

4210. 芳香族炭化水素—現象

共役した環状不飽和炭化水素には芳香族・反芳香族とよばれる特徴があります。これに関する膨大な量の研究がありますが、肝心のなぜ**芳香族性 (aromaticity)** という現象が現れるかという問題の解明には至っていません。4210 と 4220 で、芳香族・反芳香族化合物の特徴とそのもとの予想される原因について解説します。

芳香族性の現象

共役環状不飽和炭化水素の π 電子が、同じ数の二重結合を持つ鎖状のものより安定である場合を**芳香族 (aromatic)** であるといい、反対に不安定である場合を**反芳香族 (anti-aromatic)** (後述) であるといいます。ベンゼンの芳香族性判定の基準となる化合物はヘキサトリエンで、シクロブタジエンの場合は、ブタジエンです。

芳香族性の大きさは、環状化合物の不飽和結合の水素化熱エネルギーと鎖状化合物のそれとを比較して求めることができます。芳香族性がある場合、鎖状化合物に比して水素化熱エネルギーは少なくなります。これは芳香族化合物の熱力学的エネルギーが鎖状のものに比べて低い (安定である) からです。

π 電子の数に注目すると特異な特徴がみられます。環状共役不飽和炭化水素で、 π 電子の数が $4n+2$ を満たすときその化合物は安定でいわゆる芳香族炭化水素となります。この π 電子の数が $4n+2$ を満たす場合の特別な安定性を芳香族性とか芳香族安定性といいます。図1に、芳香族炭化水素のいくつかの例をします。

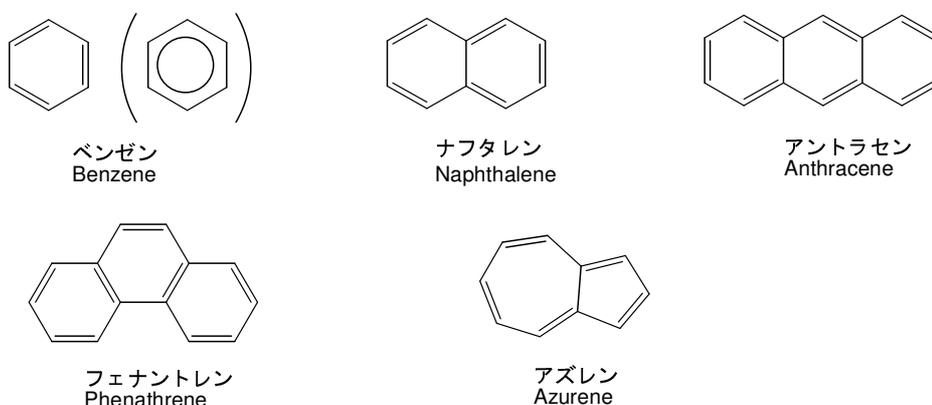


図 1. 芳香族炭化水素の化合物例.

分子軌道法での計算や数々の実験的事実から多くの芳香族化合物の共役関係にある一重結合と二重結合は、一重結合は二重結合へ、二重結合は一重結合へ“結合の性質”がシフトしていることが知られています。有機化学では、この現象を、たとえばベンゼンは図 2 のように表します。

記号“ \leftrightarrow ”は、構造 A と構造 B を行ったり来たりつまり振動するのではなく、電子の構造が A と B の中間にあることを示します。これは、 π 電子が $2p$ 原子軌道間を自由に行き来

するところを意味しますので、構造 **C** のように表現することが多いです。原子の位置は正 6

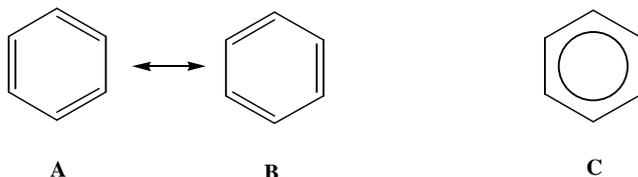


図 2. ベンゼンの共鳴の表現.

角形にあり、隣同士の炭素の距離は約 1.395 Å ですべて等しくなります

反芳香族性

二重結合が一つ置きにある環状不飽和炭化水素であっても、 π 電子の数が $4n$ を満たすものは特別な不安定性を示します。この不安定性を反芳香族性といい、そのような炭化水素を反芳香族炭化水素という。たとえば、シクロブタジエン、シクロオクタテトラエンがそうです。

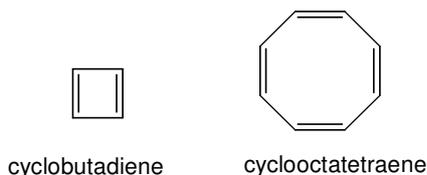


図 3. 反芳香族炭化水素の化合物例.

反芳香族性を有する π 電子系では共役は起こりません。

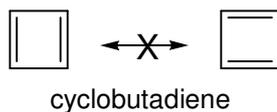


図 4. シクロブタジエンは共役しない.

シクロオクタテトラエンでは、非平面構造（舟形）をとります。これは、共役を避けるような特徴ですが、次のように考えられます。つまり、炭素原子はすべて sp^2 混成軌道からなりますので、結合角が 120° です。ベンゼンのように完全に共役すると、シクロオクタテトラエンの内角は 135° となりますので、歪が生じエネルギーが高くなります。その上昇分が共役による安定化エネルギーで賄えないということです。



図 5. シクロオクタテトラエン (cyclooctatetraene) は共役を避ける構造となる.

しかし、シクロオクタテトラエンから2個の π 電子を取り除くと $4n+2$ を満たすようになります。このイオンは6 π 電子系であるため安定であると予想されます。実際にこのイオンは共鳴構造とり、幾何構造は平面構造をとります。

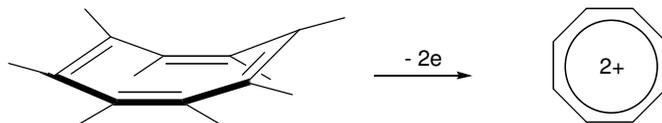


図 6. Cyclooctatetraene から電子 2 個を取り去ると芳香族となる。

芳香族性イオンの例

図 7 に示すようなイオンは安定であり、芳香族性を持つイオンと考えられています。注目すべきことは、反芳香族性を持つシクロブタジエンでも、2個の π 電子を取り除くと安定なイオンとなること、またイオンの安定性はイオンの正・負に関係なく、 π 電子の数のみに関係しているという点です。

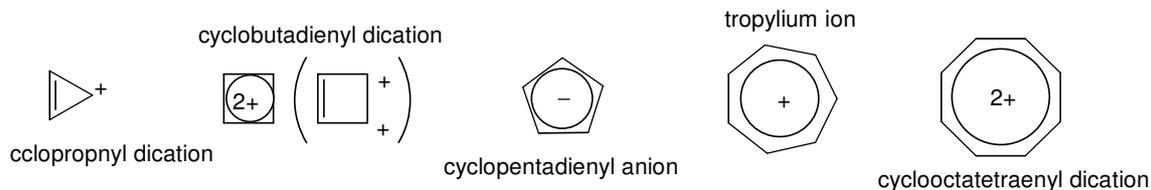


図 7. 芳香族性をもつイオン。

芳香族性の概念をまとめます。①環状共役不飽和化合物で、同じ数の二重結合を含む鎖状の化合物より π 電子のエネルギーが安定な（低い）場合、その環状化合物は芳香族（性）であるといい、逆に不安定（エネルギーが高い）な場合を反芳香族（性）であるという。②環状共役不飽和系で π 電子数が $4n+2$ の場合芳香族となり、 $2n$ の場合反芳香族となる。これをヒュッケル則または $4n/4n+2$ 則という。③ $4n/4n+2$ 則は、環の員数には関係なく成立する。④ $4n/4n+2$ 則は分子あるいは正・負イオンに関係なく成立する。

以上のべましたように、環状共役系に入っている電子の数、 $4n$ と $4n+2$ には特別の意味があることが確認できます。