

非局在化電子を持つ化合物

ギ酸アニオンの分子軌道

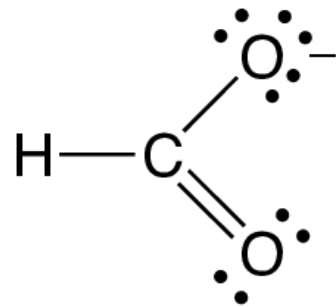
ベンゼンの分子軌道

芳香族性

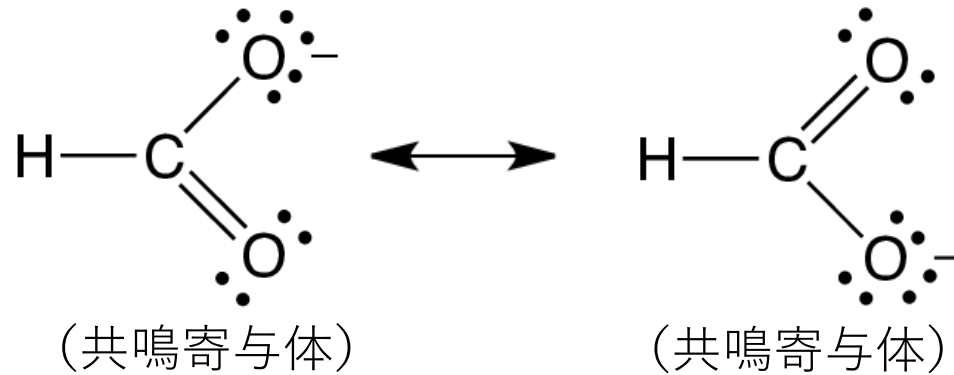
ギ酸アニオンの π 分子軌道

非局在化電子を持つ化合物の表記（復習）

ギ酸アニオン

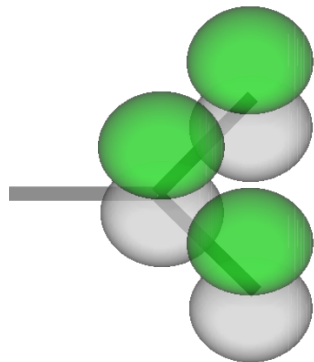


分子の真の姿を表現していない

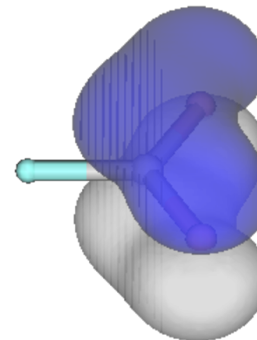


「共鳴混成体」として非局在化電子を表現する

3個のp軌道

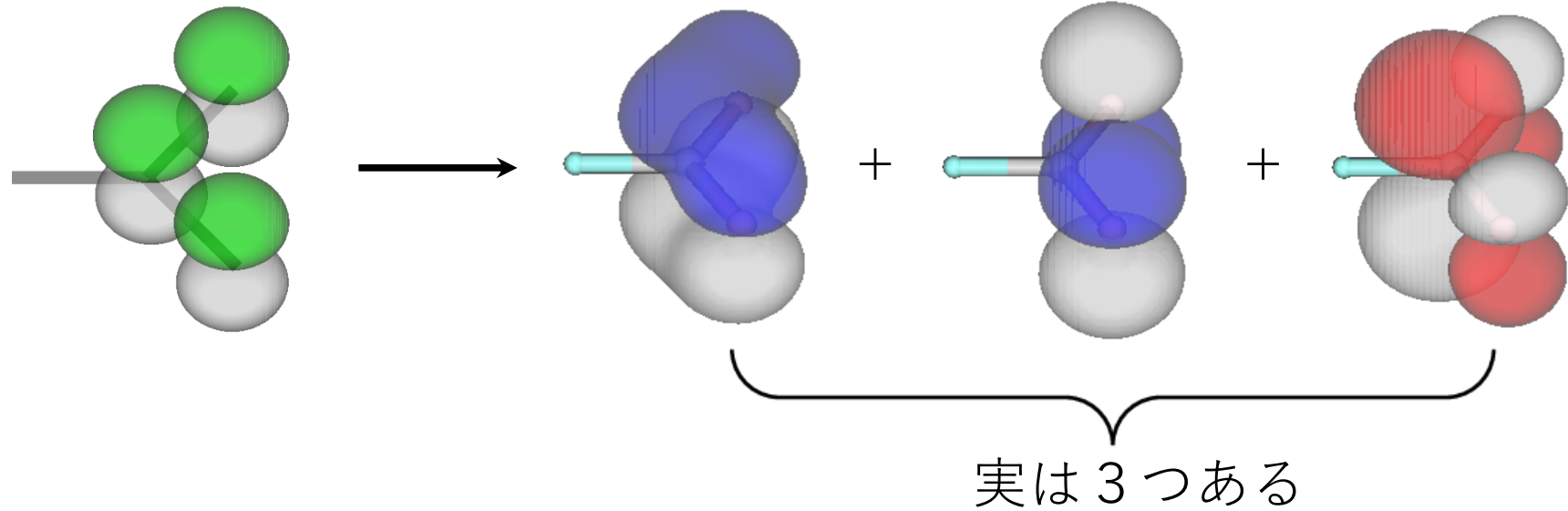


新しいπ軌道

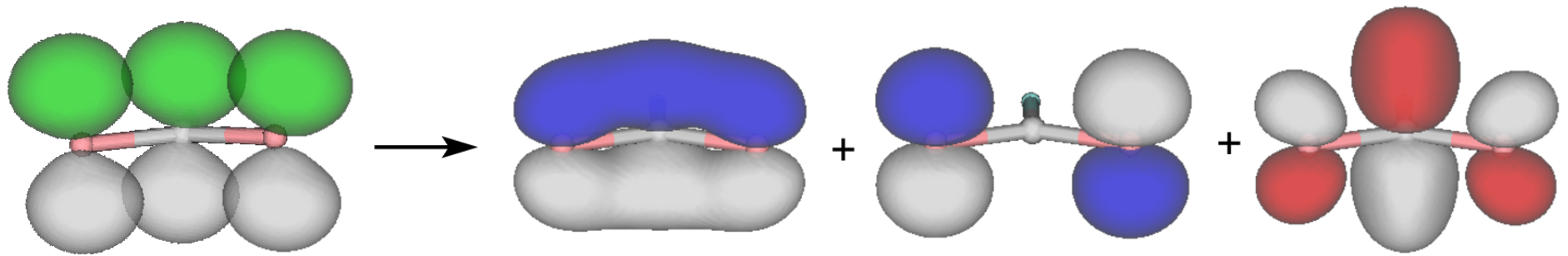


ギ酸アニオンの π 分子軌道

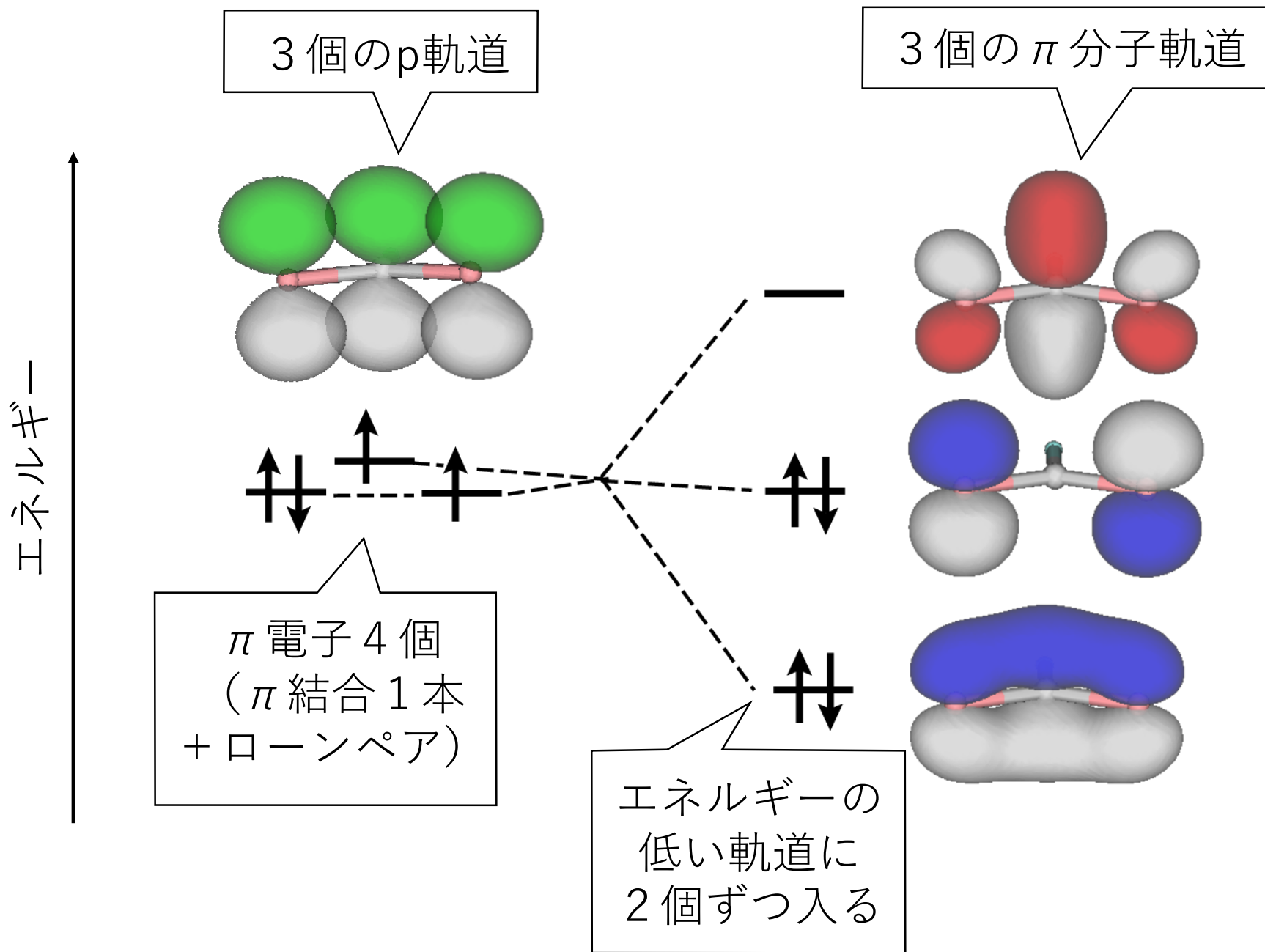
3 個の p 軌道の重ね合わせ \rightarrow 3 個の分子軌道ができる



(別角度の図：上図の右から見た場合)



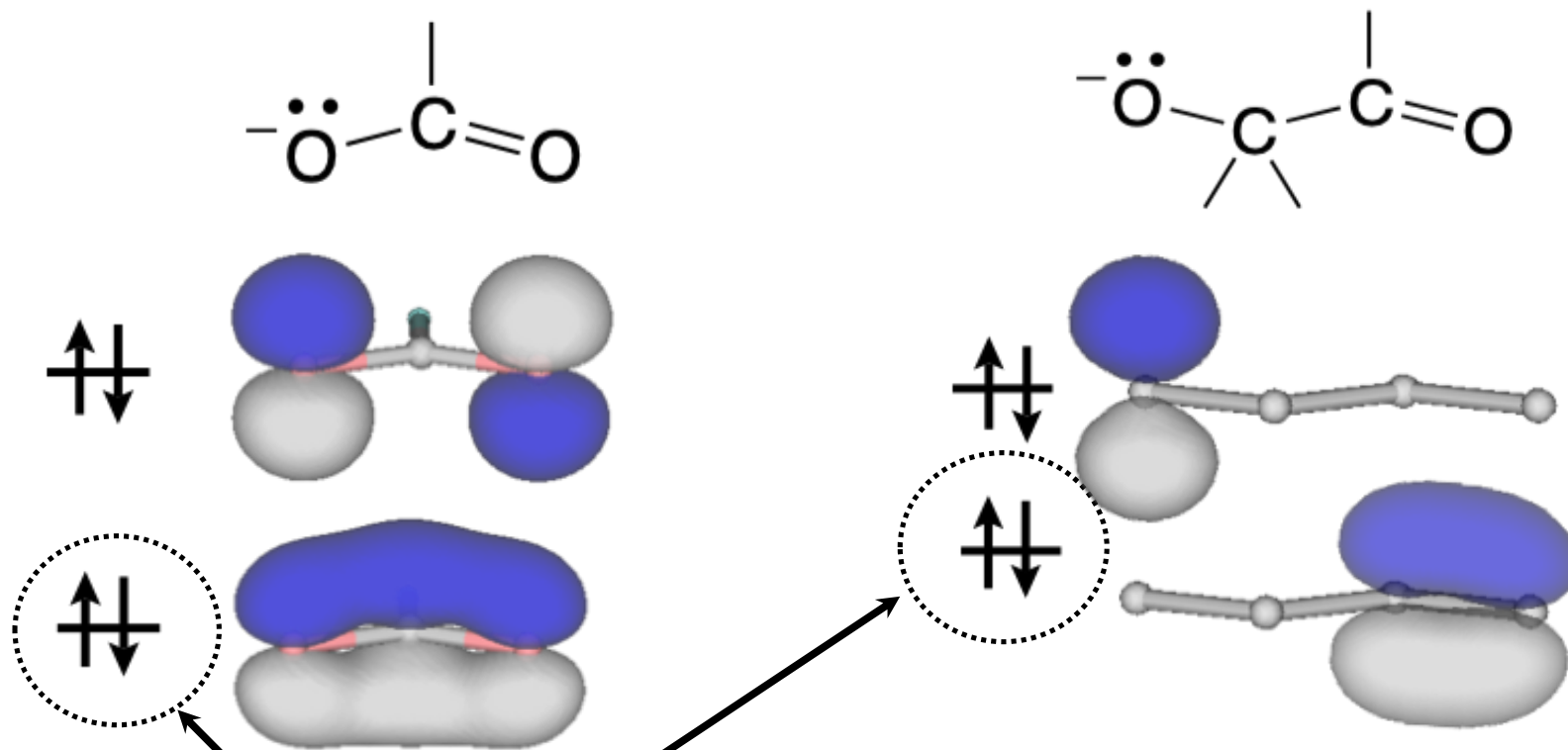
ギ酸アニオンの π 分子軌道：エネルギー図



ギ酸アニオンの π 分子軌道：なぜ安定化するか？

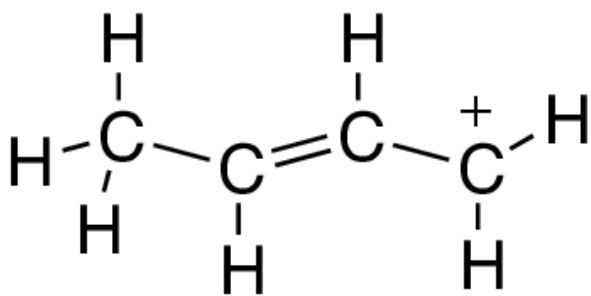
(非局在化あり)

(非局在化なし)

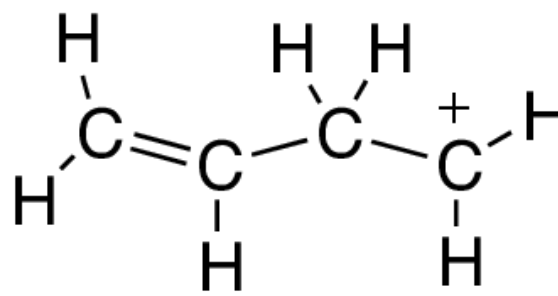


非局在化している方がエネルギーが低い

【練習問題】 下の2つのカルボカチオンの安定性の違いについて、分子軌道のエネルギーを使って説明しなさい。



(非局在化あり)

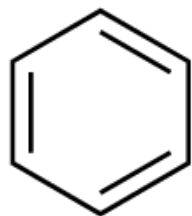


(非局在化なし)

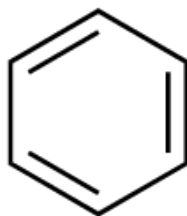
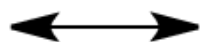
ベンゼンの π 分子軌道

非局在化電子を持つ化合物の表記（復習）

ベンゼン



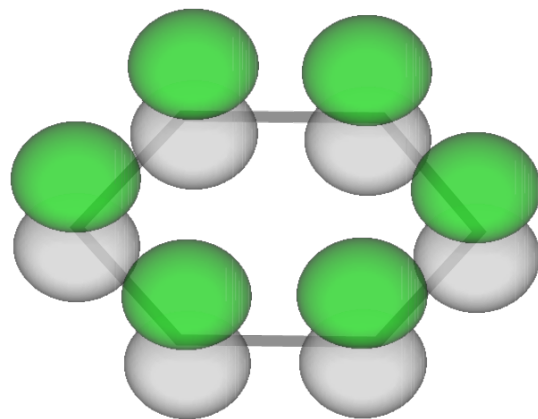
(共鳴寄与体)



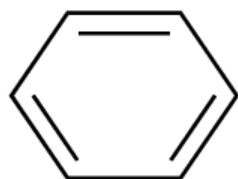
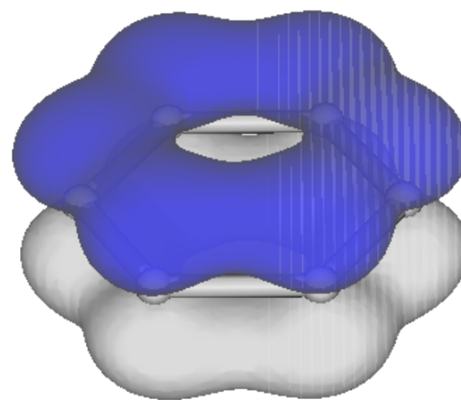
(共鳴寄与体)

「共鳴混成体」として
非局在化電子を
表現する

6個のp軌道

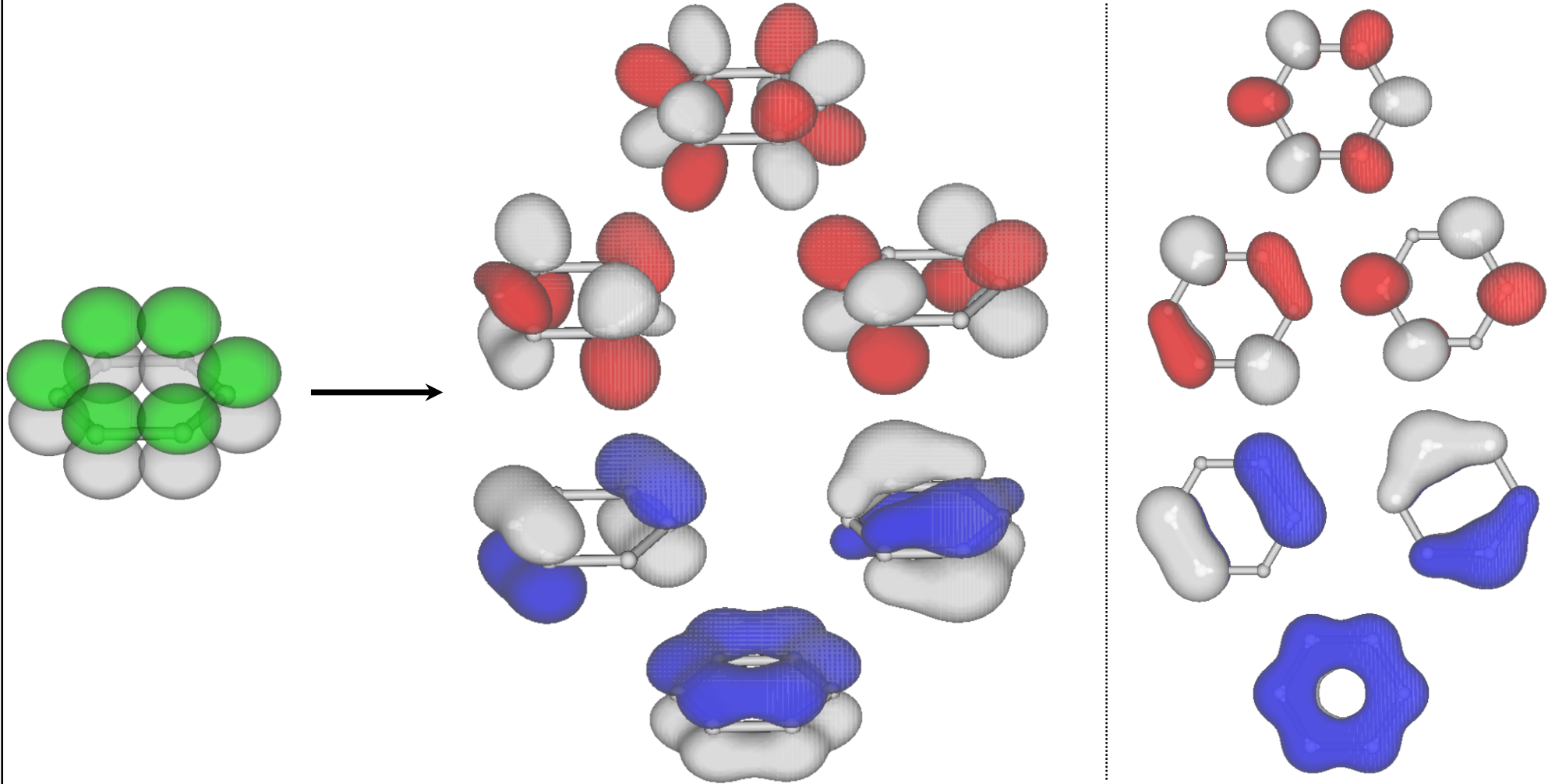


新しい π 軌道



ベンゼンの π 分子軌道

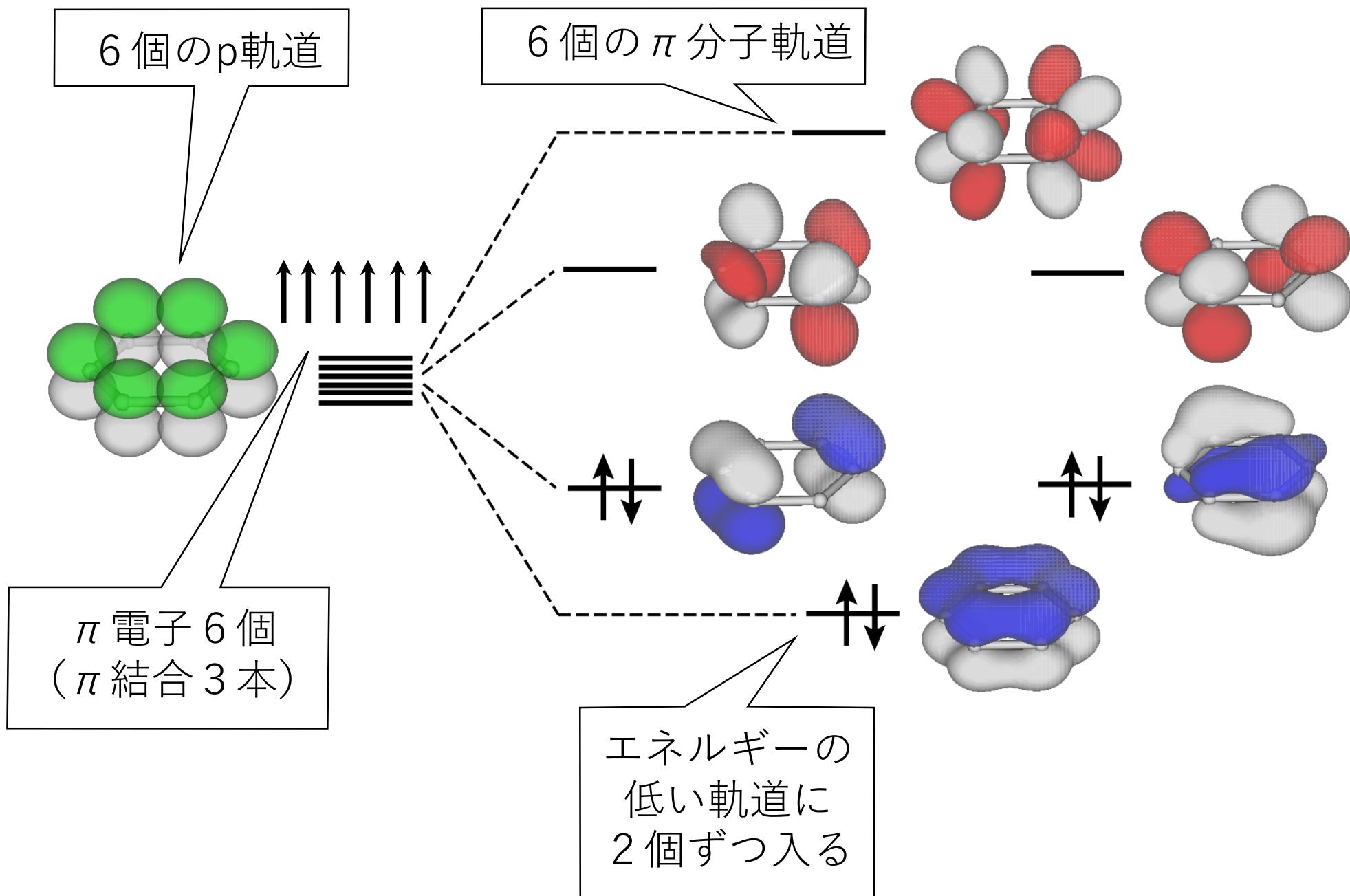
6 個の p 軌道の重ね合わせ \rightarrow 6 個の分子軌道ができる



実は6個ある

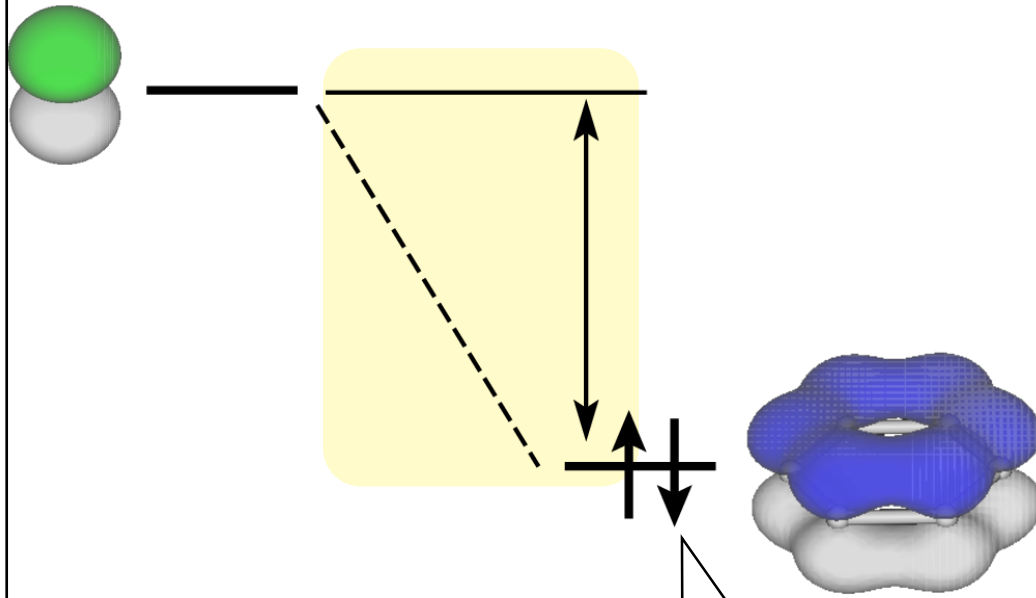
(真上から見た図)

ベンゼンの π 分子軌道：エネルギー図



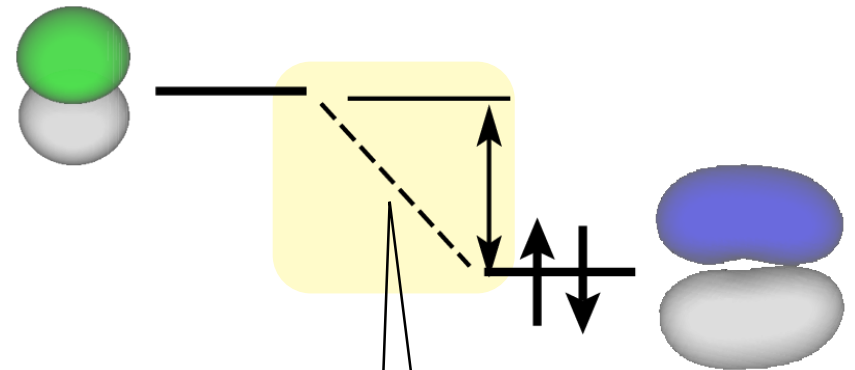
ベンゼンの π 分子軌道：なぜ安定化するか？

ベンゼン



最もエネルギーの低い
 π 分子軌道

普通の二重結合



普通の二重結合の2
倍程度の安定化

=

他の4個の π 電子 = 普通の二重結合と同程度のエネルギー
エネルギーの低い π 電子があることで、分子全体が安定化

ベンゼンの π 分子軌道：「環状」であること

ベンゼンの π 分子軌道の重要な特徴：「環状」であること



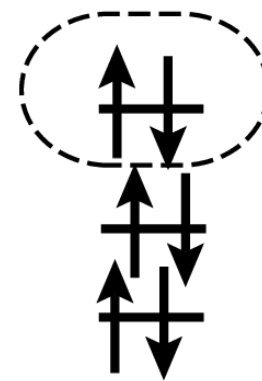
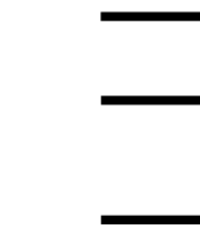
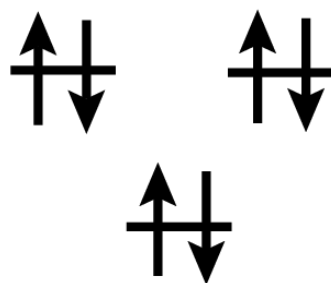
1,3,5-ヘキサトリエンは特別に安定か？

→ そうでもない

普通の
二重結合

ベンゼン

ヘキサトリエン



エネルギーの高い
 π 電子がある

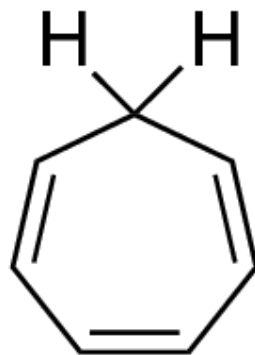
芳香族性

π 電子が環状に非局在化することで
特別な安定性を持つ性質 = 芳香族性

aromaticity

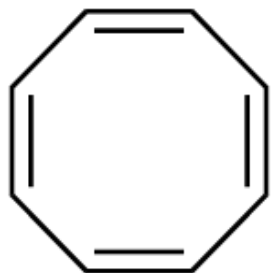
芳香族性を持つ化合物 = 芳香族化合物

【練習問題】 下の化合物は芳香族性を持たない。理由を説明しなさい。



環状に非局在化すると逆に不安定化する場合

1,3,5,7-シクロオクタテトラエンの構造

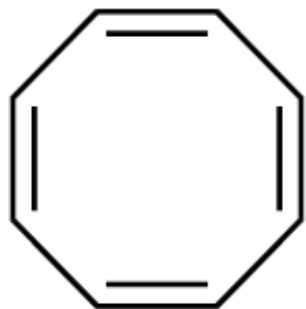


R. Willstätter
(1872-1942)

Portrait: public domain

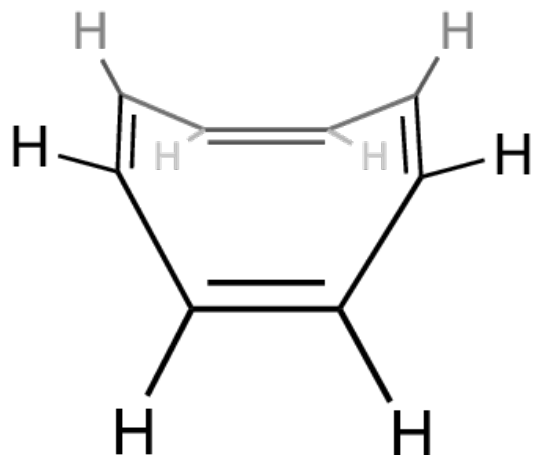
1,3,5,7-シクロオクタテトラエン

ウィルシュテッターが 1905 年に初めて合成



R. Willstätter and E. Waser, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*
1911, 44, 3423-3445

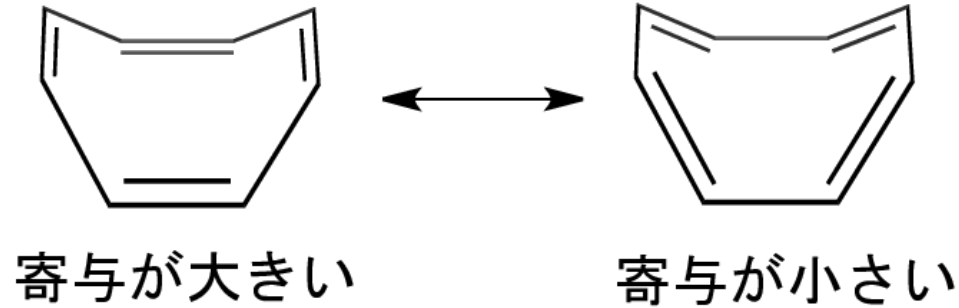
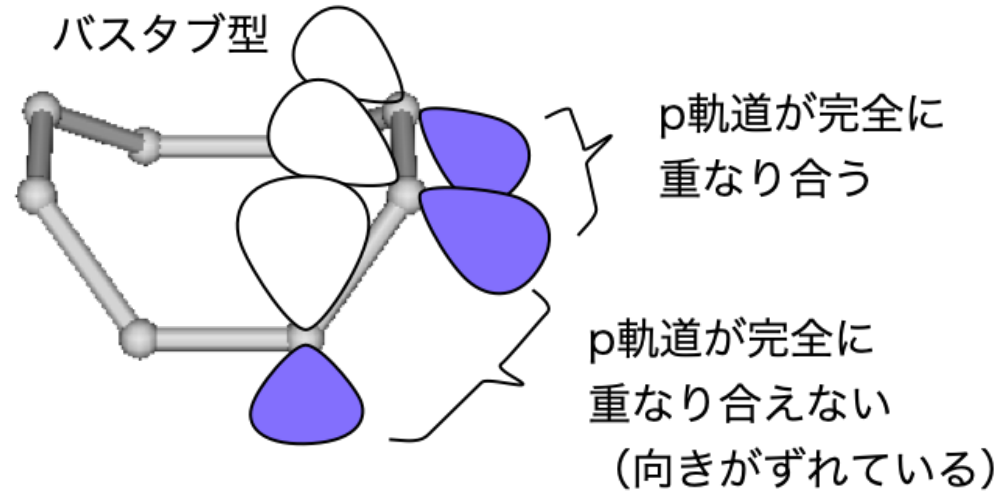
芳香族性を示さず、通常のアルケンと似た反応性
(臭素との付加反応、接触水素添加)



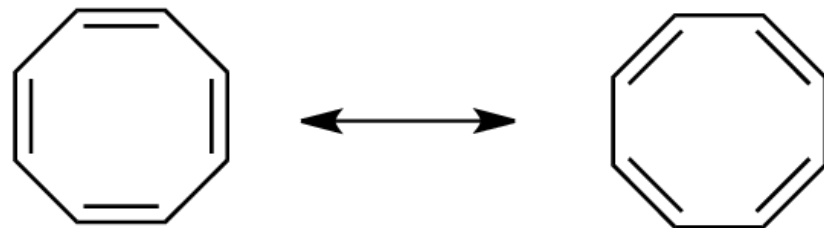
X線構造解析より
← 「バスタブ型」構造が判明
(平面構造ではない)

H. S. Kaufman et al. *Nature* **1948**, 161, 165.

1,3,5,7-シクロオクタテトラエンが非平面である意味

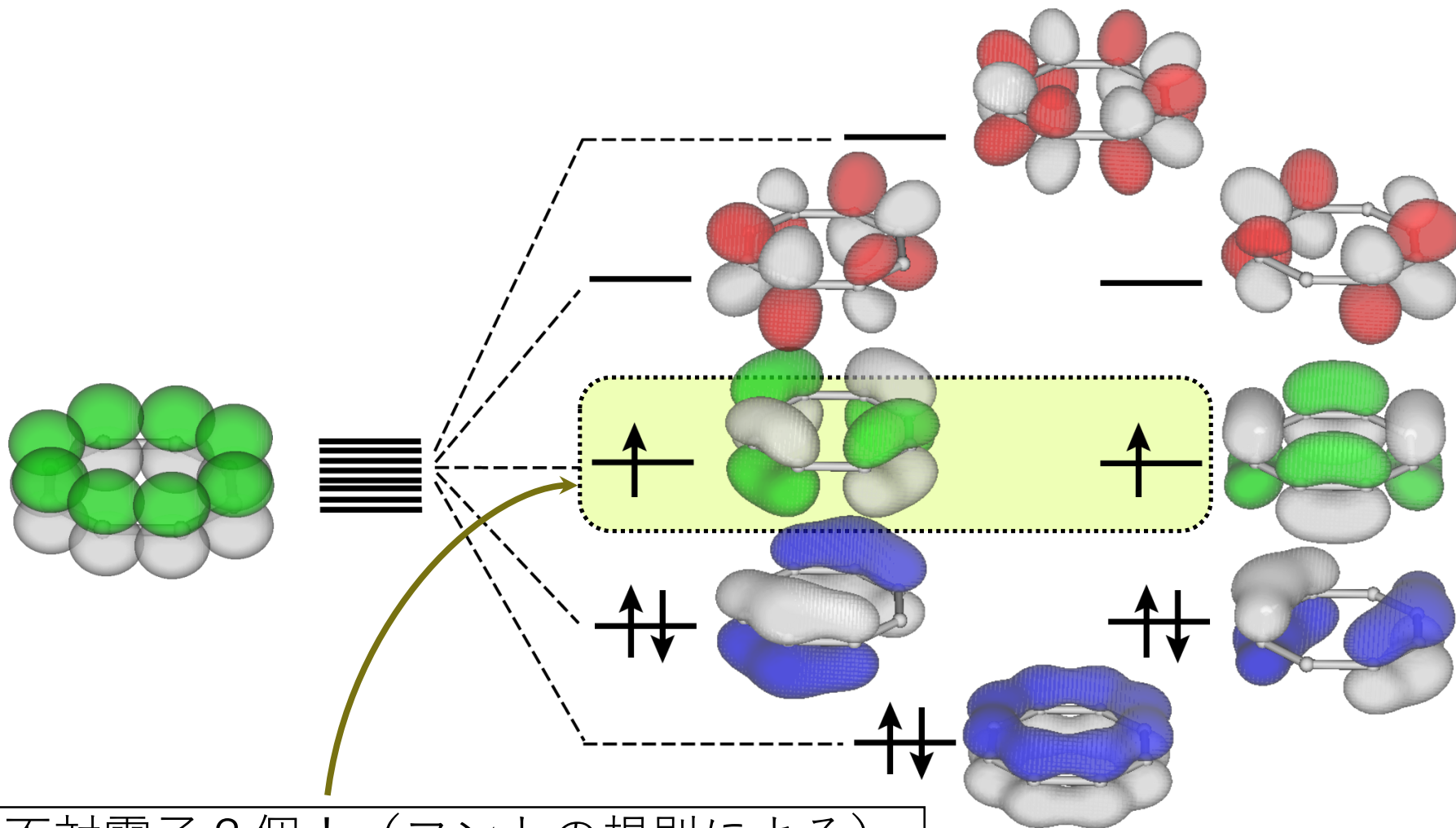


なぜこうじゃないのか？



「平面状」シクロオクタテトラエンの分子軌道

「仮に」シクロオクタテトラエンが平面構造だったとする

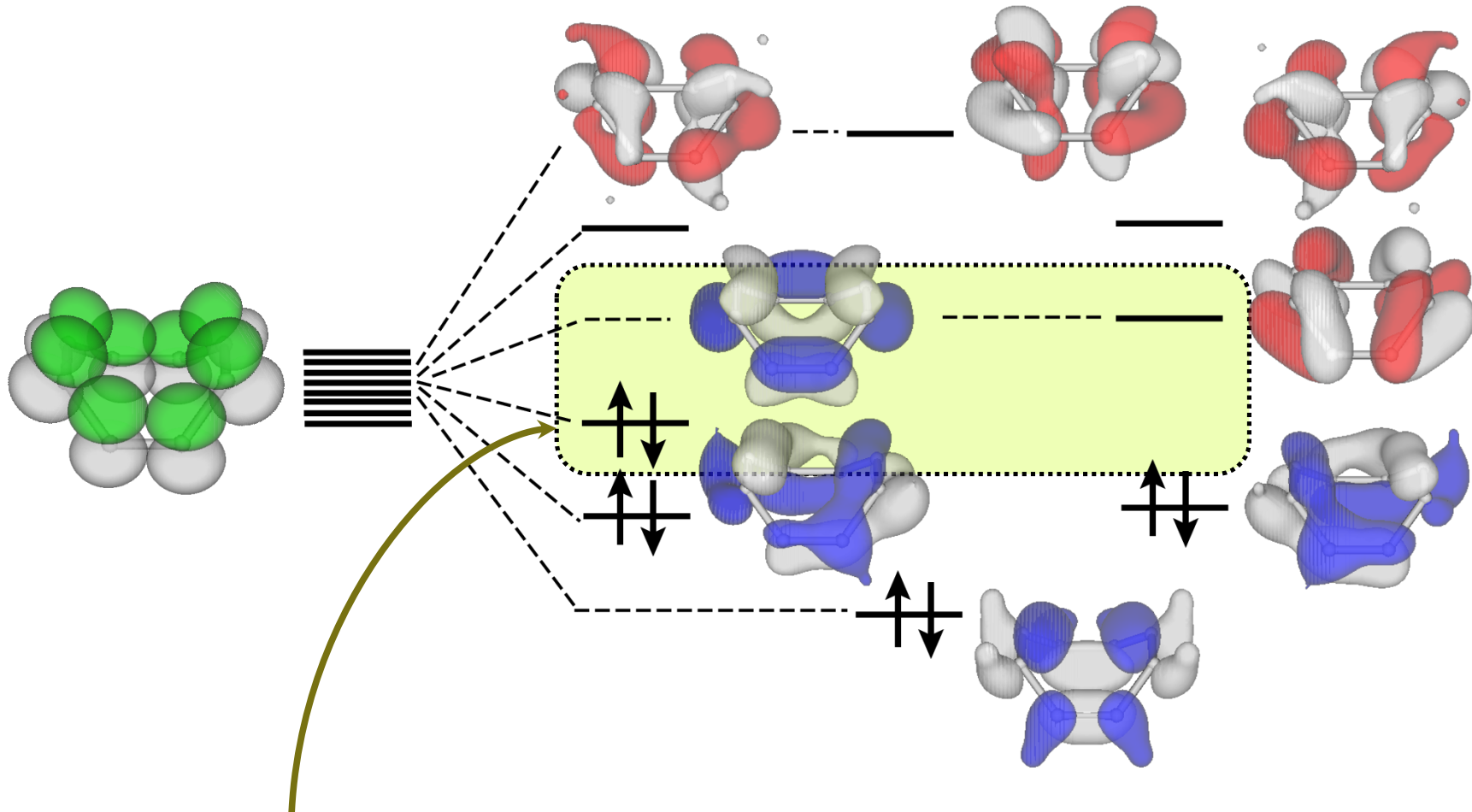


不対電子 2 個！ (フントの規則による)

エネルギーの高い不対電子を持つ分子は不安定

「バスタブ型」シクロオクタテトラエンの分子軌道

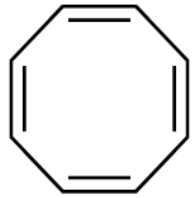
「実際の」シクロオクタテトラエン



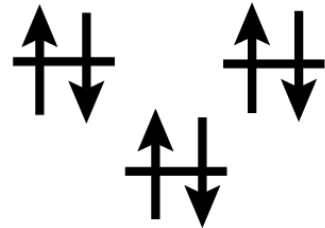
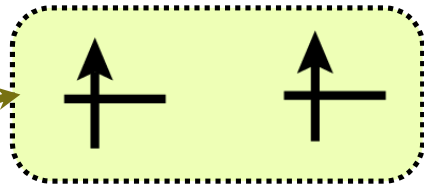
不対電子は発生しない

非局在化が不完全になった結果、2つの軌道のエネルギーに差ができる

「平面型」と「バスタブ型」



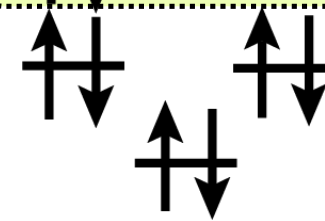
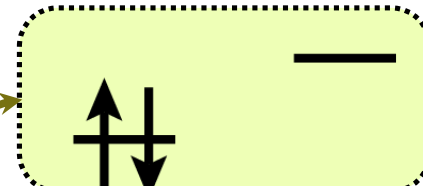
平面型



不対電子が発生する



バスタブ型

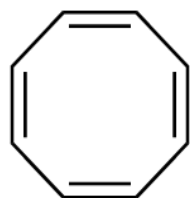


不対電子が発生しない

反芳香族性と非芳香族性

π 電子が環状に非局在化することで
逆に不安定化する性質 = **反芳香族性**
anti-aromaticity

π 電子が環状に非局在化しないために
芳香族性も反芳香族性も持たない = **非芳香族性**
non-aromaticity



(平面型)
反芳香族性



(バスタブ型)
非芳香族性

芳香族性が現れるための条件

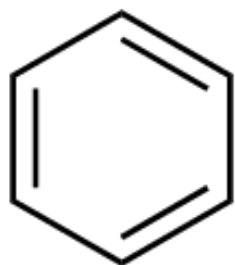
ヒュッケル則



E. Hückel
(1896-1980)

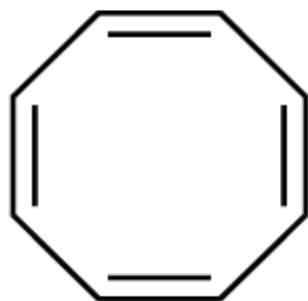
Photo by Gerhard Hund, CC-BY 3.0

芳香族性と反芳香族性



ベンゼン：芳香族性

π 電子は環状に非局在化しており、
特別な安定化を受ける



平面型シクロオクタテトラエン：反芳香族性

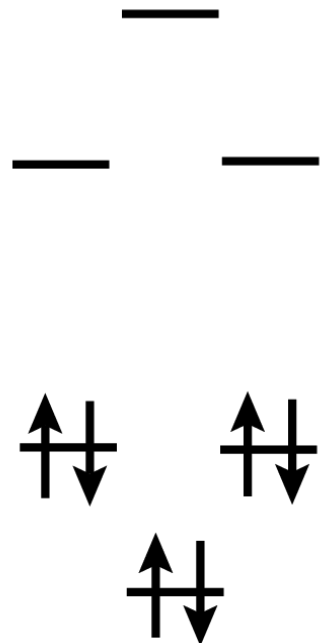
π 電子は環状に非局在化しているが、
その結果逆に不安定化する

(だから、実在のシクロオクタテトラエンは
平面構造を避ける)

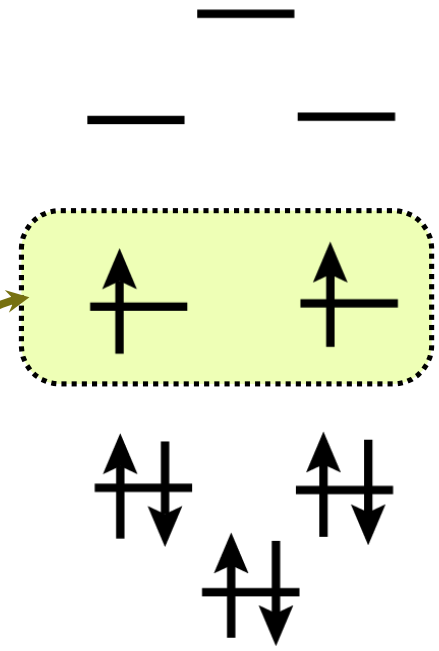
2つの場合をどうやって見分けるか？

π 分子軌道のエネルギーと電子配置

ベンゼン



平面型
シクロオクタテトラエン



不対電子

「分子軌道のエネルギー」と「 π 電子の数」がわかればよい？

環状に非局在化した π 分子軌道のエネルギー

$$\boxed{\pi \text{ 分子軌道の数}} = \boxed{p \text{ 軌道の数}} = \boxed{\text{環の原子の数}}$$

N 員環の場合、N 個の π 分子軌道がある

(六員環なら 6 個、八員環なら 8 個)

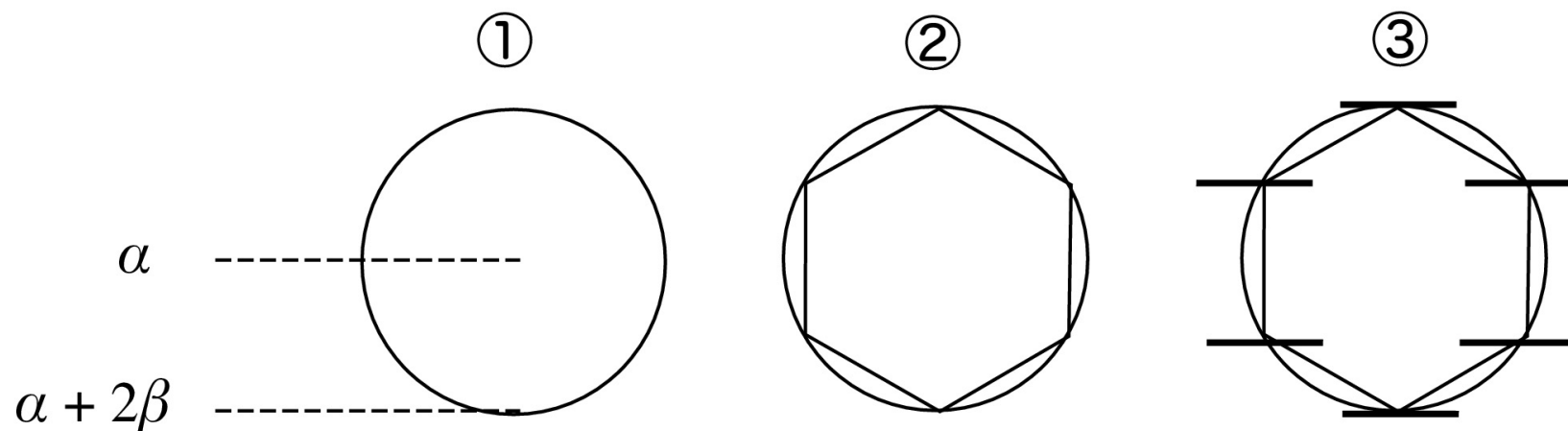
それらのエネルギーは近似的に下の式で表される

$$E_n = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{2\pi}{N}n\right) \quad (n = 0, 1, \dots, N-1)$$

(α は p 軌道のエネルギー、
 β は孤立した π 結合性軌道の安定化エネルギー)

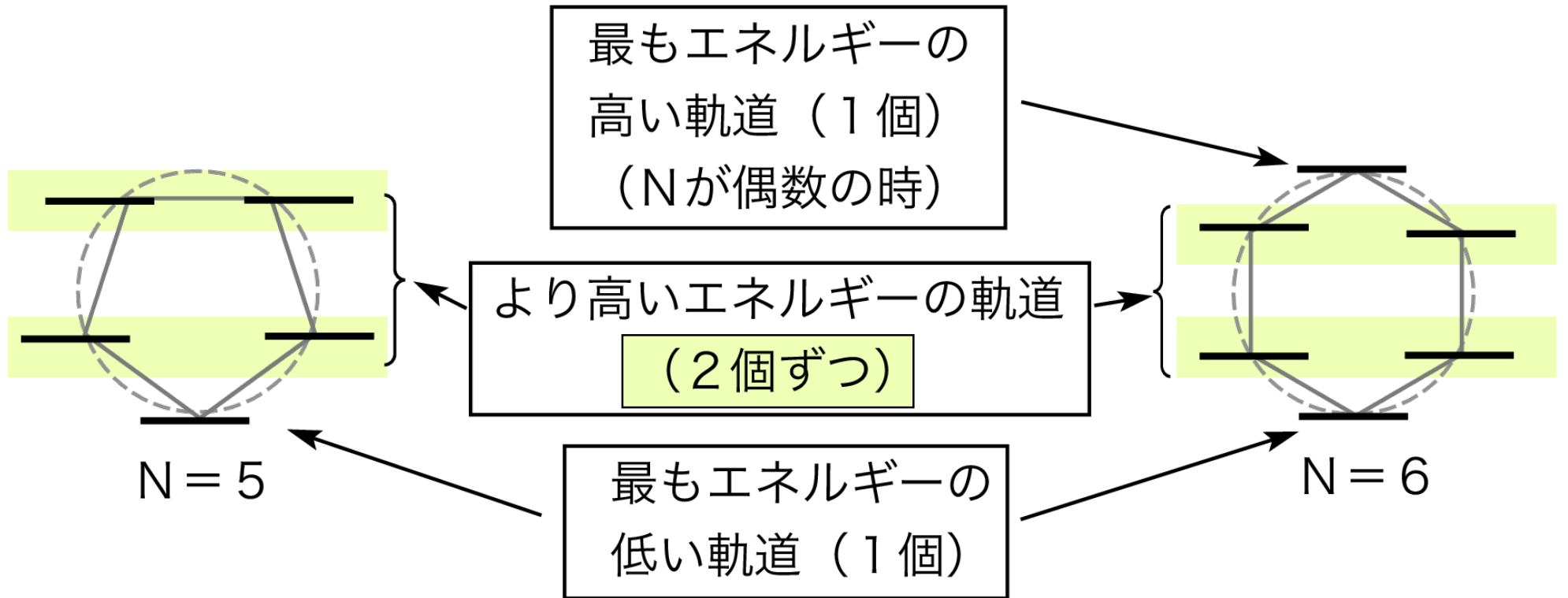
非局在化した π 分子軌道のエネルギーを図で求める

フロスト円：環状に非局在化した π 分子軌道のエネルギーを簡単に求める図



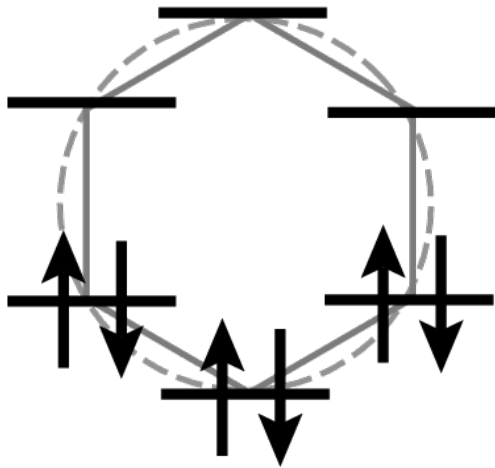
- ① 中心の高さ α 、半径 2β の円を描く。
- ② この円に内接する正 N 角形 (N は sp^2 炭素の数) を 頂点を下に向けて 描く。
- ③ この正多角形の N 個の頂点の高さが軌道エネルギーとなる。

非局在化した π 分子軌道のエネルギーの特徴



非局在化した π 分子軌道に電子を配置する

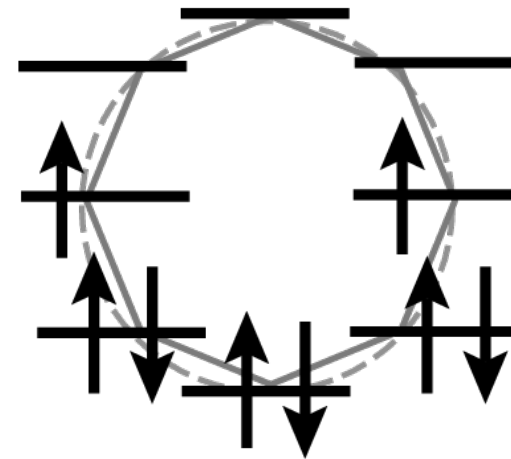
π 電子が「4 の倍数 + 2」個の場合
(例：6 個)



ちょうど2個ずつ収まる

芳香族性

π 電子が「4 の倍数」個の場合
(例：8 個)



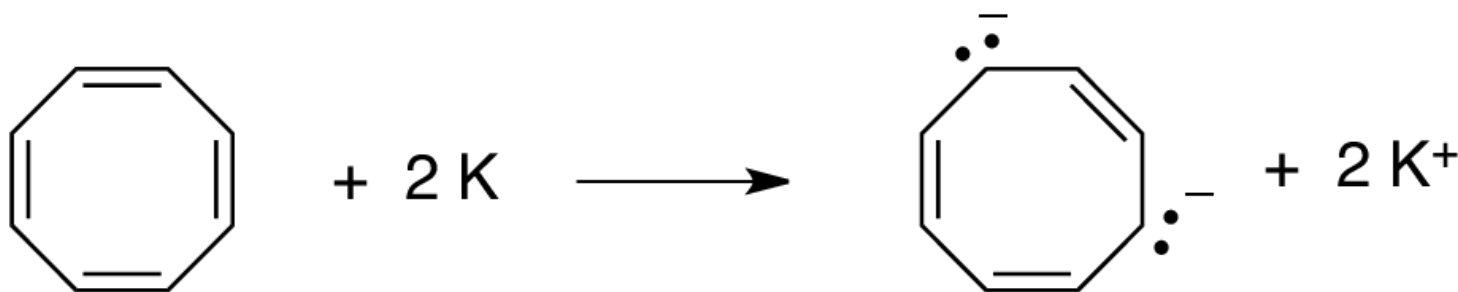
最もエネルギーの高い2個が
不対電子になる

反芳香族性

ヒュッケル則

平面環状の π 電子系では、 π 電子の数が「4の倍数+2」の場合に芳香族性を示す。

ヒュッケル則で問題になるのは、「環の炭素数」ではなくて「 π 電子の数」であることに注意

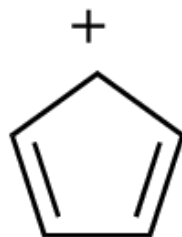


8 π (非芳香族 = 平面でないため)

10 π (芳香族 = 平面)

【練習問題】 下の化合物の中で、芳香族性を示すものを選びなさい。
芳香族性を示さないものは、その理由を述べなさい。

(1)



(2)



(3)

