

Hückel-Möbius 概念^{1,2)}

アヌレン (annulene, 共役環状 C_nH_n で n は偶数) の π 分子軌道の性質と反応性を理解するために、アヌレンを 2 種に分類する。Hückel のアヌレンでは基本の原子軌道 ($2p_z$) は全て同じ位相で重なり合うように (全ての共鳴積分 β が負になるように) 選ばれる。分子平面に対して同じ半空間の軌道胞の符号は同じであり、Hückel のアヌレンはスプラ (supra, 分子面の片方だけ使う) 型に閉じている (図 1 a)。ベンゼン等の普通のアヌレンを描くときはこの型になる。Hückel アヌレンのエネルギー固有値は一般解が求められており、Frost-Musulin の円³⁾を用いて簡便に求めることができる (図 2 上)。 $4p+2$ 個の電子を持つ Hückel アヌレンは芳香族であり、 $4p$ 個の電子を持つものは反芳香族である (Hückel 則)⁴⁾。

Möbius のアヌレンは Hückel の炭素鎖をアンタラ (antara, 分子面の上下双方を使う) 型に閉じて作る (図 1 b)。このとき分子は Möbius の帯と呼ばれる位相幾何学的形態をとる。言い換えると、Möbius のアヌレンでは β の一つが正である。Heilbronner は⁵⁾、 $4p$ 個および $4p+2$ 個の電子を持つ Möbius アヌレンがそれぞれ芳香族型および反芳香族型であることを示した。Zimmerman によると^{2,6)} Möbius 系の場合にも、その一般解に基づいて描画からエネルギーを求めることができる (図 2 下および付録 1)。

Dewar の摂動法を用いて、正の β が偶数個 (零を含む) すなわちアンタラ型の相互作用が偶数個あるアヌレンは全体でスプラ型と同様となり、Hückel のアヌレンと同様に挙動することが証明できる。アンタラが奇数個あるアヌレンは Möbius のアヌレンと同様に挙動することも証明できる。つまり、帯中の (半回転) 捻れの回数の偶奇に応じて、アヌレンはどちらかに属する。

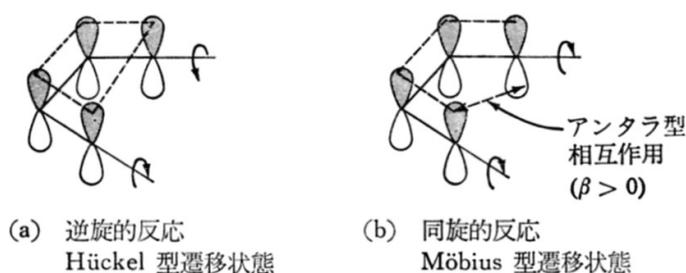


図 1. プタジエンの環化の例¹⁾ (反応で例示したのは、Möbius 型分子を描きにくいためである)。

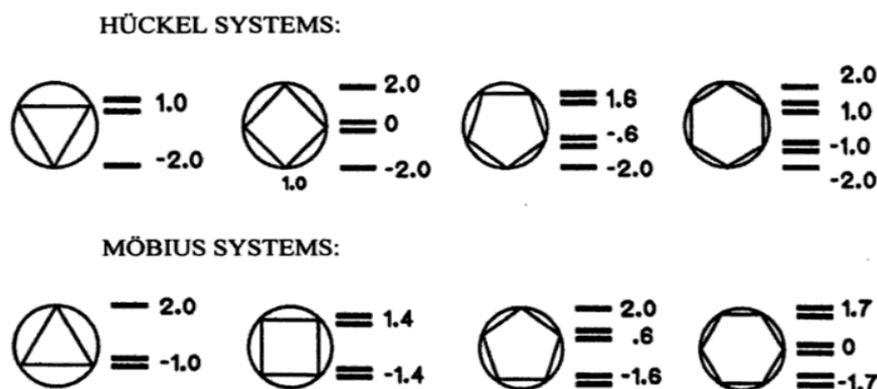


図 2. Hückel / Möbius 縮重の記憶術²⁾。Hückel は「角が下」、Möbius は「辺が下」。

参考文献

- 1) N. T. Anh, ウッドワード-ホフマン則, 東京化学同人, 第 9 章 (1975).
- 2) H. E. Zimmerman, *Some Theoretical Applications to Organic Chemistry in Modern Electronic Structure Theory and Applications in Organic Chemistry*, ed. by E. R. Davidson, World Scientific, pp. 4-8 (1997).
- 3) A. A. Frost, B. Musulin, *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 572
- 4) E. Hückel, *Z. Physik* **1931**, *70*, 204.
- 5) E. Heilbronner, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 1923.
- 6) H. E. Zimmerman, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1564.

Woodward-Hoffmann 則への応用 前頁文献 1, 2)

Hückel-Möbius 概念を使うと、個々の対称操作に対する軌道相関や電子状態の対称性の検討を省くことができ、許容・禁制の説明や予測が簡単になる。選択律の交互性の理解にも向いている（付録2）。

A. 4 電子系の電子環状反応

- (1) まず、MO 準位を 4 つずつ描いて軌道相関図を作成する（図3）。縦軸は定性的尺度である。遷移状態を描くには、図1を参照して逆旋側に Hückel 縮重を、同旋側に Möbius 縮重を挟む。ここで分子軌道の位相を重ね書きしてみると、Hückel 遷移状態は『捻れ』（半回転；節を含む）の数が下から 0, 2, 2, 4 個となっており、Möbius 遷移状態は 1, 1, 3, 3 個となっていることがわかる。この数の等しい状態がエネルギー縮重を起こしている。しかし、以下の議論では位相の情報は必須ではない。
- (2) 次に相関線を描く。遷移状態の縮重部分では準位交差が起こっていることをヒントにする。
- (3) 最後に電子を配置する。自然界は安定な遷移状態を経由する反応を好むから、逆旋の Hückel 反芳香族を経ずに、同旋の Möbius 芳香族を経て反応する。すなわち熱過程で同旋が許容である。
- (4) 全エネルギーにも注意を払う。光過程では第一励起状態が使われるとする。逆旋ではエネルギーの変化が無いのに対し、同旋ではエネルギーの不安定化をもたらす。従って光過程では逆旋が許容である。熱過程では同様の議論により同旋が許容となる（この結論は A(3) と一致する）。

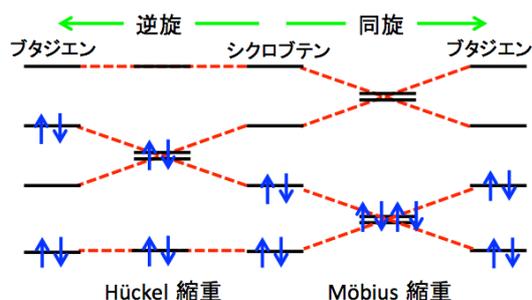


図3. ブタジエン-シクロブテンの軌道相関図。熱過程許容は右側になると判断。

B. 6 電子系の電子環状反応

- (1) MO 準位を 6 つずつ描いて、A のように軌道相関図を作成する（図4）。遷移状態として逆旋側に Hückel 縮重を、同旋側に Möbius 縮重を挟む（図1参照）。分子軌道の位相を重ね書きしてみると、Hückel 側は下から『捻れ』の数が 0, 2, 2, 4, 4, 6 個、Möbius 側は 1, 1, 3, 3, 5, 5 個となっている。
- (2) 相関線を描き、(3) 電子を配置する。逆旋では Hückel 芳香族を経由するが、同旋では Möbius 反芳香族を経由してしまう。この芳香族性の考察から、熱過程では逆旋が許容である。反応前後のエネルギー変化の考察からも、熱過程では逆旋が、光過程では同旋が許容と判断される。

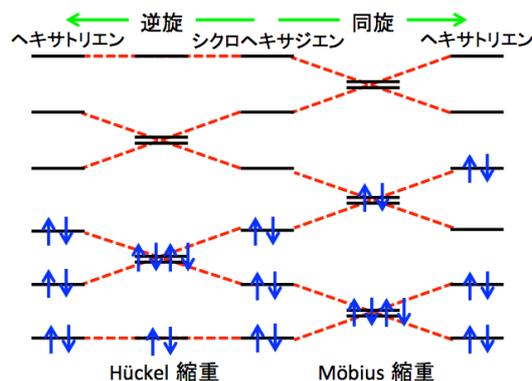


図4. ヘキサトリエン-シクロヘキサジエンの軌道相関図。熱過程許容は左側。

C. [2+2] 協奏的付加環化反応

スプラ-スプラ（またはアンタラ-アンタラ）型反応は、『捻れ』が無い（または2箇所）の Hückel 型遷移状態を経由する。一方、アンタラ-スプラ（スプラ-アンタラ）型は『捻れ』が1箇所、即ち Möbius 型遷移状態を経由する（図5）。

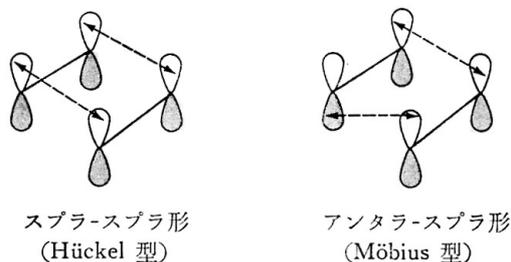


図5. 付加環化反応における s-s と a-s 型¹⁾。

- (1) [2+2] 反応に関わる MO 準位を4つずつ描く。エチレン2分子では超分子軌道を扱うが、位相情報は以下の議論に必須でない。s-s (a-a) 側で Hückel 型、s-a (a-s) 側で Möbius 型の遷移状態を挟む。
- (2) 次に MO 間に相関線を描く。この図6はA 図3とそっくりになる。
- (3) 最後に電子を配置する。許容・禁制の議論は、A (3,4) とそっくりになる。s-a (a-s) が熱許容、s-s (a-a) が光許容である。ただし、エチレンのような炭素数の小さい化合物は立体的制約によりアンタラ反応を起こさない。s-s のみを取り上げて、「[2+2] は光許容」と分かり易く説明することがある。

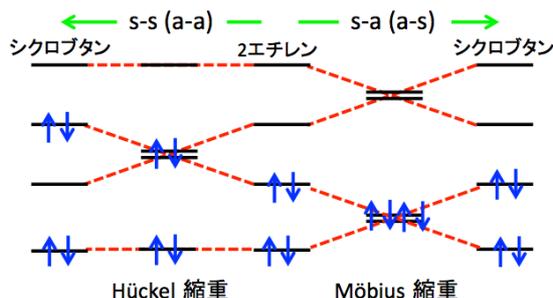


図6. [2+2] 協奏的付加環化反応の軌道相関図。熱過程許容は右側になると判断されるけれども...

D. [4+2] 協奏的付加環化反応

- (1) まず、[4+2] 反応にかかわる MO 準位を6つずつ描く。
- (2) 次に C のように軌道相関図を作成する。この図7はB 図4とそっくりになる。
- (3) 最後に電子を配置する。許容・禁制の議論はB (3) とそっくりであり、熱過程では s-s (a-a) が、光過程では s-a (a-s) が許容となる。炭素数の小さい化合物では s-s だけを取り上げて「[4+2] は熱許容」と説明することがある。

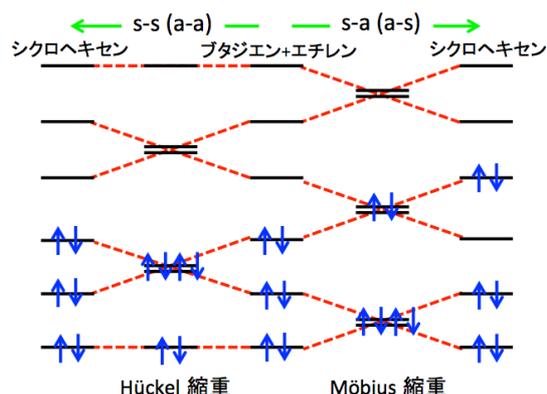


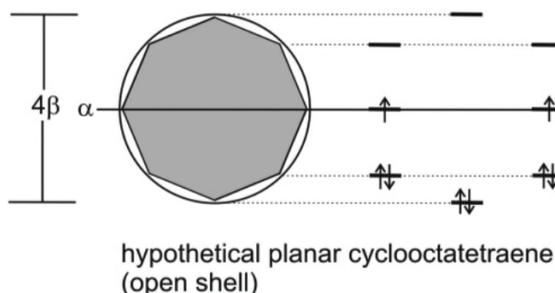
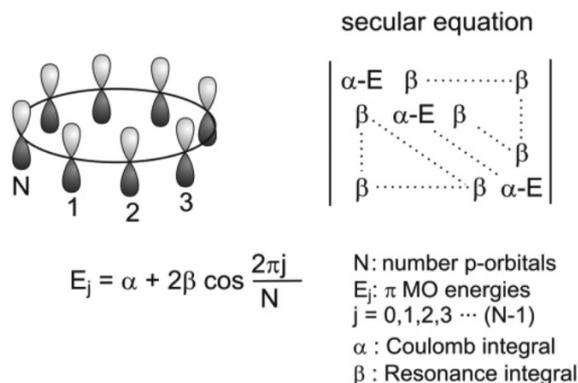
図7. [4+2] 協奏的付加環化反応の軌道相関図。熱過程許容は左側。

付録1： Hückel / Möbius アヌレンの軌道エネルギーの一般解

両者の永年方程式には、網掛け部分の β の符号部分だけの違いがある(図8)。Möbius では帯を半回転捻って $\chi_1 - \chi_N$ の間で結んでいる(が場所はどこでも良い)。一般解はそれぞれ E_j で示されている。

Hückel アヌレンでは最低エネルギー準位の軌道に縮退がない。一方、Möbius アヌレンでは最低エネルギー準位は2重縮退している。だから「結合性軌道を埋めて閉殻にすると特に安定になる」と予想される電子配置『芳香族』を実現するためには、前者では $4p+2$ 個の、後者では $4p$ 個の電子が必要となる。Hückel 型と Möbius 型アヌレンでは、芳香族と反芳香族を与える条件が互い違いの関係になる。

Hückel Annulenes



Möbius Annulenes

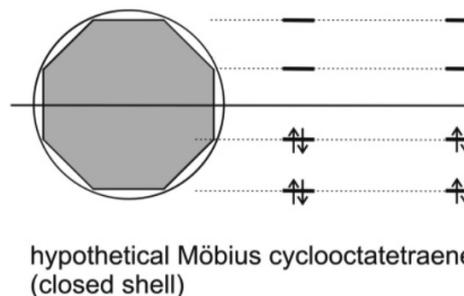
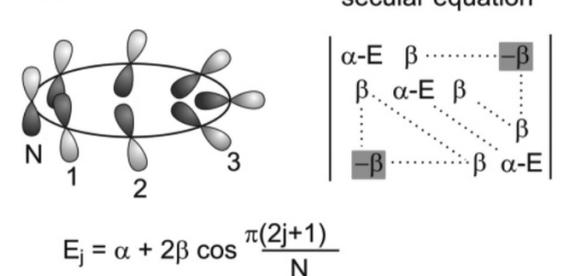


図8. アヌレンの軌道エネルギーの一般解と $N = 8$ の例 (R. Herges, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4820)。

付録2： Baird 則

励起状態では芳香族性と反芳香族性の規則が逆転する。例えば、電子数 $4p$ のアヌレンの三重項状態は芳香族性を有するという (N. C. Baird, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4941)。

Möbius アヌレンでは電子数 $4p$ で芳香族性を持つ。ではこの『Möbius 則』と Baird 則は、いかなる関係か? 共役系半捻りと (第一) 励起状態との間に直接の因果関係はない。しかしこの類似表現の根底には、電子配置状態の対称・反対称性の交替という共通の要因がある。この理解のためには、電子配置による状態の対称性に言及する必要がある。励起が HOMO-LUMO 遷移であれば、分子の状態の対称性が入れ替わり、これが選択律交互性の根拠となる。対称性保存則によると、 $4p$ 電子アヌレンの励起種の反応が Hückel 芳香族を経るとき (図3, 6左のようだが原系に結合交替シクロブタジエンなどを置く)、原系分子も生成系分子も Hückel 型で記述せねばならない。Hückel / Möbius 分類は節の数がそれぞれ偶/奇で分けられた別世界なので、両者で交差して対称性が保存されるわけがないのだ。よって、分子の励起状態が図3, 6左の反応遷移状態に近い構造を持っているとすれば、それが (Hückel 概念で) 芳香族であっても不思議はない (\rightarrow Baird 則)。一方、 $4p$ 電子アヌレンが (Möbius 概念で) 芳香族となるのは基底状態のときの話である (図8) (\rightarrow Möbius 則)。

一般解 (図2, 8) から示されるように、アヌレンの HOMO はすべて二重縮重であるから、Möbius 芳香族電子数を Hückel 縮重に配置したら (あるいは Hückel 芳香族電子数を Möbius 縮重に配置したら) 自動的に三重項になる。三重項状態は嫌われて結合交替型の非芳香族変形に進むのが普通であるが、なぜそうならないかはここでは説明しきれない。また、三重項という開殻分子を芳香族と呼ぶことについても、疑問は残る。