

平成22年3月31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・教授  
 研究者番号：40001838

研究成果の概要（和文）：相原のグラフ理論をさまざまな環状共役系に適用し、芳香族性と環電流反磁性に関わる一連の問題を解決した。まず、環電流磁化率から芳香族安定化エネルギーに相当するエネルギー量が導かれることから、任意の分子の環状共役に伴う芳香族性が一義的に定義できることを示し、芳香族性は多次元的な量とする俗説を否定した。次いで、特徴的な環状共役系である多環式芳香族炭化水素、ヘテロ環化合物、メビウス型ポルフィリン、反芳香族アヌレン積層二量体などの環電流と芳香族性の関係を解明した。

研究成果の概要（英文）：Aihara's chemical graph theory was applied to a variety of cyclic conjugated systems to solve problems associated with their aromaticity and ring-current diamagnetism. We first showed that a kind of aromatic stabilization energy can be derived from the ring-current diamagnetic susceptibility and established that aromaticity is a one-dimensional physical quantity in nature. We then elucidated possible relationships between aromaticity and ring-current diamagnetism in such polycyclic  $\pi$ -systems as polycyclic aromatic hydrocarbons, heterocycles, Moebius-type expanded porphyrins, and stacked-ring dimers of antiaromatic annulenes.

交付決定額

(金額単位：円)

|        | 直接経費      | 間接経費    | 合計        |
|--------|-----------|---------|-----------|
| 2006年度 | 700,000   | 0       | 700,000   |
| 2007年度 | 700,000   | 210,000 | 910,000   |
| 2008年度 | 400,000   | 120,000 | 520,000   |
| 2009年度 | 500,000   | 150,000 | 650,000   |
| 総計     | 2,300,000 | 480,000 | 2,780,000 |

研究分野：理論化学・計算化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：環状共役系・反磁性・環電流・トポロジ的共鳴エネルギー・磁氣的共鳴エネルギー・多環式芳香族炭化水素・ポルフィリン・積層二量体

## 1. 研究開始当初の背景

近年、環状共役系の反磁性環電流に関する諸物性を芳香族性の指標として用いる風潮

がある。しかし、芳香族性は本来、環状共役に伴うエネルギー的安定化と関係した量であり、それとは直接関係しない磁氣的性質に

もとづく芳香族性の推定にはおのずと限界があり、このような限界を理論的に解明することは非常に重要であると考えた。

## 2. 研究の目的

現在流布している環状共役化合物の芳香族性の磁氣的判定基準の限界を理論的に明らかにし、種々の環状共役化合物や拡張ポルフィリン類など、特徴的な環状共役系をもつ分子の芳香族性と反磁性の関係を解明して、芳香族性の統一的解釈を目指す。多くの研究者は、芳香族性を、判定方法によって異なる多次元的な性質と見なして、その首尾一貫した解釈の可能性を否定している。本研究ではこのような考え方の問題点も明らかにする。

## 3. 研究の方法

相原らのグラフ理論のもとづく芳香族性理論と環電流理論を展開して、ロジック（論理）にウェイトを置いた環電流磁化率や芳香族性の理論的解析を試み、代表的な環状共役分子（多環式共役炭化水素、複素環化合物、メビウス型拡張ポルフィリン類、反芳香族アヌレンの積層二量体など）の磁氣的諸現象（環電流、反磁性磁化率、化学シフト、NICSなど）と芳香族安定化エネルギーとの関係を解明する。

## 4. 研究成果

本研究での主な成果を下に記す。個々の研究成果と関連する発表論文（雑誌論文）の番号を [ ] 内に記した。

### (1) 磁氣的共鳴エネルギーの物理的意義の解明 [15, 16, 19, 21]

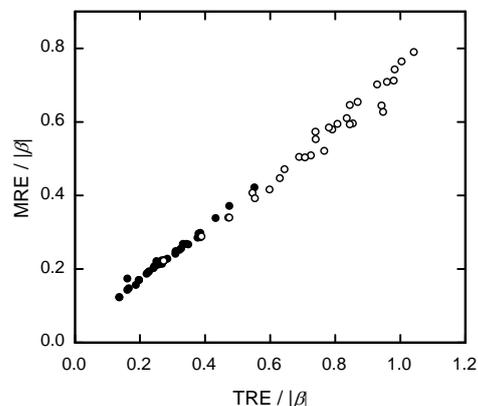
昨今、芳香族性の磁氣的基準が用いられることが多いが、芳香族性のエネルギーの基準との整合性がしばしば問題になる。相原による反磁性磁化率のグラフ理論的定式化によると、環電流に由来する反磁性磁化率（環電流磁化率）は個々のサーキット（circuit）からの寄与の和として表すことができる。サーキットとは共役系内でたどりうるあらゆる環状経路を指す。磁化率の個々のサーキットからの寄与は、そのサーキットに由来する安定化エネルギー（サーキット共鳴エネルギー）とそのサーキットの面積の二乗に比例する。このことから、環電流と関わる反磁性は、 $\pi$ 電子が個々のサーキットを巡ることにより獲得する安定化エネルギーと関係することが分かる。

相原は2006年に、ベンゼン、ナフタレン、ピレン、コロネンなど、一連の多環式芳香族炭化水素（Polycyclic Aromatic Hydrocarbon, PAH）について、個々のサーキットに由来する安定化エネルギーの総和と分子全体のトポロジー的共鳴エネルギー

（Topological Resonance Energy, TRE）との間に非常に良好な直線関係があることを見出した [J. Aihara, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 2873-2879]。この相関のもとづいて、個々のサーキットに由来する安定化エネルギーの総和を磁氣的共鳴エネルギー（Magnetic Resonance Energy, MRE）とよぶ。この相関は、ピロール、ピリジン、インドール、ポルフィリンのようなヘテロ環化合物についても認められた。

PAHの閉殻分子イオンのMREについて、同様の相関があるかどうかを調べたところ、正のTREをもつ分子イオンでは中性分子と同様の良好な相関が認められた。しかし、負のTREをもつ分子イオンでは、MREは系統的にTREより小さくなった。これは磁場の影響下で、常磁性サーキットの寄与が強調されることを反映している。

下の図は、40個のPAH（白丸）と30個のヘテロ環化合物（黒丸）に対するTREとMREの相関である [15]。



広範囲の環状共役系に対して、環電流磁化率から誘導した芳香族安定化エネルギー（MRE）が本来の芳香族安定化エネルギー（TRE）との間に良好な相関があるという発見は、芳香族性が一義的に定義できることを決定的に示す証拠となり、芳香族性がその判定方法に依存する多次元の量であるとする従来の説を退ける決定的な材料となった。なお、環電流による反磁性磁化率自体はトポロジー的共鳴エネルギーとの間により相関は認められない。

### (2) 結合共鳴エネルギーと金クラスターの安定性 [13, 16, 18, 20]

次いで、相原が以前に定義した結合共鳴エネルギー（Bond Resonance Energy, BRE）がHOMA指数（結合交替の程度を指数化したもの）などと良好な相関があることから、BREを多環式共役系の局所的芳香族性指数として利用できることを見出した。

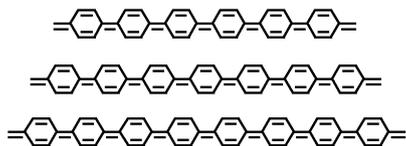
多数の3角形の面の組み合わせからなる球殻状金クラスターは、環状構造が複雑なため、TREやMREの計算が困難である。しか

し、このような系に対して、BRE が局所的芳香族性指数としてのみならず、局所的反応性の指数として利用できることが分かった。各球殻状金クラスター（金フラレーン）内の最低 BRE の値をその価電子数（6s 電子の総数）の関数としてプロットしたところ、価電子数が  $2(N+1)^2$  個のとき最低 BRE の値が極大となった。このことから、金フラレーンでは、球面の自由電子モデルがよく成り立ち、クラスター内の最小の結合共鳴エネルギーがそのクラスターの速度論的安定性を的確に表現することが分かる。BRE は、当該結合を共有するすべてのサーキットに対するサーキット共鳴エネルギーを合計することにより近似的に求められることも分かった。

(3) キノイド化合物の芳香族性と磁性の解明 [3, 9, 14, 17]

ポリアセン分子の 2, 3 位にエキソメチレン基をもつポリアセン-2, 3-キノドジメタイド類のように、古典的な共鳴構造式が 1 つしか描けず、共役サーキット (conjugated circuit) の存在しない環状共役炭化水素でも、大きな同族体になると、大きな芳香族性と反磁性環電流を誘起することを見出した。このことは、大きな擬ベンゼン系炭化水素では、非共役サーキットが芳香族性や環電流の誘起に大きな寄与をすることを意味する。

下図のような、*p*-ポリフェニル- $\alpha$ ,  $\omega$ -キノドジメタイド類でも同様に、複数の共鳴構造が描けないにもかかわらず、比較的大きな芳香族性を示し、比較的大きな反磁性環電流を誘起する。



*p*-ポリフェニル- $\alpha$ ,  $\omega$ -キノドジメタイドの例

また、ペンタレン分子の 2 つの 5 員環の間に大きなポリアセン分子が割り込んだ形のジシクロペンタ縮環ポリアセン (s-インダセンの中央のベンゼン環がポリアセン骨格に置き換わった形の分子) には、芳香族的な共役サーキットは存在しないが、いずれもかなり大きな正の TRE をもち、かなり大きな反磁性環電流を誘起することも分かった。

これらの分子は、ポリアセン-2,3-キノドジメタイド類の場合と同様に、多数のキノイド型 6 員環 (非共役サーキット) が芳香族性や反磁性に大きな寄与をすることを意味する。これは、従来の PAH に関する研究からは予想されなかった現象である。

(4) 大環状共役系に特有の芳香族性の推定 [10, 13]

ケクレンやポルフィリンのような大環状共役系 (macrocyclic  $\pi$ -system) において、 $\pi$  電子が大環状構造を巡ることにより余分の安定性を生じるかどうかの目安を与える超芳香族安定化エネルギー (Superaromatic Stabilization Energy, SSE) を、環電流磁化率の大環状サーキットからの寄与から推定する簡単なグラフ理論的方法を提案した。これにより、相原らが提唱してきた MRE の概念を複雑な大環状共役系に適用することが極めて容易になった。

(5) ポルフィリン類の芳香族性の解析 [2, 6-8, 11-13]

ポルフィリン化学では、ポルフィリン分子の芳香族性に大きな寄与をされると考えられる大環状サーキットを主大環状共役経路 (main macrocyclic conjugation pathway) とよんでいる。この主大環状共役経路は、共役系内で相対的に大きな BRE をもつ  $\pi$  結合をたどることによって容易に推定できることが判明した。近年合成されたメビウス型拡張ポルフィリンに同じ方法を適用したところ、その大環状構造の芳香族性および環電流の分布も的確に説明することができた。しかし、一般のポルフィリン分子の芳香族性は、これまでの通説に反して、大環状サーキットからより、個々のピロール環からの寄与が遥かに大きいことが分かった。

また、下図 [2] に示すように、反芳香族的な大環状共役系をもつ拡張ポルフィリンでは、主大環状共役経路と大環状共役系に沿った主環電流経路 (main macrocyclic circulation pathway) が異なる。このねじれ現象は、分子全体に誘起される環電流を大環状共役系に誘起される常磁性環電流と個々のピロール環に誘起される反磁性環電流に分割することにより説明することができた。一般に、芳香族的な拡張ポルフィリンでは両経路は一致する。



これとは別に、分子内で隣接するいくつかの 5 員環が縮合したポルフィリ

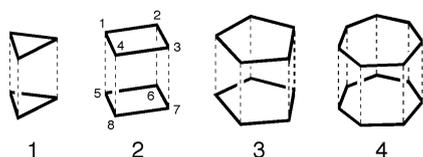
ン類の主たる大環状共役経路を予想するグラフ理論的方法を導いた。

(6) 大きなポリアセン分子の芳香族性の解明 [5]

最近の研究によると、ヘキサセンより大きなポリアセン類は閉殻1重項が不安定になり、ジラジカル1重項が基底状態となる可能性が大きい。各環に対する HOMA や NICS の値を計算したところ、このような開殻分子では、2つの SOMO (Singly Occupied Molecular Orbital) は、芳香族性にほとんど寄与せず、分子全体が閉殻ジカチオンと類似の芳香族性を示すことが明らかになった。この現象と関連して、大きなポリアセン分子の閉殻1重項では、HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) が反芳香族的で、TRE に対して負の寄与をする。

(7) 反芳香族アヌレン積層二量体の磁性の解明 [4]

最近の理論的研究によると、下図のように、2個の反芳香族アヌレンの分子(またはイオン)を上下から接近させ、その上下方向に磁場を加えると、それぞれのアヌレン分子が相手の分子を認識した時点で、個々のアヌレン分子に誘起環電流が常磁性から反磁性に劇的に変化する。



反芳香族アヌレン積層二量体

このような反芳香族アヌレン積層二量体に誘起される環電流をグラフ理論的に解析したところ、この不思議な現象は、2個の反芳香族アヌレン分子が接近して生成する二量体(積層二量体、その共役系の形は多角柱)の側面に多数の4員環(4角形のサーキット)が生じ、結果的に芳香族的なサーキットが多数生成することと関連する。ただし、このような積層二量体が形成されても、二量体がエネルギー的に安定な芳香族分子になるわけではない。

(8) 結合交替ベンゼンの芳香族性の解明 [1]

これまでに発表された多数の理論的・実験的研究によると、ベンゼン分子に人為的に結合交替を導入しても、

その芳香族性や環電流の大きさはあまり変化しない。この現象をグラフ理論的に解明し、このような現象はベンゼン分子に特に顕著であることを明らかにした。

以上のように、本研究では、これまでに顕在化していた環電流反磁性と芳香族性に関わる多くの問題を解決した。相原は定年を過ぎた身であるので、このテーマに関する研究は、これで一応完結としたい。現在、内外でポルフィリン化学の研究が積極的に進められており、ポルフィリン化学者が執筆した総説などには、相原らの関連論文が引用されるようになった。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 21 件、すべて査読有)

(1) Unusually High Aromaticity and Diatropicity of Bond-Alternate Benzene. J. Aihara and T. Ishida, *J. Phys. Chem. A*, 2010, **114**, 1093-1097.

(2) Prediction of the Main Macrocyclic Conjugation Pathway for Porphyrinoids from the Ring Current Distribution. J. Aihara and M. Makino, *Org. Biomol. Chem.*, 2010, **8**, 261-266. .

(3) Graph-Topological Approach to Magnetic Properties of Benzenoid Hydrocarbons.

A. Ciesielski, T. M. Krygowski, M. K. Cyrański, M. A. Dobrowolski, and J. Aihara, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, **11**, 11447-11455.

(4) Origin of Stacked-Ring Aromaticity. J. Aihara, *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**, 7945-7952.

(5) Aromaticity of Neutral and Doubly Charged Polyacenes.

T. Ishida and J. Aihara, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, **11**, 7197-7201.

(6) Macrocyclic Conjugation in *N*-Fused Porphyrins and Related Species.

J. Aihara and M. Makino, *J. Mol. Model.*, 2009, **15**, 1427-1433.

(7) Aromaticity and Conjugation in Sapphyrin and Orangarin.

J. Aihara and M. Makino, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2009, **82**, 675-682. .

(8) Macrocyclic Aromaticity in Hückel and Möbius Conformers of Porphyrinoids.

J. Aihara and H. Horibe, *Org. Biomol. Chem.*, 2009, **7**, 1939-1943.

(9) Aromaticity and Diatropicity of -Polyphenyl- $\alpha$ ,  $\omega$ -quinododimethides.

J. Aihara and M. Makino, *J. Math. Chem.*, 2009, **46**, 108-116.

(10) Antiaromatic Holes in Graphene and Related Graphite Defects.

J. R. Dias and J. Aihara, *Mol. Phys.*, 2009, **107**, 71-80.

(11) Aromatic Conjugation Pathways in Porphyrins.

J. Aihara, E. Kimura, and T. M. Krygowski, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2008, **81**, 826-835.

(12) Macrocyclic Conjugation Pathways in Porphyrins.

J. Aihara, *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**, 5305-5311.

(13) A Simple Method for Estimating the Superaromatic Stabilization Energy of a Super-Ring Molecule.

J. Aihara, *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**, 4382-4385.

(14) Aromaticity and Diatropicity of Polyacenequinododimethides.

J. Aihara and M. Makino, *Chem. Asian J.*, 2008, **3**, 585-591.

(15) Dimensionality of Aromaticity.

J. Aihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2008, **81**, 241-247.

(16) Magnetic Resonance Energy, Bond Resonance Energy, and Circuit Resonance Energy.

J. Aihara, *J. Phys. Org. Chem.*, 2008, **24**, 79-85.

(17) Aromaticity and Magnetotropy of Dicyclopenta-Fused Polyacenes.

M. Makino and J. Aihara, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, **10**, 591-599.

(18) Kinetic Stability of Gold Fullerenes and the  $2(N+1)^2$  Rule.

T. Ishida, H. Kanno, and J. Aihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2007, **80**, 2145-2148.

(19) Magnetic Resonance Energies of Heterocyclic Conjugated Molecules.

J. Aihara, H. Kanno, and T. Ishida, *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**, 8873-8876.

(20) Bond Resonance Energy as an Indicator of Local Aromaticity.

J. Aihara, T. Ishida, and H. Kanno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2007, **80**, 1518-1521.

(21) Magnetic Resonance Energies of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Molecular Ions.

T. Ishida, H. Kanno, and J. Aihara, *Pol. J. Chem.*, 2007, **81**, 699-710.

[その他]

研究代表者は本研究と関連して、研究期間

内に2件の褒賞を受けた。

(1) 平成21年度静岡大学学長表彰

(2) 平成18年度日本化学会賞

また、発表論文(雑誌論文)11は、当該掲載誌7月号の Selected Paper に選ばれた。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

相原 惇一 (AIHARA JUN-ICHI)

静岡大学・理学部・教授

研究者番号：40001838

(2) 研究分担者

関根 理香 (SEKINE RIKA)

静岡大学・理学部・准教授

研究者番号：50211321

(3) 連携研究者

なし