

# 目 次

まえがき.....	伊 東 椒...i
<b>1 新しい芳香族化学</b> .....	<b>伊 東 椒</b> ...1
1 芳香族化学.....	1
2 非ベンゼン系環状共役化合物.....	2
3 ベンゼン系共役化合物 .....	4
4 芳香族性.....	5
文 献 .....	6
<b>2 新しい芳香族系の理論</b> .....	<b>中島 威, 細矢治夫, 米田茂夫, 今村 詮</b> ...9
<b>1 芳香族性の概念の変遷</b> .....	<b>中島 威</b> ...10
1 はじめに .....	10
2 Hückel 分子軌道法による非局在 化エネルギー——Hückel 則 .....	12
3 Craig の法則 .....	14
4 摂動論による芳香族性の定義 .....	16
<b>2 分子のトポロジー的構造と安定       性との関係</b> .....	<b>細矢治夫</b> ...23
1 はじめに .....	23
2 Hückel の $4n+2$ 則.....	23
3 特性多項式の係数と分子のトポロジー .....	24
<b>3 ホモ芳香族性, ビシクロ芳香族性,       三次元芳香族性</b> .....	<b>米田茂夫</b> ...36
1 ホモ芳香族性 .....	36
<b>4 新しい分子の理論的設計</b> ...	<b>今村 詮</b> ...46
1 一つの例.....	46
2 理論的設計の手続き.....	47
3 エネルギーの分割による解析 .....	49
4 環状共役炭化水素における結合 交替 .....	17
6 Dewar 型共鳴エネルギー .....	19
7 反磁性磁化率 .....	21
文 献 .....	22
4 2 環状化合物の安定性.....	28
5 6 員環だけを含む多環化合物 .....	30
6 一般の多環化合物と拡張された Hückel 則 .....	33
文 献 .....	34
2 ビシクロ芳香族性.....	38
3 三次元芳香族性 .....	41
文 献 .....	44
4 軌道の変換を用いた解析 .....	51
5 おわりに .....	52
文 献 .....	52
<b>3 ヒュッケル系</b> .....	<b>吉田善一, 小西久俊, 北原喜男, 浅尾豊信, 小田雅司</b> ...53
1 $2\pi$ 系化合物... 吉田善一, 小西久俊 .....	54
1 $2\pi$ 系化合物とは .....	54
2 $2\pi$ 系カチオン .....	54
2.1 合成法.....	54
2.2 シクロプロベニウムイオンの	

物理的性質	55
2.2.1 分子構造と電子状態	55
2.2.2 電子スペクトル	56
2.2.3 振動スペクトル	57
2.2.4 NMR スペクトル	57
2.2.5 $pK_{R+}$	58
2.3 $2\pi$ 系カチオンの化学的性質	58
2.3.1 酸化還元電位	58
2.3.2 求核反応	60
2.3.3 環拡大反応	61
2.3.4 遷移金属錯体	61
3 シクロプロペノンおよび関連化合物	62
3.1 合成法	62
3.2 物理的性質, 電子構造	64
3.2.1 分子構造	64
3.2.2 IR, Raman	65
3.2.3 NMR	65
<b>2 <math>6\pi</math>系化合物</b> …北原喜男, 浅尾豊信, 小田雅司	82
1 はじめに	82
2 5員環 $6\pi$ 系アニオンおよび類縁 化合物	82
2.1 シクロペンタジエニドイオン (シクロペンタジエニルアニオン)	82
2.2 シクロペンタジエニリド (6-ヘテロフルベン)	85
2.2.1 ジアゾシクロペンタジエニリド (ジアゾシクロペンタジエン)	85
2.2.2 ホスホニウムシクロペンタジ エニリド(ホスファフルベン)	87
2.2.3 スルホニウムシクロペンタジ エニリド(サルファフルベン)	87
2.2.4 ピリジニウムシクロペンタジ エニリド	88
2.3 フルベン (5-メチレンシクロペ ンタジエン)	88
3 7員環 $6\pi$ 系カチオンおよび類縁化	
<b>3 <math>10\pi</math>系化合物</b> …北原喜男, 浅尾豊信	125
1 $10\pi$ 系アニオン	125
1.1 シクロオクタテトラエンジアニオン	125
1.1.1 化学性	125

3.2.4 塩基性度 ( $pK_{BH^+}$ )	66
3.2.5 双極子モーメント $\mu$ (Debye)	67
3.2.6 電子スペクトル	67
3.3 化学的性質	67
3.3.1 熱および光反応	67
3.3.2 酸および塩基との反応	67
3.3.3 酸化および還元反応	68
3.3.4 求核試薬の反応	69
3.3.5 複素環生成反応	71
3.3.6 金属との反応	71
3.3.7 シクロプロペンチオン類の反応	72
3.3.8 シクロプロペンイミン類の反応	72
4 トリアフルベンおよびフルバレン型 化合物	73
4.1 合成法	73
5 $2\pi$ 系ラジカル	75
6 $2\pi$ 系カルベン	76
化合物	91
3.1 トロピリウムイオン (シクロヘプタ トリエニリウムイオン)	91
3.2 トロポソ (2,4,6-シクロヘプタ リエノン)	94
3.3 トロポソ (ヒドロキシトロポソ) 類	101
3.4 トロポソイミン, 2-アミノトロ ポソイミン	105
3.5 トロポソチオン, チオトロポソ, ジチオトロポソ	106
3.6 ヘプタフルベン (7-メチレンシク ロヘプタトリエン)	107
4 シクロオクタテトラエンジカチオン	111
5 フルバレン類	112
5.1 フルバレン (ペンタフルバレン)	112
5.2 セスキフルバレン (ペンタヘプタ フルバレン)	113
5.3 ヘプタフルバレン	115
5.4 他のフルバレン類および類縁化合物	116
文献	117
1.2 シクロノナテトラエニドアニオン	127
2 $10\pi$ 系中性単環化合物	131
文献	132

<b>4 [4]アヌレン—反 Hückel 系</b> .....	森尾和彦, 須田 稔, 正宗 悟...135
1 はじめに .....	135
2 理論的考察 .....	137
3 置換 [4] アヌレンの合成と性質.....	139
3.1 合成経路の選択について.....	139
3.2 20, 23, 41の合成および反応について...	142
3.3 環電流について—NMR による考 察.....	144
3.4 スピン多重度について—光電子ス ペクトルによる考察.....	148
3.5 構造について—X線解析による直 接的方法.....	148
3.6 置換 [4] アヌレンの今後の問題と限 界.....	149
4 母体 [4] アヌレン .....	150
4.1 母体 [4] アヌレンの発生.....	150
4.2 紫外・可視スペクトル (UVスペク トル) .....	150
4.3 赤外線スペクトル.....	151
4.4 [4] アヌレンの統一的解釈について...	152
文 献 .....	153
<b>5 大環状共役系</b> .....	中川正澄...155
1 アヌレン .....	155
1.1 はじめに.....	155
1.2 アヌレンの合成.....	155
1.2.1 プロトン転位による合成.....	155
1.2.2 光開環反応による合成.....	156
1.2.3 還元脱水酸基反応による合成.....	157
1.3 アヌレンの性質.....	158
1.3.1 安定性.....	158
1.3.2 NMR スペクトルと構造 .....	158
1.3.3 配座変化および配置変化.....	163
1.3.4 電子スペクトル.....	165
1.3.5 求電子置換反応.....	166
1.4 アヌレノン.....	167
1.5 アヌレン陰イオン.....	170
1.6 アヌレン陽イオン.....	172
1.7 ヘテロアヌレン.....	173
1.8 縮環系アヌレン.....	177
1.8.1 ベンゼノイドの縮環したアヌレ ン.....	177
1.8.2 アヌレンの縮環したアヌレン.....	182
2 架橋アヌレン.....	184
2.1 はじめに.....	184
2.2 シクラジン.....	184
2.2.1 合成.....	184
2.2.2 性質.....	185
2.3 15, 16-ジヒドロピレン誘導体.....	185
2.3.1 合成.....	185
2.3.2 性質.....	188
2.4 架橋 [10] アヌレン .....	190
2.4.1 合成.....	190
2.4.2 性質.....	190
2.5 架橋 [14] アヌレン.....	192
2.5.1 合成.....	192
2.5.2 性質.....	196
2.6 架橋アヌレンの芳香族-オレフィ ン平衡.....	197
2.7 メタノ [12] アヌレン .....	198
2.8 架橋アヌレノン.....	199
2.8.1 メタノ [10] アヌレン-11-オン ...	199
2.8.2 メタノ [11] アヌレノン .....	199
2.8.3 1,6-メタノ [10] アヌレンジオン...	200
2.8.4 ヒドロキシ-メタノ [11] アヌレ ノン.....	201
2.9 0架橋 [18] アヌレン .....	202
2.9.1 複素芳香環のヘテロ原子を架橋基 とするアヌレン.....	203
2.9.2 架橋 [18] アヌレン .....	204
文 献.....	205
<b>6 縮合多環状共役系</b> .....	村田一郎, 山本景祚...211
1 はじめに .....	211
2 ピレンの異性体 .....	212
2.1 アセプレリアジレン.....	212
2.2 アズレン骨格 1 個を含む異性体.....	213
2.3 アズレン 2 個の組合せによる異性体...	215
2.4 ピレンの交互異性体.....	219
3 四環性周辺共役ケトン .....	221
3.1 分光学的性質.....	221
4 ピレンの等電子イオン種 .....	224
4.1 ジベンゾ [cd, gh] ペンタレニルジア ニオン.....	225
4.2 ピラシレンジアニオン.....	225

4.3 シクロペンタ [cd] フェナレニドイ オン.....	226	ウムイオン.....	230
4.4 カチオン種.....	227	6 五環性非交互炭化水素 .....	231
5 フルオランテンの等電子イオン種 .....	228	6.1 ペンタレノ [1,2,3-cd] フェナレン .....	231
5.1 シクロペンタ [a] アセナフチレニル アニオン.....	229	6.2 ベンゾ [a] ピレンの非交互異性体.....	233
5.2 シクロヘプタ [a] アセナフチレニル		6.3 ベンゾ [a] ピレンの非交互異性体の 発がん性.....	236
<b>7 大環状共役 <math>\pi</math> 電子系の生体での役割.....</b>	<b>241</b>	文 献.....	238
1 はじめに .....	241	3 補酵素ビタミン B <sub>12</sub> の生合成 .....	251
2 テトラピロールの分類および生体内に おける分布とその機能 .....	242	4 ポルフィリン類およびその金属錯体の 物理化学的性質 .....	252
2.1 ポルフィリン.....	242	4.1 ポルフィリン類の酸化還元ポテンシャ ル.....	252
2.2 クロリン.....	242	4.2 ポルフィリン金属錯体の酸化還元ポテ ンシャル.....	253
2.3 フロリン.....	242	5 生体系におけるポルフィリン金属錯体 の役割 .....	254
2.4 コリン.....	244	5.1 ヘム蛋白と酸素の結合.....	254
3 テトラピロールの生体内における合成 経路 .....	244	5.2 チトクローム.....	256
3.1 プロトヘム IX の生合成.....	244	5.3 ペルオキシダーゼおよびカタラーゼ.....	257
3.1.1 ウロポルフィリノーゲン III → コプ ロポルフィリノーゲン III.....	247	5.4 チトクローム P-450.....	258
3.1.2 ポルフィリノーゲンの芳香族化.....	247	5.5 クロロフィル.....	259
3.1.3 プロトヘムの生成.....	247	文 献 .....	261
3.2 クロロフィルの生合成.....	250		