

平成 21 年 5 月 28 日現在

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2006～2009

課題番号：18550016

研究課題名 (和文) 環状共役系の環電流に伴う反磁性の理論的解析

研究課題名 (英文) Theoretical Analysis of Ring-Current Diamagnetism of Cyclic Conjugated Systems

研究代表者

相原 惇一 (AIHARA JUN-ICHI)

静岡大学・理学部・客員教授

研究者番号：40001838

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：(1) 反磁性 (2) 環電流 (3) 芳香族性 (4) 環状共役系 (5) メビウス共役系

1. 研究計画の概要

現在流布している環状共役分子の芳香族性の磁氣的基準 (環電流、反磁性磁化率、化学シフト、NICS 等) の効用と限界を明らかにし、種々の環状共役分子の形や環状構造に伴う安定化エネルギーと反磁性の関係の解明を目指す。特に、環状共役化合物に特有の物理的・化学的性質の背後にあるロジック (原理や規則性) の追求を目指す。そのために、共役系の磁性や電子状態を直接分子の構造や部分構造と関連づけるグラフ理論的方法を多用する。また、本研究課題と関連する予想外の研究成果が得られるようにも努力する。

2. 研究の進捗状況

これまでに得られた主な研究成果は次の通りである。

(1) 多種多様の環状共役系について、環電流磁化率から推定した芳香族安定化エネルギー (磁氣的共鳴エネルギー、MRE) とトポロジ-的共鳴エネルギー (TRE) の間のよい相関が認められることから、芳香族性と環電流反磁性が同じ環状共役に由来することを明らかにした。またこの相関から、従来の芳香族性の磁氣的基準の効用と限界がきわめて明瞭になった。

(2) これまで芳香族分子とは見なされなかったジシクロペンタ縮合ポリアセン類、ポリアセンキノドジメタイド類、*p*-ポリフェニル- α,ω -キノドジメタイド類でも、多くの6員環を含む場合には、かなり大きな反磁性環電流が誘起され、適度の芳香族性を示すことが明らかになった。

(3) 伝統的なポルフィリン化学では、ポルフ

ィリン分子をアヌレン誘導体と見なし、基本となるアヌレン経路 (サーキット) から大環状構造を巡る環電流の向きと芳香族性を推定する。われわれはグラフ理論的解析により、拡張ポルフィリン類のアヌレン経路が結合共鳴エネルギー (BRE) の分布から容易に推定できることを明らかにした。しかし、いずれの拡張ポルフィリンにおいても、大環状構造に由来する芳香族性は小さく、個々のピロール環の寄与の方がはるかに大きいことも明らかとなった。

(4) 最近メビウス共役系をもつ拡張ポルフィリンの合成が盛んで、われわれもこの種の環状共役系の電子状態の解明に取り組み、その独特の芳香族性と環電流の関係を明らかにした。

(5) 2個の反芳香族シクロブタジエン分子の面と面を接近させた二量体 (積層二量体) では、個々のシクロブタジエン分子に反磁性環電流が誘起されることが、最近報告された。われわれのグラフ理論的解析によると、この現象は、積層二量体の側面に形成される4角形のサーキットと関連させて説明できる。

3. 現在までの達成度

①当初の計画以上に進展している。

(理由)

計画の2年次以降、定年により本務がなくなり研究に専念できたこと、および、環状共役系の化学に大きな進展があり、環電流反磁性の解明に有用な新規環状共役系が多数提案または合成され、その環電流反磁性の解明に成功したことによる。

4. 今後の研究の推進方策

これまでの研究により、さまざまな形状の環状共役系の芳香族性と誘起環電流の分布や環電流磁化率との一般的関係が明らかになった。今年度は最終年度であるので、まだ十分検討していない金属内包フラーレンや種々の反芳香族分子の積層二量体などの三次元的共役系の環電流反磁性と芳香族性の関係を調べるとともに、われわれが構築してきたグラフ理論的な環電流反磁性理論自体に拡張の余地があるかどうかを検討する。またこれまで通り、新規環状共役系が発表された場合には、ただちにその芳香族性と環電流反磁性を調べる。

5. 代表的な研究成果

〔雑誌論文〕(計 17 件、すべて査読有り)

- (1) Macrocyclic Aromaticity in Hückel and Möbius Conformers of Porphyrinoids. J. Aihara and H. Horibe, *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2009, **7**, 1939-1943.
- (2) Macrocyclic Conjugation Pathways in Porphyrins. J. Aihara, *Journal of Physical Chemistry A*, 2008, **112**, 5305-5311.
- (3) A Simple Method for Estimating the Superaromatic Stabilization Energy of a Super-Ring Molecule. J. Aihara, *Journal of Physical Chemistry A*, 2008, **112**, 4382-4385.
- (4) Aromaticity and Magnetotropy of Dicyclopenta-Fused Polyacenes. M. Makino and J. Aihara, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2008, **10**, 591-599.
- (5) Magnetic Resonance Energies of Heterocyclic Conjugated Molecules. J. Aihara, H. Kanno, and T. Ishida, *Journal of Physical Chemistry A*, 2007, **111**, 8873-8876.

〔学会発表〕(計 0 件)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕(計 0 件)

〔その他〕(計 0 件)