

芳香族性の起源

この問題は有機化学の歴史の一つでもあります。これまで多くの研究者がそれぞれの方法で解決をめざしそれぞれの理解法を提出しています¹⁾。しかし、なぜ芳香族性が存在するかという根本の問題は解決されたとは聞いていません。実は、量子力学の基本概念を適用すると比較的容易に理解でき、ほとんどの問題はすでに解決されています。ただ、有機化学者まではとどいていません。それをなるべくわかりやすく解説します。

1. 芳香族性の根本問題とは

(芳香族性に詳しいひとは読み飛ばしてください)

ベンゼン

芳香族性の主たる問題点を明らかにするため、典型的な例であるベンゼンとシクロブタジエンの特徴を取りあげます。ベンゼンは芳香族性化合物である $4N+2$ 系の典型例です²⁾。図1にベンゼンのヒュッケル分子軌道 (HMO) 法による分子軌道の準位と形およびエネルギー値を、図2には対応する鎖状系であるヘキサトリエンのそれらを示します³⁾。

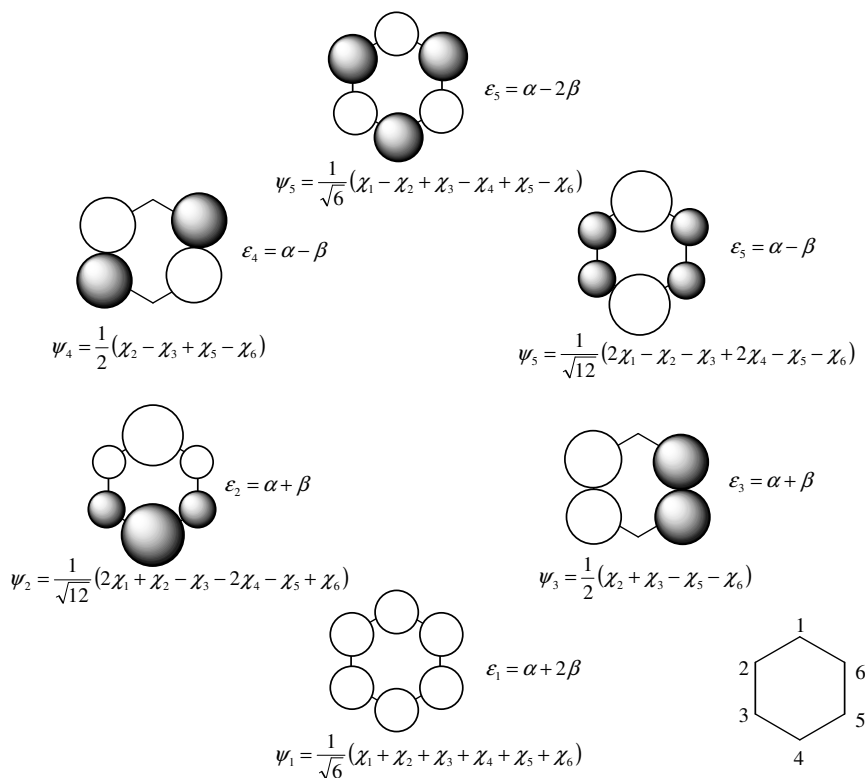


図1. ベンゼンの HMO による軌道とエネルギー。白丸は+の位相, 黒丸は-の位相を表し, 大きさは係数の絶対値の大きさを表す。

ベンゼンの被占軌道は $\psi_1 \sim \psi_3$ で, それらには2個ずつの π 電子が入ります。明らかに, ベンゼン是对応する鎖状不飽和炭化水素に比べて化学的にも熱力学的にも安定です。ベン

ゼンの HMO 法での π 電子エネルギーは $6\alpha + 8\beta$ です。対応するヘキサトリエンを見ます。 $\psi_1 \sim \psi_3$ が被占軌道です。 ψ_1 のエネルギーはベンゼンのそれより約 -0.2β だけ高くなります。 π 電子のエネルギーは $6\alpha + 6.99\beta$ であり、ベンゼンより -1.01β だけ高いということになります (α, β は負の定数)。

ベンゼンの ψ_2 と ψ_3 のエネルギー和は $2\alpha + 2\beta$ ですが、ヘキサトリエンの ψ_2 と ψ_3 のエネルギー和は $2\alpha + 1.692\beta$ で、約 0.31β だけベンゼンのほうが低くなります。ベンゼンは低い最低準位の軌道エネルギーに加えて、他の被占軌道の総和においてもヘキサトリエンより低くなるため、全体として π 電子エネルギーは非常に低くなります。

$$\begin{array}{ll}
 \varepsilon_6 = \alpha - 1.802\beta & \psi_6 = 0.232\chi_1 - 0.418\chi_2 + 0.521\chi_3 - 0.521\chi_4 + 0.418\chi_5 - 0.232\chi_6 \\
 \varepsilon_5 = \alpha - 1.247\beta & \psi_5 = 0.418\chi_1 - 0.521\chi_2 + 0.232\chi_3 + 0.232\chi_4 - 0.521\chi_5 + 0.418\chi_6 \\
 \varepsilon_4 = \alpha - 0.445\beta & \psi_4 = 0.521\chi_1 - 0.232\chi_2 - 0.418\chi_3 + 0.418\chi_4 + 0.232\chi_5 - 0.521\chi_6 \\
 \varepsilon_3 = \alpha + 0.445\beta & \psi_3 = 0.521\chi_1 + 0.232\chi_2 - 0.418\chi_3 - 0.418\chi_4 + 0.232\chi_5 + 0.521\chi_6 \\
 \varepsilon_2 = \alpha + 1.247\beta & \psi_2 = 0.418\chi_1 + 0.521\chi_2 + 0.232\chi_3 - 0.232\chi_4 - 0.521\chi_5 - 0.418\chi_6 \\
 \varepsilon_1 = \alpha + 1.802\beta & \psi_1 = 0.232\chi_1 + 0.418\chi_2 + 0.521\chi_3 + 0.521\chi_4 + 0.418\chi_5 + 0.232\chi_6
 \end{array}$$

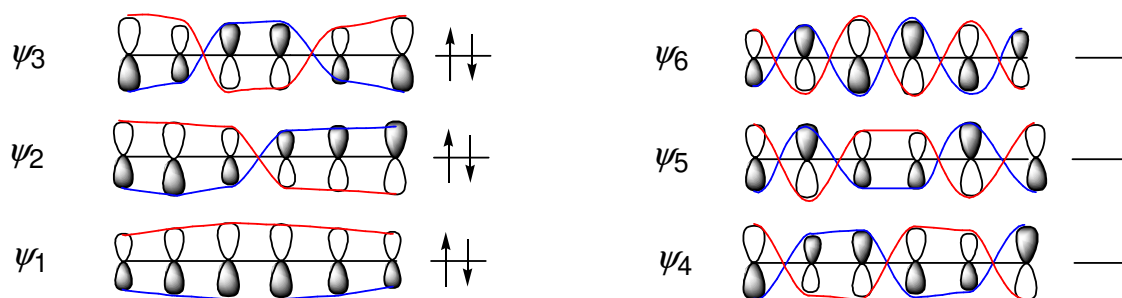


図 2. ヘキサトリエンの分子軌道とエネルギー準位

シクロブタジエン

反芳香族性系といわれる $4N$ の典型的な例であるシクロブタジエンを見ましょう。図 3 にシクロブタジエンの分子軌道とエネルギー準位、図 4 にブタジエンのそれらを示します。

最低準位の次の準位からの軌道は 2 重に縮重しています (図 3)。最高被占軌道 (HOMO) は ψ_1 と ψ_2 です。2 個の電子が入れば分散して (3 重項状態) 入りますので化学結合による安定化エネルギーが得られません (ビラジカルとなる)。どちらかの軌道に電子が 2 つ入る (1 重項状態) も考えられ、その場合化学結合によるエネルギー低下があります (そのとき、結合する炭素間の結合距離は短くなるので、幾何構造が変わりますので、もとのシクロブタジエンではありません⁴⁾)。一般に、縮重した軌道に電子が 2 個入る場合、3 重項と 1 重項では 3 重項のほうがエネルギーは低い、1 重項の場合は化学結合によるエネルギー低下があるので、どちらが熱力学的により安定であるかは一概には言えません。基底状態は 1 重項であったとしても 3 重項になりやすいため化学的活性は高く “不安定” の思いを増長

しています。

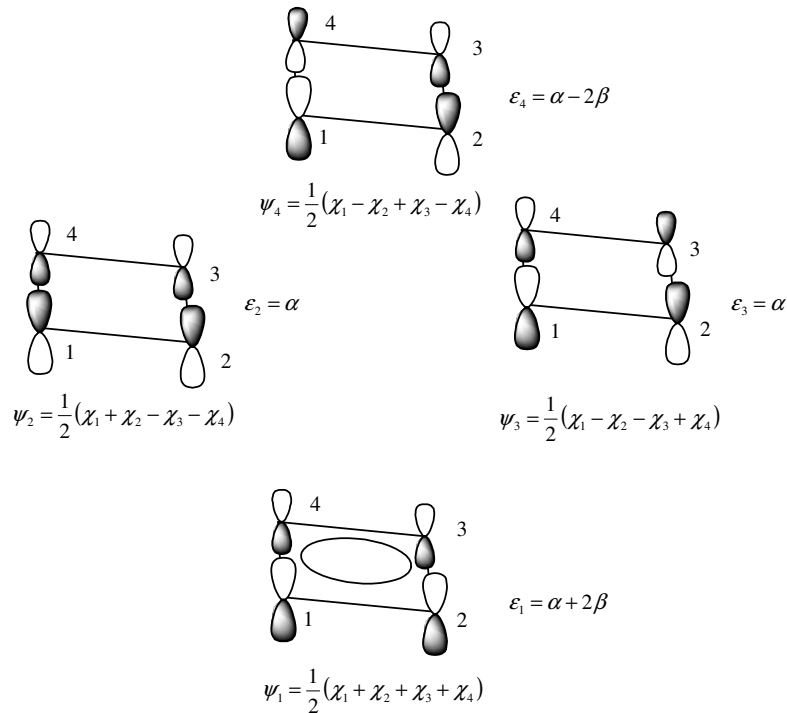


図 3. シクロブタジエンの HMO の π 電子の分子軌道とエネルギー値。最低エネルギー準位の軌道 (ψ_1) は縮重していません。それに対して ψ_2 と ψ_3 は縮重しています。

シクロブタジエンで π 電子が HMO の i 番目の軌道に入るときの π 電子のエネルギーは次の式で与えられます。

$$\begin{aligned}
 \epsilon^i &= \int \psi_i H \psi_i d\tau = \int (c_1^i \chi_1 + c_2^i \chi_2 + c_3^i \chi_3 + c_4^i \chi_4) H (c_1^i \chi_1 + c_2^i \chi_2 + c_3^i \chi_3 + c_4^i \chi_4) d\tau \\
 &= (c_1^i)^2 \int \chi_1 H \chi_1 d\tau + 2c_1^i c_2^i \int \chi_1 H \chi_2 d\tau + 2c_1^i c_3^i \int \chi_1 H \chi_3 d\tau + 2c_1^i c_4^i \int \chi_1 H \chi_4 d\tau + \\
 &\quad 2c_2^i c_3^i \int \chi_2 H \chi_3 d\tau + 2c_2^i c_4^i \int \chi_2 H \chi_4 d\tau + 2c_3^i c_4^i \int \chi_3 H \chi_4 d\tau + (c_4^i)^2 \int \chi_4 H \chi_4 d\tau \quad 1 \\
 &= (c_1^i)^2 H_{11} + 2c_1^i c_2^i H_{12} + 2c_1^i c_3^i H_{13} + 2c_1^i c_4^i H_{14} + (c_2^i)^2 H_{22} + 2c_2^i c_3^i H_{23} + \\
 &\quad 2c_2^i c_4^i H_{24} + (c_3^i)^2 H_{33} + 2c_3^i c_4^i H_{34} + (c_4^i)^2 H_{44} \quad (\because H_{rs} = H_{sr})
 \end{aligned}$$

ここで、 H はヒュッケルハミルトニアン。

ところで、HMO の仮定より、 $H_{11}=H_{22}=H_{33}=H_{44}=\alpha$ 、 $H_{12}=H_{23}=H_{34}=H_{41}=\beta$ で、それ以外の H_{rs} は0ですので、

$$\begin{aligned}
 \epsilon^i &= (c_1^i)^2 \alpha + 2c_1^i c_2^i \beta + 2c_1^i c_4^i \beta + (c_2^i)^2 \alpha + 2c_2^i c_3^i \beta + (c_3^i)^2 \alpha + 2c_3^i c_4^i \beta + (c_4^i)^2 \alpha \\
 &= ((c_1^i)^2 + (c_2^i)^2 + (c_3^i)^2 + (c_4^i)^2) \alpha + 2(c_1^i c_2^i + c_1^i c_4^i + c_2^i c_3^i + c_3^i c_4^i) \beta \quad 2
 \end{aligned}$$

2 式に HOMO である ψ_2 または ψ_3 の係数を代入すると、 β の係数は 0 となり結合による安定

化は得られません。それらの軌道は π 結合に寄与も反発もない非結合性軌道で、それらのエネルギー準位は α となります。

シクロブタジエンの HMO 分子軌道の最低準位 (ψ_1) のエネルギーは $\alpha+2\beta$ で、対応するブタジエンより 0.382β だけ低くなります。ブタジエンの場合は π 電子の運動範囲が $C_1\sim C_4$ までに分布範囲 (運動範囲) 規制されるため不確定性原理により ψ_1 に入る電子の分エネルギーがその上昇します。

シクロブタジエンの ψ_2 と ψ_3 は縮重し、エネルギー値は α です。それに対し、ブタジエンの ψ_2 は、 C_1 と C_2 の間および C_3 と C_4 の間が結合性であるため、 $\alpha+0.618\beta$ となり、シクロブタジエンに比べて 0.618β だけ低くなります。

シクロブタジエンは最低の π 電子エネルギー準位は $\alpha+2\beta$ で対応するブタジエンより低くなりますが、 ψ_2 と ψ_3 のエネルギー準位が高いため4つの π 電子が入ると環状のエネルギーが高くなるということが理解できます。

$$\begin{array}{ll} \epsilon_4 = \alpha - 1.618\beta & \psi_4 = 0.371\chi_1 - 0.601\chi_2 + 0.601\chi_3 - 0.371\chi_4 \\ \epsilon_3 = \alpha - 0.618\beta & \psi_3 = 0.601\chi_1 - 0.371\chi_2 - 0.371\chi_3 + 0.601\chi_4 \\ \epsilon_2 = \alpha + 0.618\beta & \psi_2 = 0.601\chi_1 + 0.371\chi_2 - 0.371\chi_3 - 0.601\chi_4 \\ \epsilon_1 = \alpha + 1.618\beta & \psi_1 = 0.371\chi_1 + 0.601\chi_2 + 0.601\chi_3 + 0.371\chi_4 \end{array}$$

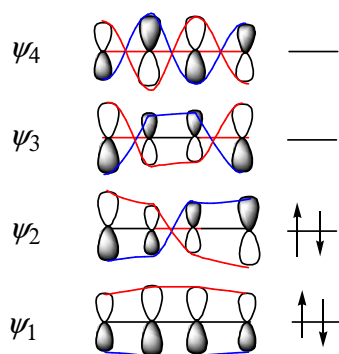


図4. ブタジエンの分子軌道とエネルギー

シクロブタジエンは“反芳香族”の単語のイメージからくるような、“異常に”熱力学的エネルギーが高いかということとそうでもないです。シクロブタジエンのエネルギーは $4\alpha+4\beta$ で、これは2つのエチレンの π 電子エネルギーに相当します。つまり単に2つのエチレンユニットが共役しないというレベルです(エチレンの π エネルギーは1個につき $2\alpha+2\beta$)。しかし、2番目と3番目の π 電子 MO が縮重しているため、シクロブタジエンはビラジカル (3重項) になりやすく、反応性が高くなります。そのためシクロブタジエンは“熱力学的にも”不安定という印象を持たれがちです。

2. 解決すべき問題点

- (1) HMO 法は芳香族性の大きさを定量的に算出する¹⁾. それなら, HMO 法は何を計算しているか.
 - (2) 環状構造の HMO の最低エネルギーと最高準位の軌道は縮重せず, その他の軌道は 2 重に縮重する理由また, 鎖状構造では解縮重 (縮重が解ける) する理由.
 - (3) 環状構造の HMO の最低エネルギーと最高準位の軌道のエネルギー値がそれぞれ $\alpha+2\beta$ (および $\alpha-2\beta$) の一定値をとる理由.
 - (4) $4N+2$, $4N$ 系両方において最低エネルギー準位が $\alpha+2\beta$ の一定値を取ることが芳香族安定性の原因とみなされるが, $4N$ 系ではその効果がない. その理由.
 - (5) これらの問題と解答は一般化できるか.
- ということになるかと思われます.

3. “安定性” の概念には 2 つある

シクロブタジエンは非常に不安定であることが知られています⁵⁾. 物質が“安定”ということはその物質が変化しないことを意味します. つまり, 物質が変化しないことを単に“安定”, そうでないことを“不安定”とよびます. しかし, エネルギーが低いことも“安定”と表現されます. 分子の全エネルギーの低い状態を熱力学的に安定 (thermodynamically stable), 高い状態を熱力学的に不安定 (thermodynamically unstable) とよび, “熱力学的に“を省略される場合があります, それが混乱を引き起こします. たとえば, ベンゼン(c)の異性体である化合物 a と b は加熱等により c に変化します (a は必ずしも b を経て c に至るとはかぎりません). b は a より全エネルギーは低いのですが, 容易に c へ変化します. 一方, a は b より全エネルギーは高いのですが, c への変化容易ではありません. これらの事実をグラフで表すと図 5 のようになるでしょう.

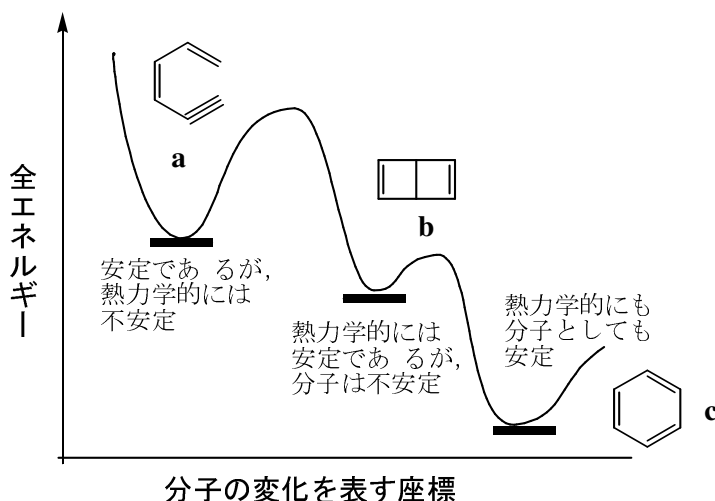


図 5. 分子の安定性と熱力学的安定性

この図から, これら 3 つの分子のなかで, a は変化しにくいので“分子として安定である

が、熱力学的には不安定”，**b**は“熱力学的には **a** より安定であるが、分子は不安定”，**c**は“熱力学的にも分子としても安定”ということが出来ます。

芳香族化合物の安定性を議論する場合は熱力学安定性のみで議論すべきです。なぜなら、芳香族性の問題は 1 個の分子に関するもので、化学的安定・不安定の問題まで含めると分子固有以外の要素がふくまれてきます。

4. 芳香族性の問題における安定性の基準

芳香族性の基準は、化学的には同じ数の鎖状不飽和炭化水素を基準とします。ベンゼンの場合にはヘキサトリエン (1,3,5-hexatriene)，シクロブタジエンの場合には鎖状のブタジエンです。分子軌道論を用いる場合はもっと厳密にするため、芳香族性を定義するいろいろな方法が提案されていますが¹⁾、未知の芳香族化合物の芳香族性を定量的に考察する場合には有効かもしれませんが本質的問題を解決するものではありません。ここでの問題点は、同じ炭素数での環状共役構造と鎖状共役構造で π 電子エネルギーに差が生じる理由は何かということです。いいかえれば、 π 電子の運動範囲が環状であることと運動範囲が直線状で範囲が限定されている 場合の違いを概念的に明にすることです。

5. HMO は何を計算しているか？ (問題点 1 への解答)

芳香族性は HMO の π 電子エネルギーで定量的に説明できることがわかっています。ということは“HMO は何を計算しているか”がわかれば芳香族性の原因の解明に直結することになります。HMO のエネルギーは“原子核と他の電子からの平均化されたポテンシャルの中で運動する π 電子の運動エネルギー”であることもすでに明らかになっています⁶⁾。よりわかりやすい解説は次の URL を参照してください。

<http://www.aromaticity.net/Qorg/Tutorial/Elementary/Pdf-2/2510.pdf>

つまり、芳香族性の問題は π 電子の運動エネルギーの高低の問題であるということになります。

6. 環状運動する電子の基底状態は運動エネルギーが 0 の状態である (問題点 3 への解答)

環状不飽和炭化水素の最低準位の π 軌道に電子が入るとき、その電子の運動エネルギーは原理的にゼロとなります。(HMO では原子核や他の電子からのポテンシャルが一定と仮定されています。また、運動エネルギーは必ず正の値ですので、0 が最低値です)。一般に環状共役不飽和炭化水素の HMO の最低準位の軌道のエネルギーは $\alpha+2\beta$ で、系にかかわらず一定です。この値が運動エネルギー=0 に相当するのです⁴⁾。少し詳しく説明します。

環状共役系の π 電子の運動は、古典的イメージでは周回運動になります。周回運動に対する最低エネルギー準位の軌道のエネルギーは一般に 0 となります。これは不確定性関係からも明らかです。周回運動に対する束縛がまったくないので、 $\Delta p \cdot \Delta q > h$ の式で $\Delta q =$

∞ となり、運動量自体が0に近づきます。（“ $\Delta p=0$ は運動量の曖昧さがなくなることで運動量自体が0となることではない”と反論される方は下の不確定性関係とエネルギーを参照してください）。

<http://www.aromaticity.net/Qorg/Tutorial/Elementary/Pdf-1/1220.pdf>

(粒子の運動範囲とエネルギーの関係)

<http://www.aromaticity.net/Qorg/Tutorial/Elementary/Pdf-1/1230.pdf>

つまり最低エネルギー準位の π 電子は運動していないこととなります。

環状不飽和共役系炭化水素の HMO 分子軌道の最低準位軌道に縮重がなく系の員数にかかわらずエネルギー値が一定 ($\alpha+2\beta$) であることの意味はこれでわかります。環の員数が偶数の場合は最高エネルギー準位の軌道にも縮重はありません。その軌道では電子は構成する原子軌道に局在し、周回運動はないと考えられます（局在化しているため、不確定性原理によりその軌道に入る電子の運動エネルギーは大きくなります。完全に局在化したときのエネルギーが $\alpha-2\beta$ です。 β は負の値です）。

なお、最高エネルギー準位の軌道が非縮重となる解は、分子軌道法で LCAO 法を用いたときのみ得られる解です。これは、解が LCAO であらわすという制限を加えたため生じたものです（この部分は気にしなくても結構です）。

7. 環状系の一般的考察：縮重・非縮重の意味 (問題点2への解答)

一般的に確認しましょう。環状共役不飽和炭化水素の HMO の軌道エネルギー準位 (ϵ_j) の値 (ϵ_j) は、環の員数を n とすると、3式で与えられます。

$$\epsilon_j = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{2\pi}{n} j\right) \quad j = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \left(\frac{n}{2}\right) \quad \text{for even } n$$

$$\left. \begin{array}{l} j = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm\left(\frac{n-1}{2}\right) \quad \text{for odd } n \end{array} \right\} \quad 3$$

最低エネルギー準位は $j=0$ です。 $j=0$ を3式に代入すると、右辺の \cos が常に1となりますので、 $\alpha+2\beta$ となります。これは環の員数に関係ありません。

最低エネルギーと偶数員数の場合の最高エネルギー以外の準位の軌道は2重に縮重しています。自由度が2つあるので当然です。すでに述べたように、古典的にいえば右回りの運動と左回りの運動です⁶⁾。これは原子軌道の角運動量にも対応します。

原子軌道の磁気量子数 (m) は z 軸に関する周回運動の量子数です。 m がゼロのとき周回運動がありませんので波動関数は定数（したがって運動エネルギーは0）で縮重もありません。原子軌道の磁気量子数 (m) が0以外は $\pm 1, \pm 2, \dots$ を取る意味と3式の $\pm 1, \pm 2, \dots$ は同じ意味です。

なお、実際の環状不飽和炭化水素系では原子核のポテンシャルが一定ではない（原子核の近くではポテンシャルは低く、それ以外の領域では高くなる）ため、最低エネルギー準位にある π 電子の運動エネルギーは0とはなりません、そのエネルギー準位は他の π 電

子の軌道の準位に比べて異常に低くなるのがベンゼン π 電子のエネルギーで指摘されています⁶⁾.

8. 環状構造で2重に縮重する軌道が、鎖状構造では解縮重する理由 (問題点2への解答)

HMO 法は π 電子の運動エネルギーとその軌道を, HMO Schrödinger 方程式を LCAO 法で解いて求めます. LCAO 法を用いないで, 直接 (解析的) に容易に求めることができます. その結果と HMO による結果を対比させると, 環状構造での縮重が鎖状構造への変化で解縮重が起こる理由がわかります⁶⁾. もう少し詳しく述べます.

具体的には図 6 に示すような, 一定ポテンシャル (\bar{U}) の中で円運動する電子のエネルギー準位とその軌道を求めます.

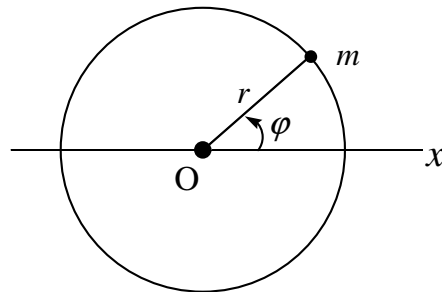


図 6.2 次元の極座標であらわした電子の周回運動. m は電子の質量, O は周回運動の中心, r は電子までの距離, φ は x 軸のと角.

解くべき Schrödinger 方程式は,

$$E\psi = \left(-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m r^2} \frac{d}{d\varphi^2} + \bar{U} \right) \psi \quad 4$$

で, エネルギー (E_j) と軌道は解析的に次のように与えられます.

$$E_j = \frac{j^2 \hbar^2}{2mL^2} + \bar{U} \quad j = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots \quad 5$$

L は円周です. 波動関数は一般的に $\psi = (2\pi)^{-1} \exp(\pm ij\varphi)$ で与えられます ($i = \sqrt{-1}$) が, もっとわかりやすい形に書き直すと以下のようになります.

$$\psi_0 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \quad \text{for } j = 0, \quad 6$$

$$\psi_{j+} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos(j\varphi) \quad \text{for positive } j, \quad 7$$

$$\psi_{j-} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin(j\varphi) \quad \text{for negative } j. \quad 8$$

5 式から, 最低エネルギー準位 ($j=0$) の軌道は縮重しないことがわかり, HMO の結果と一

致します。波動関数（軌道）も定数となり、運動エネルギーは0であることがわかります⁷⁾。それ以外の準位の軌道は2重に縮重し、 \cos と \sin 関数であらわされます。これがHMOの縮重軌道に相当します。

環状構造から、鎖状構造への変化は回転角 0 (2π) に無限大ポテンシャルの壁を設置することに相当します。つまり、鎖状構造では、電子は鎖の端から外に出られないことなのでその位置に高い壁があることとなります。そうする粒子の波動はその位置 (0 および 2π) で波動関数の値が0となる（波がなくなる）必要があります。

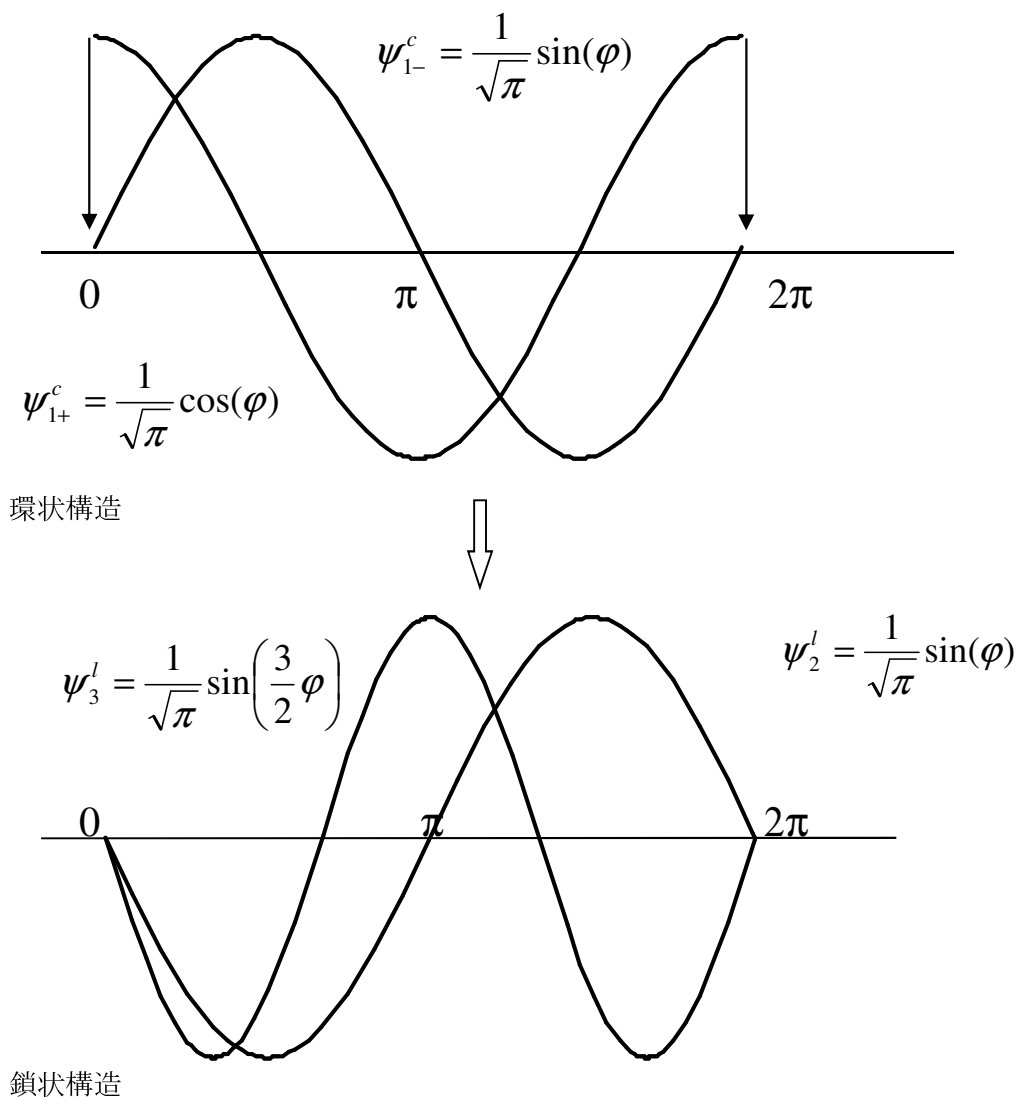


図7. 環構造から鎖状構造への構造変化と波動関数の解縮重. 位相のみの違いであった2つの波の一つは変化しないが、もう一つは(\cos のほう)では位相変化が1つ多くなる。

0 と 2π のところで波動関数が0値を取るようにすると、環状構造では位相がずれただけ

でエネルギー的に等価であった2つの波動関数の一つ (cos の関数) が大きく変化し (図7, 位相変化が一つ多くなります)。

位相変化の増加は電子の存在範囲に制限を加えることですので, その波動関数のエネルギーは高くなります。これが, 環構造で縮重した波動関数が鎖構造で縮重が解ける理由です。

9. 無限鎖状共役系について (問題点3と5への解答)

比較のため, 鎖状不飽和炭化水素の場合をみましょう。n個の員数からなる鎖状不飽和炭化水素の軌道エネルギー準位(ϵ_j)は9式で与えられます (jが1から始まることに注意)。

$$\epsilon_j = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{\pi}{n+1} j\right) \quad j = 1, 2, \dots, n \quad 9$$

最低エネルギー準位 $j=1$ のエネルギー値は, $\alpha+2\beta$ より高くなります。nの数を大きくしていくと, $\alpha+2\beta$ へ近づきます。これは π 電子の運動範囲が広がるためで, これも不確定性原理に合致する結果です。つまり, 周回運動の最低エネルギー準位の軌道エネルギーは運動範囲に制限のない軌道エネルギーに一致します。これは, 環状共役系の π 電子の最低エネルギー準位の軌道に入る電子の運動には拘束がないことを意味します。

10. 電子配置 (問題点4と5への解答)

環状不飽和炭化水素の場合の軌道のエネルギー準位とそのエネルギーは3式で, 鎖状の場合は9式であらわされます。 π 電子の数は員数と同じnです。

環状系で員数が4Nのとき

HOMOの準位は $\frac{4N}{4} = N$, 環の員数は4Nになります。(jは0, ± 1 , $\pm 2 \dots$ のように, 0を含むことに注意)。3式で $j = \pm N$ を代入すると,

$$\epsilon_{\text{homo}} = \alpha + 2\beta \cos\left(\pm \frac{2\pi}{4N} N\right) = \alpha \quad 10$$

HOMOは2重に縮重した非結合性軌道となり, β の値が0ですので, これらの軌道に入る2つの電子の化学結合への関与はありません。そのため, 最低エネルギー準位の軌道が $\alpha+2\beta$ であっても, 同じ炭素数の鎖状不飽和化合物に比べて π 電子エネルギーは高くなります。

一方, 鎖状系のHOMOの準位は $\frac{4N}{2} + 1 = 2N + 1$, 鎖の員数は4Nです。(jは1, 2, 3...のように, 1からはじまることに注意。) $j=2N, n=4N$ を9式に代入すると,

$$\epsilon_{\text{homo}} = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{(2N+1)\pi}{4N+1}\right) \quad 11$$

cosの項は0と1の間の値を取り, β の係数が生きるので結合性軌道です。

員数が $4N+2$ のとき

HOMO の準位は $\frac{4N}{4} = N$, 環の員数は $4N+2$ ですのでその値を 3 式に代入します.

$$\epsilon_{\text{homo}} = \alpha + 2\beta \cos\left(\pm \frac{2\pi}{4N+2} N\right) = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{N\pi}{2N+1}\right) \quad 12$$

\cos の項は 0 とはなりませんので, 結合性軌道で π 電子エネルギーの低下に寄与する軌道です. この 2 重に縮重した軌道に 4 個の電子が入ります. $4N+2$ 系では, すべての被占軌道が結合性軌道となります. 最低エネルギー準位が, $\alpha+2\beta$ ですので, $4N+2$ 系の π 電子エネルギーは同じ炭素数の鎖状化合物より低くなります.

対応する鎖状系の HOMO は, $2N+1$, 員数は $4N+2$ ですので, それらを 9 式に代入すると,

$$\epsilon_{\text{homo}} = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{(2N+1)\pi}{4N+3}\right) \quad 13$$

となります. 5 式の \cos の項は 0 とはなりませんので, 結合性軌道で π 電子エネルギーの低下に寄与する軌道です. $\frac{N}{2N+1}$ と $\frac{2N+1}{4N+3}$ とを比較すると常に前者の値が後者のそれより

小さいため環状系の HOMO のエネルギーは鎖状系のそれより低いということになります.

Hobey は数学的に $4N/4N+2$ 則を求めています⁸⁾. その物理的理由づけも⁹⁾行われていしますので, さらに関心のあるかたは参照されるといいでしょう.

11. 芳香族性とは

環状共役系の π 分子軌道の最低エネルギー準位は, π 電子の運動エネルギーが 0 の状態です. これが環状不飽和系の安定性のもとですが, $4N$ 系では必然的に 2 重に縮重した非結合性の HOMO に 2 個の電子が入ることになります. 非結合性軌道であるため π 電子のエネルギー低下には寄与せず系のエネルギーを高くします. また, 3 重項状態で, ラジカルの性質を持つため化学反応性が高くなります. これが $4N$ 系の熱力学および化学的不安定の原因です.

一方, $4N+2$ 系の芳香族性の原因は, 環状共役系では運動エネルギー 0 の軌道があることです. この系の HOMO は結合性の軌道です. 2 重に縮重していますが, 4 個の電子が入るためすべての電子のペアリングが成り立ち, ビラジカルが生成せず π 電子のエネルギー安定化に寄与します.

もっと簡略に表現すると, “環状構造の共役不飽和炭化水素の芳香族性は π 電子軌道に運動エネルギーが 0 の状態があるため出現する. ただし, 員数が $4N$ の場合は 2 個の電子が非結合性に入り結合エネルギーが発生しないため運動エネルギー 0 の効果を殺している” という事.

1. Mimkin, V. I.; Glukhovtsev, M. N.; Simkin, Ya. B., “Aromaticity and Antiaromaticity,” John

Wiley & Sons, Inc., New York, 1994.

2. 共役している環状共役不飽和化合物で環の員数が $4N+2$ ($N=1,2,3 \dots$) のときは同じ不飽和結合をもつ鎖状の化合物より化学的に安定であり, $4N$ の系列の化合物は不安定であるというルールで, ヒュッケル則とか $4N/4N+2$ 則とよばれている. これは, 有機化学で最も重要な概念のひとつです.
3. HMO についてはいろいろな成書があります. HMO の物理的な意味を含めて解説した次の URL をお勧めします.

<http://www.aromaticity.net/Qorg/Tutorial/Elementary/EO2-3.html>

4. 化学では, 分子に多少の構造変化があっても同じ分子ですが, 分子軌道法を適用するときは構造変化した分子はもとの分子とは異なる系であるということに注意しなければいけません. この場合正四角形 (D_{4h}) 構造を持つシクロブタジエンと長方形 (D_{2h}) 構造のものとは量子化学的には異なる分子です.
5. Emerson, G. F.; Watts, L.; Pettit, R. , *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 131.
6. Ichikawa, H.; Sakata, K., *Int. J. Quam. Chem.*, **2002**, *87*, 135-144.
7. 定数の波動関数の運動エネルギーは 0 であること理由. 波動関数 $\psi(r, \varphi)=K$ (定数) を取るとします. 運動エネルギーは期待値を求める一般方法にしたがって,

$$E\psi(r, \varphi) = \int K^* \left(-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m r^2} \frac{d}{d\varphi^2} + \bar{U} \right) K d\tau = K^* K U$$

となります ($d\tau$ は dr と $d\varphi$ の積). 波動関数には変数が含まれていませんので右辺かっこの中の微分を含んだ項 (運動エネルギー項) の寄与は 0 となります.

8. Hobey, W. D. *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 1137.