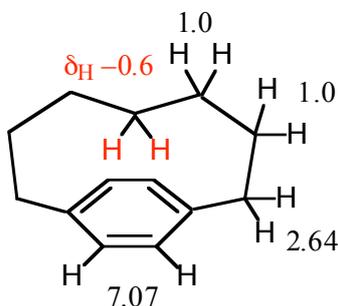


コラム 1 芳香族性と環電流

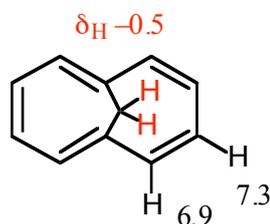
ベンゼン環の非局在化した π 電子は外部磁場によって環電流を発生し、この環電流が誘起磁場を生じる。ベンゼンの水素原子は環の外側にあつて外部磁場と同じ向きの誘起磁場を受けるので、反遮蔽効果を受け大きな化学シフトを示す。ベンゼンでは環の内側には水素が存在しないので遮蔽効果は受けないが、もし環電流の内側に水素があれば強い遮蔽効果は受けてシグナルは高磁場側に大きくシフトするはずである。

環電流は環状の非局在化 π 電子をもつ芳香族化合物に一般的に見られ、芳香族性の指標として用いられる。芳香環の内側に水素が存在すれば、その化学シフトが特に小さくなり、外側にある水素とは大きな化学シフトの差を示すことになる。このことは明らかな環電流の証拠になる。

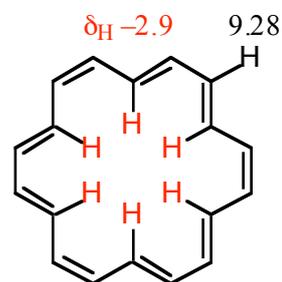
パラシクロファンとよばれる化合物はベンゼンの二つのパラ位をメチレン鎖でつないだ構造をもっている。その鎖の中程の水素はベンゼン環の上方にくる。実際、下の例のように C_7 の鎖をもつ [7] パラシクロファンの 1H 化学シフトは、ベンゼン環Hは通常の芳香族水素として δ 7.07 ppm であるが、鎖の中央のメチレンHは強い遮蔽効果を受けて δ -0.6 ppm になる。大環状の [18] アヌレンは、Hückel ($4n+2$) 則を満たす芳香族と予想されるが、環の内側にくる6個のHは δ -2.9 ppm の高磁場で共鳴する。[10] アヌレンの場合には、環の内側にHがくるには環が小さすぎてひずみの原因になり非平面構造をとるが、メチレン炭素で渡環すると1,6-メタノ[10]アヌレンでは 10π 電子系が平面状になり、芳香族性を示す。その結果、渡環部分のメチレンHの化学シフトは δ -0.5 ppm になる。(アヌレンと芳香族性については、本書のコラム 13 および解説記事 S7.1 を参照すること。)



[7] パラシクロファン



1,6-メタノ[10]アヌレン



[18]アヌレン