

2003 不飽和共役系の中を π 電子はどう動くのか — 有機電子論の再構築

○ 細矢治夫 (お茶大 名誉)

1 有機電子論と巻矢印

有機電子論のレシピによれば、図 1a と b を描くことによって、アニリンやフェノールの求電子置換のオルトパラ配向性と、ヘキサトリエンの異性体へのヘテロ原子置換による分子内の電子移動が、それぞれ簡単に説明することができる。しかし、ロビンソンやインゴルドから現代に至るまでの世界中の有機化学のどの書にも、このようなレシピの理論的正当性についての解説を見出すことはできない。

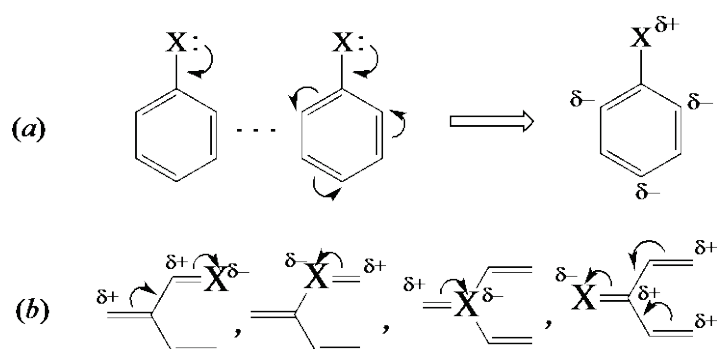


図 1. 有機電子論の巻矢印による (a) オルト-パラ配向性と (b) 交差共役の電子移動 の説明図

この問題について、演者は既にいくつもの原報や解説を書いて来た。¹⁻⁵⁾ 今回は、従来看過されて来た「交差共役」という概念を見直すことによって、有機電子論の巻矢印 (curly arrow) の理論的正当性とその使用限界を示すことができることを報告する。

2 平均共役長

交差共役のある不飽和共役炭化水素の中で、図 2 のように平均共役長 L を定義すると、オクタテト

		L	$E\pi$	Z
1	<chem>CH2=CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH2</chem>	$\frac{4}{1}$	9.5175	34
2	<chem>CH2=CH-CH=CH-CH=CH2</chem>	$\frac{3+3}{2}$	9.4459	32
3	<chem>CH2=CH-CH=CH-CH=CH-CH2</chem>	$\frac{2+3}{2}$	9.4093	31
4	<chem>CH2=CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH2</chem>	$\frac{2+2+2}{3}$	9.3317	29

図 2 オクタテトラエンの平均共役長 L 、全 π 電子エネルギー $E\pi$ 、 Z インデックス
ラエンの 4 種の異性体の L は、ヒュッケル法の全 π 電子エネルギー $E\pi$ とともに、トポロジカルインデッ

クス Z とも、非常に良い相関関係を示すことが分った。^{4,5)}

それをグラフに表すと、図3の C_8H_{10} の四つの点のようになる。この図には、デカペンタエン $C_{10}H_{12}$ の11種、及びヘキサトリエン C_6H_8 の2種の異性体についての結果も示してある。なお、ここには図示していないが、 $E\pi$ と Z との相関は極めて良い。

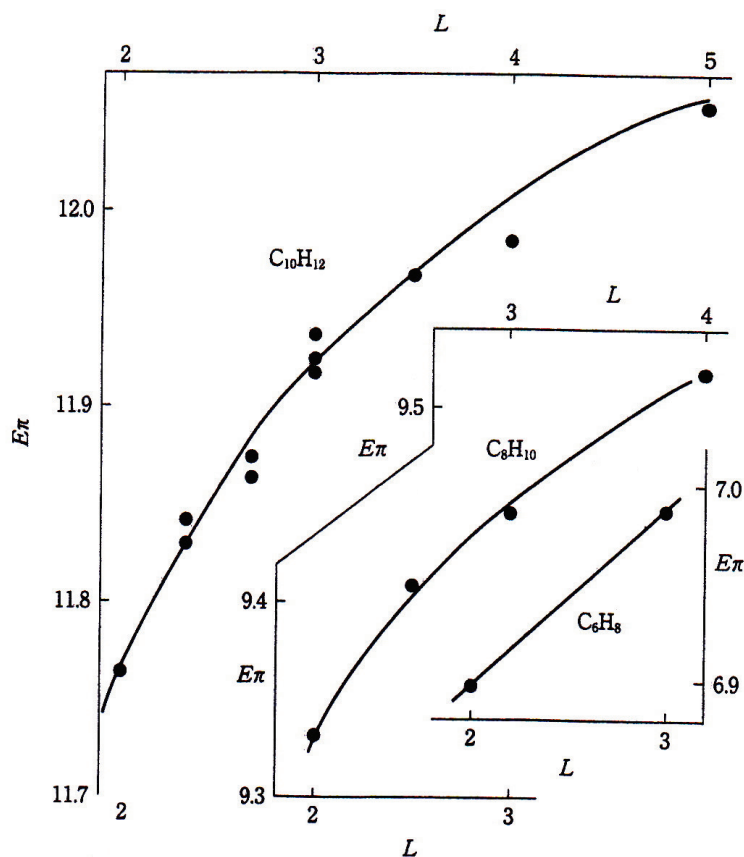



図3 ヘキサトリエン、オクタテトラエン、デカペンタエンの $E\pi$ の L 依存性

因みに、これらの異性体の中で最安定は直鎖、最不安定は楕円構造  のものである。更に、Coulson と Longuet-Higgins の摂動論を援用することによって、不飽和共役 π 電子系は、交差共役の度合いが進むほど不安定になるが、これらのローカルな構造の寄与を積み重ねることによって、かなり定量的に分子内の電子移動と系の安定性を理解できることが示された。

更に、 $(4n+2)$ π 電子系の芳香族性、有機電子論の裏付けと適用限界等についても議論を進める。

[参考文献]

- 1) 細矢治夫 (長倉三郎と共著), 有機電子論の基礎概念, 「化学反応の機構 (現代物理化学講座 11)」, 東京化学同人(1970), pp.173. 2) H. Hosoya, *J. Mol. Structure (THEOCHEM)*, **461-462** (1999) 473.
- 3) H. Hosoya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **76** (2003) 2233. 4) H. Hosoya, *Current Computer-Aided Drug Des.*, **6** (2010) 225. 5) 細矢治夫, 不飽和炭化水素, 「はじめての構造化学」, オーム社 (2013), pp. 151.