

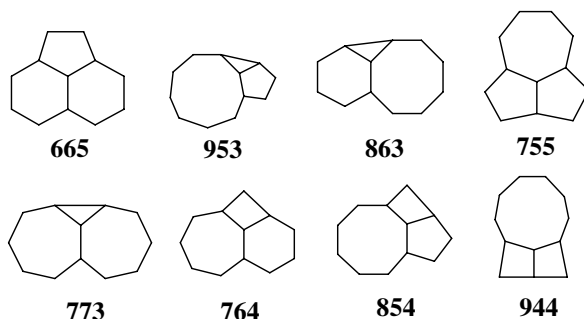
1003 非ベンゼン系縮合多環炭化水素の芳香族性のグラフ理論的解析

○細矢治夫・西本吉助

(お茶大名誉・阪市大名誉)

著者の一人(HH)は、共役不飽和炭化水素の π 電子系の安定性や芳香族性を極めて簡単に予測できる芳香族性インデックス ΔZ を、グラフ理論的分子軌道法を使って提出した [1]。この ΔZ は、炭素原子骨格を表すグラフについて、(1) 全ての偶数員環(その中にブリッジが含まれていても可)、(2) 互いに隣接しない2個の環で、炭素原子数の総和が偶数になる全ての組合せ、(3) 互いに隣接しない3個以上の環で、炭素原子数の総和が偶数になる全ての組合せを調べ上げることによって求めることができる。計算としては、それらの環を元のグラフから除いてできる部分グラフのトポロジカルインデックス Z [2-5]を足したり引いたりすることによって得られる。この ΔZ によって、環が複雑に絡み合った不飽和共役 π 電子系の安定性、即ち「拡張 Hückel 則」を理解することができる。

単環の不飽和共役炭化水素(アヌレン)の中で、 $4n+2$ 員環は π 電子系を強く安定化させるが、 $4n$ 員環は強く不安定化させる、といういわゆる Hückel の $4n+2$ 則は最も簡単な応用例である。ところが、2つ以上の不飽和環が共役している多環状不飽和共役炭化水素の芳香族性については、全く誤った通則が一般に流布している。そこで、ペリ縮合3環 12π 系の下のような8種の異性体の π 電子構造のトロジー依存性を調べた。



これらの系の ΔZ とHMOの全 π 電子エネルギー E_π の間には、HOMOが反結合性という異常な性質をもつ773を除いて、ほぼきれいな直線関係が成立する。そして、これらの E_π の相対的な違いの由来についても、極めて容易に理解することができた。

次に、これらの異性体の構造最適化の計算を6-31G(d,p)基底関数でHFとB3LYPレベルで行ったところ、3員環の歪みの大きな系を除いて全電子エネルギーと ΔZ との間に良好な相関関係が得られた。PPP計算の結果も含め、 ΔZ の数理化学的な意味と有用性について議論する。

- [1] H. Hosoya, K. Hosoi, I. Gutman, *Theor. Chim. Acta*, **38**, 37 (1975). [2] H. Hosoya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **44**, 2332 (1971). [3] H. Hosoya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **76**, 2233 (2003). [4] H. Hosoya, *Advances in Quantum Chemistry*, in press (2005). [5] H. Hosoya, *Monatsch. Chem.*, in press (2005).