

トポジカル参照系の量子化学的諸量の近似的計算法<sup>1)</sup>

大前 貴之

## Approximated Calculation Methods for the Quantum Chemical Quantities of the Topological Reference Systems

Takayuki OHMAE

## Summary

On the basis of the perturbation theories, approximated calculation methods for the quantum chemical quantities of the topological reference systems are proposed. Where, the quantum chemical indices are looked for from the change in the total  $\pi$  electron energy by the change in the Coulomb integral and/or the resonance integral. For exercises, quantum chemical quantities for some Hückel annulenes and some cata-condensed compounds are calculated.

## 1 緒言

ヒュッケル近似下のグリーン関数法<sup>2)</sup>を用いて、トポジカル共鳴エネルギー (TRE)<sup>3)</sup>の可視化可能な参照系であるトポジカル参照系 (TRS) の理論を既報<sup>4) - 9)</sup>で構築した。この方法によって、TREの物理化学的内容の直感的理解が容易になると同時に、単純な構造を持った環状共役系のTREの解析的表現を系統的に求めることが容易になった。<sup>4) - 7)</sup>またさらに、これまでその物理化学的内容の直感的な把握が困難であったTREの参照系の結合次数<sup>8) - 10)</sup>が、TRSの方法によって可視化されたTREの参照系である樹状構造の結合次数であることが我々の理論によって明らかになった。

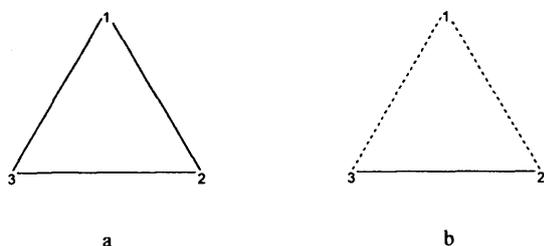


Fig. 1 Schematic diagrams of a triatomic ring molecule and its unperturbed system.

この理論において、TRSは真の系を記述するヒュッケル近似下のグリーン関数からすべての環状構造の影響を消去した系として定義される。たとえば、Fig. 1に示したような3個の原子から成る環状共役系を例にとると、この共役系の原子1におけるグリーン関数の対角要素 ( $R_3(1, 1)$ ) は、

$$\begin{aligned} R_3(1, 1)^{-1} = & R_3^0(1, 1)^{-1} - v_{12}R_3^0(2, 2)v_{21} \\ & - v_{13}R_3^0(3, 3)v_{31} \\ & - v_{12}R_3^0(2, 3)v_{31} \\ & - v_{13}R_3^0(3, 2)v_{21} \end{aligned} \quad (1)$$

で与えられる。ただしここで、 $R_3^0$ は非摂動系のグリーン関数を表し、(は摂動を表す。式(1)の右辺において環状構造の影響を表す項は添字の数字が循環する第4項と第5項であるので、TRSの方法ではこの2項を消去した、

$$\begin{aligned} R_3^{\text{ref}}(1, 1)^{-1} = & R_3^0(1, 1)^{-1} - v_{12}R_3^0(2, 2)v_{21} \\ & - v_{13}R_3^0(3, 3)v_{31} \end{aligned} \quad (2)$$

によってこの系のTREの参照系の原子1におけるグリーン関数の対角要素 ( $R_3^{\text{ref}}(1, 1)$ ) を定義する。上述の手順によって得られたTRSのグリーン関数の極の値は、TREを定義する際に用いられる特性多項式の解の値と正確に一致する。また、式(2)の右辺が5個の原子から成る鎖状共役系の中央の原子におけるグリーン関数の対角要素を与えることから、3個の原子から成る環状共役系のTRSが5個の原子から成る鎖状共役系の中央の原子と等価であるとする参照系の可視化が可能になる。さらにこの対応関係を利用すると、TRSの種々の反応性指数とそれに対する環状構造の影響をヒュッケル分子軌道法計算 (HMO法計算) を用いて検討することが可能になる。

しかしながら、TRSと等価な樹状構造のHMO法計算からTRSの化学的性質を記述する種々の指数を算出する方法<sup>6)</sup>は、Fig. 2に示したように系が複雑になればなるほど対応する樹状構造が巨大になり、計算に困難が伴うという欠点を持つ。そのためこれま

で、TRSの方法がダイオキシン類やフラレーンのような化学的に興味深い大きく複雑な共役系に対して適用されることはなかった。

そこで本報では、ダイオキシン類やフラレーン等の大きく複雑な環状構造を持つ共役系に対してもTRSの方法が適用できるようにするために、摂動論に基づいた近似的計算法を提案する。この方法によれば、煩雑な対応構造を作成したり真の系よりもはるかに大きな行列を対角化することなく、TRSの化学的性質を記述する指数を算出することが可能になる。

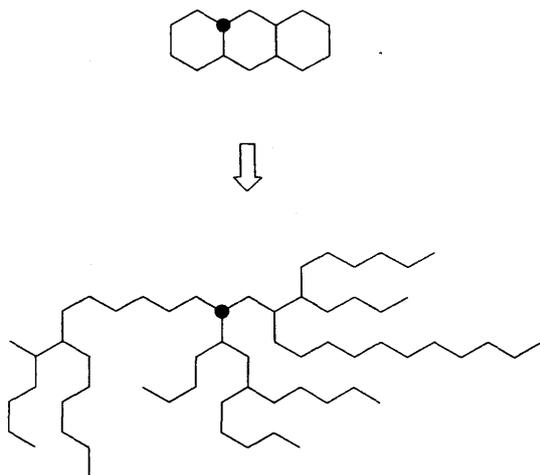


Fig.2 A corresponding tree conjugated system for a TRS of an anthracene at 13th

## 2 本論

ここで提案するTRSの化学的性質を記述する量子化学的指数の近似的計算法の基本的な考え方は、ヒュッケル近似下のグリーン関数のダイソン方程式から容易に導くことができる次の摂動論的關係式に基づく。

$$\delta E = \sum_r q_r \delta \alpha_r - \sum_{r,s} p_{rs} \delta \beta_{rs} \quad (3)$$

$$\delta E^{\text{ref}} = \sum_r q_r^{\text{ref}} \delta \alpha_r - \sum_{r,s} q_{rs}^{\text{ref}} \delta \beta_{rs} \quad (4)$$

ただし、式(3)と式(4)の中で、 $q$ と $p$ はそれぞれ $\pi$ 電子密度と結合次数を表し、 $E$ は全 $\pi$ 電子エネルギーを表す。また、 $\alpha$ と $\beta$ はそれぞれクーロン積分と共鳴積分を表し、 $\delta$ はその量の変化分を、ref.はその量がTRSのものを示す記号とする。議論を単純にするために、ここでは $\alpha$ と $\beta$ の1次の摂動しか考慮しなかったが、式(3)と式(4)を高次の摂動にまで拡張すれば、次に示す手順と同様の手順でTRSの分極率などが近似的に算出できる。

さて、式(3)と式(4)から明らかに、

$$\frac{\partial E}{\partial \alpha} = q_r \quad (5)$$

$$\frac{\partial E^{\text{ref}}}{\partial \alpha_r} = q_r \quad (6)$$

$$\frac{\partial E}{\partial \beta_{rs}} = p_{rs} \quad (7)$$

$$\frac{\partial E^{\text{ref}}}{\partial \beta_{rs}} = p_{rs}^{\text{ref}} \quad (8)$$

の關係が成立するので、真の系においてもTRSにおいても、系の $q$ や $p$ を近似的に算出するには $\alpha$ または $\beta$ をわずかずつ変化させながら $E$ または $E^{\text{ref}}$ を計算し、得られた $E$ または $E^{\text{ref}}$ と $\alpha$ または $\beta$ の回帰直線の傾きを求めればよいことがわかる。 $E^{\text{ref}}$ を単独に算出するのであれば、TRSの方法に基づいて真の系よりもはるかに大きな対応構造のHMO法計算を行うよりも、TREを算出する際に用いられる特性多項式の解を求めるという手順に基づいた方が計算機のメモリーが節約でき、より大きな系をとりあつかうことが可能になる。このことは、後者の計算においてあつかう行列の次元が前者の計算の場合よりも小さくなることから明らかであろう。

さて、実際に上述の方法で $q^{\text{ref}}$ や $p^{\text{ref}}$ を近似的に算出する際には、どのようなソフトウェアを用いて $E^{\text{ref}}$ を求め、どのような範囲と刻みで $\alpha$ や $\beta$ を変化させれば、十分な近似度で結果が得られるのかということが問題になる。そこで次に、 $q^{\text{ref}}$ や $p^{\text{ref}}$ の解析的な解が既に得られているヒュッケルアヌレンでこの条件を検討していこう。ただし、 $E^{\text{ref}}$ の計算プログラムとしては、相原らによって開発され既に広く配布しているものを用いた<sup>1)</sup>。

### 2.1 近似計算条件の検討

予備的な計算から、 $\alpha$ と $\beta$ の変域が $\pm 0.01$ 以内であればヒュッケルアヌレンの $\delta E^{\text{ref}}$ と $\delta \alpha$ または $\delta \beta$ の間の相関に直線性を仮定してよいことがわかった。ただし以下の議論では、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $E$ 、の単位として $\beta$ を用いた。この予備的計算の結果に基づいて、 $\alpha$ と $\beta$ の変域( $\pm 0.01$ )を分割する刻みを変えながら上述の手順に従って求めた炭素数3から10までのヒュッケルアヌレンの $q^{\text{ref}}$ と $p^{\text{ref}}$ の近似値を真値とあわせてTable 1とTable 2にそれぞれに示した。ここで、 $q^{\text{ref}}$ と $p^{\text{ref}}$ の真値は既に報告した次式<sup>5)</sup>を用いて算出した。

$$p_1^{\text{ref}} = \frac{M}{N} \quad (9)$$

$$p_{12}^{\text{ref}} = \frac{1}{N} \sin \frac{M\pi}{2N} \cos \text{ec} \frac{\pi}{2N} \quad (10)$$

ただし、式(9)と式(10)で、 $N$ は炭素原子数、 $M$ は $\pi$ 電子数を表す。

この計算結果から、例えば、の場合を示した

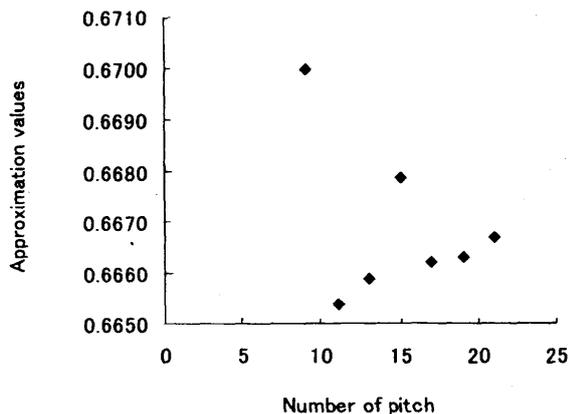


Fig.3 A convergent process of an approximate calculation value( $q^{\text{ref}}$ ,  $N=3$ ,  $M=2$ ).

Fig. 3のように、 $\alpha$ または $\beta$ の変域の分割数を多くしていくにつれて近似値が波打ちながら真値へ漸近していくことがわかった。以上のことから、 $q^{\text{ref}}$ と $p^{\text{ref}}$ の近似値を小数点以下2位までの精度で求めるには、すなわち真値と近似値の差を $\pm 0.004$ 以下にするためには、(と(の変域を $\pm 0.01$ としその区間を0.001の刻みで分割すればよいことがわかった。

## 2. 2 多核芳香族系への応用

前節で検討した計算条件を用いて、Fig. 4に示した12種類の多核芳香族系のTRSにおける $q^{\text{ref}}$ と $p^{\text{ref}}$ を求め、その結果をTable 3にまとめた。ただしここで、問題とする系が一種類の原子だけから成る場合にはTRSにおいてもクールソン・ラッシュブルグの定理12)が成立してとなることが予想され、近似計算もこの予測と矛盾しない結果を与えたので、Table 3には $p^{\text{ref}}$ だけを $p$ とともに示した。前節であつかったヒュッケルアヌレンよりもはるかに複雑なこれらの系のTRSにおいても先に示した条件下での近似計算が有効であることは、クールソン・ラッシュブルグの定理から予測されるという結果が有効数字の範囲内で再現されたことから支持される。

Figure 4に示した系は環状構造を数多く含むために、対応構造を書き下してその対応構造のHMO法計算の結果からTRSにおける $q$ や $p$ を算出するという従来の計算法では、結果を得るまでに時間のかかる系であった。しかしながら、上述の近似計算によれば、コンピューターの性能とプログラムにも依存するが、十数秒の計算時間と表計算のソフトウェアを利用して簡単におこなうことのできる回帰計算からTRSの化学的性質に関する情報を得ることが可能になった。

そして、このような複雑な系についてのTRSの情報が近似的にはあれ簡単に得られるようになったことで、例えばFig. 4の化合物aとbの $p_{5,22}^{\text{ref}}$ と $p_{5,22}$ の比較から予測できるように、6員環の列なりが折れまがると、折れまがりに接した6員環は系全体の環状構造の影響によってエネルギー的にその部分が安定化する、というような考察が可能になった。このよう

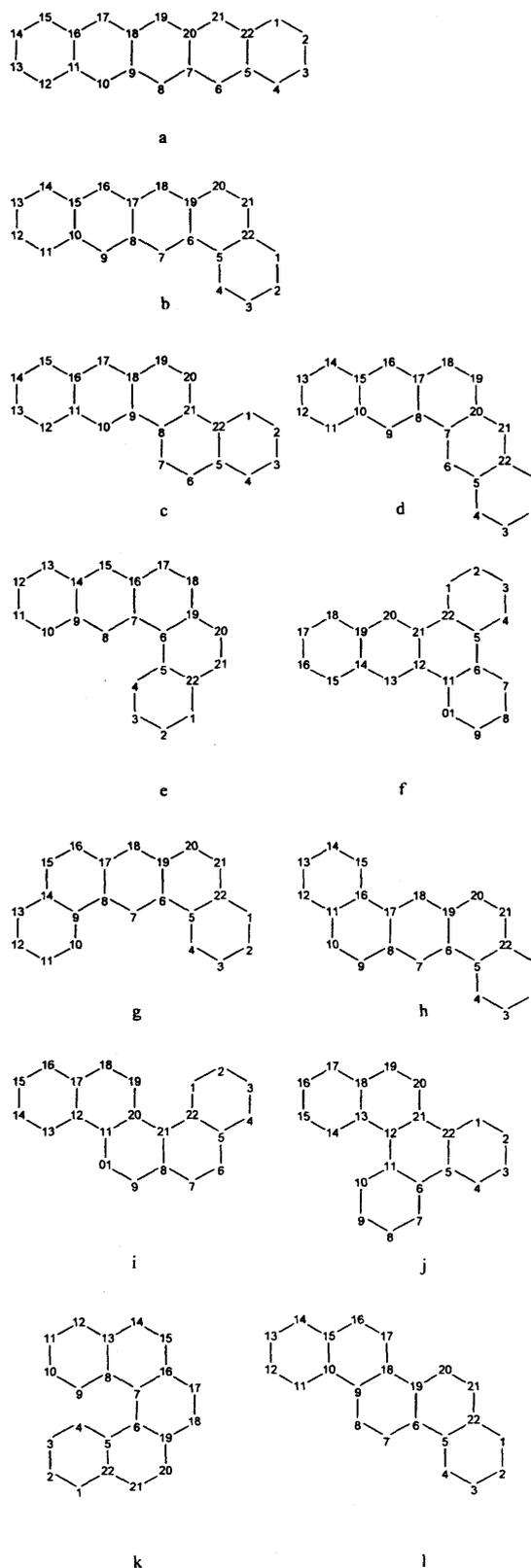


Fig.4 Conjugated systems investigated.

な考察をより確度の高いものにするためには今後さらに多くの多核芳香族についての計算データを積み重ねる必要があるが、上述の傾向は多核芳香族系の相対的な安定性の差異に関して以前クラーが経験的に提案した規則<sup>13)</sup> そのものであり、その規則に対してトポジカル・インデックス<sup>14)</sup> の観点とは異なる立場から化学グラフ理論的考察を加えることができたということは、今回提案したTRSの量子化学的指数の近似的計算法の大きな存在意義と考えられる。

Table 1 Relations between the size of the pitch and the approximated calculation value of  $q^{ref}$ 

N <sup>a)</sup>	M <sup>b)</sup>	q <sup>ref. ana. c)</sup>	pitch	q <sup>ref. app.</sup>		
				0.001	0.002	0.003
3	2	0.667		0.667	0.665	0.670
4	4	1.000		1.000	1.000	1.000
5	6	1.200		1.200	1.200	1.200
6	6	1.000		1.000	1.000	1.000
7	6	0.857		0.859	0.862	0.847
8	8	1.000		1.001	1.005	0.993
9	10	1.111		1.111	1.111	1.103
10	10	1.000		1.000	1.000	1.000

a) Number of atoms, b) number of electrons, c) reference 5.

Table 2 Relations between the size of the pitch and the approximated calculation value of  $p^{ref}$ 

N <sup>a)</sup>	M <sup>b)</sup>	p <sup>ref. ana. c)</sup>	pitch	p <sup>ref. app.</sup>		
				0.001	0.002	0.003
3	2	0.577		0.577	0.577	0.583
4	4	0.653		0.654	0.647	0.645
5	6	0.615		0.616	0.612	0.613
6	6	0.644		0.643	0.647	0.637
7	6	0.626		0.629	0.634	0.630
8	8	0.641		0.643	0.648	0.655
9	10	0.630		0.630	0.623	0.625
10	10	0.639		0.641	0.644	0.647

a) Number of atoms, b) number of electrons, c) ref. 5.

Table 3 Approximated calculation value of  $p^{ref}$  shown in Fig. 4

Species (TRE)	bond	$P_{ab}$	$p^{ref. ab}$	$\Delta P_{ab}^a)$					
a (.630)	1-2	.742	.716	.026	c (.781)	1-2	.709	.684	.025
	1-22	.529	.528	.001		1-22	.581	.580	.001
	2-3	.579	.566	.013		2-3	.615	.613	.002
	5-22	.472	.426	.046		3-4	.714	.685	.029
	7-20	.451	.423	.028		4-5	.567	.553	.014
	19-20	.596	.597	-.001		5-6	.525	.531	-.006
	20-21	.578	.570	.008		5-22	.533	.492	.041
	21-22	.622	.619	.003		6-7	.748	.716	.032
						7-8	.544	.553	-.009
						8-9	.460	.473	-.013
b (.725)	1-2	.698	.683	.015	8-21	.579	.518	.061	
	1-22	.584	.566	.018	9-10	.638	.621	.017	
	2-3	.630	.616	.014	9-18	.496	.467	.029	
	3-4	.693	.668	.025	10-11	.589	.582	.007	
	4-5	.599	.590	.009	11-12	.543	.541	.002	
	5-6	.443	.461	-.018	11-16	.492	.455	.037	
	5-22	.547	.493	.054	12-13	.732	.705	.027	
	6-7	.659	.639	.020	13-14	.591	.589	.002	
	6-19	.488	.450	.038	14-15	.733	.708	.025	
	7-8	.563	.557	.006	15-16	.540	.530	.010	
	8-9	.596	.590	.006	16-17	.595	.592	.003	
	8-17	.466	.430	.036	17-18	.620	.606	.014	
	9-10	.611	.604	.007	18-19	.507	.512	-.005	
	10-11	.533	.531	.002	19-20	.764	.740	.024	
	10-15	.479	.447	.032	20-21	.524	.531	-.007	
	11-12	.739	.709	.030	21-22	.481	.489	-.008	
	12-13	.583	.572	.011	d (.746)	1-2	.729	.704	.004
	13-14	.739	.715	.024		1-22	.545	.534	.011
	14-15	.533	.531	.002		2-3	.596	.584	.012
	15-16	.613	.608	.005		3-4	.728	.707	.021
16-17	.592	.585	.007	4-5		.548	.543	.005	
17-18	.569	.569	.000	5-6		.578	.579	-.001	
18-19	.640	.623	.017	5-22		.498	.457	.041	
19-20	.491	.506	-.015	6-7		.653	.630	.023	
20-21	.785	.753	.032	7-8		.435	.455	-.020	
21-22	.490	.503	-.013	7-20		.501	.466	.035	
				18-19	.790	.754	.036		
				19-20	.484	.496	-.012		
				20-21	.634	.610	.024		
				21-22	.584	.585	-.001		

## トポジカル参照系の量子化学的諸量の近似的計算法

<hr/>					
e (.779)	1-2	.713	.687	.026	
	1-22	.568	.558	.010	
	2-3	.614	.599	.015	
	3-4	.711	.690	.021	
	4-5	.576	.563	.013	
	5-6	.495	.496	-.001	
	5-22	.530	.489	.041	
	6-7	.473	.485	-.012	
	6-19	.580	.532	.048	
	7-8	.632	.616	.016	
	7-16	.494	.452	.042	
	8-9	.591	.589	.002	
	9-10	.542	.538	.004	
	9-14	.492	.453	.039	
	10-11	.733	.706	.027	
	11-12	.591	.584	.007	
	12-13	.733	.705	.028	
	13-14	.541	.532	.009	
	14-15	.594	.590	.004	
	15-16	.623	.614	.009	
	16-17	.505	.508	-.003	
17-18	.772	.736	.036		
18-19	.508	.509	-.001		
19-20	.528	.527	.001		
20-21	.756	.724	.032		
21-22	.524	.531	-.007		
<hr/>					
f (.845)	1-2	.686	.664	.022	
	1-22	.607	.588	.019	
	2-3	.640	.618	.022	
	3-4	.686	.664	.022	
	4-5	.607	.583	.024	
	5-6	.420	.451	-.031	
	5-22	.564	.519	.045	
	12-21	.513	.474	.039	
	14-19	.502	.459	.043	
	16-17	.598	.582	.016	
	17-18	.727	.700	.027	
	18-19	.549	.537	.012	
	19-20	.575	.574	.001	
	20-21	.658	.633	.025	
	21-22	.420	.447	-.027	
	<hr/>				
	g (.806)	1-2	.703	.683	.020
1-22		.579	.569	.010	
2-3		.626	.614	.012	
3-4		.698	.673	.025	
4-5		.594	.573	.021	
5-6		.453	.471	-.018	
5-22		.544	.497	.047	
6-7		.623	.605	.018	
6-19		.513	.476	.037	
18-19		.611	.596	.015	
19-20		.498	.505	-.007	
20-21		.780	.738	.042	
21-22		.498	.512	-.014	
<hr/>					
h (.807)	1-2	.703	.670	.033	
	1-22	.579	.566	.013	
	2-3	.626	.612	.014	
	3-4	.697	.674	.023	
	4-5	.595	.581	.014	
	5-6	.451	.470	-.019	
	5-22	.544	.498	.046	
	6-7	.629	.617	.012	
	6-19	.513	.468	.045	
	18-19	.605	.591	.014	
	19-20	.501	.505	-.004	
	20-21	.778	.737	.041	
	21-22	.499	.516	-.017	
	<hr/>				
i (.833)	1-2	.707	.683	.024	
	1-22	.581	.574	.007	
	2-3	.618	.607	.011	
	3-4	.710	.686	.024	
	4-5	.572	.558	.014	
	5-6	.515	.526	-.011	
	5-22	.535	.492	.043	
	6-7	.766	.729	.037	
	7-8	.517	.531	-.014	
	8-9	.539	.534	.005	
8-21	.565	.512	.053		
9-10	.739	.718	.021		
10-11	.553	.553	.000		
<hr/>					
j (.869)					
11-12	.472	.484	-.012		
11-20	.561	.507	.054		
12-13	.585	.563	.022		
12-17	.537	.482	.055		
13-14	.705	.681	.024		
14-15	.619	.603	.016		
15-16	.710	.683	.027		
16-17	.571	.557	.014		
17-18	.516	.520	-.004		
18-19	.761	.725	.036		
19-20	.527	.532	-.005		
20-21	.506	.510	-.004		
21-22	.483	.496	-.013		
<hr/>					
k (.835)					
1-2	.694	.676	.018		
1-22	.598	.580	.018		
2-3	.633	.609	.024		
3-4	.694	.672	.022		
4-5	.599	.579	.020		
5-6	.437	.463	-.026		
5-22	.557	.509	.048		
6-7	.600	.582	.018		
6-11	.554	.503	.051		
7-8	.693	.674	.019		
8-9	.632	.616	.016		
9-10	.696	.677	.019		
10-11	.593	.574	.019		
11-12	.452	.471	-.019		
12-13	.499	.498	.001		
12-21	.599	.538	.061		
13-14	.574	.561	.013		
13-18	.528	.483	.045		
14-15	.713	.685	.028		
15-16	.612	.597	.015		
16-17	.716	.693	.023		
17-18	.565	.554	.011		
18-19	.531	.531	.000		
19-20	.746	.718	.028		
20-21	.547	.543	.004		
21-22	.439	.466	-.027		
<hr/>					
l (.832)					
1-2	.710	.682	.028		
1-22	.570	.556	.014		
2-3	.619	.603	.016		
3-4	.705	.682	.023		
4-5	.586	.573	.013		
5-6	.471	.477	-.006		
5-22	.537	.491	.046		
6-7	.554	.558	-.004		
6-19	.563	.510	.053		
7-8	.732	.709	.023		
18-19	.493	.481	.012		
19-20	.532	.536	-.004		
20-21	.758	.726	.032		
21-22	.517	.528	-.011		
<hr/>					
a) $\Delta p_{ab} \equiv p_{ab} - p_{ab}^{ref}$ .					

### 3 結論

クーロン積分または共鳴積分の変化に対する特性多項式の解の変化から、TRSの量子化学的性質を記述する $\pi$ 電子密度や結合次数を近似的に求める計算法を提案した。この計算法によって、従来の対応構造のHMO法計算にもとづく計算法では困難であった、大きな $\pi$ 電子共役系のTRSの量子化学的性質の検討が可能になった。

なお、本研究の一部は平成13年度山口県立大学研究創作活動助成によって行われたものであり、ここに記して感謝する。

### 引用文献

- 1) この報文をトポロジカル参照系の研究 (第7報) とする。
- 2) S.Aono, K.Nishikawa, Bull.Chem.Soc.Jpn., 53, 3418(1980); S.Aono, T.Ohmae, K.Nishikawa, Bull.Chem.Soc.Jpn., 54, 1645(1981); 樋口治郎編、青野茂行、"分子の電子状態"、共立出版(1986)pp.143~160.
- 3) J.Aihara, J.Am.Chem.Soc., 98, 2750(1976); I.Gutman, M.Milun, N.Trinajstic, Croat.Chem.Acta, 48, 87(1976).
- 4) 大前貴之、日化、1995, 948.
- 5) 大前貴之、日化、1996, 16.
- 6) 大前貴之、日化、1996, 116.
- 7) 大前貴之、日化、1996, 334.
- 8) 大前貴之、日化、1998, 157.
- 9) 大前貴之、山口県立大学生活科学部研究報告、25, 1(1999).
- 10) J.Aihara, J.Am.Chem.Soc., 117, 4130(1995); Bull.Chem.Soc.Jpn., 72, 7(1999).
- 11) 岡 修、高嶋 洋、相原惇一、化学、40(1)、付録1(1985).
- 12) 米沢貞次郎、田親義、加藤博史、今村 詮、諸熊 奎治、"三訂 量子化学入門"、化学同人(1983)pp. 344~347.
- 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.30~32.
- 14) H.Hosoya, Bull.Chem.Soc.Jpn., 44, 2332(1972); T.Yamaguchi, M.Suzuki, H.Hosoya, Natural Science Report Ochanomizu University, 26, 39(1975).