

有機電子論の再構築 II. Cross-conjugation

○ 細矢治夫 (お茶大 名誉)

1 問題点の整理と確認

前回の報告で、有機電子論のレシピの理論的正当性と適用限界について理論化学的な再検討が必要なことは既にアピールしたが、¹⁾ 何故この重要な問題が化学の世界で長い間等閑視されて来たかも含めて考えてみたい。²⁾

そこで先ず「有機電子論」であるが、これは σ 電子系と π 電子系、炭化水素とヘテロ置換体、分子の安定性と反応論等、実に広がり大きな領域である。その第一段階で、しかも最重要な問題が不飽和共役炭化水素の構造安定性である。本研究の主ターゲットはそこにある。

前回の発表でも指摘したことであるが、そのかぎを握る重要な概念が cross-conjugation (交差共役) であるのに、現在流布している多くの有機化学の教科書にはそれに関する記述がない、というのが現状である。その原因についての著者の考えを以下に箇条書きする。

- 1) acyclic polyene の多くは重合や縮合しやすいために、単離された分子種が極めて少ない。
- 2) 従って、分子構造や電子構造についての実験データも極めて少ない。
- 3) ブタジエンやカロテノイド以外で、有用な性質の知られているものがほとんどない。
- 4) 芳香族性や反芳香族性の問題の陰に隠れて理論家の興味を惹かなかった。
- 5) cross-conjugation の定義が曖昧であった。
- 6) cross-conjugation とヘテロ原子置換による電子の流れとの関連性が認識されていなかった。
- 7) cross-conjugation の概念と化学の他の分野の問題との関連性が認識されていなかった。

さて、以上の問題点の中で最近いくつかの進展があったので、それを紹介しよう。新しい手法の発見によって多くの acyclic polyene が合成されるようになったので、2) までには行かないが、1) に関しては格段の進歩が見られた。また、天然にも意外なところで acyclic polyene が発見されている。3) に関することであるが、最近 C=C 二重結合が 27 個共役したポリエンが合成されたり、その他にも新たな発見があるようである。4) と 5) については、現在著者が格闘している^{1,3-7)}。一方、分子物理学の最先端の話題の一つである量子干渉 (quantum interference) の問題や、電子回路設計の分野で話題になっている単分子・超分子電子工学 (unimolecular and supramolecular electronics) の領域でも cross-conjugation が問題のかぎを握っているらしいことが判明しつつある。

2 不飽和共役系の安定度を支配する要素

著者がグラフ理論的分子軌道法 (GTMO) を提唱したとき、炭化水素分子の全 π 電子エネルギー $E\pi$ がその分子の素原子骨格のグラフ G の Z -インデックスと高い相関関係にあることを示した。⁸⁾

$$E\pi \propto Z \quad (1)$$

しかし、その時は芳香族性の問題に焦点を当てていたために、ケクレ構造が一つしか描けない共役ポリエンの構造安定性については深く考察が及んでいなかった。本研究はそれを補完するも

のである。

前報の予稿には、既にオクタテトラエン (4 種) とデカペンタエン (11 種) の各異性体について (1) の関係が極めてよく成立つことを示したので、ここでは 30 種のドデカヘキサエンについての結果を図 1 に示した。

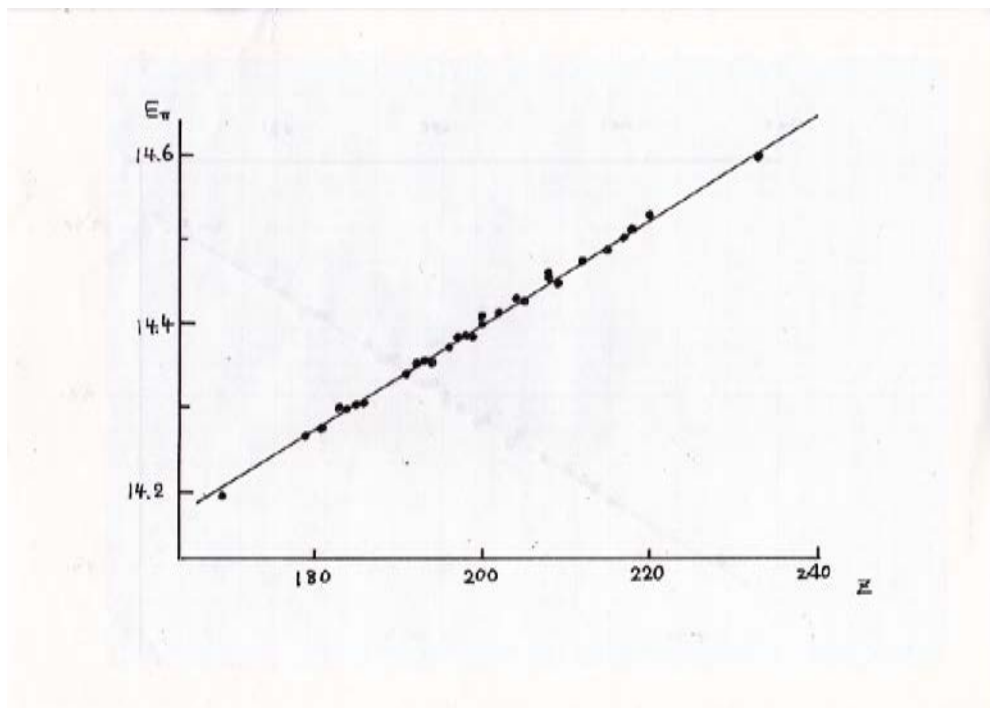
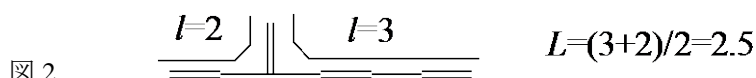


図 1 ドデカヘキサエンの異性体の全 π 電子エネルギーの E_{π} の Z 依存性

この問題はこれで完結しているように見えるが、 Z の値がどのような構造依存性をもつかはそれほど明快には分かっていないので、それをここで明らかにしたい。先ず第 3 級炭素原子の数 T が増える毎に E_{π} が低くなることは従来からも指摘されて来た。それをクリアにするために「平均結合長 L 」を以下のように定義する。^{1,6,7)}

3 平均結合長

既に前回の報告で紹介したことではあるが、ここで改めて説明する。¹⁾ 図 2 のような、ケクレ構造が一つしか描けない共役ポリエンを考えよう。その中で、二重結合から始まって、二重・単・二重・・・と続き二重結合で終わるできるだけ長い共役鎖を全て考え、それぞれの鎖の中の二重結合の数 l の平均値を平均共役鎖 L と定義する。図 2 では $L=2.5$ である。偶数員環の中だけで閉じるような結合鎖は始めと終りが一意的に決まらないのでこの範疇には入らないが、奇数員環を含む系にも、この概念を当てはめることができる。



前報では、デカペンタエンまでについて、それぞれ、 L が E_{π} とよい相関をもっていることを紹介したので、ここでは 30 種のドデカヘキサエンの L 依存性を図 3 に示した。

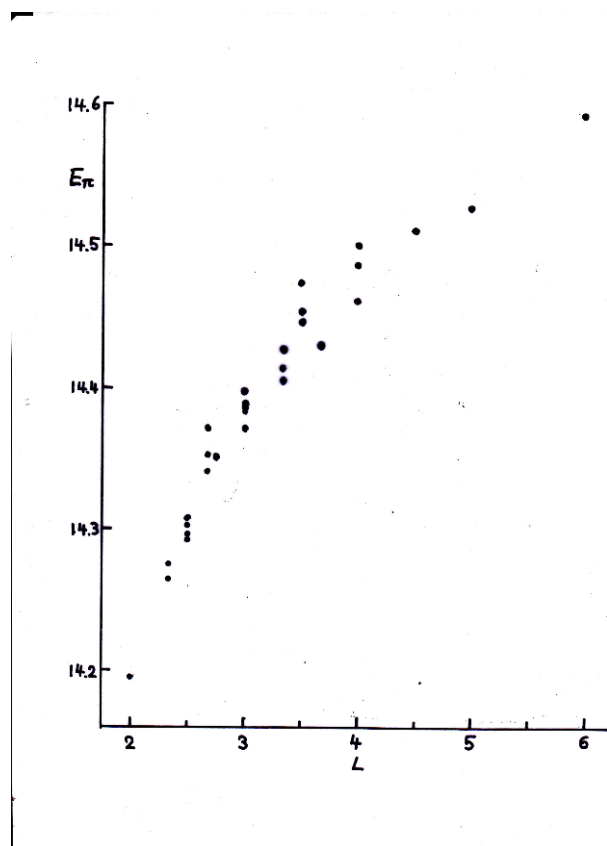


図3 ドデカヘキサエンの E_{π} の L 依存性

図1の Z との関係と比較すれば、ばらつきは大きいのだが、こんなに簡単な指標で多くの異性体の全 π 電子エネルギー E_{π} の大小関係が説明されることに注目したい。

これらの結果を以下のように解釈することができる。即ち、直鎖のポリエンを分断するように $C=C$ 結合が cross-conjugation で割り込むことによって、 π 電子系の有効的な長さが短くなり、その分だけエネルギーが不安定化する。その割合は、単純な平均共役長の長さによってほぼ定量的に見積もることができる。

この cross-conjugation の考えを N、O 等のヘテロ原子置換した共役系にも拡張することによって、 π 電子系の中の電子の流れを半定量的に説明することができる。未だ試行錯誤的な考究は続いているが、有機電子論の再構築についてのこのような話の流れを口頭発表の場で紹介したい。

[参考文献]

- 1) 細矢治夫, 日本コンピュータ化学会 2013 年秋季年会予稿集 2003.
- 2) 細矢治夫, 化学, **69** (3) (2014) 27.
- 3) 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.
- 4) H. Hosoya, *J. Mol. Structure (THEOCHEM)*, **461-462** (1999) 473.
- 5) H. Hosoya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **76** (2003) 2233.
- 6) H. Hosoya, *Current Computer-Aided Drug Des.*, **6** (2010) 225.
- 7) 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.
- 8) H. Hosoya, K. Hosoi, I. Gutman, *Theor. Chim. Acta*, **38** (1975) 37-47.