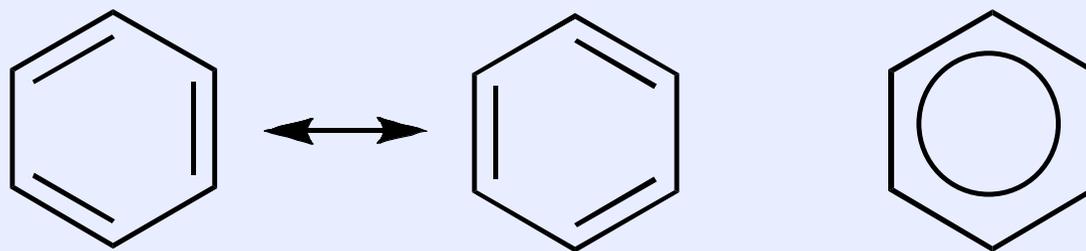


# 芳香族性

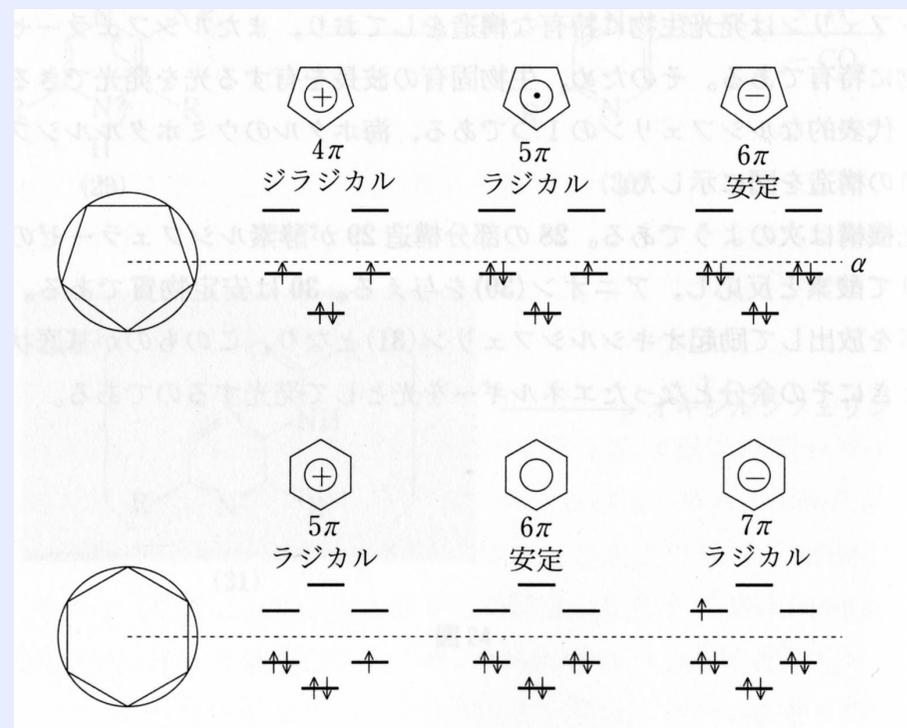
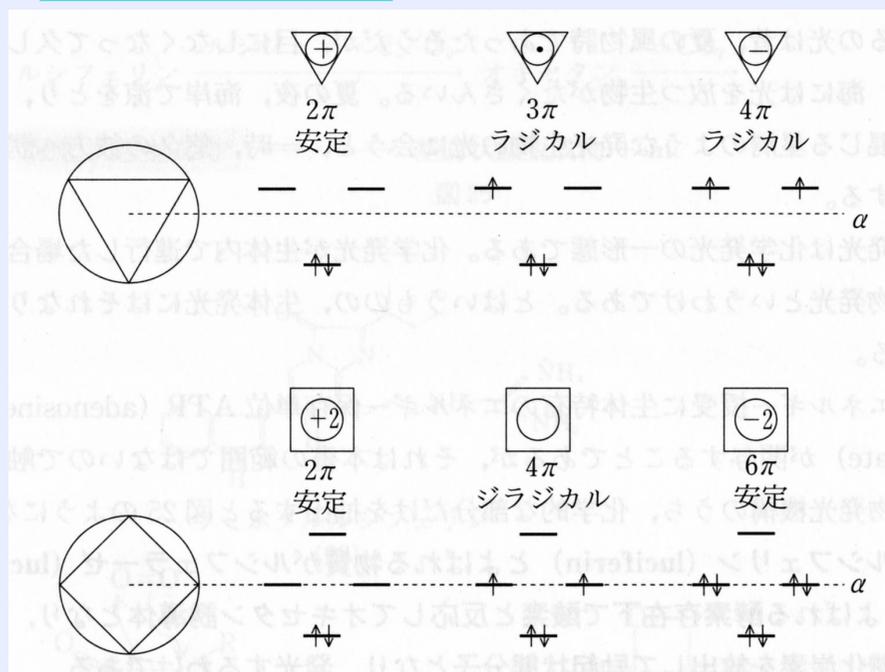


**Friedrich August Kekule von Stradonitz**  
フリードリヒ・アウグスト・ケクレ・  
フォン・シュトラードニッツ

# 芳香族性

ベンゼンのようにある種の環状共役化合物は対応する非環状共役化合物よりも安定

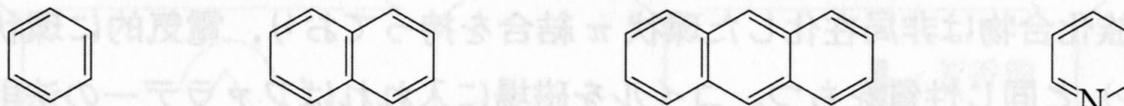
## Hückel則



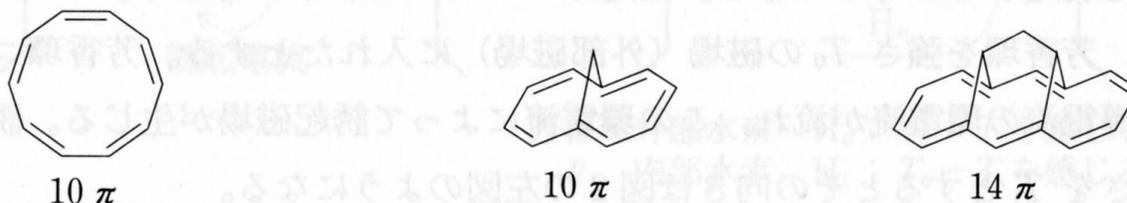
- 環内に $4n+2$ 個の $\pi$ 電子を持つ系は芳香族性を持つ
  - 全ての電子が対を作って軌道に存在, 大きな非局在化エネルギー
- 環内に $4n$ 個の $\pi$ 電子を持つ場合→反芳香族性
  - 縮重した軌道に一つずつ電子が入ったビラジカル構造をとる

# 様々な芳香族化合物

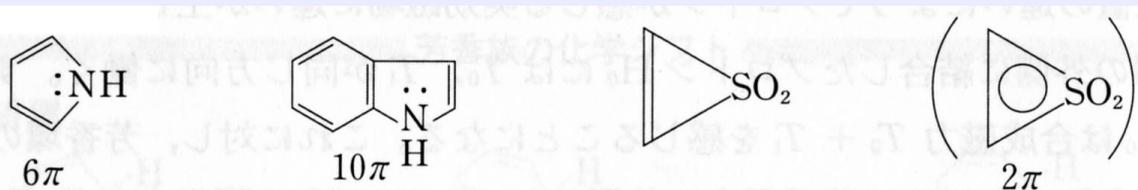
## ベンゼン系芳香族



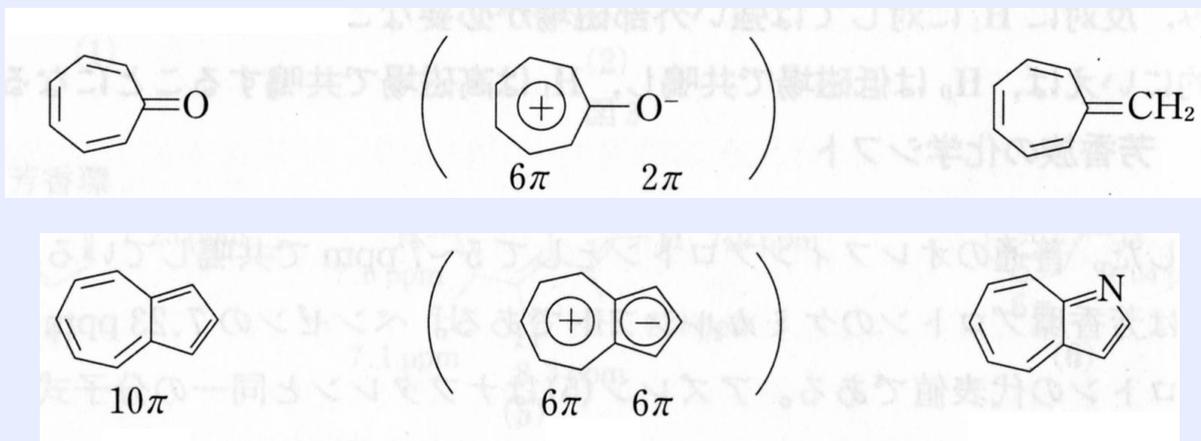
## アヌレン系芳香族



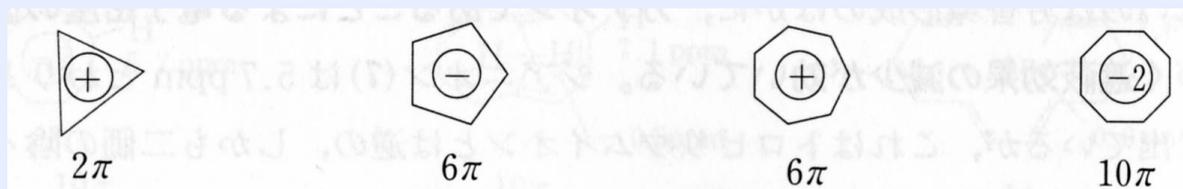
## 複素系芳香族



## トロポノイド系芳香族



## イオン類



# 芳香族性の定義

Dewarの定義

Hückelよりも厳密な定義

$$E_R = E(\text{deloc}) - E(\text{loc})$$

$E_R$  : 共鳴エネルギー (非局在化エネルギーと同等)

$E(\text{deloc})$  : 環状ポリエンのエネルギー

$E(\text{loc})$  : 非環状体のエネルギー

$E_R$  が正 : 芳香族性

$E_R$  が負 : 反芳香族性

$E_R$  がゼロ : 非芳香族性

# Hessの定義

➤エチレンの代わりに仮想的比較物質としてシクロヘキサトリエンを採用し, 表3.1の結合エネルギー項の総和で見積もる ( $=E_{\text{ref}}$ )

➤HMOより求めた $\pi$ エネルギーより差し引き電子数で割った値を電子1個あたりの共鳴エネルギー(PERE)と定義

$$\text{PERE} = (E_{\pi} - E_{\text{ref}})/N$$

$$E_{\text{ref}} = \sum E_{ij}$$

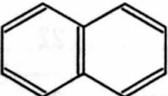
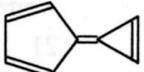
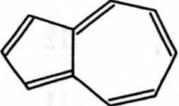
PEREが正: 芳香族性  
 PEREが負: 反芳香族性  
 PEREがゼロ: 非芳香族性

表 3.1  $\pi$  結合エネルギー ( $E_{ij}^{\pi}$ )

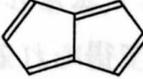
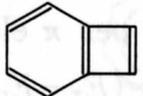
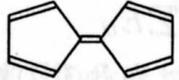
結合	結合様式 <sup>a</sup> ( <i>ij</i> )	$E_{ij}^{\pi}$ ( $\beta$ 単位)
$\text{H}_2\text{C}=\overset{ }{\text{C}}\text{H}$	23	2.0000
$\overset{ }{\text{H}}\overset{ }{\text{C}}=\overset{ }{\text{C}}\text{H}$	22	2.0699
$\text{H}_2\text{C}=\overset{ }{\text{C}}-$	22'	2.0000
$\overset{ }{\text{H}}\overset{ }{\text{C}}=\overset{ }{\text{C}}-$	21	2.1083
$-\overset{ }{\text{C}}=\overset{ }{\text{C}}-$	20	2.1716
$=\text{CH}-\text{CH}=\$	12	0.4660
$=\text{CH}-\overset{ }{\text{C}}=\$	11	0.4362
$=\overset{ }{\text{C}}-\overset{ }{\text{C}}=\$	10	0.4358

a. *i*は結合の次数, *j*は結合している H の数

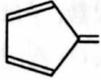
# PEREの値

ベンゼン		0.065
ナフタレン		0.055
カリセン		0.043
アズレン		0.023

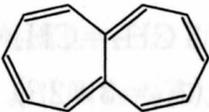
芳香族性

ペンタレン		-0.018
ベンゾシクロブタジエン		-0.027
フルバレン		-0.033
シクロブタジエン		-0.268

反芳香族性

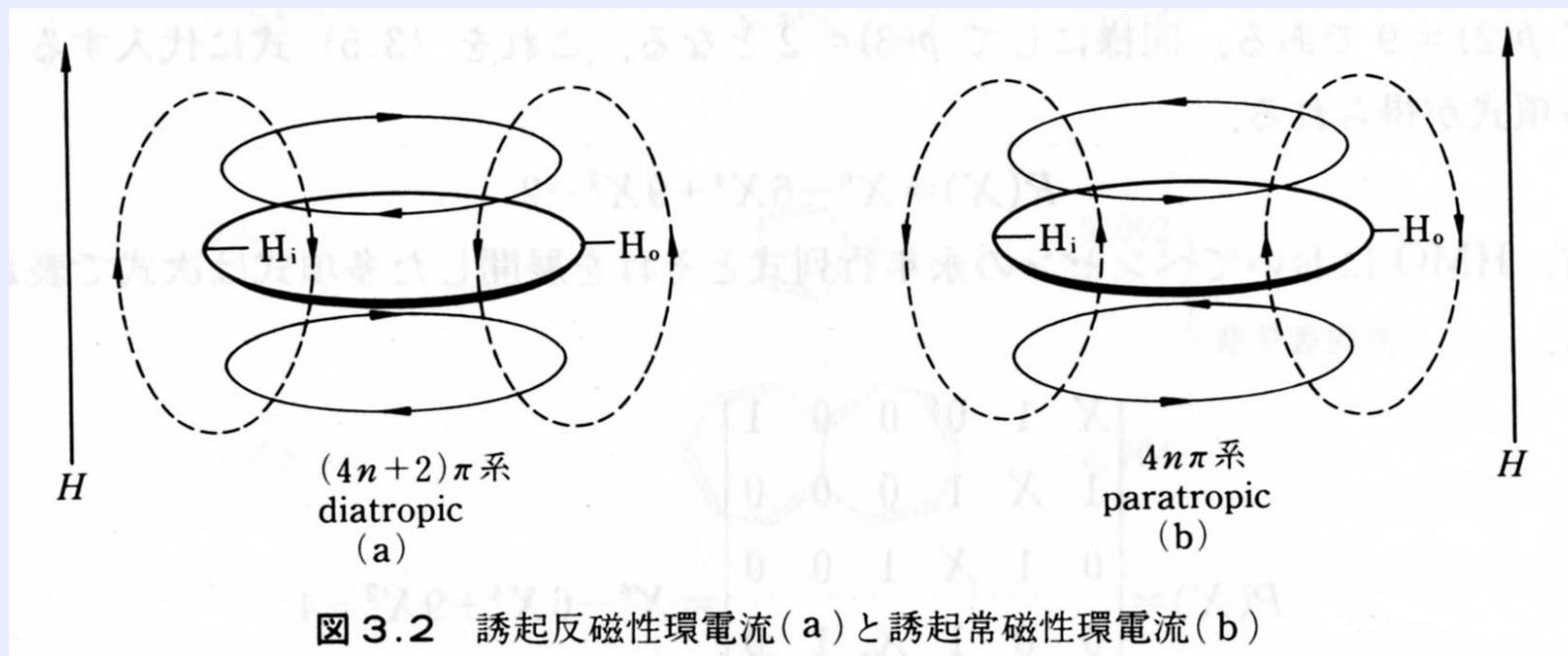
フルベン		-0.002
------	--	--------

非芳香族性

ヘプタレン		-0.004
-------	---	--------

数値はβ単位

# 反磁性環電流



NMR測定の際の外部磁場によって

- $(4n+2)\pi$ 系: 反磁性環電流を生じ, 環内水素( $H_i$ )は高磁場に, 環外水素( $H_o$ )は低磁場側へ移動
- $4n\pi$ 系: 常磁性環電流が誘起され, 環内水素( $H_i$ )は低磁場に, 環外水素( $H_o$ )は高磁場側へ移動

実験的に芳香族性の有無を見分けるのに有用!

# Nucleus-Independent Chemical Shifts (NICS)

注目する環の中心に置いたダミー原子の  
NMRの化学シフトの計算値

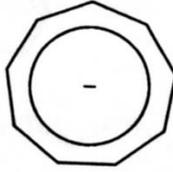
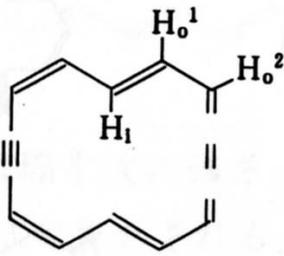
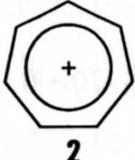
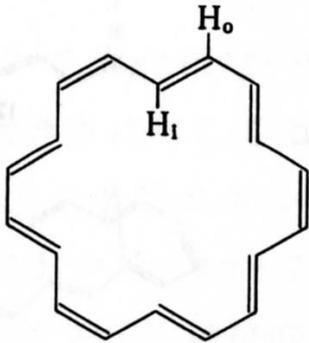
汎用性の高い量子化学計算プログラムパッケージであるGaussianを用いて、簡便に計算することができるため、急速にその利用が広がっている。

- NICSが負: 反磁性環電流の存在 → 芳香族性
- NICSが正: 常磁性環電流の存在 → 反芳香族性
- NICSが0付近: 非芳香族性

- 単環式のみならず、多環式の場合でも、それぞれの環の“芳香族性”を数値化できる。
- サイズの異なる環の間で NICS 値の大小を直接比較することはできない。

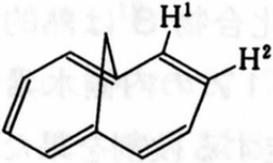
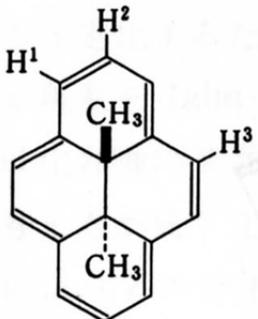
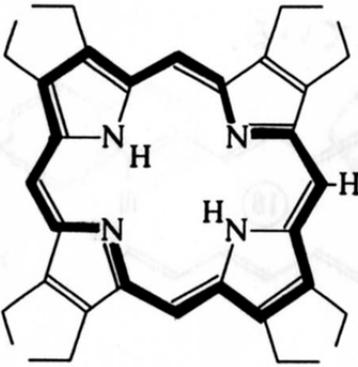
# 代表的アヌレンの<sup>1</sup>H化学シフト

※アヌレン: 単環状共役ポリエンに対する一般名

$\pi$ 電子数	化合物	$\delta$ 値	溶媒	$\pi$ 電子数	化合物	$\delta$ 値	溶媒
2	 $\cdot \text{SbCl}_6^-$ 4	11.20	$\text{CH}_3\text{NO}_2$	10	 $\cdot \text{Li}^+$ 5	6.72	THF
6	 $\cdot \text{Na}^+$ 1	5.48	$\text{CH}_3\text{CN}$	14	 6	$\text{H}_o^1$ 9.64 $\text{H}_o^2$ 8.54 $\text{H}_i$ -5.48	$\text{CDCl}_3$
6	 $\cdot \text{BF}_4^-$ 2	9.14	$\text{CH}_3\text{CN}$	18	 7	$\text{H}_o$ 9.28 $\text{H}_i$ -2.99	THF- $d_8$ (-60°C)

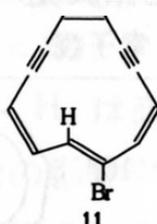
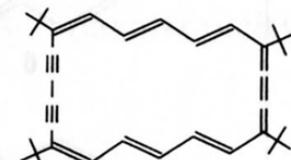
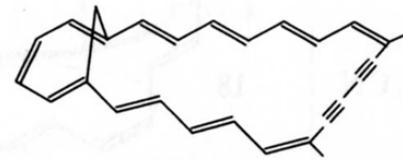
# 代表的アヌレンの<sup>1</sup>H化学シフト

[4n+2]-  
アヌレン

π 電子数	化合物	δ 値		溶 媒
		環内水素	環外水素	
10	 <p>8</p>	-0.52 (CH <sub>2</sub> )	H <sup>1</sup> 7.27 H <sup>2</sup> 6.95	CCl <sub>4</sub>
14	 <p>9</p>	-4.25 (CH <sub>3</sub> )	H <sup>1</sup> 8.63 H <sup>2</sup> 8.14 H <sup>3</sup> 8.67	CDCl <sub>3</sub>
18	 <p>10</p>	-3.65 (NH)	10.07	CDCl <sub>3</sub>

# 代表的アヌレンの<sup>1</sup>H化学シフト

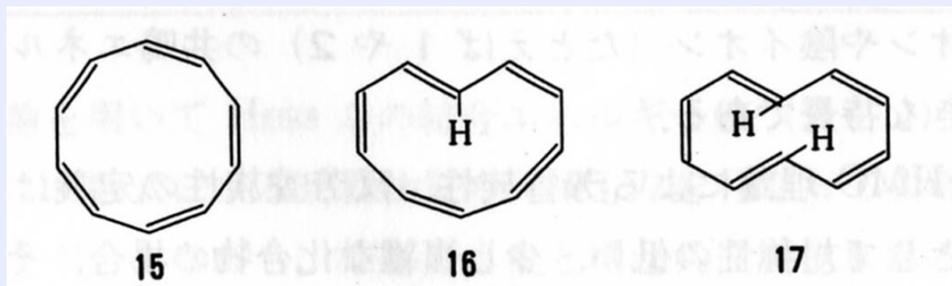
[4n]-  
アヌレン

π 電子数	化合物	δ 値		溶 媒
		環内水素	環外水素	
12	 11	16.74	4.3~5.4	CCl <sub>4</sub>
16	 12	10.43	5.40	CS <sub>2</sub> (20%) - THF- <i>d</i> <sub>8</sub> (80%) (-130°C)
20	 13	13.78	4.40	CDCl <sub>3</sub>
24	 14	8.45~9.24	5.70~6.20	CDCl <sub>3</sub>

# 大環状アヌレン

結合角のひずみや立体障害のため環を平面に保つのが困難

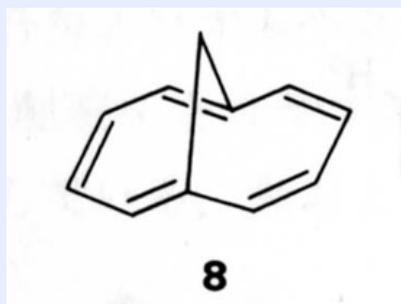
[10]アヌレン



平面構造は  
15-17の3種

- 15: 環を構成する内角の和が $144^\circ$  → 角度の歪みが大きすぎる。
- 17: 角度の歪みはないが、内側を向いた水素間に大きな立体反発
- 16: 角度の歪みと立体反発の両方が存在

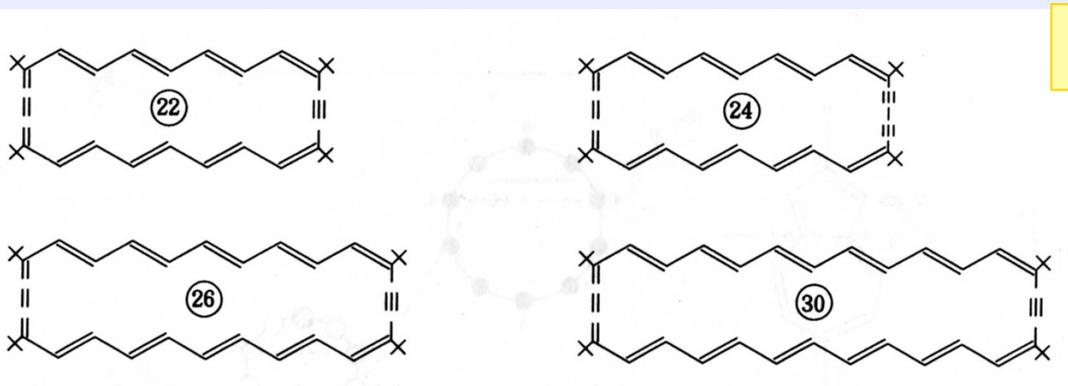
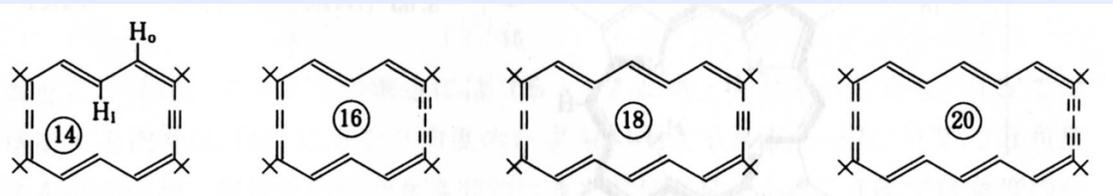
15-17は低温でのみ存在！



8: メチレンで架橋環 → 熱的にも化学反応性の面でも安定  
17の内側水素の立体反発を軽減  
10 $\pi$ 電子系をほぼ平面に固定

ポルフィリン: 18 $\pi$ 電子系がNH基により部分的に架橋

# アヌレン環と共鳴エネルギーの関係



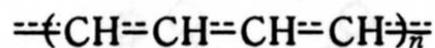
$H_0$ と $H_1$ の化学シフトの差 $\Delta\delta$

$$\Delta\delta \propto JS/R^3$$

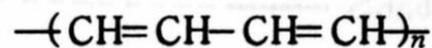
J: 環電流の強さ

S: 分子の面積

R: 環電流の中心からプロトン  
までの距離 (左記化合物では  
全て同じと見なせる)



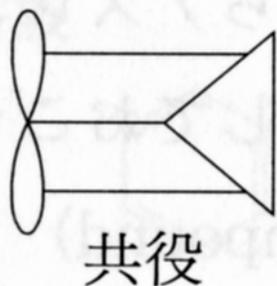
18



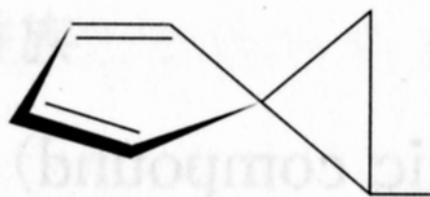
19

- 環が増すと結合距離が等価(18)でなくなり, 結合交代(19)が生じて非芳香族に近づく
- $4n$ アヌレンでは $(4n+1)$ アヌレンに比べ急激に非芳香族に近づく
  - 対称性の低下による結合交代 → エネルギー的に安定化 (Jahn-Teller効果)

# シクロプロピル共役



三員環の  $\pi$  性

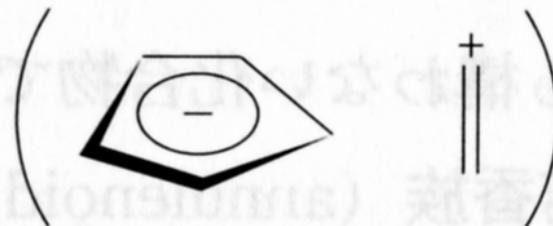


(22)

H

1.62 ppm

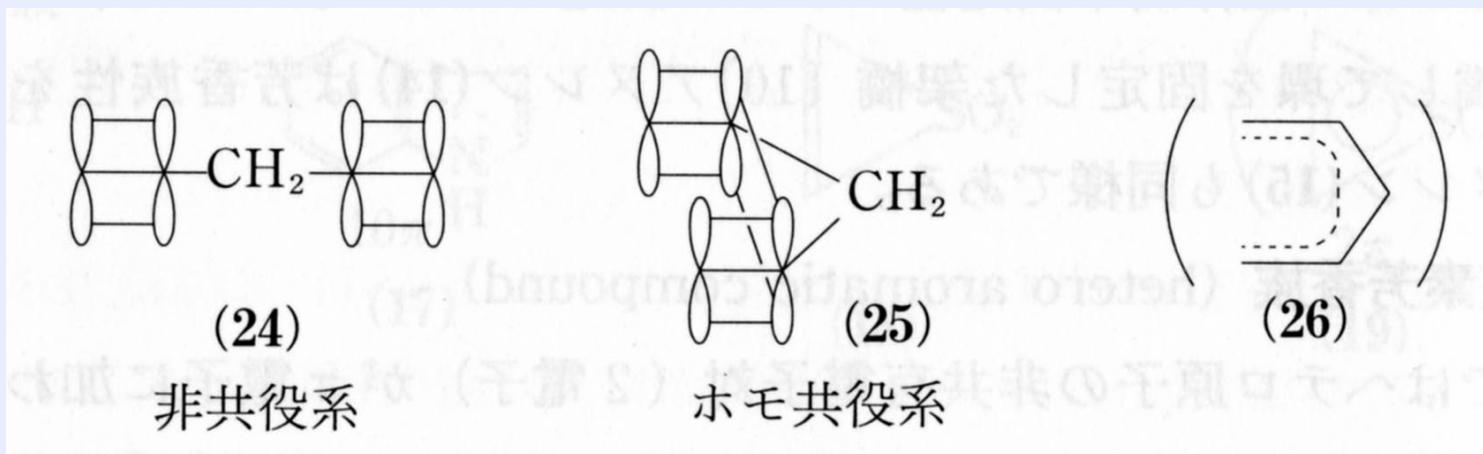
(予想値 0.62 ppm)



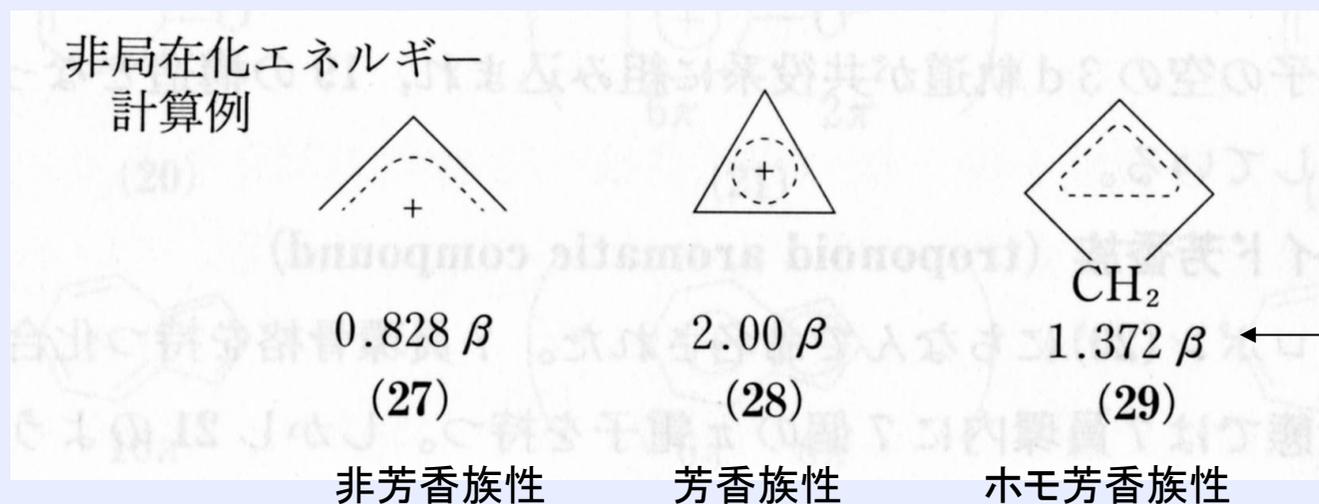
(23)

- シクロプロパン環が疑似 $\pi$ 結合として作用
- 五員環は $\pi$ 電子を受け取り6  $\pi$ 芳香環を形成

# ホモ共役とホモ芳香族性

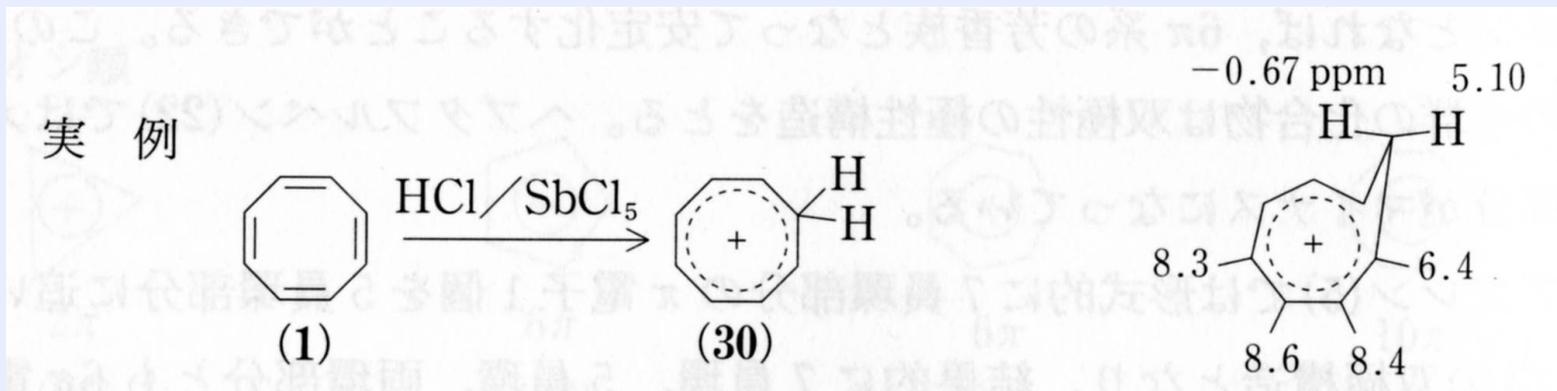


sp<sup>3</sup>炭素で切断された分子2p<sub>z</sub>軌道間が相互作用(ホモ共役)し、芳香族性を示す(ホモ芳香族性)

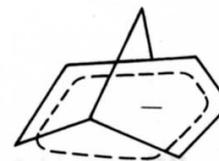
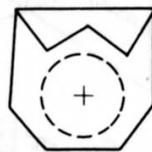
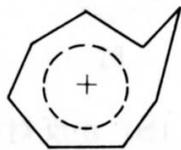


安定化効果

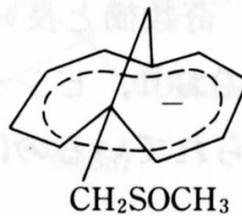
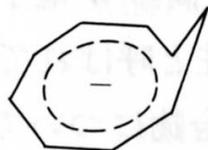
# ホモ芳香族性を示す化合物



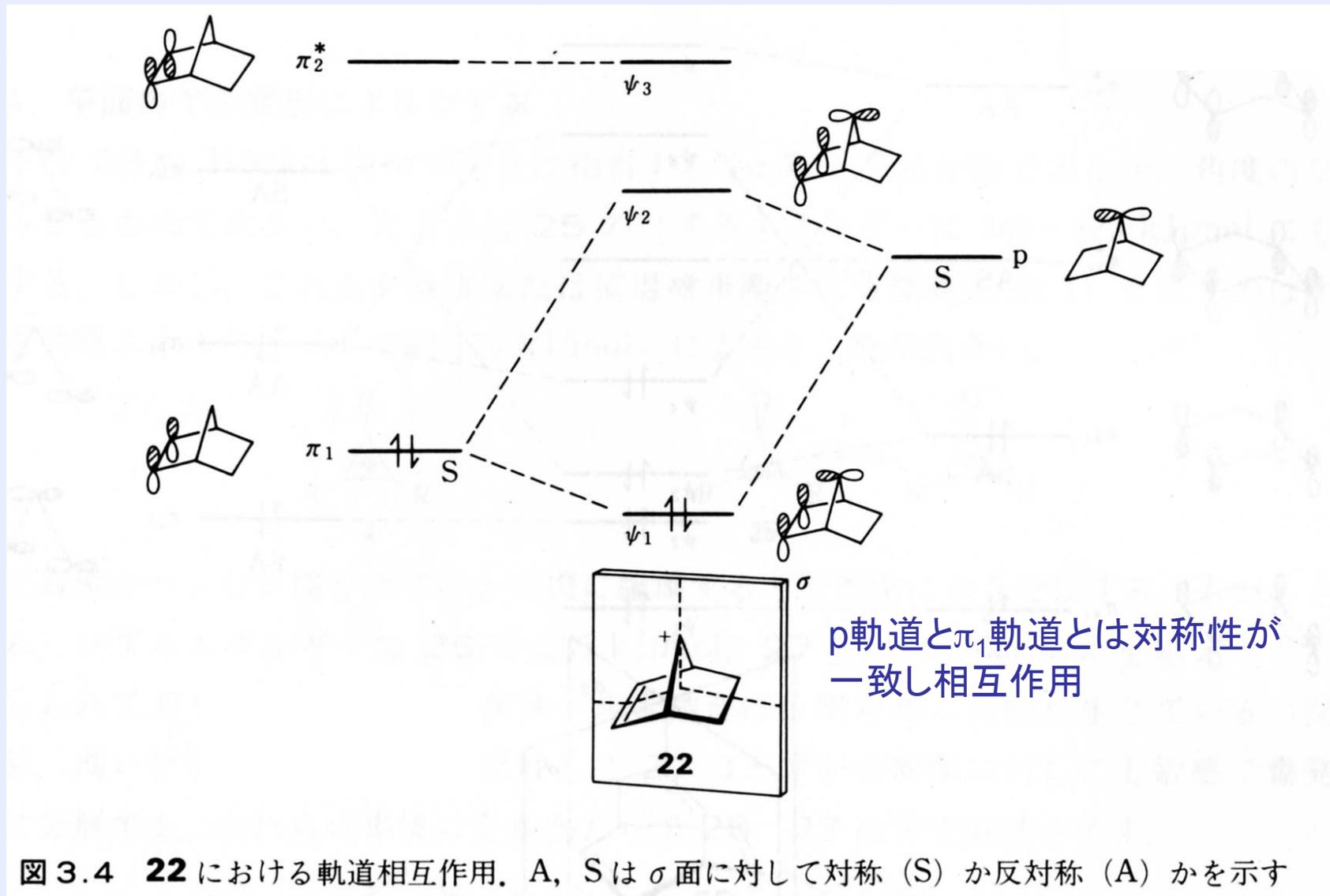
6 $\pi$  電子系



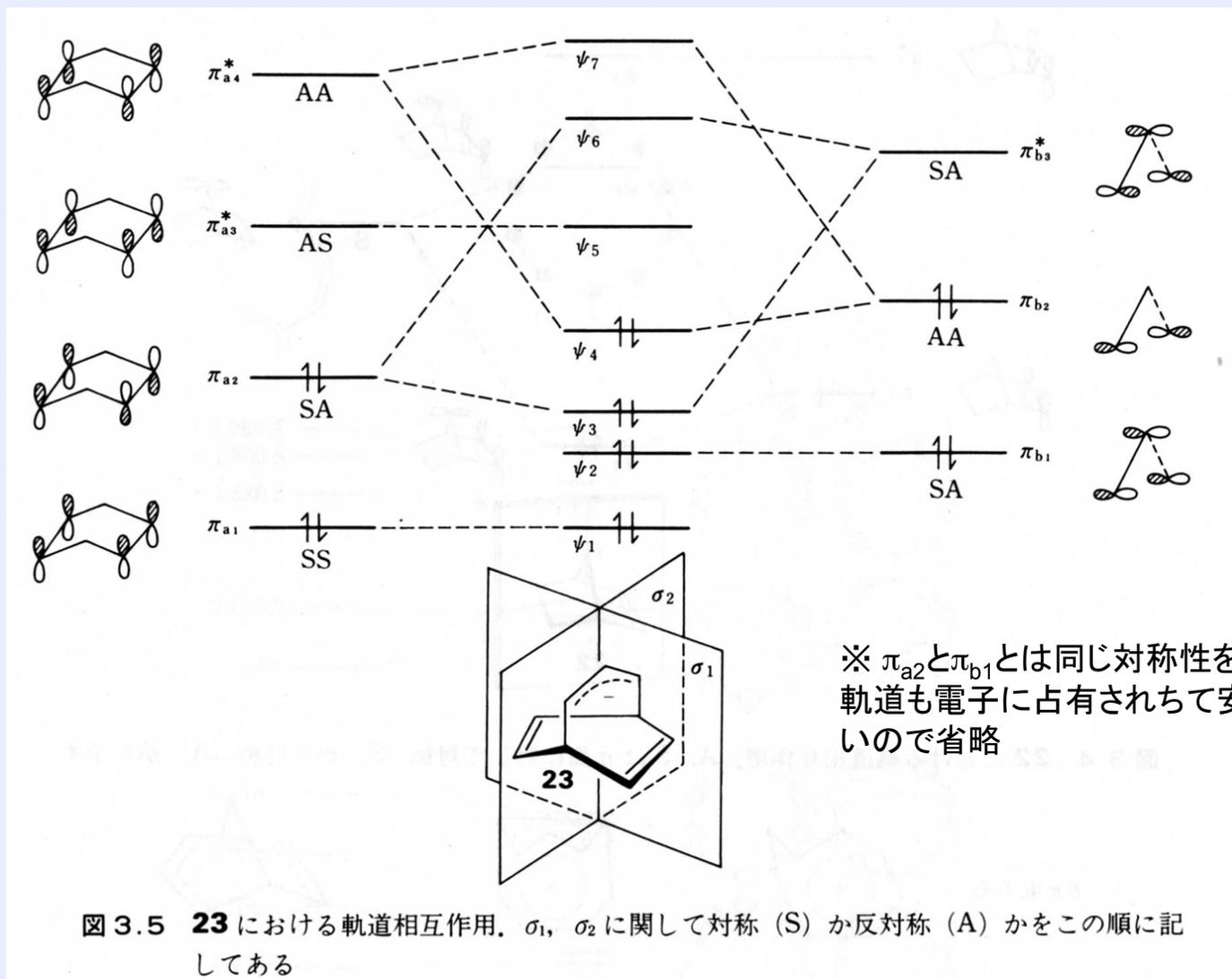
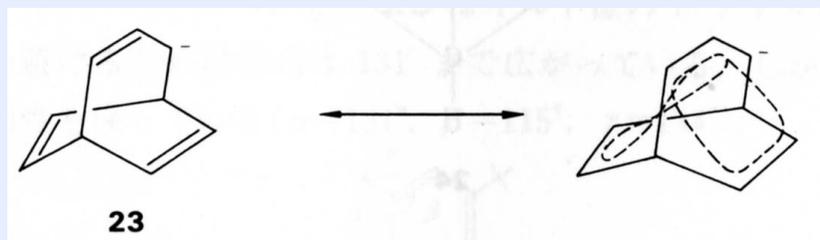
10 $\pi$  電子系

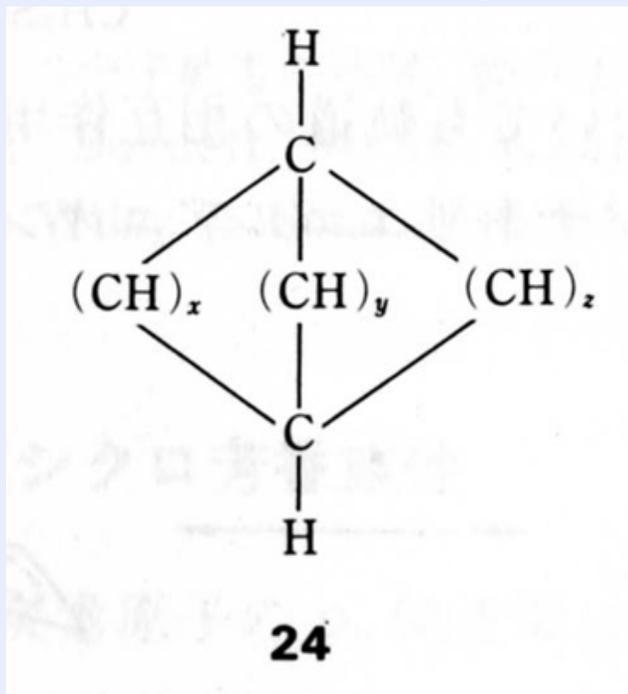


# ノルボネニル陽イオン



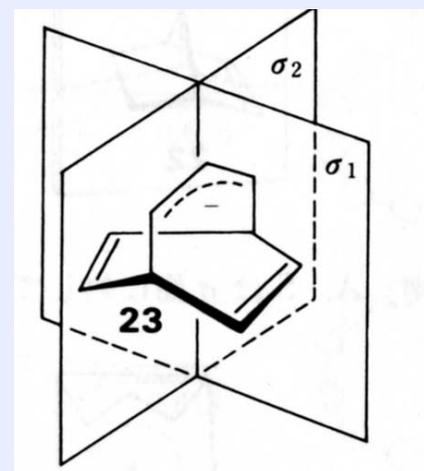
# ビシクロ芳香族性





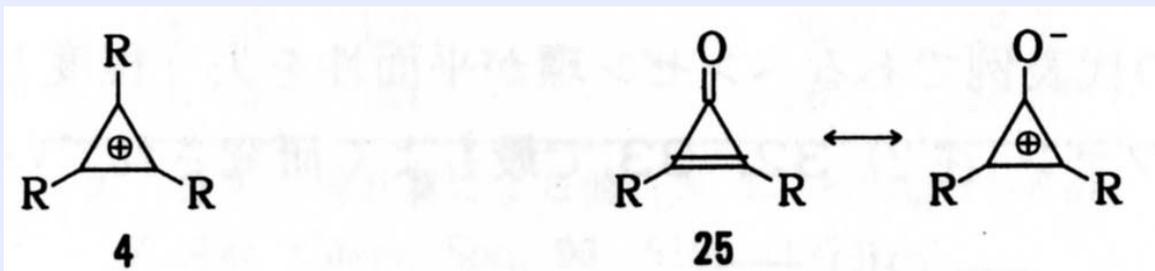
電子の総数が $4n$ ，奇数橋と長い方の偶数橋の電子数が $4m+2$ であれば安定化

実際に非局在化の起こることが確かめられているのは23のみ

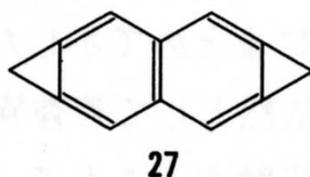
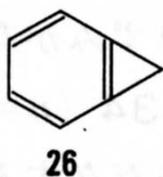


# 芳香族性と分子のひずみ

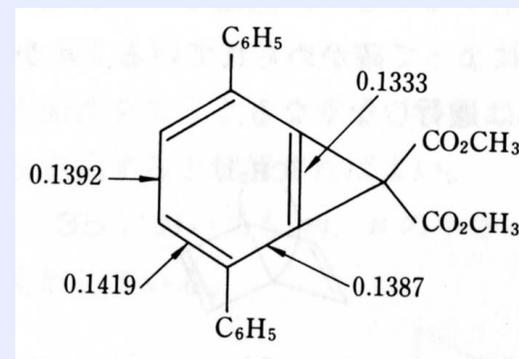
## 平面内での変形による歪み



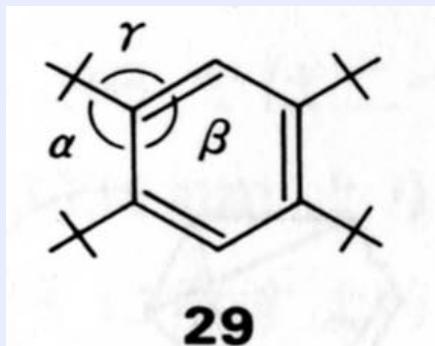
- 角度の歪み大 (25で340-420 kJ/mol)
- 低温または室温で単離され芳香族性を示す (大きな共鳴エネルギー, 4で約170 kJ/mol)



- 26, 27: 大きな歪みエネルギー (26:285 kJ/mol, 27: >420 kJ/mol)
- ベンゼン環のC-C結合は明らかに長短あり
- 27: わずかの衝撃で爆発的に分解
- 上記にもかかわらず共に芳香族性を示す



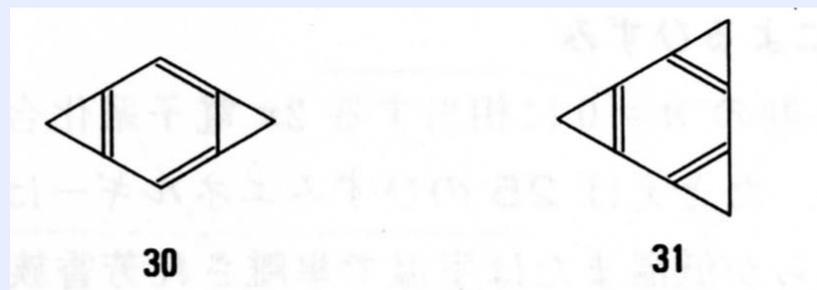
# 1,2,4,5-テトラ-*t*-ブチルベンゼン



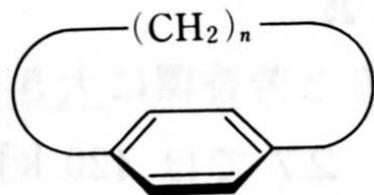
- ▶ オルト位の*t*-ブチル基間の立体障害を避けるため結合角 $\alpha$ が $131^\circ$ に広がる
- ▶ 広い結合角( $\alpha = 131^\circ$ )にもかかわらず依然として平面性を保つ

- ▶ 平面内での結合距離や結合角の大きな変化を伴っても芳香族性を示す場合が多い
- ▶  $\pi$ 電子系の平面性保持 → 炭素の $2p_z$ 軌道間の重なり大 → 大きな共鳴エネルギーの獲得

歪みがさらに大きくなる30,  
31は未単離

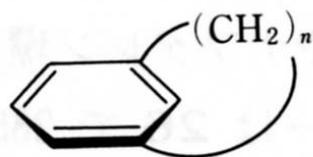


# 平面性を喪失するひずみ



[n]パラシクロファン

32



[n]メタシクロファン

33

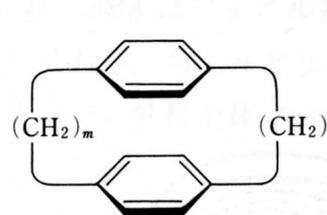
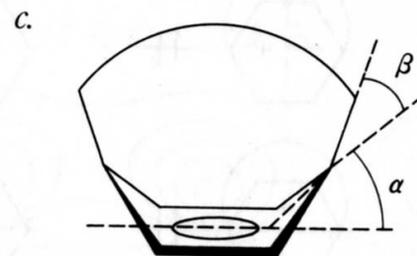
$n \leq 8$ , ベンゼン環は舟形に変形

表 3.4 [n]パラシクロファン 32 のひずみエネルギーとベンゼン環の変形角度

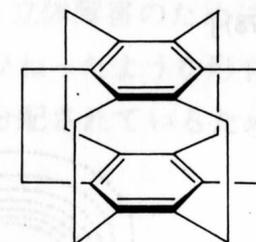
化合物	ひずみエネルギー <sup>a</sup>	角 度 <sup>b,c</sup>	
		$\alpha$	$\beta$
<b>32</b> $n=8$	70.3 kJ/mol	9.1°	5.6°
$n=7$	87.4	17	6.5
$n=6$	120	20.5	18.7
$n=5$	164	26.5	28.6 <sup>a</sup>

a. 分子力場計算による値 [N. L. Allinger *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **96** 5100 (1974)]

b. X線解析結果

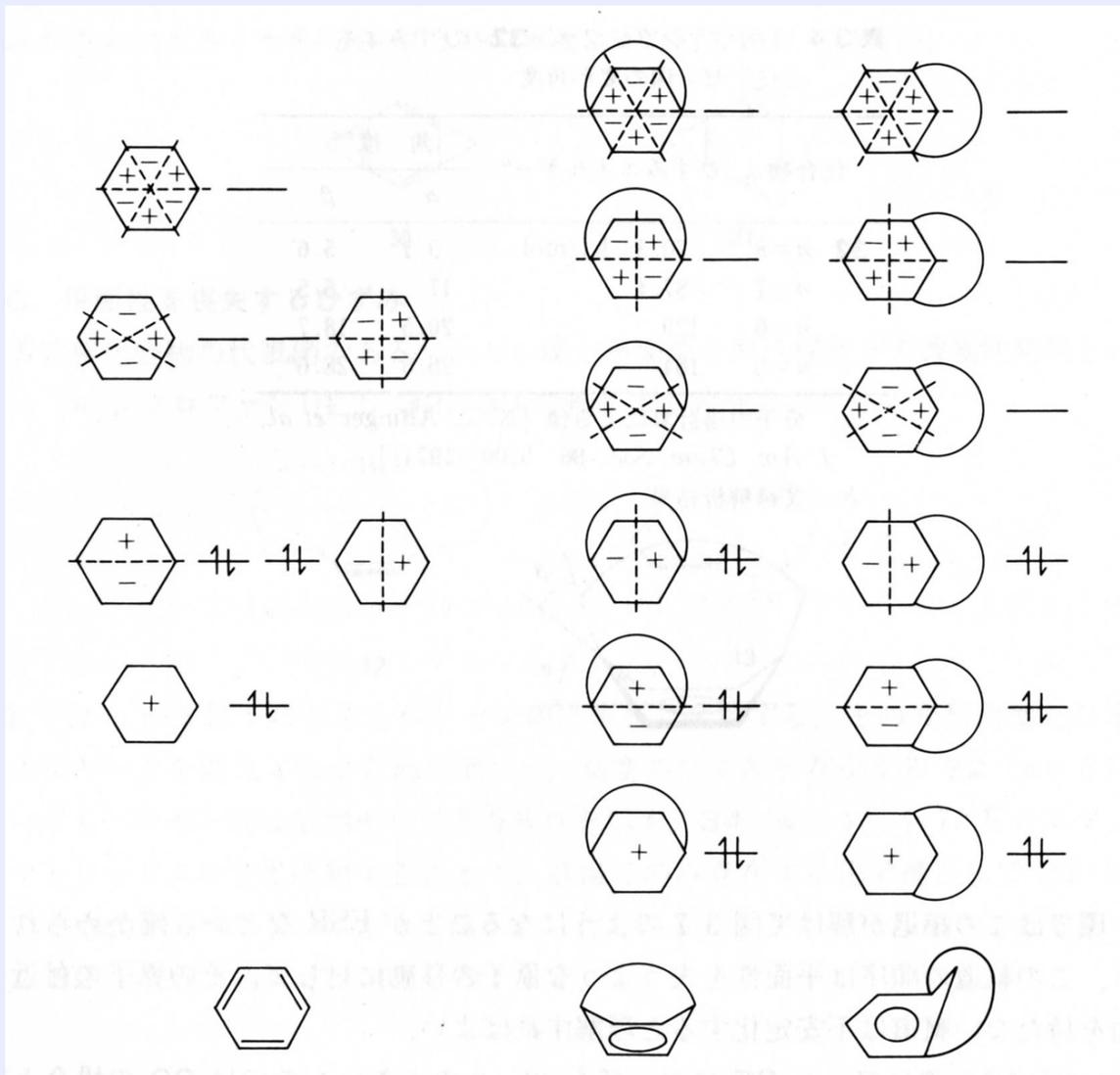


35



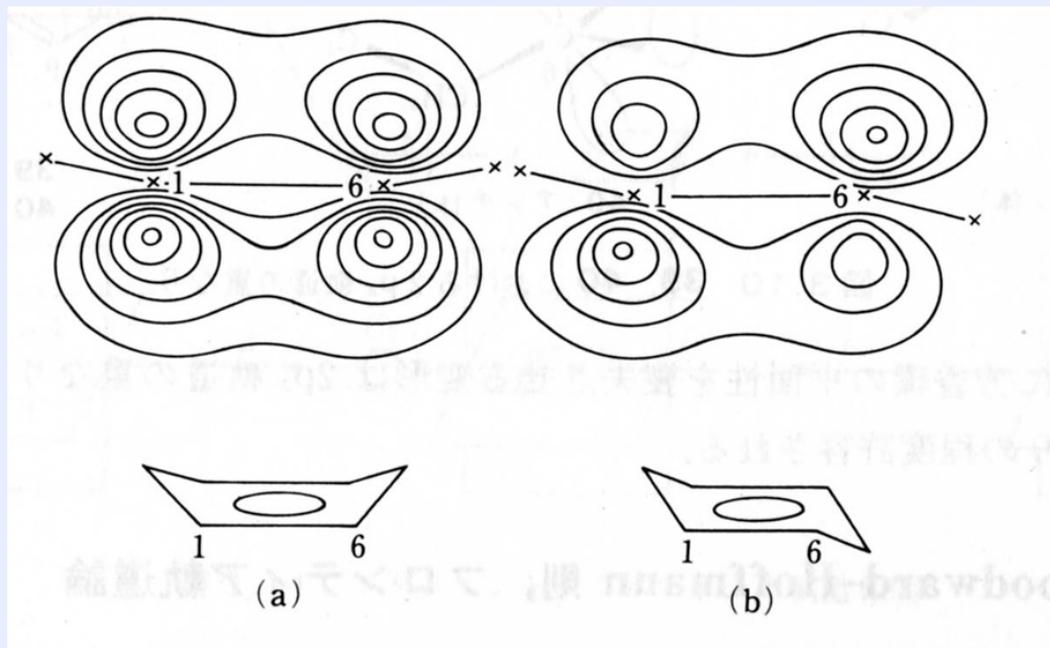
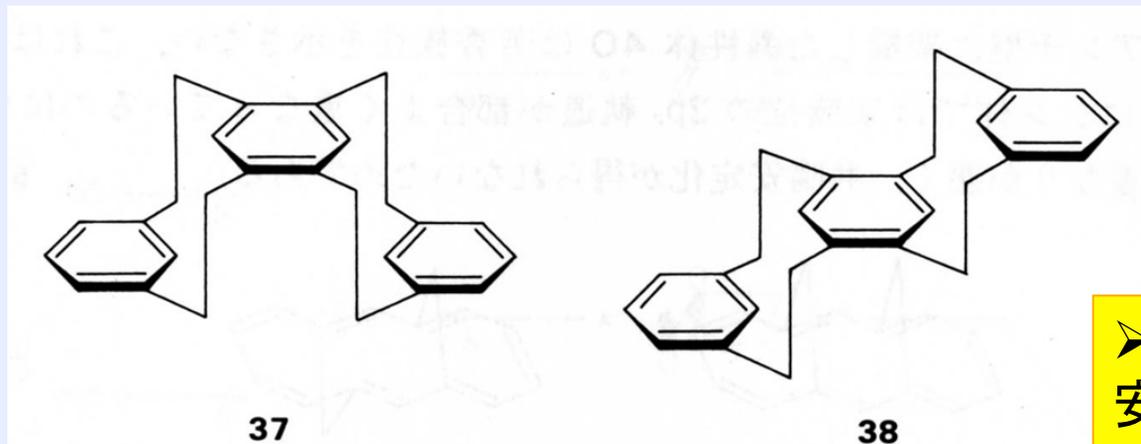
36

# 歪んだベンゼンの分子軌道



歪みによりHOMOとLUMOの縮退が解ける

# 多層メタシクロファン

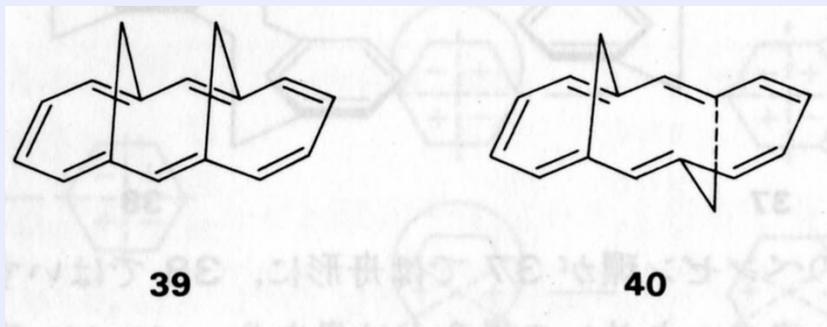


➤ 37の方が17 kJ/mol 以上安定

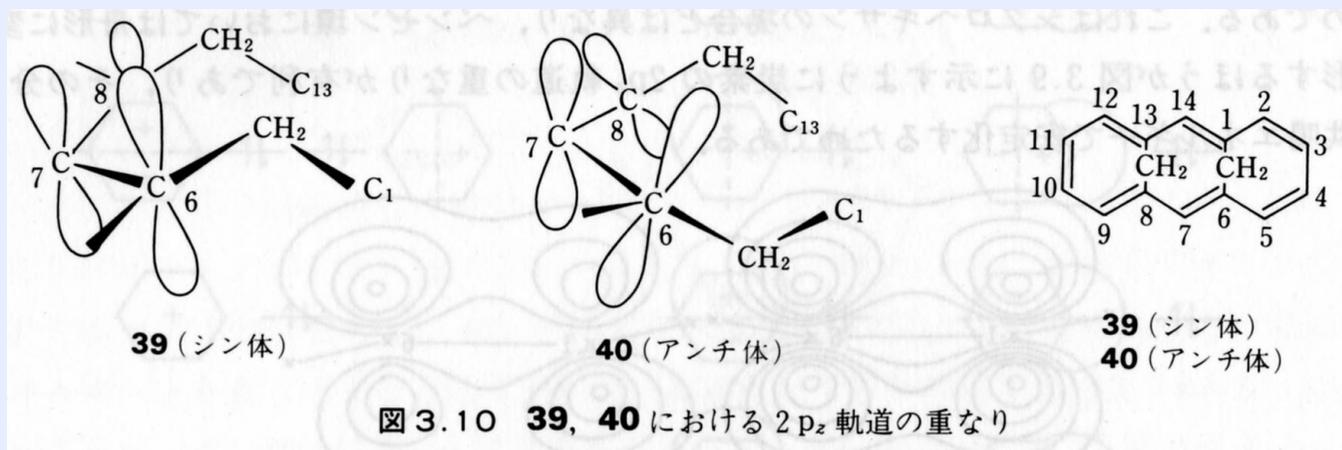
➤ 中央のベンゼン環: 37では舟形, 38では椅子型

➤ 舟形の方が $2p_z$ 軌道の重なり有利 → 共鳴エネルギーで安定化

# 架橋アヌレン



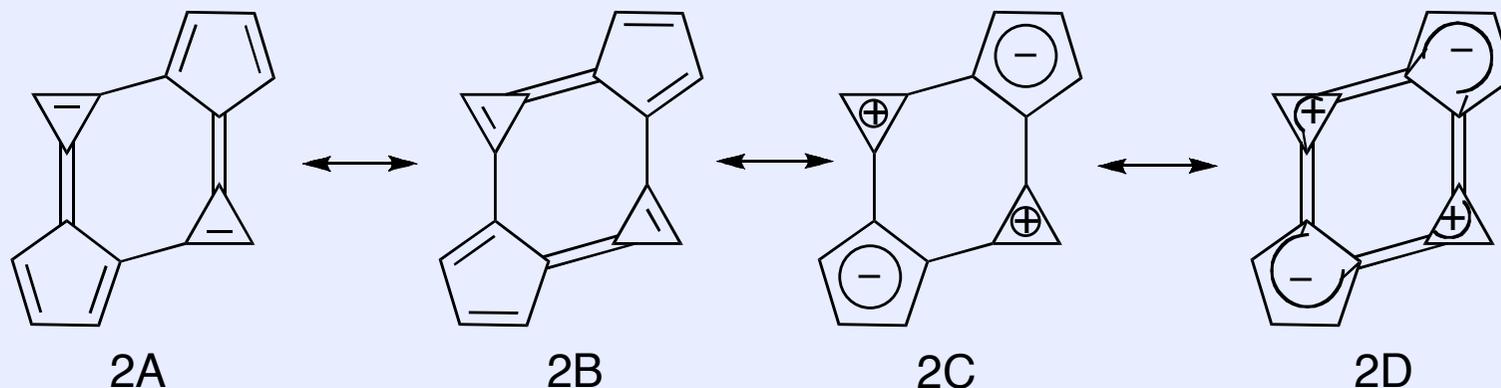
シン型**39**は芳香族性を示すがアンチ型**40**は芳香族性を示さない



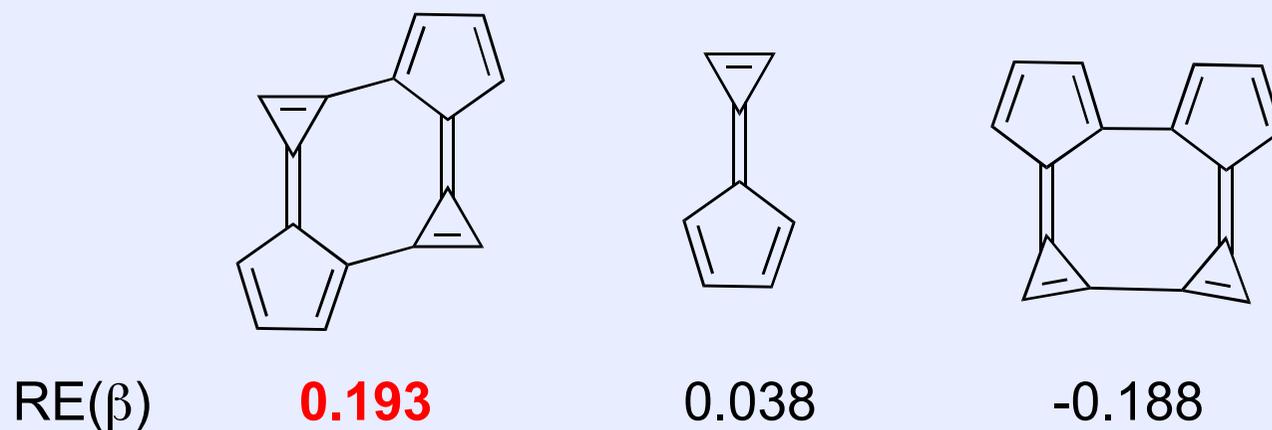
- シン型: 架橋位の $2p_z$ 軌道が都合良く重なっている。
- アンチ型: 架橋位の $2p_z$ 軌道同士の重なりが悪く共鳴安定化が得られない



# Cyclic Bicaliceneの電子構造



$^{13}\text{C}$ -NMR: 分極した周辺16 $\pi$ 電子系(2D)の寄与大



計算結果も芳香族性を示唆