

共役ポリエンの家系図

○細矢治夫

お茶大名誉

hosoya.haruo@ocha.ac.jp

有機化合物の大本は炭化水素である。それは、飽和と不飽和、更にそれぞれが鎖式と環式の四つに大まかに分類される。鎖式飽和炭化水素については、実験的にも数理化学的にも、その異性体の大家族の家系は単離不能と覚しきものまできちんと台帳に整理されており、その熱力学的性質の違いも調べられている。また、環式不飽和の系列の中のベンゼン系芳香族炭化水素については、その構造安定性も含めて極めて精緻に研究されている。

それに対して、この両者を結びつける位置にある鎖式不飽和共役炭化水素（以下「共役ポリエン」と略記）は、ブタジエンと”無限大”のポリアセチレンを除くと、単離された化合物の種類が極めて少ないためか、異性体の列挙はもとより、構造安定性についての議論はほとんどなかった。しかるに近年、合成法も進歩し、興味ある構造の共役ポリエンやポリインが合成されるようになった。

更に、”single-molecule junction” や “quantum interference” という新しい問題を通して、この分野への物理学者の関心も高まり始めている[1-3]。そういう訳で、共役ポリエンの理論構築の必要性が急速に増大している。

著者等は既に、共役ポリエンの全 π 電子エネルギー $E\pi$ が、トポロジカル・インデックス Z_G と高い相関にあることを見出し、その数理的裏付けも行って来た [4,5]。

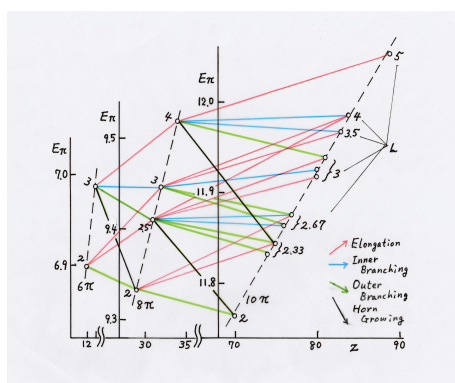
$$E\pi \propto \log Z_G \quad (1)$$

しかも、異性体に限れば、その相関関係が更に良くなることも示している [5-7]。

$$E\pi = aZ + b \quad (2)$$

今回多くの共役ポリエンの異性体についてこの解析を進めたところ、C=C の共役系の成長にいくつかのモードがあり、それに従って Z_G と $E\pi$ が規則的に増大することを突き止めた。これまでに、C 数が 14 までの共役ポリエンの大家族の家系図が描かれている。その際に、平均共役鎖長 L という量を導入すると初等化学的な理解が容易になる。更に本理論は、共役ポリエンへのヘテロ原子置換における電子移動の議論と直結することが分った。従来証明なしに使われて来た有機電子論の“巻矢印”の理論的裏付けと使用限界についても敷衍する。

- [1] R. M. Metzger (Ed.), *Unimolecular and Supramolecular Electronics; Chemistry and Physics Meet at Metal-Molecule Interfaces*, Vols. I and II, (Topics in Current Chemistry, 313); Springer, Berlin (2012). [2] G. C. Solomon, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **130** (2008), 17301. [3] R. Huber, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **130** (2008), 1080. [4] H. Hosoya, *et al.*, *Theor. Chim. Acta*, **38** (1975), 37. [5] H. Hosoya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **76** (2003), 2233. [6] H. Hosoya, *Curr. Comp. Aid. Drug Des.*, **6** (2010), 225. [7] H. Hosoya, *Curr. Org. Chem.*, **19** (2015), 293.

6,8,10 π 共役ポリエンの家系図