

4220. 芳香族性・反芳香族性の定義とそれらの原因を理論的に考える

芳香族性・反芳香族性の発現の原因を簡単に説明します。詳しくは、当 HP のソリューション “なぜベンゼンは安定で、シクロブタジエンは不安定化？”を参照してください。

芳香族性・反芳香族性の由来

この現象を理解するために、まず不確定性関係（原理）の“エネルギー”にかかわることを復習します。

電子の存在範囲が狭まるとそのエネルギーが増大する

狭い空間に閉じ込められた電子は大きな（運動）エネルギーを持ちます（これは、1220 を中心に関連する項目を参照してください）。座標 x 軸に沿った電子の存在範囲の“曖昧さ”を Δx 、電子の運動量の“曖昧さ”，電子の質量を m とすると、

$$\Delta p \cdot \Delta x \geq \frac{\hbar}{2} \quad \Rightarrow \quad \Delta p \geq \frac{\hbar}{2\Delta x}$$
$$T \geq \frac{\hbar^2}{8m(\Delta x)^2} \quad 1$$

電子の運動エネルギー (T) は 1 式で表されます。このエネルギーは古典的に解釈すると運動エネルギーに対応します。なお、 \hbar は Planck の定数です（正確には Planck の定数 $h \div 2\pi$ ）。“曖昧さ”とはその量の取りうる統計的な意味での誤差の最大値と考えてください。

1 式をみますと、電子の座標軸上での位置を確定しよう取ると（“曖昧さ”をなくすので数式では $\Delta x \rightarrow 0$ ）、 m と \hbar は定数ですので、 T （運動エネルギー）は ∞ に向かいます。逆に、座標軸上に電子がどこにでも存在できるような状態 ($\Delta x \rightarrow \infty$) では、 T は 0 となります。古典的には電子は運動していないということになります。

円周運動は制限のない自由運動である

ところで、電子が円周運動するならどうなるでしょう？円周運動では円周上を自由に動きます。運動のはじめも終わりもありませんので、そこにある電子の Δx は ∞ になっているのです（ここでの x は円周）。1 式から運動エネルギー (T) は 0 なのです。

円周運動にある電子にもいくつかのエネルギー準位があります。それらは電子の波の円周に沿った位相の入れ替わり（節）の数によります。節のところには電子が存在できませんので、数が多くなるほどエネルギーは高くなります (Δx は ∞ ではなくなる)。つまり、“最低エネルギー準位”以外の準位にある電子は固有のエネルギー値を持つことになるのです。

この考えを環状共役炭化水素に当てはめてみましょう。 π 電子の分布は円周となりますので最低エネルギー準位の軌道の π 電子の運動エネルギーは原則的には 0 となります。実際には、原子上と原子間ではポテンシャルが異なりますので 0 とはなりません。しかし、ベンゼンの π 電子の軌道エネルギーの計算から最低準位の軌道エネルギーが他の準位のも

のと比べ“異常に”低いことが知られています¹。運動エネルギーが0ということは、古典力学的には運動していないということになります。

環状不飽和炭化水素の Hückel 分子軌道による解釈

芳香族性・反芳香族性は Hückel 分子軌道法で定量的に²表すことができます。その意味を考えましょう。

Hückel 分子軌道法は π 電子の分布状態と分子軌道のエネルギーは相対的な π 電子の運動エネルギーを表すことが明らかになっています。詳しくは、当 HP の“ソリューション”の“Hückel 分子軌道法は何を計算しているか”を参照してください。

Hückel 分子軌道法を用いて n 角形の不飽和炭化水素の π 軌道を求めると図 1-A のような結果が得られます。これらの π 軌道は非経験的分子軌道法でも同じ形です。

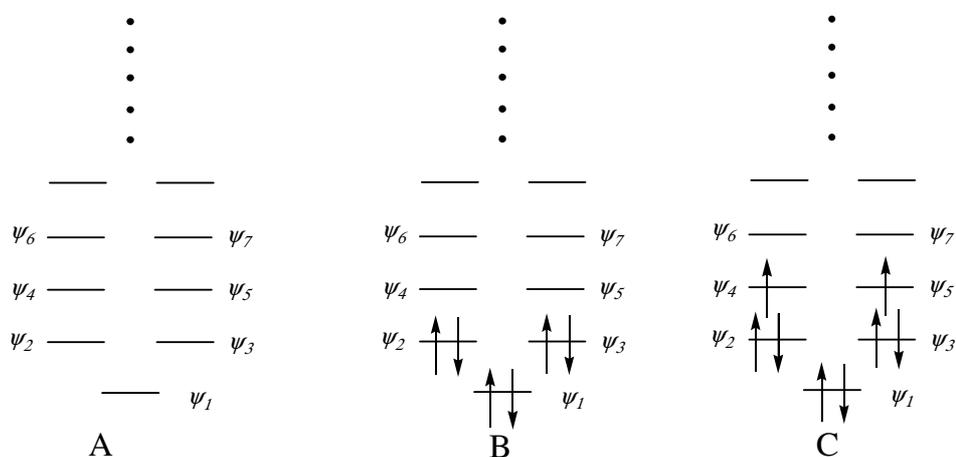


図 1. 環状不飽和炭化水素の π 電子の分子軌道のエネルギー準位。

最低エネルギー準位 (ψ_1) 以外はすべて 2 重に縮重しています。円周運動には 2 つの自由度、右回りと左回りがありそれらの運動エネルギーは同じです。 ψ_1 以外はすべて 2 重に縮重することの意味は、右回りの軌道と左回りの軌道に対応しているのです。 ψ_1 が縮重しないことの意味は、その軌道に入った電子は“運動しない”ことを意味します。

芳香族性の原因

ψ_1 に入る電子の運動エネルギーは 0 です。あるのは、電子が原子核の正電荷に引かれるポテンシャルエネルギーのみです。運動エネルギーは正の値、原子核からのポテンシャルエネルギーは負の値です。

一方、鎖状の不飽和炭化水素の最低エネルギー準位の軌道では、電子の存在範囲がその分子の端から端というように限定されるため、電子の運動エネルギーは必ず存在します。

¹ Ichikawa, H.; Sakata, K. *Int. J. Quantum Chem.* 87, 135 (2002).

² 芳香族性の大きさを数値で表すことができるという意味。

したがって、環状不飽和炭化水素の π 電子のエネルギーは鎖状不飽和炭化水素に比べて低くなる（安定になる）のです。

反芳香族性の原因

化学結合による安定性は、結合性軌道に電子が α スピンと β スピン電子がペアになって占有することで得られます。 $4n+2$ 系の不飽和炭化水素では、この条件が満たされます(図1-B)。

ところが、 $4n$ 系の不飽和炭化水素では、化合物の安定性に関して2つの困難が生じます。一つは最高被占軌道³が2重に縮重し、それらは非結合性軌道⁴であること、もう一つは2重に縮重した軌道に2つの電子が占めることにより、Hund則によりバイラジカル⁵となることです。バイラジカルはラジカルと同じように活性です。たとえ系のエネルギーが低い状態にあっても化学的には活性つまり不安定なのです。

まとめると、反芳香族性の炭化水素は、 π 分子軌道の最低準位に入る電子の運動エネルギーは0ですが、バイラジカルであるため化学的に不安定なもととなります。

³ 最高被占軌道：分子の電子は、エネルギー準位の低い分子軌道から2個ずつ占めます。電子が入る軌道で最もエネルギー準位の高い軌道のことをいいます。

⁴ 非結合性軌道：分子軌道に電子が入ることで分子のエネルギーが低下する軌道を結合性分子軌道、電子が入ることによって分子のエネルギーが上昇する軌道を反結合性分子軌道、電子が入っても分子のエネルギーに寄与しないものを非結合性分子軌道とよびます。これらは、 σ 電子、 π 電子を一緒に扱う分子軌道法（非経験的分子軌道法、半経験的分子軌道、拡張Hückel分子軌道法など）明確に区別できませんが、Hückel分子軌道法では明確に区別できます。Hückel分子軌道法で得られる軌道のエネルギーは $\alpha + m\beta$ （ α 、 β は負の定数）で表され、 m が正のとき結合性軌道、0のとき非結合性軌道、負の場合は反結合性軌道です。

⁵ バイラジカル：系内に不対電子が互いに2つ孤立して存在する化学種で、バイ (bi) は2を意味します。