半経験的分子軌道法によるY字芳香族性の魔法数の研究

大前貴之*

山口県立大学看護栄養学部栄養学科、〒753-8502 山口県山口市桜島3-2-1

(Received October 2, 2019; Accepted October 31, 2019)

半経験的分子軌道法を用いて、 n -トリデンテンにおけるY字芳香族性の発現を予言する魔法数の有効性を検討した。魔法数と同数の π 電子を含む n -トリデンテンのイオンにおいて、反応論的な安定化と関連するHOMO-LUMOギャップの値が増加する傾向を示唆する計算結果が得られた。また、エネルギー論的観点と反応論的観点の両方から、6-トリデンテンの陰イオンにおいてY字芳香族性が発現する可能性が示唆された。

キーワード: PM5、MOPAC、Y字芳香族性、魔法数、HOMO-LUMOギャップ

まで知られていなかったため、理論的にも実験的にも、系統的な研究が実行できない状況にあった。

1 緒言

グアニジンの強い塩基性を説明するために提案されたY字芳香族性の概念においては、 π 電子共役系の分岐構造が系にエネルギー論的な安定化をもたらすと考えられる [1]。従来の芳香族性の概念では必須であった環状の π 電子共役系の存在を前提としないこの新しい芳香族性の概念は、分子設計の作業仮説として魅力的な可能性を秘めており、これまで数多くの研究がなされてきた [2-7]。しかしながら、最も単純な環状の π 電子共役系を持つアヌレンにおいて芳香族性が発現する π 電子数を予測する $4n+2$ 則 [8] に対応する規則がY字芳香族系にはこれ

Figure 1 n -Tridentene.

* ohmae@yamaguchi-pu.ac.jp

そこで筆者は前報でY字芳香族性におけるアヌレンに相当する分子としてFig.1に示したn-トリデンテンを提案し、その π 電子共役系が閉殻を形成することによってエネルギー論的な安定化が生じると仮定して、Eq.1に示したY字芳香族性における魔法数を導いた [9]。

本報では、有機合成の現場でも広く利用され、高い信頼性を得ている半経験的分子軌道 [10,11] を利用し、前報で報告した魔法数の有効性を検討する。また同時に、具体的な合成目標となりうるY字芳香族化合物の検索も試みる。

$$N = 3n - \frac{1 - (-1)^n}{2}, n = 1, 2, 3, \dots \quad (1)$$

2 計算方法とモデル化合物

2.1 計算方法

モデル化合物の基底状態の構造の最適化は、SCIGRESS MO Compact ver.1.0.0 Standard (富士通) のPM5法 [12,13] を用いて行い、生成熱とMOデータ、及び最適化構造を求めた。

2.2 モデル化合物

モデル化合物としては、Fig.1に示したn-トリデンテン ($n=1\sim6$) を取り上げた。この分子は、トリメチレンメタンの3個のメチレンをそれぞれn個の炭素原子から成る鎖状共役系に置き換えた構造を持つ。この鎖状共役系には様々な配置が可能であるが、本報はヒュッケル近似の水準で求めた魔法数の検証を目的としているため、鎖状共役系が放射状に伸びた配置のトリデンテンをモデル系として採用した。

また、魔法数に対応する個数の π 電子が含まれると予想される荷電状態では最適化構造として平面形かそれに近い構造が与えられたので、魔法数の検証に用いる生成熱とMOデータは参照系を含めすべて平面構造に固定して計算したデータを用いることとした。

3 結果と考察

6種類のn-トリデンテン ($n=1\sim6$) の生成熱と

Table 1 Quantum-chemical data of n-Tridentene and a reference system calculated using a semi-empirical molecular orbital method.

N	M	Species	ΔH_f	$\Delta \epsilon_{HL}$
4	4	C ₄ H ₆	28.73771	9.9457
4	4	1-tridentene	109.20234	4.7517
4	2	C ₄ H ₆ ²⁺	572.58785	8.9205
4	2*	1-tridentene ²⁺	557.93776	11.0108
4	6	C ₄ H ₆ ²⁻	176.38200	8.2345
4	6*	1-tridentene ²⁻	165.29564	10.2935
7	7	C ₇ H ₉	62.78176	0.0000
7	7	2-tridentene	64.56472	0.0000
7	6	C ₇ H ₉ ⁺	223.98636	7.2893
7	6*	2-tridentene ⁺	227.53426	8.4185
7	8	C ₇ H ₉ ⁻	26.37724	7.1055
7	8*	2-tridentene ⁻	29.44415	8.0759
10	10	C ₁₀ H ₁₂	69.21545	7.8910
10	10	3-tridentene	137.72989	3.7115
10	8	C ₁₀ H ₁₂ ²⁺	496.74026	6.8789
10	8*	3-tridentene ²⁺	508.82617	7.4369
10	12	C ₁₀ H ₁₂ ²⁻	98.71819	6.7291
10	12*	3-tridentene ²⁻	110.60365	7.2524
13	13	C ₁₃ H ₁₅	103.83481	0.0000
13	13	4-tridentene	105.21851	0.0000
13	12	C ₁₃ H ₁₅ ⁺	251.32290	5.9174
13	12*	4-tridentene ⁺	253.46107	6.8934
13	14	C ₁₃ H ₁₅ ⁻	52.64671	5.9037
13	14*	4-tridentene ⁻	54.31928	6.7545
16	16	C ₁₆ H ₁₈	109.61430	7.3227
16	16	5-tridentene	173.66287	3.3115
16	14	C ₁₆ H ₁₈ ²⁺	491.82161	6.1241
16	14*	5-tridentene ²⁺	507.91719	6.2101
16	18	C ₁₆ H ₁₈ ²⁻	93.18828	6.0937
16	18*	5-tridentene ²⁻	108.32751	6.1592
19	19	C ₁₉ H ₂₁	144.43086	0.0000
19	19	6-tridentene	146.01802	0.0000
19	18	C ₁₉ H ₂₁ ⁺	287.34579	5.3219
19	18*	6-tridentene ⁺	287.69580	6.1313
19	20	C ₁₉ H ₂₁ ⁻	87.92006	5.3606
19	20*	6-tridentene ⁻	87.77798	6.0912

N: number of carbon atoms, M: number of π electrons, M*: magic number,

ΔH_f : Heat of Formation (kcal/mol),

$\Delta \epsilon_{HL}$: HOMO-LUMO gap (eV).

HOMO-LUMOギャップの値をTable 1にまとめた。また、エネルギー論的な安定化の基準として [9]、各トリデンテンと同数の炭素原子と π 電子から成る鎖状共役系をn-トリデンテンと同じ方法で計算した結果もTable 1に示した。ただし、計算するn-トリデンテンの荷電状態は、それぞれのn-トリデンテンが魔法数と同数の π 電子を持つと同時に荷電数の絶対値が最小の場合に限定した。

例えば、3-トリデンテンの場合、中性の系には10個の π 電子が存在する。この値に最も近い魔法数は8と12であるので、3-トリデンテンとその参照系である $C_{10}H_{12}$ の計算をそれぞれ中性と ± 2 の荷電状態で実施すると、Table 2に網掛けをして示したように、魔法数と π 電子数が一致した場合には、3-トリデンテンの π 電子軌道の縮退パターンが、魔法数を提案する際の根拠としたヒュッケル近似下の π 電子軌道の縮退パターン [9] と一致した。

Table 2 Molecular-orbital energy of 3-Tridentene and its ions.

	3-tridentene	3-tridentene ²⁺	3-tridentene ²⁻
ϵ_{10}	3.3507	-5.8602	11.7317
ϵ_9	2.0033	-6.4914	10.1872
ϵ_8	1.4173	-6.4915	10.1872
ϵ_7	0.5649	-7.9243	8.5618
ϵ_6	-2.4855	-9.9756	1.3094
ϵ_5	-6.1970	-9.9757	1.3094
ϵ_4	-9.2426	-17.4126	-1.0253
ϵ_3	-10.8241	-19.4964	-2.9227
ϵ_2	-11.6174	-19.4965	-2.9227
ϵ_1	-13.0228	-21.7910	-4.2801

Unit of ϵ_i is eV.

生成熱の値の比較からエネルギー論的な安定化の期待できる系を検索すると、グアニジンのモデル系である3-トリデンテンを除けば、参照系の鎖状共役系よりもエネルギー的に安定である可能性が示唆されたのは、Table 1の最終行に網掛けで示した6-トリデンテン (Fig.2) の陰イオンだけであった。興味深いことに、6-トリデンテンの腕の部分のaからfまでの結合の結合交替の大きさは、Table 3に示したとおり、陰イオンにおいて最小になった。

次にHOMO-LUMOギャップの大きさを検討すると、Table 1に網掛けをして示したとおり、すべての系において魔法数と同数の π 電子を含むトリデンテンイオンのHOMO-LUMOギャップの大きさが、対応する参照系のHOMO-LUMOギャップの大きさを上回った。HOMO-LUMOギャップの大きさは反応性

の高低との関連づけが可能であり [14]、Table 1で観察されたHOMO-LUMOギャップの傾向は、魔法数と同数の π 電子を含むトリデンテンイオンにおいて反応性が低下していることを示唆していると考えられる。

Figure 2 6-Tridentene and its chemical bonding.

Table 3 Bond lengths of the 6-Tridentene arm portion.

	neutral	anion	cation
l_a	1.320	1.324	1.324
l_b	1.457	1.447	1.451
l_c	1.333	1.341	1.343
l_d	1.451	1.433	1.435
l_e	1.344	1.353	1.355
l_f	1.431	1.421	1.425
$\Sigma_x(l_x/l_a)$	6.315	6.283	6.294

l_x : Length of the bond x (Å).

4 結論

以上の結果から、
a: 6-トリデンテンの陰イオンは、エネルギー的な安定化と反応論的な安定化の両方が期待できる系であること、
b: 魔法数と同数の π 電子を含むトリデンテンイオンにおいて、HOMO-LUMOギャップの値が対応する参照系の値よりも大きくなること、
 の2つの結論を得た。

この事は、前報で提案した魔法数が、エネルギー論的な安定化ではなく反応論的な安定化を预言する数値であることを示唆していると考えられる。閉殻を形成している希ガス元素の化学的な反応性が小さいことを考慮すると、閉殻の形成を必要条件として求めたn-トリデンテンの魔法数が反応性の低下を预言すると考えることは、無理のない仮説であると考えられる。

謝辞

この研究をまとめるにあたり、株式会社富士通九州システムズ様に資料の提供を賜りましたことを、ここに記して感謝します。

文献および注

- [1] P. Gund, *J. Chem. Educ.*, **49**, 100-103(1972).
- [2] L. Grajcar, G. Berthier, J. Faure, J.-P. Fleury, *Theor. Chim. Acta*, **71**, 299-304(1987).
- [3] T. Ohwada, H. Kagawa, H. Ichikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70**, 2411-2415(1977).

- [4] T. P. Radhakrishnan, I. Agranat, *J. Org. Chem.*, **66**, 3215-3219(2001).
- [5] A. Dworkin, R. Naumann, C. Seigfred, J. M. Karty, Y. Mo, *J. Org. Chem.*, **70**, 7605-7616(2005).
- [6] I. J. Binoy, C. James, J. I. Hubert, V. S. Jayakumar, *J. Mol. Struct.*, **784**, 32-46(2006).
- [7] I. Rozas, G. S. Sanz, I. Alkarta, J. Elguero, *J. Phys. Org. Chem.*, **26**, 378-385(2013).
- [8] M. Sainsbury, *Aromatic Chemistry*, Oxford University Press Inc., New York, (1992) pp.3-7.
- [9] 大前貴之, *Journal of Computer Aided Chemistry*, **19**, 19-25(2018).
以下、この報文を前報と呼ぶ。
- [10] 田辺和俊, 堀 憲次, 分子軌道法で見る有機反応, 丸善, 東京 (1997) pp.1-19.
- [11] 染川賢一, 有機分子の分子軌道計算と活用, 九州大学出版会(2013) pp.79-92.
- [12] J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.*, **10**, 221-264(1989).
- [13] J. J. P. Stewart, *MOPAC2002 Manual*, Fujitsu Limited, Tokyo (2001).
- [14] V. I. Minkin, M. N. Glukhovtsev, B. Y. Simkin, *Aromaticity and Antiaromaticity*, John Wiley & Sons, Inc., New York (1994) pp.80-85.

Studies of Magic Numbers of Y-Aromaticity Using a Semi-Empirical Molecular Orbital Method

Takayuki Ohmae *

Department of Human Nutrition, Faculty of Nursing and Human Nutrition, Yamaguchi Prefectural
University, 3-2-1 Sakurabatake, Yamaguchi City, Yamaguchi 753-8502 Japan

Using a semi-empirical molecular orbital method, we have studied the efficacy of magic numbers to predict the emergence of Y-aromaticity in specific compounds having a trifurcated structure, which we simply referred to as “n-Tridentene” in our previous report. In this study, we obtained computational results suggesting a tendency of increase in the HOMO–LUMO gap, relating to the kinetic stabilization, of n-Tridentene ions containing the same number of π electrons as the magic number. Furthermore, energetic and reaction kinetics considerations suggest the possible development of Y-aromaticity in the 6-Tridentene anion.

Keywords: PM5, MOPAC, Y-aromaticity, magic number, HOMO-LUMO gap

* ohmae@yamaguchi-pu.ac.jp