

# 芳香族化合物の安定性と共鳴エネルギーの概念の変遷

相 原 惇 一\*

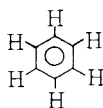
## Development of the Concepts of Stability and Resonance Energy for Aromatic Compounds

Jun-ichi Aihara\*

Since Kekulé's discovery of the benzene structure, chemists have been seeking a generally acceptable definition of aromatic stabilization. Their efforts resulted in a variety of ideas and indexes concerning aromatic chemistry. Most of them, however, failed even to attribute aromaticity to cyclic  $\pi$ -electron conjugation. Some indexes have shared the name "resonance energy". Dewar defined in 1965 what is called Dewar-type resonance energy. It was epoch-making, in that an aromatic compound was characterized reasonably by its positive value. The absence of double-bond reactivity in an aromatic compound was then associated with an extra thermodynamic stability inherent in such a cyclic  $\pi$ -electron system. We devised a graph theory of aromaticity in 1975, and succeeded in explaining many physicochemical aspects of an aromatic compound within a single theoretical framework. This theory enabled us to evaluate Dewar-type resonance energy with no fitting of parameters.

### 1. はじめに

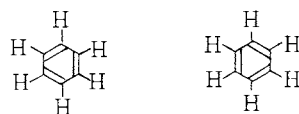
Kekuléがベンゼン分子**1**の基本骨格として、6個の炭素原子が環状に配列して結合した、いわゆる、ベンゼン



**1**

環の構造を提案したのは、1865年のことである<sup>1)</sup>。彼は、ベンゼンに色々な試薬を作用させても、その環状構造が滅多に壊れないことに注目して、ベンゼン分子の安定性はベンゼン環に内在していると考えた。ベンゼン環を構成している炭素結合は、特別に緊密な結合をしているようであった。

Kekuléは、炭素の原子価が4価であることを見付けた人でもある。炭素と水素の原子価を考慮すると、ベンゼンの構造式は、次のように2通り書ける。



**1 a**

**1 b**

彼は、各結合を表わす線は隣どうしの原子の衝突を表わし、各原子は周囲の原子と交互に衝突することによって、結合を維持していると考えた。なにしろ、電子の発見(1897年)よりも、はるか昔のことである。

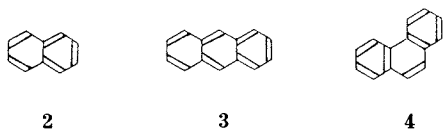
Kekulé以前から、芳香族化合物とよばれる一群の化合物があった。その多くは植物から抽出した精油の成分で、いずれも、芳香を放つ物質であった。その中には、ベンゼンの誘導体だけではなく、ベンゼン環を持たない化合物も含まれていた。しかし、Kekulé以降、ベンゼン環の安定性が認識されるにしたがって、芳香族化合物は、その字義をはなれて、ベンゼン環を持つ化合物に限定されるようになった。面白いことに、母体化合物であるベンゼン自体は、芳香どころか、臭気を放つ物質である。

Kekuléのベンゼン構造の発表に続いて、それと類縁の化合物の構造も、次々と提案されていった<sup>1)</sup>。その多くは、いくつかのベンゼン環が隣合わせでくっついたナ

\* 静岡大学理学部化学科：静岡市大谷 836 〒422

Department of Chemistry, Faculty of Science, Shizuoka University, 836 Oya, Shizuoka 422, Japan

フタレン**2**、アントラセン**3**、フェナントレン**4**のような、いわゆる、ベンゼン系縮合多環炭化水素であった。



これらの化合物も安定で、芳香族化合物の仲間に入れられ、その安定性は個々のベンゼン環によるものとされた。

それでは、ベンゼンなどの芳香族化合物は不飽和結合を持つのに、どうして安定なのであろうか。この素朴な問に対する解答は、多くの研究者の努力にもかかわらず、長い間不明であった。今日、我々は正解を手にはしているが、そこに到達するまでに、Kekulé以来、実に100年以上の歳月が必要であった。本稿では、芳香族化合物の安定性に関するこれまでの主な研究を概観し、あわせて、今日の芳香族化合物像の成り立ちについて紹介する。

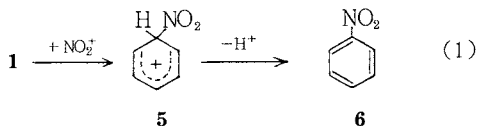
本論に入るまえに、いくつかの用語の説明をしておく。化合物**1**~**4**のように、 $\pi$ 電子が環状に巡ることができる分子を環状共役系という。芳香族化合物が環状共役系であるという点に関しては、Kekulé以来、コンセンサスがある。また、 $\pi$ 電子が環状に巡ることができない分子を鎖状共役系という。

実際のベンゼンは、6個の炭素-炭素結合が等価であるので、二つの構造**1a**と**1b**の中間の状態に対応すると考えられる。**1a**や**1b**のように、二重結合が特定の炭素-炭素結合に局在している構造を局在構造とよぶことにする。このような局在構造はKekuléの発案によるので、Kekulé構造ともよばれる。Kekulé構造では、**2**~**4**のように、水素原子を省略して書くことが多い。また、芳香族化合物に特有の安定性や反応性などをまとめて、芳香族性ということがある。

## 2. 芳香族化合物と置換反応

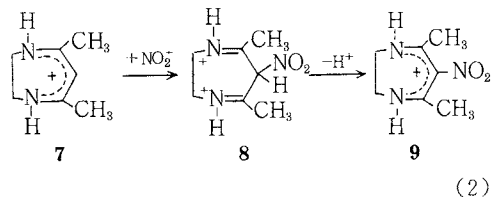
Kekuléは、ベンゼンが付加反応よりも置換反応をして、ベンゼン環を保持しようとすることから、ベンゼン環の安定性を推定したが、現在でも、求電子置換反応をする化合物を芳香族化合物と定義することがある<sup>2)</sup>。まず、この定義の妥当性を調べてみよう。

ベンゼンのニトロ化は、 $\text{NO}_2^+$ イオンがベンゼンと反応する典型的な求電子置換反応である。この反応は、次のように進行すると考えられている。



ベンゼン以外の芳香族化合物でも、しばしば類似の反

応をするのは事実である。しかし、最近、環状共役系でない化合物で、求電子置換反応をする例が、少なからず見付かってきた。たとえば、2,3-ジヒドロ-1,4-ジアゼピニウムイオン**7**では、 $\pi$ 電子は鎖線で示した部分にしか存在せず、芳香族化合物ではないが、次式に示すように、付加反応よりも置換反応を好む化合物である<sup>3)</sup>。



これとは逆に、トロピリウムイオン**10**は安定な環状共役系で、今日、芳香族化合物として認知されているが、

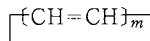


求電子置換反応は行なわれない<sup>2)</sup>。

このような例外は、求電子置換反応を芳香族化合物に特有の反応性として特定できないことを示している。したがって、求電子置換反応をする化合物を芳香族化合物とする定義には、一般性がない。また、これ以外に、反応性を用いて芳香族化合物の安定性を定義する試みは知られていない。

## 3. Hückel 分子軌道法と Hückel 則

分子のエネルギー状態が正しく評価できるようになるのは、量子力学の出現(1925年)以降である。構造式**11**で表わされる環状共役系を( $n$ )アヌレンという。ただし、 $n = 2m$ とする。Hückelは、1931年に、いわゆる、



**11**

Hückel分子軌道法を創始した<sup>3)</sup>。彼は、それをアヌレン類の $\pi$ 電子系に適用し、 $m$ が偶数のアヌレンは、最高被占軌道が完全には充たされないで比較的不安定、また、 $m$ が奇数のアヌレンは、最高被占軌道が完全に充たされるので比較的安定であろうと予想した。これをHückel則という。これによると、ベンゼンは $m=3$ のアヌレンであるから、安定ということになる<sup>3)</sup>。

戦後、アヌレンの化学の進展に伴って、Hückel則の妥当性は、逐次証明されていった。今のところ、立体化学的に不安定な[10]アヌレンを除いて、Hückel則は成り立つと考えられており、 $m$ が奇数のアヌレン類は芳香族化合物と見なされるようになった<sup>4)</sup>。

Hückel 則は、芳香族化合物の安定性に関する初の量子力学的成果であるが、今日から見ると、それは分子の熱力学的安定性というよりは、分子の反応性と関係した規則であり、アヌレン類には有効であったが、それ以外の芳香族化合物の安定性の説明には無力であった。むしろ、近年、Hückel 則を無理に縮合多環化合物に適用して、安定性に関して誤まった予測をなすという弊害が目立つようになっていた。

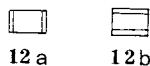
#### 4. 共鳴理論と共鳴エネルギー

Pauling と Wheland は量子力学的な共鳴理論を用いて、ベンゼンは二つの局在構造 **1a** と **1b** の間を共鳴することによって、安定化していると考えた(1933年)<sup>5)</sup>。一般のアヌレンでも、**1a** と **1b** に相当する局在構造が書ける。それに共鳴理論 (Resonance Theory) を適用すると、 $(n)$  アヌレン ( $n=2m$ ) **11** は、その局在構造よりも、

$$RE_{RT} = -\left(\frac{3m}{2^{m+2}}\right) J \quad (3)$$

だけ安定という結果が得られる<sup>6)</sup>。ここで、 $J$  は交換積分とよばれる量で、負の値をとる。この共鳴による安定化エネルギーは共鳴エネルギー (Resonance Energy) とよばれている。

式(3)から、ベンゼン ( $m=3$ ) は確かに正の安定化エネルギーを持ち、安定といえそうであるが、この安定化エネルギーは  $m$  の増加とともに単調に減少するだけで、Hückel 則による安定性の予測とは一致しない。この式を用いると、最も不安定な化合物のひとつとされるシクロブタジエン ([4]アヌレン) までもが、二つの局在構造 **12a** と **12b** の間の共鳴によって、安定となってしまう。



したがって、Pauling らの共鳴エネルギーは、分子の安定性を表わす指数としては、不適当ということになる。また、共鳴理論に基づいて、ベンゼンが **1a** と **1b** の間の共鳴によって安定であるとする説明も正しくない。

Pauling と Sherman は共鳴エネルギーに、次に示すような解釈を与えた(1933年)<sup>7)</sup>。共鳴理論はどんな共役系にも適用できるので、一般の共役炭化水素を例にとり、その化学式を  $C_mH_n$  としよう。

まず、 $C_mH_n$  の原子化熱  $\Delta H_a^\circ(C_mH_n)$  の見積もりを行なう。原子化熱は、分子をばらばらの原子に分解するのに必要なエネルギーで、正の値をとる。 $\Delta H_a^\circ(C_mH_n)$  をその分子の気体の生成熱  $\Delta H_f^\circ(C_mH_n)$  を用いて表わすと、次のようになる。

$$\Delta H_a^\circ(C_mH_n) = m \Delta H_f^\circ(C) + n \Delta H_f^\circ(H) - \Delta H_f^\circ(C_mH_n) \quad (4)$$

ここで、 $\Delta H_f^\circ(C)$  と  $\Delta H_f^\circ(H)$  は、それぞれ、気体の炭素原子と水素原子の生成熱である。ちなみに、 $\Delta H_f^\circ(C)$  は 170.89 kcal/mol、 $\Delta H_f^\circ(H)$  は 52.10 kcal/mol である\*1。

次に、 $C_mH_n$  の局在構造の原子化熱の見積もりを行なう。 $C_mH_n$  がごく普通の共役炭化水素ならば、その局在構造には、 $(m/2)$  個の C=C 結合、 $(m-n/2)$  個の C-C 結合、 $n$  個の C-H 結合がある。局在構造中のそれぞれの結合に予想される結合エネルギーを、 $E_{C=C}$ 、 $E_{C-C}$ 、 $E_{C-H}$  とすると、 $C_mH_n$  の局在構造の原子化熱は、次のようになるはずである。

$$\Delta H_a^\circ(\overline{C_mH_n}) = \frac{m}{2} E_{C=C} + (m - \frac{n}{2}) E_{C-C} + n E_{C-H} \quad (5)$$

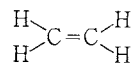
ここで、 $\overline{C_mH_n}$  は  $C_mH_n$  の局在構造を表わす。

Pauling らは、式(5)における  $E_{C=C}$  の値として、C=C 結合を1個だけ含む炭化水素から推定した C=C 結合の結合エネルギーを、 $E_{C-C}$  と  $E_{C-H}$  の値として、それぞれ、飽和炭化水素から推定した C-C 結合と C-H 結合の結合エネルギーを採用した。これが、彼らの描いた局在構造の具体的なイメージである。彼らは、共鳴理論における共鳴エネルギーは、実際の分子の原子化熱とこのようにして求めた局在構造の原子化熱の差に等しいと解釈した。これを式に表わすと、

$$RE_{RT} = \Delta H_a^\circ(C_mH_n) - \Delta H_a^\circ(\overline{C_mH_n}) \quad (6)$$

となる。

また、実際の分子とその局在構造で、 $\sigma$  電子の寄与があまり変わらないと仮定すると、原子化熱に対する  $\pi$  電子の寄与を求めるだけで、共鳴エネルギーが推定できることになる<sup>8)</sup>。Pauling らにしたがって、式(5)で  $E_{C-C}$  と  $E_{C-H}$  には  $\pi$  電子の寄与がないとする。Hückel 分子軌道法を用いると、 $E_{C=C}$  に対する  $\pi$  電子の寄与は、エチレン **13** の C=C 結合の  $\pi$  結合エネルギー  $2\beta$  に等しい。



**13**

ここで、 $\beta$  は、Hückel 分子軌道法における共鳴積分  $\beta$  の絶対値を表わす。

ベンゼンの原子化熱に対する  $\pi$  電子の寄与は  $8\beta$  である。この値は、ベンゼンをばらばらの原子に分解して、 $\pi$  電子を各炭素原子上に分散させたときの全  $\pi$  電子エネルギー  $6\alpha$  より、ベンゼンの全  $\pi$  電子エネルギー ( $6\alpha + 8\beta$ ) を差し引いたもので、ベンゼンの全  $\pi$  結合エネルギー

\*1 1 cal = 4.184 J

ギーを表わす。 $\alpha$ はクーロン積分とよばれる量である。これに対して、ベンゼンの局在構造には3個のC=C結合があるので、局在構造の原子化熱に対する $\pi$ 電子の寄与は、その $\pi$ 結合エネルギーの総和に等しく、 $2\beta \times 3 = 6\beta$ である。したがって、ベンゼンはその局在構造よりも $2\beta$ だけ安定ということになる。この値が式(6)の共鳴エネルギーに相当する<sup>8)</sup>。

このように $\pi$ 結合エネルギーを基にして決定した共鳴エネルギーは、局在構造における個々の二重結合が非局在化することによって、 $\pi$ 電子が獲得した安定化エネルギーと解釈できるので、**非局在化エネルギー**ともよばれる<sup>8)</sup>。

これまで、非局在化エネルギーも、式(6)で定義した共鳴エネルギーと同様の扱いかいを受け、芳香族化合物を表わす指数として用いられてきた。式(6)または非局在化エネルギーの定義にしたがって、ベンゼンの共鳴エネルギーを求めると、36-39 kcal/molの値が得られる<sup>7,8)</sup>。今でも、ベンゼンが安定なのは、この程度の共鳴エネルギーを持つためであるとの記載を見かける。しかし、共鳴エネルギーが分子の安定性の尺度となりえないことは、前にも見た通りである。

また、一般に、非局在化エネルギーは、鎖状共役系でも正の値を持つし、共役系が大きくなると、その安定性にあまりかわりなく、大きくなるという傾向がある。

### 5. 原子化熱の加成性と Dewar 型共鳴エネルギー

共鳴理論による共鳴エネルギーや非局在化エネルギーの困難が顕在化して、芳香族性という概念までが疑惑の目で見られるようになったとき現れたのが、Dewarによる新しい共鳴エネルギーの定義である。1965年のことである<sup>9-11)</sup>。この年は、Kekuléがベンゼン構造を提案してから、丁度100年目に当る。そこで、まず、その前提となった鎖状共役分子の原子化熱の加成性について述べる。

DewarとGleicherは、半経験的分子軌道法(PPP分子軌道法)を用いて、一連の鎖状共役炭化水素の原子化熱を計算し、これらの化合物の原子化熱は、個々の結合に関して加成性があることを見出した(1965年)<sup>9)</sup>。彼等は、鎖状共役炭化水素を構成している結合を、その局在構造にしたがって、C=C結合、C-C結合、C-H結合の3種に分類し、それぞれに、次のような結合エネルギー値を割り当てた<sup>10)</sup>。

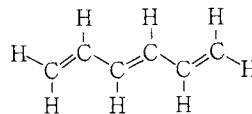
$$\left. \begin{aligned} E_{C-C} &= 127.707 \text{ kcal/mol} \\ E'_{C-C} &= 100.313 \text{ kcal/mol} \\ E_{C-H} &= 102.333 \text{ kcal/mol} \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

すると、任意の鎖状共役炭化水素 $C_mH_n$ の原子化熱は、

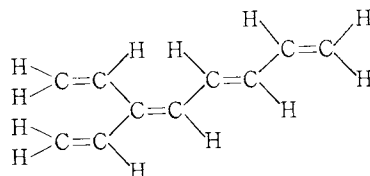
次式に示すように、その局在構造の結合エネルギーを加算することによって、容易に推定できることがわかった。

$$H_a^\circ(C_mH_n) = \frac{m}{2} E_{C=C} + (m - \frac{n}{2}) E'_{C-C} + n E_{C-H} \quad (8)$$

たとえば、ヘキサトリエン**14**の原子化熱は1402.4 kcal/mol



14



15

であるが、式(8)を用いて推定した値は1402.4 kcal/molとなり、両者はほぼ等しい。原子化熱の加成性は、**14**のような直鎖共役系だけではなく、**15**のように枝分かれした共役系に対しても成り立つ。**15**の原子化熱は2267.6 kcal/molであるが、式(8)を用いて推定した値は2267.8 kcal/molである。

ここで、鎖状共役系の原子化熱の推定に用いたC-C結合は、共鳴理論でPaulingらが採用したC-C結合とは異なることに注意しよう。PaulingらのC-C結合は純粋に炭素-炭素一重結合である。Dewarらによると、その結合に予想される結合エネルギー( $E_{C-C}$ )は90.881 kcal/molである<sup>10)</sup>。式(7)に上げたC-C結合の結合エネルギー( $E'_{C-C}$ )はこれより大きく、明らかに、二重結合性の非局在化に基づく $\pi$ 電子の寄与が含まれている。式(5)の $E_{C-C}$ と式(7)の $E'_{C-C}$ を区別して書いてあるのは、このためである。

次に、環状共役炭化水素の原子化熱について、調べてみよう。たいていの環状共役炭化水素には、鎖状共役炭化水素とは異なって、いくつかの局在構造(Kekulé構造)が書ける。ただ、どの局在構造をとっても、C=C結合、C-C結合、C-H結合の数は一定である。したがって、その原子化熱は、結合に関して加成性があれば、式(8)を用いて、一義的に推定できるはずである。

ところが、式(8)を用いて、ベンゼンのような環状共役炭化水素の原子化熱を見積もると、しばしば、実際の原子化熱よりも、かなり異なった値が得られる。式(8)がよい精度で成り立つのは、鎖状共役系に限られるようである<sup>9)</sup>。このことは、環状共役化合物は、エネルギー的には、個々の局在構造では表現できないことを意味し、共鳴理論を正当化するものである。

そこで、環状共役系の局在構造に式(8)を適用して得られるエネルギー値を、式(5)に代って、局在構造の原子化熱と定義することにしよう。この定義を用いると、任意の環状共役系  $C_mH_n$  の局在構造の原子化熱は、次のように表わされる。

$$\Delta H_a^\circ(\overline{C_mH_n}) = \frac{m}{2} E_{C=C} + (m - \frac{n}{2}) E'_{C-C} + n E_{C-H} \quad (9)$$

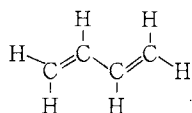
ここで定義した局在構造 ( $\overline{C_mH_n}$ ) は、その各結合が鎖状共役系の相当する結合と同程度の結合エネルギーを持つような構造である。この局在構造では、Pauling らのそれとは異なって、二重結合性が C=C 結合だけに局在している訳ではなく、鎖状共役系と同じ位、C-C 結合にも分布しているのが特徴である。

ベンゼン **1** の分子式は  $C_6H_6$  であるので、その局在構造の原子化熱は、式(9)に  $m=6$ ,  $n=6$  を代入することによって得られ、1298.1 kcal/mol である。これは、実際のベンゼンの原子化熱 1318.1 kcal/mol とは明らかに異なる。したがって、実際のベンゼンは、式(9)で定義した局在構造よりも 20.0 kcal/mol だけ余分に安定であるということが出来る<sup>10)</sup>。Dewar らは、この安定化エネルギーを分子の芳香族性と関係した共鳴エネルギーと定義した<sup>9)</sup>。共鳴理論に基づく共鳴エネルギーと区別する必要がある場合には、この共鳴エネルギーを **Dewar 型共鳴エネルギー** とよぶことにする。Dewar らの共鳴エネルギーの定義を式に表わすと、次のようになる。

$$RE_D = \Delta H_a^\circ(C_mH_n) - \Delta H_a^\circ(\overline{C_mH_n}) \quad (10)$$

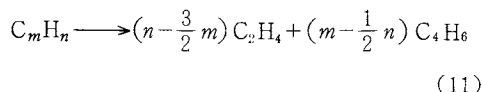
Dewar らは、この共鳴エネルギーが正になる環状共役化合物を**芳香族化合物**、負になる環状共役化合物を**反芳香族化合物**と定義した<sup>9)</sup>。鎖状共役化合物では、実際の分子とその局在構造の原子化熱が等しいので、共鳴エネルギーは 0 である。また、いくつかの環状共役化合物でも、共鳴エネルギーは事実上 0 となる。このように Dewar 型共鳴エネルギーが事実上 0 となる化合物は、**非芳香族化合物**と定義された。この Dewar 型共鳴エネルギーの出現によって、芳香族化合物は理論的に、環状共役化合物に限定されることになった。

安定な化合物の Dewar 型共鳴エネルギーは、その化合物の生成熱を基にしても見積もることができる<sup>11,12)</sup>。まず、任意の環状共役炭化水素  $C_mH_n$  が、エチレン( $C_2H_4$ ) **13** とブタジエン( $C_4H_6$ ) **16** に分解する反応を考えてみ



16

よう。



この仮想的な反応では、反応前後で、局在構造における C=C 結合、C-C 結合、C-H 結合の数は保存される。すなわち、反応の前でも後でも、C=C 結合は  $m/2$  個、C-C 結合は  $(m-n/2)$  個、C-H 結合は  $n$  個ある。このように反応の前後で、結合の型と数が保存される反応を、**等結合 (isodesmic) 反応** とよぶことにする<sup>13)</sup>。

この反応に伴う反応熱  $\Delta H_r^\circ$  は、各化合物の気体の生成熱  $\Delta H_f^\circ$  を用いて、次のように表わすことができる。

$$\Delta H_r^\circ = (n - \frac{3}{2}m) \Delta H_f^\circ(C_2H_4) + (m - \frac{1}{2}n) \Delta H_f^\circ(C_4H_6) - \Delta H_f^\circ(C_mH_n) \quad (12)$$

この式は、式(4)の関係を用いて、次のように書き換えることができる。

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_a^\circ(C_mH_n) - (n - \frac{3}{2}m) \Delta H_a^\circ(C_2H_4) - (m - \frac{1}{2}n) \Delta H_a^\circ(C_4H_6) \quad (13)$$

また、式(9)の関係があるので、次式が成り立つ。

$$\Delta H_a^\circ(\overline{C_mH_n}) = (n - \frac{3}{2}m) \Delta H_a^\circ(C_2H_4) + (m - \frac{1}{2}n) \Delta H_a^\circ(C_4H_6) \quad (14)$$

したがって、式(12)の  $\Delta H_r^\circ$  は共役系  $C_mH_n$  の Dewar 型共鳴エネルギーを表わしていることになる。25°C におけるエチレンの生成熱は 12.45 kcal/mol、ブタジエンの生成熱は 26.11 kcal/mol である。これらの値を式(12)に代入すると、次式が得られる<sup>12)</sup>。

$$RE_B = \Delta H_r^\circ = (7.435m - 0.605n) - \Delta H_f^\circ(C_mH_n) \quad (15)$$

この式を基にすると、 $C_mH_n$  の生成熱だけを用いて、その共鳴エネルギーを見積もることができる。Baird がこの式を導いたので、この式から得られる共鳴エネルギーを  $RE_B$  と表わすことにする。

ベンゼンでは、 $m=6$ ,  $n=6$  であり、その生成熱の実測値は 19.81 kcal/mol である。したがって、式(15)より、ベンゼンの共鳴エネルギーとして 21.2 kcal/mol が得られる。この値は、Dewar らの計算値 20.0 kcal/mol とほぼ合致する。

等結合反応を基にして共鳴エネルギーを求める方法では、Dewar らの計算法とは異なって、個々の結合の型に対する結合エネルギーを、前もって決めておく必要はな

Table 1. Dewar-type resonance energies.

compound	$RE_D^a)$	$RE_B^b)$	$RE_{HS}^c)$	$RE_{GT}^d)$
	kcal/mol	kcal/mol	$\beta$	$\beta$
benzene <b>1</b>	20.0	21.5	0.392	0.273
naphthalene <b>2</b>	30.5	34.2	0.55	0.389
anthracene <b>3</b>	36.9	43.9	0.66	0.475
phenanthrene <b>4</b>	44.6	49.6	0.77	0.546
pyrene <b>17</b>	42.0	61.6	0.81	0.598
chrysene <b>18</b>	57.3	65.3	0.95	0.688
triphenylene <b>19</b>	61.2	66.7	1.01	0.739
perylene <b>20</b>	60.4	67.4	0.97	0.740
coronene <b>21</b>	81.3	—	1.27	0.947
biphenylene <b>22</b>	31.0	30.9	0.33	0.123
benzocyclobutadiene <b>23</b>	10.0	—	-0.22	-0.393
cyclobutadiene <b>12</b>	-17.8	—	-1.072	-1.226
butalene <b>24</b>	-6.3	—	-0.40	-0.604
pentalene <b>25</b>	0.1	—	-0.141	-0.215
azulene <b>26</b>	3.9	11.1	0.231	0.151
heptalene <b>27</b>	2.2	—	-0.050	-0.141
octalene <b>28</b>	-0.2	—	-0.10	-0.259
fulvene <b>29</b>	1.1	-0.2	-0.01	0.020
calicene <b>30</b>	4.6	—	0.35	0.433
fulvalene <b>31</b>	2.5	—	-0.33	-0.299

- a) Resonance energy calculated by Dewar and de Llano.<sup>10)</sup>
- b) Resonance energy calculated by Baird.<sup>12)</sup>
- c) Resonance energy calculated by Hess and Schaad.<sup>18)</sup>
- d) Resonance energy calculated graph-theoretically.<sup>21)</sup>

い。しかし、等結合反応なら何でもよいという訳ではなく、その選択を誤ると、Dewarらの計算値を再現しなくなる<sup>14)</sup>。これは多分、式(14)に類する関係にあまいさがあるためであろう。

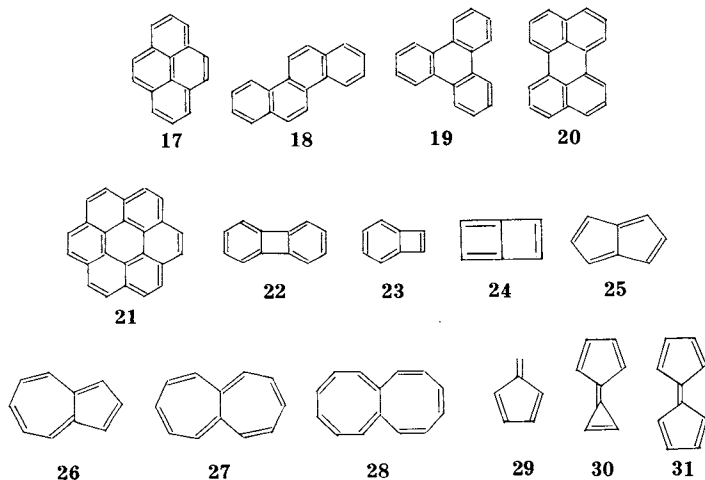
表1に、環状共役炭化水素の共鳴エネルギーに関して、Dewarとde Llanoが式(10)より求めた値 $RE_D$ とBairdが式(15)より求めた値 $RE_B$ を示した。この二つの方法

で求めた共鳴エネルギーの比較により、式(11)の型の等結合反応の有効性が理解されよう。

### 6. 代表的な環状共役炭化水素の安定性

Dewar型共鳴エネルギーの計算は、式(9)で定義される仮想的な局在構造のエネルギーを基準とするが、この局在構造は、一定の安定性を持つ鎖状共役系の結合を組合せて組立てたものと考えることができる。したがって、この共鳴エネルギーは、環状共役系が鎖状共役系よりも相対的に安定かどうかを判定する指標となる。もし、ある環状共役系の共鳴エネルギーが正であるならば、それは、その化合物が環状共役系を形成することによって得た余分の熱力学的安定性を表わしているといえる。Dewarらは、芳香族化合物の安定性はこの種の熱力学的安定性に他ならないと解釈した<sup>9)</sup>。この解釈の妥当性は、実際の化合物の安定性と共鳴エネルギーの関係を調べることによって、立証された<sup>10,11)</sup>。

そこで、表1の化合物について検討してみよう。ベンゼン**1**や主としてベンゼン環の組合せから成る化合物**2**~**4**、**17**~**22**は、いずれも、大きな正の共鳴エネルギーを持っていて、Dewarらの定義により、芳香族化合物である。このことは、これらの化合物が特に安定で、古来、典型的な芳香族化合物と見なされてきたことと符合する。



これに対して、ベンゾシクロブタジエン **23** やベンゼン環を含まない化合物 **12**, **24**~**31** は、負または小さな正の共鳴エネルギーを持っている。Dewarらの定義では、これらの化合物は典型的な芳香族化合物ではない。これに対応して、これらの化合物はあまり安定ではなく、比較的安定なアズレン **26** を除いて、純粋な形で単離することはむずかしい。

[*n*] アヌレン **11** についていえば、 $n=2m$  として、*m* が奇数のものは、いずれも、正の共鳴エネルギーを持ち、芳香族化合物と考えられる。また、*m* が偶数のものは、いずれも、負の共鳴エネルギーを持ち、反芳香族化合物と考えられる。このことは、Hückel 則によるアヌレン類の安定性の予測が、熱力学的安定性の観点からも、正しいことを示している。アヌレン類の中で、ベンゼン **1** が最も大きな正の共鳴エネルギーを持ち、シクロブタジエン **12** が最も大きな負の共鳴エネルギーを持っている。Kekuléをはじめとする化学者が、まずベンゼンの安定性に着目したのは当然といえよう。

また、共鳴エネルギーが同じ位の環状共役系では、共役系の小さい方が、安定性に勝ると考えられる。この意味から、共鳴エネルギーをその共役系の $\pi$ 電子の総数で割った値 *REPE* (*Resonance Energy Per  $\pi$  Electron*) が、環状共役系の安定性のより直接的な指標として、しばしば用いられる。表 2 には、安定性の異なる 10 個の環状共役系について、その化学的性質と *REPE*

の値の比較を行った。両者の相関はきわめて良好である<sup>15)</sup>。

表 1 や表 2 に上げた化合物の Dewar 型共鳴エネルギーと安定性の間の相関より、この型の共鳴エネルギーを、芳香族化合物の安定性を表わす指数として、最良のものと判断してよいであろう。したがって、Dewar 型共鳴エネルギーの定義によって、長らく混乱していた芳香族化合物の定義とその安定性の性格について、一応の結着がついたと考えてよい。後から考えると単純なことであるが、Dewar 型共鳴エネルギーと共鳴理論による共鳴エネルギーが明暗を分けたのは、局在構造中の C-C 結合に少々の二重結合性を付与するかどうかであったのである。

Dewar らの定義にしたがって、充分大きな正の共鳴エネルギーを持つ分子を典型的な芳香族化合物としよう。このような化合物では、分子構造が変化すると、共鳴エネルギーが減少する可能性が大きいので、少々の熱や試薬が作用しても、元の共役系のままで、安定に存続する可能性が大きい。典型的な芳香族化合物が壊れにくく、安定であるのは、このような理由によると考えられる。一般に、芳香族化合物が、付加反応をして環状共役系を壊すよりは、置換反応をして元の共役系の維持しようとする傾向があるのも、これと関係している。

厳密に言えば、芳香族化合物が置換反応をする場合、反応中間段階で元の共役系は大きく損なわれる。ベンゼ

Table 2. Resonance energies per  $\pi$  electron (*REPE*'s).

compound	<i>REPE<sub>D</sub></i> <sup>a)</sup>	<i>REPE<sub>HS</sub></i> <sup>b)</sup>	<i>REPE<sub>GT</sub></i> <sup>c)</sup>	status <sup>19)</sup>
	kcal/mol	$\beta$	$\beta$	
benzene <b>1</b>	3.34	0.065	0.045	Prototype of aromaticity.
naphthalene <b>2</b>	3.05	0.055	0.039	Well-known aromatic.
calicene <b>30</b>	0.58	0.043	0.054	Simple derivatives isolated, undergo electrophilic substitution.
azulene <b>26</b>	0.39	0.023	0.015	Generally considered aromatic.
fulvene <b>29</b>	0.18	-0.002	0.003	Isolated, but reactive.
heptalene <b>27</b>	0.18	-0.004	-0.012	Isolated, but reactive.
pentalene <b>25</b>	0.02	-0.018	-0.027	Methyl derivative observed spectroscopically at 77 K, vanishes when warmed to 170 K.
benzocyclobutadiene <b>23</b>	1.25	-0.027	-0.049	Observed spectroscopically at 8 K, dimerizes when warmed to 75 K.
fulvalene <b>31</b>	0.25	-0.033	-0.030	Prepared in very dilute solution, extremely reactive.
cyclobutadiene <b>12</b>	-4.45	-0.268	-0.307	Observed spectroscopically at 8 K, vanishes at 35 K.

a) *REPE* calculated from *RE<sub>D</sub>* given in Table 1.

b) *REPE* calculated from *RE<sub>HS</sub>* given in Table 1.

c) *REPE* calculated from *RE<sub>GT</sub>* given in Table 1.

ンのニトロ化(式(1))では、反応中間段階 5 で、分子は環状共役系ではなくなり、共鳴エネルギーの全てが失われる。これからわかるように、元の化合物の共鳴エネルギーが大きいほど、一般に反応中間体はできにくいので、反応は進行しにくい。この観点から、ベンゼンのような典型的な芳香族化合物は、付加反応、置換反応を問わず、反応性に乏しい化合物といえる<sup>16)</sup>。

ベンゼン系縮合多環炭化水素の Dewar 型共鳴エネルギーに関して、興味ある関係式が知られている。ベンゼンでは 2 通りの局在構造(Kekulé 構造)が書けるが、ベンゼン環が 2 個以上縮合してできた化合物では、一般に 3 通り以上の局在構造が書ける。いま、あるベンゼン系縮合多環炭化水素に対して、 $K$ 通りの局在構造が書けるとすると、その共鳴エネルギーは、よい精度で次のように表わされる<sup>17)</sup>。

$$RE_D = 62.93 \log K \quad (16)$$

たとえば、コロネン **21** では、20 通りの局在構造が書ける。この式を用いて共鳴エネルギーを推定すると、81.9 kcal/mol となる。これは、Dewar と de Llano の計算値 81.3 kcal/mol をよく再現している。化学では、共鳴構造(局在構造)が多く書ける分子ほど安定であるとの俗説があるが、ベンゼン系縮合多環炭化水素に関するかぎり、これは正しいようである。

### 7. Hückel 分子軌道法による Dewar 型共鳴エネルギーの定義

Dewar らの用いた半経験的分子軌道法は、計算に大型計算機を必要とするが、Hückel 分子軌道法が利用できれば、マイコンでもかなり大きな分子の計算が可能になる。しかし、Dewar らが新しい共鳴エネルギーを発表したころ、非局在化エネルギーの信用が落ち、それに付随して、Hückel 分子軌道法自体が分子の安定性の予見に無力であるかのような錯覚が広まっていた。このような風潮の中で、Hückel 分子軌道法を用いても、Dewar 型共鳴エネルギーが有意義に定義できることを示したのは、Hess と Schaad である(1971 年)<sup>11, 18, 19)</sup>。

Dewar らの分子軌道法は  $\pi$  電子近似に基づいているが、 $\sigma$  電子の効果も経験的に加味されている<sup>9, 10)</sup>。これに対して、Hückel 分子軌道法は、取扱いの簡潔さを最大の特徴とするので、 $\sigma$  電子の効果を見捨てる、全ての炭素-炭素結合の長さを一定として、計算を行う。

しかし、このような単純化を行うと、鎖状共役炭化水素の原子化熱の加成性を導くのに、局在構造の  $\pi$  結合を C=C 結合と C-C 結合に大別するだけでは不十分である。そこで、Hess と Schaad は、局在構造内の  $\pi$  結合を、それが占めている位置によって、表 3 のように 8 種類

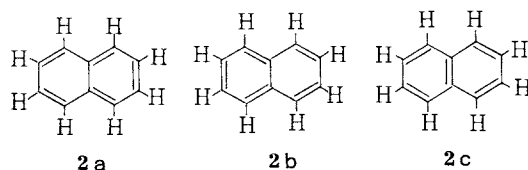
Table 3.  $\pi$ -Bond energies of carbon-carbon double and single bonds in acyclic polyenes.<sup>18)</sup>

type of bond (X)	$\pi$ -bond energy ( $E_X$ )/ $\beta$
CH <sub>2</sub> =CH	2.0000 <sup>a)</sup>
CH=CH	2.0699
CH <sub>2</sub> =C	2.0000 <sup>a)</sup>
CH=C	2.1083
C=C	2.1716
CH-CH	0.4660
CH-C	0.4362
C-C	0.4358

a) Arbitrarily assignable and so assigned.

に分類し、それぞれに一定の  $\pi$  結合エネルギー値を割り当てた<sup>18)</sup>。各  $\pi$  結合についている水素原子は、その  $\pi$  結合が置かれている環境を表わす。表 3 の  $\pi$  結合エネルギー値を用いると、任意の鎖状共役炭化水素の全  $\pi$  結合エネルギー、すなわち、原子化熱に対する  $\pi$  電子の寄与をほぼ正確に見積もることができる。したがって、この表の  $\pi$  結合エネルギー値を用いると、任意の環状共役炭化水素の局在構造の全  $\pi$  結合エネルギー、すなわち、その分子の局在構造の原子化熱に対する  $\pi$  電子の寄与を推定することができる。

例として、ナフタレン(C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>)**2** の局在構造の全  $\pi$  結合エネルギーを求めてみよう。ナフタレンには、次の 3 通りの局在構造が書ける。



局在構造 **2a** と **2b** では、全  $\pi$  結合エネルギー  $B_\pi$  は、  

$$B_\pi(\overline{C_{10}H_8}) = 3E_{CH=CH} + 2E_{CH=C} + 3E_{CH-CH} + 2E_{CH-C} + E_{C-C} = 13.1325\beta \quad (17)$$

となるが、局在構造 **2c** では、  

$$B_\pi(\overline{C_{10}H_8}) = 4E_{CH=CH} + E_{C=C} + 2E_{CH-CH} + 4E_{CH-C} = 13.1264\beta \quad (18)$$

となる。このように、全  $\pi$  結合エネルギーは、個々の局在構造でいくらかのばらつきが見られるので、全ての局在構造について平均をとり、それを改めて、その化合物の局在構造の全  $\pi$  結合エネルギーとする。たいていの化合物で、このばらつきはあまり大きくはない。ナフタレンの局在構造の全  $\pi$  結合エネルギーは、**2a**~**2c** についての平均をとり、13.130 $\beta$  となる。これに対して、実際のナフタレンの全  $\pi$  結合エネルギー、すなわち、原子化熱に対する  $\pi$  電子の寄与は、Hückel 分子軌道法の計算



により,  $13.683\beta$ である。これを  $B_\pi(C_{10}H_8)$  とする。

非局在化エネルギーの計算の場合と同様に, 実際の分子  $C_mH_n$  とその局在構造で,  $\sigma$  電子の寄与にあまり差がないと仮定すると, Dewar型共鳴エネルギーは, HessとSchaadにしたがって, 次のように表わすことができる<sup>18)</sup>。

$$RE_{HS} = B_\pi(C_mH_n) - B_\pi(\overline{C_mH_n}) \quad (19)$$

この式から得られる共鳴エネルギーを, HessとSchaadにちなんで,  $RE_{HS}$  と表わすことにする。式(19)をナフタレンに適用すると, その共鳴エネルギーは  $0.553\beta$  となる。Dewarらの計算値と同じく, 環状共役炭化水素について式(19)より求めた共鳴エネルギー  $RE_{HS}$  を表1に,  $REPE$ の値を表2に示した。

表1からわかるように, 式(19)より求めた共鳴エネルギーとDewarらが半経験的分子軌道法を用いて計算した値との間には, 明らかに並行関係がある。また, 表2で,  $REPE$ を基にした化合物の序列も, Dewarらのそれとあまり変化はない<sup>19)</sup>。このことは, 簡単なHückel分子軌道法の計算をするだけでも, 充分よいDewar型共鳴エネルギーが得られることを示している。

ただし, HessとSchaadの方法では, 化合物 **23**, **30** の安定性の評価がやや異なってくる。これは, Hückel分子軌道法が結合交替を考慮しないために生じたもので, HessとSchaadの方法の欠点とはいえない<sup>20)</sup>。

## 8. Dewar型共鳴エネルギーのグラフ

### 理論的な定義

Dewar型共鳴エネルギーの実用的な定義としては, これまでに上げたどの定義でもよいが, それではなぜ環状共役系でのみ, 共鳴エネルギーが生じるのかはわからない。この点を理論的に解明したのが, 筆者らのグラフ理論を用いた芳香族性理論である<sup>21~24)</sup>。この理論は, 1975年にその大枠が完成した。ここでは理論の詳細には立ち入らず, 共役炭化水素を例にとって, その概要を示すことにする。

この理論も, Hückel分子軌道法に基づいている。Hückel分子軌道法で定義される永年行列式を展開して得られる多項式を特性多項式という。グラフ理論を用いると, 任意の鎖状共役炭化水素  $G$  の特性多項式  $P_G(X)$  は次のように表わすことができる<sup>21~23)</sup>。

$$P_G(X) = X^N + \sum_{k=1}^{[N/2]} (-1)^k p(k) X^{N-2k} \quad (20)$$

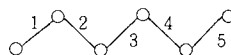
ここで,  $N$  は共役系  $G$  を構成する炭素原子の数,  $[N/2]$  は  $N/2$  を越えない最大の整数である。方程式  $P_G(X) = 0$  の根を大きい順に並べ,  $i$  番目の根を  $X_i$  とすると, それは共役系  $G$  にある  $\pi$  電子の  $i$  番目の準位のエネルギー

$\varepsilon_i$  と次の関係がある。

$$X_i = \frac{\varepsilon_i - \alpha}{\beta} \quad \text{すなわち} \quad \varepsilon_i = \alpha + X_i \beta \quad (21)$$

また, 式(20)の  $p(k)$  は, 共役系  $G$  から互に隣合わないように  $k$  個の  $\pi$  結合を取り出す方法の数, すなわち, 互に隣合わないように,  $k$  個の  $\pi$  結合を取り出そうとすると, 何通りの取り出し方が考えられるかを表わす。

ヘキササン **14** を例にとって説明しよう。まず, その分子中の  $\pi$  結合の配列を **14a** のように表わし, 各  $\pi$  結合に



**14a**

番号を付けておく。この共役系には5個の  $\pi$  結合があるので, 1個の  $\pi$  結合を取り出す方法の数  $p(1)$  は5である。この共役系から, 互に隣合わないように2個の  $\pi$  結合を取り出すには, 1と3の結合, 1と4の結合, 1と5の結合, 2と4の結合, 2と5の結合, 3と5の結合の6通りの取り出し方がある。したがって,  $p(2)$  は6である。互に隣合わないように3個の  $\pi$  結合を取り出すには, 1と3と5の結合を取り出すしかない。したがって, その取り出し方は1通りしかないので,  $p(3)$  は1である。これらの  $p(k)$  の値を式(20)に代入すると, ヘキササンの特性多項式として,

$$P_G(X) = X^6 - 5X^4 + 6X^2 - 1 \quad (22)$$

が得られる。

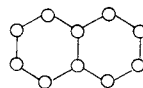
ところが, 環状共役炭化水素では, 特性多項式を式(20)のように表わすことができない。その係数が  $(-1)^k p(k)$  とは異なってくる。しかし, 環状共役炭化水素の各結合を, 鎖状共役炭化水素の相当する結合で置き換えた構造を想定したとき, その共役系に予想されるエネルギー準位は, やはり, 式(20)を用いて表わすことができるかもしれない。そこで, 式(20)に準じて, 環状共役炭化水素の局在構造の特性多項式  $R_G(X)$  を, 次のように定義してみる<sup>21~23)</sup>。

$$R_G(X) = X^N + \sum_{k=1}^{[N/2]} (-1)^k p(k) X^{N-2k} \quad (23)$$

再び, ナフタレン **2** について考えてみよう。ナフタレンの永年行列式を展開すると, 次の特性多項式が得られる。

$$P_G(X) = X^{10} - 11X^8 + 41X^6 - 65X^4 + 43X^2 - 9 \quad (24)$$

次に, ナフタレンの  $\pi$  結合の配列 **2d** より  $p(k)$  の値を



**2d**

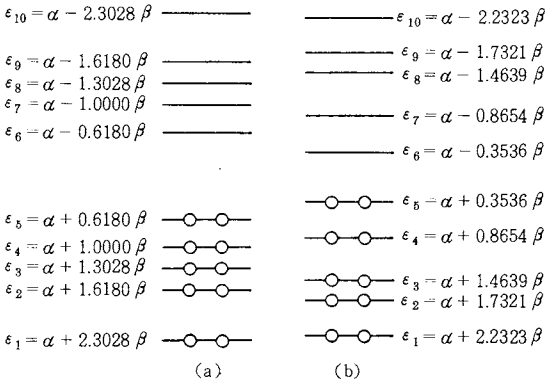


Fig. 1 Energy levels of  $\pi$  electrons in naphthalene (a) and its localized structure (b).

求め、式(23)を用いて、その局在構造の特性多項式を組立てると、次のようになる。

$$R_G(X) = X^{10} - 11X^8 + 41X^6 - 61X^4 + 31X^2 - 3 \quad (25)$$

二つの方程式  $P_G(X) = 0$  と  $R_G(X) = 0$  を解くと、実際のナフタレンとその局在構造の  $\pi$  電子に予想されるエネルギー準位が得られる。これを図1に示す。

ナフタレンには10個の  $\pi$  電子があるから、図1の各エネルギー状態図で、エネルギーの低い方から5個の準位が占有される。これらの準位にある  $\pi$  電子のエネルギーの総和が全  $\pi$  電子エネルギーである。全  $\pi$  電子エネルギーは、実際のナフタレンでは  $10\alpha + 13.683\beta$ 、その局在構造では  $10\alpha + 13.294\beta$  と計算される。両者のエネルギーを較べてみると、実際のナフタレンは式(25)で定義した局在構造より、 $0.389\beta$  だけ安定であることになる。筆者らの芳香族性理論では、これを共鳴エネルギーと定義する。実際の共役系とその局在構造の全  $\pi$  電子エネルギー  $E_\pi$  の差は、その全  $\pi$  結合エネルギー  $B_\pi$  の差の符号を変えたものに等しい。したがって、ナフタレンの計算例にならって、このグラフ理論(Graph Theory)的に定義した共鳴エネルギー  $RE_{GT}$  を、次のように表わすことにする<sup>21~24)</sup>。

$$RE_{GT} = E_\pi(\overline{C_m H_n}) - E_\pi(C_m H_n) \quad (26)$$

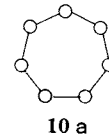
このようにして求めた共鳴エネルギーは、同じく Hückel 分子軌道法に基づいた Hess と Schaad の共鳴エネルギーの大きさの傾向を、ほぼ正確に再現する。表1と表2に示すように、両者の値は完全に一致することはないが、両者は常に近似している。このことは、グラフ理論的に定義した共鳴エネルギーも、Dewar 型共鳴エネルギーと見なすことができることを意味する。また、これは、式(23)で定義した  $R_G(X)$  が局在構造を数学的に表現しているとする我々の解釈をも、正当化する<sup>21~23)</sup>。Hess と Schaad の共鳴エネルギーが、経験的に決定した表3

の  $\pi$  結合エネルギー値に依存していることを考えると、グラフ理論を用いて解析的に定義した我々の共鳴エネルギーを利用の方が、あいまいさが少ないことになる。

グラフ理論的に定義した共鳴エネルギーには、いくつかの特徴がある。まず、全ての鎖状共役系に対して  $P_G(X)$  と  $R_G(X)$  は等しいので、共鳴エネルギーは厳密に0となる。また、環状共役系では、 $P_G(X)$  と  $R_G(X)$  は異なった係数を持つが、対応する係数の差は、グラフ理論によって、共役系の環状構造と関係付けることができる。これから、芳香族化合物の安定性、すなわち、共鳴エネルギーは、 $\pi$  電子が環状に巡る自由度を獲得することによって生じることが、理論的に証明される。この点は、従来の Dewar 型共鳴エネルギーの定義では、示しえなかったことである。したがって、このグラフ理論を用いた芳香族性理論によって、芳香族化合物に特有の安定性に関する理論的な枠組みは完成したといつてよかろう。

Dewar や Hess と Schaad の定義では、中性分子の共鳴エネルギーしか計算できなかったが、グラフ理論を基にした定義によって、中性の共役系のみならず、共役系の陽イオンや陰イオンの共鳴エネルギーを求めることが可能となった<sup>21,23)</sup>。たとえば、トロピリウムイオン **10** は1価の陽イオンであるが、Dewar らの定義では、その安定性を判定できない。しかし、グラフ理論を基にした定義を用いると、それは可能である。

トロピリウムイオンの  $\pi$  結合の配列は **10a** であり、そ



の  $P_G(X)$  と  $R_G(X)$  は、次のように表わされる。

$$P_G(X) = X^7 - 7X^5 + 14X^3 - 7X - 2 \quad (27)$$

$$R_G(X) = X^7 - 7X^5 + 14X^3 - 7X \quad (28)$$

これらの特性多項式より、**10** とその局在構造の  $\pi$  電子のエネルギー準位が、図2のように求まる。**10** は6個の  $\pi$  電子を持っているので、それを収容すると、このイオンの全  $\pi$  電子エネルギーとして  $6\alpha + 8.988\beta$ 、その局在構造の全  $\pi$  電子エネルギーとして  $6\alpha + 8.763\beta$  が得られる。これらの値を式(26)に代入すると、トロピリウムイオンの共鳴エネルギーが、正の値  $0.225\beta$  として得られる。したがって、このイオンは芳香族化合物と判定される。このイオンは、Dewar らの共鳴エネルギーの定義からも、求電子置換に関する反応性からも、芳香族化合物とは判定できなかったが、このグラフ理論による共鳴エネルギーによって、はじめて、芳香族化合物と見なすべき理論的根拠を得たのである。

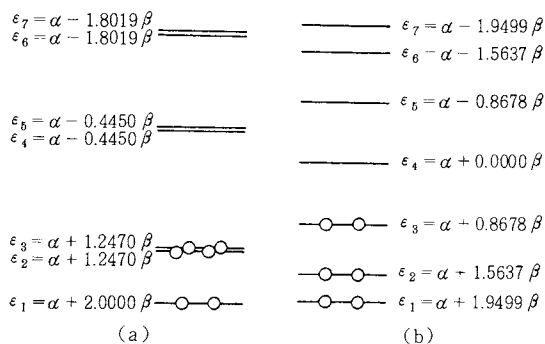


Fig. 2 Energy levels of  $\pi$  electrons in tropylium ion (a) and its localized structure (b).

安定性以外で、芳香族化合物の通性として知られているものに、磁場に対する独特の応答の仕方がある。一般に、芳香族化合物を磁場内に置くと、その環に沿って、いわゆる環電流が誘起される。そのために、分子全体の反磁性磁化率が比較的大きくなる。グラフ理論を用いると、この現象も、共役系の環状構造と直接関係付けることができる。詳しいことは省略するが、環状共役系を磁場内に置いた場合、 $R_G(X)$ の係数は変化しないが、 $P_G(X)$ の係数は変化する。これを解析することによって、大きな熱力学的安定性を持つ環状共役系が、概して大きな反磁性磁化率を持つことを示すことができる<sup>22,25</sup>。このように、グラフ理論に基づく芳香族性理論では、芳香族化合物の安定性のみならず、それに付随した他の性質も、統一的に説明することができる。

## 9. おわりに

芳香族化合物の安定性を理解することは、芳香族化合物の適切な定義を探ることであった。それは、結果的には、量子力学が確立する以前には、不可能なことであった。1930年代に入って、Hückelの分子軌道法やPaulingらの共鳴理論が現われ、この問題に対する本格的な挑戦が始まった。しかし、これらの理論から導かれた共鳴エネルギーや非局在化エネルギーは、エネルギー値の基準とした局在構造が不適当であったため、芳香族化合物の定義に用いることはできなかった。

長い混迷の後、1965年にDewarらが発表した新しい共鳴エネルギーが、芳香族化合物の最終的理解への突破口となった。この共鳴エネルギーは、局在構造に鎖状共役系程度の $\pi$ 電子の非局在化を認めることによって導かれた。かくして、芳香族化合物は、環状共役系に特有の熱力学的安定性を持つ分子として定義されることになった。この熱力学的安定性が、芳香族化合物を構成している不飽和結合の不安定性を克服したのである。さらに、グラフ理論を基にした芳香族性理論によって、この共鳴

エネルギーを、環状共役による安定化エネルギーとして、解析的に導くことが可能となった。これによって、芳香族化合物の安定性に関する我々の認識は、ほぼ満足すべき状態になったのではないだろうか。

本稿では、無用の混乱を避けるために、炭化水素のみを例に上げて話を進めてきたが、本稿で取り上げた全ての理論は、炭素と水素以外の、いわゆるヘテロ原子を含む化合物に対しても適用が可能である。関心のある読者は、引用文献を手懸りにして調べられるか、筆者まで問合せられるかされたい。

なお、本稿を準備するに当たって、大阪大学理学部の崎山稔助教授より多大なる助言と激励を得た。ここで、厚くお礼申し上げる。

## 文 献

- 1) J. P. Snyder, "Nonbenzenoid Aromatics", Vol. I (J. P. Snyder, Ed.), Academic Press, New York (1969), Chap. 1; 山岡 望, "化学史談5. ベンゼン祭", 内田老鶴圃新社, 東京(1958).
- 2) D. Lloyd and D. R. Marshall, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **11**, 404 (1972).
- 3) E. Hückel, *Z. Phys.*, **70**, 204 (1931).
- 4) F. Sondheimer, *Acc. Chem. Res.*, **5**, 81 (1972).
- 5) L. Pauling and G. W. Wheland, *J. Chem. Phys.*, **1**, 362 (1933).
- 6) W. J. van der Hart, J. J. C. Mulder, and L. J. Oosterhoff, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 5724 (1972).
- 7) L. Pauling and J. Sherman, *J. Chem. Phys.*, **1**, 606 (1933).
- 8) A. Streitwieser, Jr., "Molecular Orbital Theory for Organic Chemists", Wiley, New York (1961), Chap. 9.
- 9) M. J. S. Dewar and G. J. Gleicher, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 685, 692 (1965).
- 10) M. J. S. Dewar and C. de Llano, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 789 (1969).
- 11) 相原惇一, 化学の領域, **30**, 269 (1976).
- 12) N. C. Baird, *Can. J. Chem.*, **47**, 3535 (1969); *J. Chem. Educ.*, **48**, 509 (1971).
- 13) W. J. Hehre, R. Ditchfield, L. Radom, and J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 4796 (1970).
- 14) P. George, C. W. Bock, and M. Trachtman, *J. Chem. Educ.*, **61**, 225 (1984).
- 15) L. J. Schaad and B. A. Hess, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 3068 (1972).
- 16) J. Aihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 2268 (1981).
- 17) R. Swinborne-Sheldrake, W. C. Herndon, I. Gutman, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 755.
- 18) B. A. Hess, Jr., and L. J. Schaad, *J. Am.*

- Chem. Soc.*, **93**, 305, 2413 (1971); *J. Org. Chem.*, **36**, 3418 (1971).
- 19) L. J. Schaad and B. A. Hess, Jr., *J. Chem. Educ.*, **51**, 640 (1974).
- 20) J. Aihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 2689 (1980).
- 21) J. Aihara, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 2750 (1966); *ibid.*, **99**, 2048 (1976); *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 3540 (1978); 相原惇一, 化学の領域, **30**, 379 (1976).
- 22) J. Aihara, *Pure Appl. Chem.*, **54**, 1115 (1982).
- 23) I. Gutman, M. Milun, and N. Trinajstić, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 1692 (1977).
- 24) グラフ理論に基づく共鳴エネルギーの計算プログラム: B. Mohar and N. Trinajstić, *J. Comput. Chem.*, **3**, 28 (1982); 岡修, 高嶋洋, 相原惇一, 化学, **40**(1), 付録1 (1985).
- 25) J. Aihara, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 558, 5913 (1979); *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 1163 (1980); *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 5704 (1981); *ibid.*, **107**, 298 (1985).

★第1回アジア熱物性会議

1986年4月21-24日, 中国北京市にて開催。

論文要項送り先: 〒222 横浜市港北区日吉本町3-14-1

慶応大学理工学部機械工学科 長島 昭教授

(1985年8月30日締切)

★第21回マイクロ天秤技術会議 (XXIst International Microbalance Techniques Conference)

1985年8月26-28日

Universite de DIJON, Institut Universitaire de Technologieにて開催。

連絡先: Dr. Prof. N. Gerard

21st M.T. Conference, I.U.T. de DIJON,  
BP-510, 21014 DIJON, France

★IUPAC Conference on Chemical Thermodynamics

1986年7月14-18日

ポルトガル, リスボン市 Calouste Gulbenkian

Foundationにて開催。セッションのテーマは次の通り。

- 1) Thermodynamics of Mixtures
- 2) Thermodynamics of Interphases
- 3) Statistical Theories of Solutions
- 4) Solubilities in Supercritical Mixtures
- 5) Thermochemistry of Organometallic Species
- 6) Planetary Thermodynamics
- 7) Modern Techniques
- 8) Biothermodynamics

以上は1st Circularからの抜粋である。2nd Circularは本年10月の予定。問合せ先は次の通り:

Prof. Jorge C. G. Calado (Chairman)または  
Dr. J. A. Martinho Simões (Secretary)

Complexo I  
Instituto Superior Técnico  
Av. Rovisco Pais  
1000 Lisboa, Portugal  
[Telex: 63423 (ISTUTL)-P, Tel. 572616.]