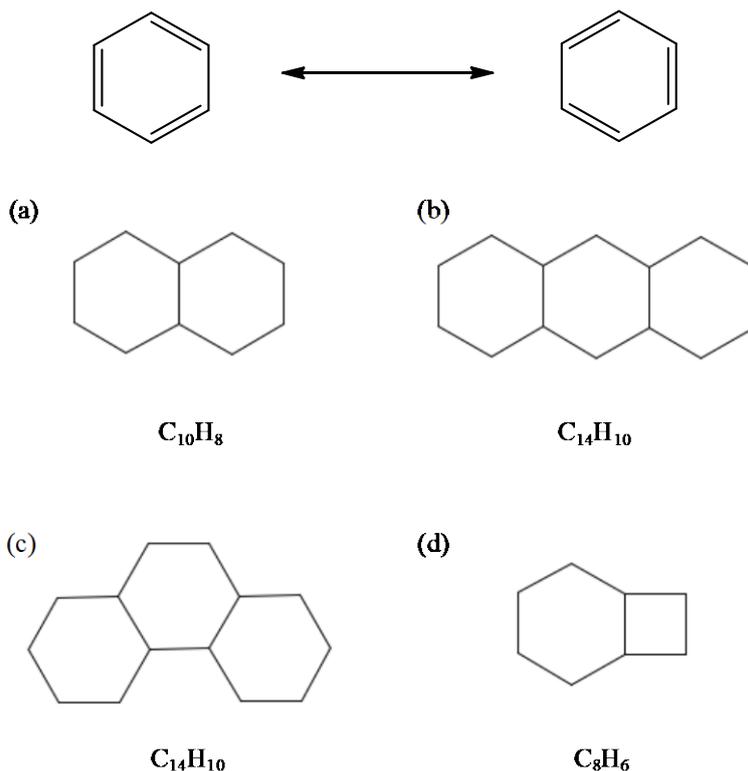


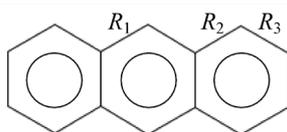
問題 8. 芳香族化合物の量子化学

π 電子の振る舞いは、芳香族化合物の反応性や光物理的性質を理解する上で最も重要な要素である。有機化学における電子論では、電子構造は複数の「共鳴する」電子状態の重ね合わせとして考えられる。

- 以下の例を参考に、その下の全ての化合物に関して可能な共鳴構造を全て描け。原子(核)の位置は動かないことに注意せよ。分子の骨格のみ描かれているので、化学式に合うように適切に結合を書き足すこと。電荷や不対電子が生じないようにすること。

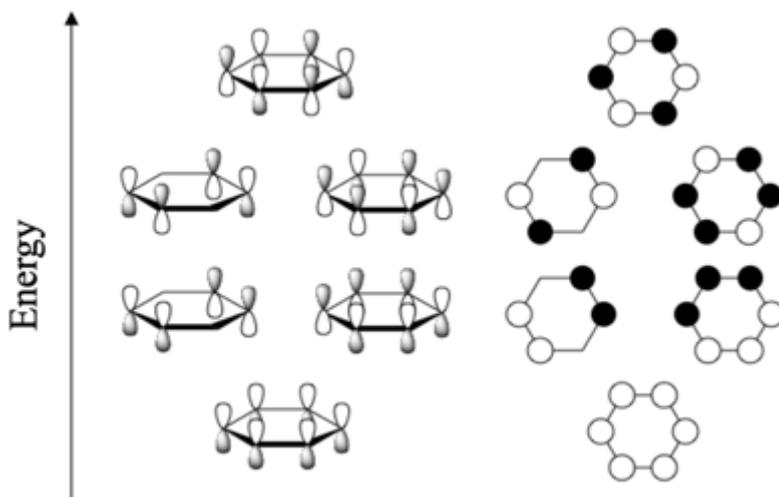


- 現実のベンゼンでは、全ての炭素-炭素結合の長さが 1.399 \AA で等しい。このことは、2つのシクロヘキサトリエン共鳴構造は極限的なものであり、それらの重ね合わせが実際の分子の状態であることを意味する。この点を考慮に入れた上で、下図のアントラセン内の結合長 R_1, R_2, R_3 を考える。 R_S を典型的な炭素-炭素単結合の長さ 1.53 \AA とし、 R_D を C=C 二重結合の長さ 1.34 \AA としたとき、 R_S, R_D, R_1, R_2, R_3 を長さの短い順に並べよ。



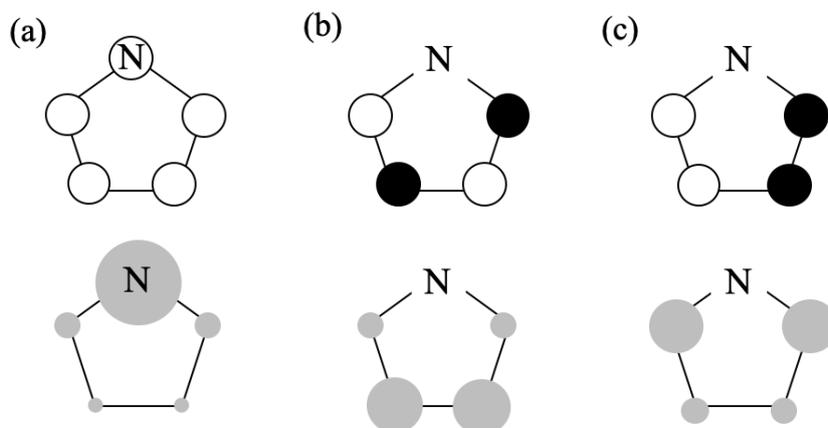
(以下は無理に解く必要はない)

分子の性質は、波動関数によって記述される。共鳴構造はさまざまな物理的性質を議論するのに役立つものの、反応性の予測に用いることは難しい。対して、福井謙一らによって提唱されたフロンティア軌道理論は、分子軌道に基づき反応性の議論を行うのに適している。以下の図には、ベンゼンの6つの分子軌道が例示されている。



上図の左側に示したように、 π 軌道は各原子の持つ、分子面に垂直な p 軌道からなる。図中の白と黒は波動関数の符号の正負に対応する。右側には同様の情報がよりシンプルに記してある。

3. ベンゼン、ナフタレン、ピロールにおいて、 π 電子が占有する分子軌道の個数を求めよ。
4. 以下の事実に基づき、ピロールの HOMO (highest occupied molecular orbital, 最高被占軌道) を描いた図として正しいものを (a) から (c) のうちより選べ。上段には波動関数の正負が白黒で示されている。下段には、電子密度に比例した大きさの円が、原子上に描かれている。
 - 反応は、HOMO において最も電子密度の大きい箇所で見やすい。
 - ピロールの求電子置換反応は、3位よりも2位で進行しやすい。



5. これらの軌道を、エネルギーの低い順に並べよ。ベンゼンの図を参考にして良い。