIでは $\Delta p_{ab}$ の符号が滑らかに変化していることなどから共役系の対称性によって電子系の分割様式が変化することを合理的に解釈することができるのではないかと考えられるが、これについてはさらに多数の例を検討した上で今後報告することとする。

**2.2.8 共役系J:** Jの部分系としては、四員環、2種の六員環、八員環、十員環、十二員環、が考えられ、四員環、八員環、十二員環の部分系はTREに対してそれぞれ-0.249, -0.140, -0.106の寄与をなし、2種の六員環と十員環の部分系はTREに対してそれぞれ0.096, 0.152, 0.129の寄与をなす。部分系のうち4N員環が系のエネルギー的な不安定化に寄与し、4N+2員環が安定化に寄与するというこの結果は前述

の環状の相互作用の一般的傾向に合致するものであるが、ここではさらにTREへの寄与が安定化・不安定化を問わず部分系の大きさが大きくなるほど減少していく傾向が見られることに注意しておこう。この傾向はいくつかの例外はあるものの一般的なものであり、これまで検討してきた系でもG,H,Iの4N+2員環部分系において例外が生じる以外はこの傾向が成立していることを確認することは容易であろう。ただしこのとき、部分系のTREへの寄与は部分系の大きさごとに合計して比較しなければならないこと、すなわちJの六員環部分系と十員環部分系のTREへの寄与の度合の比較は2種の六員環の寄与を合計した0.248と十員環の寄与である0.129をもってなさねばならない点に注意しておこう。またさらに、Fig.3に示したように、環状の相互作用伝搬の効果によってJの共役系が1個の六電子環状共役系と3個の二重結合に分離されることがTable1の $\Delta p_{ab}$ から示唆されることにも注意しておこう。化学的な直感ではJの共役系は2個の六電子環状共役系と1個の二重結合に分離されると考えられるが、このような分割をIに施すと原子7,10間の結合が強まるために原子7,8,9,10によるエネルギー的に不利な四電子環状共役系が生成する可能性が生じるために上述のような共役系の分割が起きるものと考えられる。

**2.2.9 共役系K:** KもJと同様の部分系の重ね合わせから成ると考えられ、各部分系のうち四員環、八員環、十二員環の部分系はTREに対してそれぞれ-0.303,-0.250,-0.219の寄与をなし、原子1,2,3,4,5,12から成る六員環 (a) と原子5,6,7,8,11,12から成る六員環 (b) と十員環の各部分系はそれぞれ-0.018,0.195,0.227の寄与をTREに対してなす。Kの六員環部分系のうちaからのTREへの寄与がわずかに負になり部分系の大きさとTREへの寄与の度合との間に乱れを生じるのは、環状の相互作用によってKの共役系が分割される際にFig.3に示したようにaの部分に六電子環状共役系が生成しないためであると考えられる。また同種の部分系の重ね合わせから成ると考えられるにもかかわらずTable1に示したKとJのTREを比べるとKの方がエネルギー的に不安定であると予測されるのは、環状の相互作用によって分割されたKの電子系がFig.3に示したようにエネルギー的に不安定な $\sigma$ -キシリレン様の共役系<sup>13)</sup>を持つようになるためであると考えられる。

**2.2.10 共役系L:** Lを構成する部分系は、四員環、2個の等価な六員環、2個の等価な八員環、そして十二員環であり、十員環の部分系を持たない点が先に考察を終えたJとKとは異なる。Lを構成する各部分系のTREへの寄与は環の小さな部分系から順に-0.135,0.160,-0.048,0.039と見積もられ、八員環からの負の寄与が小さいことと十二員環が4N員環であるにもかかわらず正の寄与をなすことから、全体とし

てはLのTREはTable1に示したように正の値を持つ。これはFig.3に示したように、環状の相互作用によって原子5,6間と原子11,12間の結合が弱められてLの共役系がエネルギー的に安定な2個の六電子環状共役系に分割され、この部分のエネルギー的な安定化が原子5,6間と原子11,12間の結合を弱めることによるエネルギー的な不安定化を上回るためと考えられる。このような理由でTREへの寄与が正になる十二員環も、符号を無視した寄与の大きさだけを比較すれば、部分系の環の大きさだけが大きくなるほどTREへの寄与が小さくなるという前述の一般的傾向と合致する結果を与える。

2.2.11 共役系M: Table1に示したようにMの $\Delta p_{ab}$ はすべての結合で正の値を持つので、Mを構成する各部分系のTREへの寄与はすべて正になる。すなわち、原子1,2,3,4,5,14または対称性からこれと等価な原子7,8,9,10,11,12から構成される六員環部分系からは0.070の寄与が、また原子5,6,7,12,13,14から構成される六員環部分系からは0.062の寄与が、さらに2個の等価な十員環と十四員環からはそれぞれ0.084と0.106の寄与がTREに対して見積られる。この結果を部分系の大きさごとに合計して比較すると、部分系の大きさが6,10,14と大きくなるにしたがってTREへの寄与が0.202,0.168,0.104と減少していく傾向がここでも成立していることが示される。

2.2.12 共役系N: NもMと同様に2種の六員環、十員環、十四員環の各部分系の重ね合わせから成ると考えられ、それぞれの部分系のTREへの寄与も六員環が0.092,0.062,十員環と十四員環がそれぞれ0.092,0.122とMと同じくすべて正の値に見積られる。また、これらの部分系のTREへの寄与を部分系の大きさごとに合計して比較すると、環の大きさが大きくなるにつれてTREへの寄与が0.246,0.184,0.122のように減少し、数値の大小を無視すればNとMの間にこの範囲では差異が見られない。しかしながら、Table1に示したように個々の結合に与える環状の相互作用の効果を反映した $\Delta p_{ab}$ を見ると、Nでは2種類の結合の $\Delta p_{ab}$ が負の値を持ち、環状の相互作用によってNの共役系がFig.3に示したような2個の六電子環状共役系と1個の二重結合に分割されることが示唆される点はMの場合と大きく異なっている。NとMの対称性の相違などがこのような共役系の分割様式の差異に深く関係していると考えられるが、これについてはすでにIの検討の際にも述べたとおり、今後の検討課題としたい。また、Nの共役系の分割によって生じた原子12,13間の二重結合によって、この部位が他の部位に比べて化学反応に対して高い活性を持つことが示唆されることにも注目しておこう。この予測とその正当性についてはすでに広く知られているが<sup>14)</sup>、本論で用いてきた方法によってもこの予測を導くことができたことは、 $p_{ab}$ と $p_{ab}^{ref}$ を用い

た方法の有用性を支持する助けになると考えられる。

### 3 結論

真の系とTRSの結合の強さを表す指数として提案した $p_{ab}$ と $p_{ab}^{ref}$ を用いていくつかの環状共役系における環状の相互作用伝搬の効果を検討したところ、系のエネルギー的な安定化に対して

1)4N員環部分系は負の寄与をなし、4N+2員環部分系は正の寄与をなすこと、

2)四員環部分系と六員環部分系の寄与の程度は前者の方が大であること、

3)4N員環部分系の負の寄与も4N+2員環部分系の正の寄与もNの増加とともに減少すること、

のような一般化されたヒュッケル則と合致する結果が導かれた。またさらにFig.3に模式的に示したように $p_{ab}$ と $p_{ab}^{ref}$ から、環状の相互作用伝搬によって共役系がどのように分割されるかを視覚化する新しい方法が得られた。

以上のことから、TRSの方法において $p_{ab}$ と $p_{ab}^{ref}$ は、環状の相互作用伝搬の効果が系の物性にどのような影響をおよぼすかを分析する際の有用な指数であることが明らかになった。また最後に、ここで用いた $p_{ab}$ と同等な指数がグラフ論的な方法で相原によって導かれ、結合共鳴エネルギーとして独立に提案されていることを付記しておこう<sup>15)</sup>

### 引用文献

- 1)大前貴之, 日化, **1995**, 948.
- 2)大前貴之, 日化, **1996**, 16.
- 3)大前貴之, 日化, **1996**, 116.
- 4)大前貴之, 日化, **1996**, 334.
- 5)前報 (第5報), 大前貴之, 日化, **1998**, 157.
- 6)S.Aono and K.Nishikawa, Bull.Chem.Soc.Jpn., **53**,3418 (1980).
- 7)樋口治郎編, 青野茂行, “分子の電子状態”, 共立出版(**1986**)pp.143-145.
- 8)西本吉助, 今村 詮編, 西本吉助, “分子設計のための量子化学”, 講談社(**1989**), pp.74-76.
- 9)J.Aihara, J.Am.Chem.Soc., **98**,2750(1976).
- 10)N.Trinajstic, "Chemical graph theory", 2nd rev. ed, CRC Press, Inc., Boca Raton (**1992**), pp.125-160.
- 11)H.Hosoya, K.Hosoi, I.Gutman, Theor.Chim.Acta, **38**,37(1975).
- 12)日本化学会編, “化学便覧 (基礎編)”, 改訂3版, 丸善(**1984**), p.II-675.
- 13)日本化学会編, 細矢治夫, “新しい芳香族系の化学”, 東京大学出版会(**1977**), pp.24-25.
- 14)米沢貞次郎, 永田親義, 加藤博史, 今村 詮, 諸熊奎治, “改訂量子化学入門”, 化学同人(**1968**), pp.198-211.

- 15) J. Aihara, J. Am. Chem. Soc., 117, 4130 (1995);  
Bull. Chem. Soc. Jpn., 72, 7 (1999).