

問題2 ベンゼンにおける局在化と非局在化

歴史上、最初にベンゼンが単離されたのは、安息香からである(安息香はパピエダルメニイの主成分)。その後 19 世紀半ばに、フランス人化学者の M. ベルテロがアセチレンの三量化を用いて、ベンゼンの合成を行った。この問題は、芳香族分子の代表物であるベンゼンの電子状態を考察することを目的としている。また、この問題において、ベンゼンの 6 つの炭素を、時計回りに C_1, C_2, \dots と割り振る。

1. アセチレン C_2H_2 からベンゼンを合成する化学式を書け。
2. 3 本の炭素-炭素二重結合と 3 本の炭素-炭素単結合を持つベンゼンの構造を描け。
この構造はケクレベンゼンと呼ばれる。
3. 2 本の炭素-炭素二重結合と 5 本の炭素-炭素単結合を持つベンゼンの構造を描け。
この構造はデュワーベンゼンと言われる。

まず、 C_1 - C_2 間の結合が二重結合であるケクレベンゼン K_1 を考えよう。 C_1 - C_2 間の π 結合を記述する単純なモデルでは、非局在化により電子 1 つあたり エネルギー t ($t < 0$) だけ安定化すると考えることができる。

4. この結合の π 電子系のエネルギー E_π を t の関数として求めよ。
5. K_1 において、二重結合は固定されているとする。この構造における π 電子系のエネルギー E_{K_1} を t の関数として求めよ。
6. K_1 に類似した構造のケクレベンゼンを書け。なお、以後このケクレベンゼンを K_2 とする。
7. K_2 の π 電子系のエネルギー E_{K_2} を t の関数として求めよ。

数学的に、ベンゼン分子は、 K_1 構造と K_2 構造の重ね合わせとして表現され、二つの実数 c_1 と c_2 (ただし、 $c_1^2 + c_2^2 = 1$ かつ $c_1 > 0$ かつ $c_2 > 0$) を用いて、 $K = c_1 K_1 + c_2 K_2$ と書ける。この式から、ベンゼンの適切な構造式の表記が、 K_1 または K_2 に限定できないことがよく分かる。

8. C_1 - C_2 間に局在化していた二重結合が移動し、他の二重結合も動く様子を図で示せ。これらの構造はベンゼンの共鳴構造である。

局在化した構造である K_1 と K_2 から、電子が全ての炭素にわたり非局在化していることを説明するには、補足的なエネルギー項を導入する必要がある。そこで、 K のエネルギー E_K を次のように定義する。

$$E_K = c_1^2 E_{K_1} + c_2^2 E_{K_2} + 2 c_1 c_2 H_{12}$$

ただし、 H_{12} は $t < H_{12} < 0$ を満たす。すなわち、 E_K は c_1 と c_2 の関数である。

9. E_K を c_1 のみの関数として表せ。

E_K は $c_1 = 1/\sqrt{2}$ のとき最小になることがわかる。そこで、以下 $c_1 = 1/\sqrt{2}$ とする。

10. 仮に $H_{12} = 0$ とすると, E_K はどのように書き表すことができるだろうか? 共鳴エネルギーを次のエネルギー差: $\Delta E_1 = E_K(H_{12} = t) - E_K(H_{12} = 0)$ で定義するとき, ΔE_1 を t の関数として表せ.

11. ΔE_1 の符号を示せ. 次の文のうち, 正しいものを選べ.

- 電子の非局在化はベンゼンの安定化に寄与する.
- 電子の非局在化はベンゼンの不安定化に寄与する.

また, 別の方法として, n 個の炭素から成る π 電子系のエネルギーを被占有分子軌道から評価することができる. C. A. コールソンは, n 個の炭素から成る環状 π 電子系の分子軌道のエネルギー ϵ_k が, 下記の式で表されることを示した. ただし, エネルギーの低い順番に番号が割り振られているとは限らない:

$$\epsilon_k = 2t \cos \frac{2k\pi}{n}; k \in \mathbb{N}, k \in [0; n-1].$$

12. ベンゼンの π 電子系の分子軌道ダイアグラムを描け. また, それぞれの分子軌道に対応するエネルギーを計算せよ.

13. 上記の分子軌道ダイアグラムに電子を適切に充填せよ.

14. 最低エネルギーを持つ分子軌道から, 順に電子を充填することにより得られるベンゼンの π 電子系の全エネルギー E_{MO} を求めよ. また, 共鳴エネルギーを $\Delta E_2 = E_{MO} - E_K(H_{12} = 0)$ として, これを計算せよ.

15. ΔE_2 と ΔE_1 の大小を比較せよ.

16. 以上の結果から, シクロヘキセンの水素化による標準エンタルピー変化 ($\Delta_r H_c^\circ$) と, ベンゼンの水素化による標準エンタルピー変化 ($\Delta_r H_b^\circ$) との関係を正しく表したものを, 下記の選択肢から選べ.

- $|\Delta_r H_b^\circ| < 3 |\Delta_r H_c^\circ|$
- $|\Delta_r H_b^\circ| > 3 |\Delta_r H_c^\circ|$
- $|\Delta_r H_b^\circ| = 3 |\Delta_r H_c^\circ|$