

問題 15 芳香族性：ヒュッケル則と芳香族分子の構造

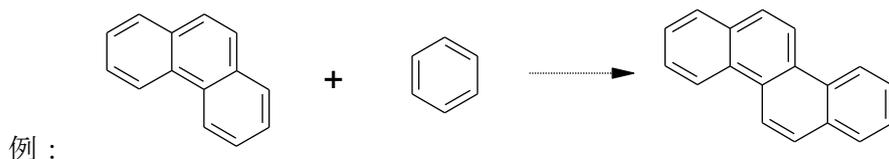
芳香族性は有機化学の重要な概念の一つである。芳香環を含む化合物は特徴的な物理化学的諸性質および反応性を示す。ヒュッケル則は芳香族構造の判定に用いられる単純な規則である。この規則は、ある環状共役系について、その非局在化した π 結合内に組み込まれる π 電子の数が $4n+2$ 個の時 (n は負ではない整数)、その共役系を芳香族と見なすものである。この規則は多環系や縮環系に拡張して適用することもできる。

(訳者注：ヒュッケル則は、もともと単環系に対する単純ヒュッケル分子軌道法から導かれた規則である。したがって多環系や縮環系への議論の拡張は上手く行かない場合がある。これらの系における芳香族性の有無を、ヒュッケル則のような単純な規則によって正確に判断するのは難しい。)

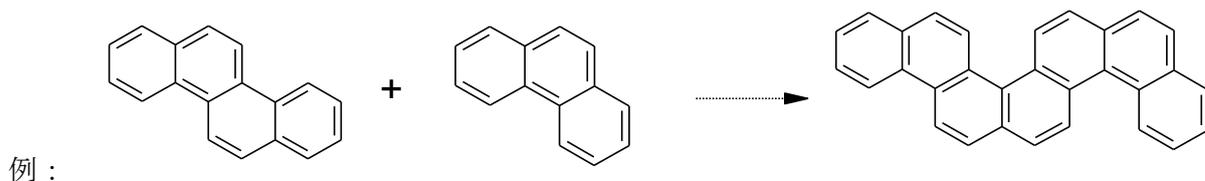
a) $n = 0, 1, 2$ のときの芳香族構造の例を挙げよ。

ヒュッケル則は、縮環化合物が芳香族性を示す十分条件として用いることができる。

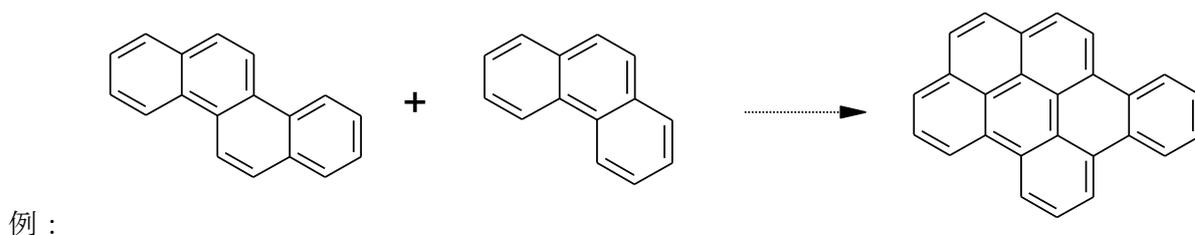
b) もともと芳香族性を示す縮合環に対して、芳香環（ベンゼン）が二つの炭素原子を共有するように縮合した結果できる縮合環化合物も、またヒュッケル芳香族性であることを示せ。



c) 上記のような縮合環どうしが、さらに二つの炭素原子を共有するようにして縮合した結果できる縮合環化合物も、またヒュッケル芳香族性であることを示せ。



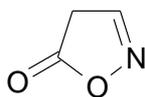
d) 二つの芳香族炭化水素化合物が複数の炭素原子を共有するようにして縮合した結果できる縮合環化合物が、ヒュッケル芳香族性となるか否かを判断する基準を述べよ。



e) 反例を用いてヒュッケル則が芳香族性の必要条件ではないことを示せ。

芳香族性は化学反応が進行するための強力なドライビングフォースとなることが多い。以下の例を考えよう。

- f) シクロペンタジエンの pK_a は 18, シクロペンテンの pK_a は 45 である。この差を説明せよ!
- g) 互変異性によって芳香族性になるような例もある。次の化合物がどのような互変異性によって芳香族構造となるか示せ。



- h) しかしながら, 次に示すような芳香族化合物は, 芳香環ではない構造に転位する傾向がある。転位によってどのような構造となるか。このような、芳香族ではない構造が重要な役割を果たす場合がある。それはどのような場合か。芳香族性を失うように互変異性するような他の分子の例を挙げよ。

