

ベンゼンはなぜ安定か？－芳香族性の原因：有機化学者向きの概念的説明

有機化学者は数式より概念を重要視する傾向にあります。小生 (tanuki) は、これは科学的にいても正しいと思っています。 どんな理論も言葉で説明できなければ本当の理論とは言えません。相対性理論も、量子力学もそれらの本質は言葉で説明できます (もちろん詳細な事象や定量的説明には数式の助けが必要ですが・・・しかし使っている数学は高校生レベルです)。ということで、芳香族性の原因を平易な言葉で説明を試みました。思ったより簡単でしたので、紹介しましょう。原論文は、

Ichikawa, H.; Sakata, K. "Aromaticity/Antiaromaticity in Cyclic Conjugated Hydrocarbons," Int. J. Quantum Chem., 2002, 87, 135-144.

です。

芳香族性とは？

ほとんどの有機化学者は、芳香族性の概念はつかんでおられると思います。芳香族性を持つ代表的な化合物はベンゼンです。ベンゼンは二重結合を持つ化合物ですが非常に安定です。安定には二つの意味があります。一つは化学的に変化しにくい、もう一つは生成熱¹⁾が低いという意味です。ベンゼンの場合、比較の対象は同じ二重結合数を持つ炭化水素 (ヘキサトリエン) です。

芳香族性の化学的現象の特徴は、試薬の攻撃に抵抗し、付加反応は起こらず置換反応となります。この置換反応は、いったん付加反応が起こるが、すぐに H の脱離を伴い芳香族性を回復すると理解されます。いずれもベンゼンの電子 6 個からなる環状 π 電子系が安定であるという現象を表しています。

反芳香族性とは？

一方同じ環状共役系であるシクロブタジエンはどうでしょう？非常に不安定です。シクロブタジエンは生成するとすぐ重合を起こします。通常状態での寿命 (半減期) は 10^{-6} sec 以下といわれています。なぜ不安定なのでしょう。

芳香族性・反芳香族性の現象は、不確定性関係と Hund 則で充分説明できます。まず、不確定性関係と Hund 則を言葉で説明します (一部簡単な数式が入ります)。

不確定性関係

不確定性関係はハイゼンベルグの不確定性原理ともいい、位置の“曖昧さ” (Δx) と運動量

¹⁾ **生成熱 (heat of formation)** : 標準状態において、現存する元素から、対象物 (ベンゼン) が生成するときに発生する熱量。ベンゼンの場合標準状態での炭素元素 (グラファイト) と水素ガスから液体状のベンゼンが生成するとしたときの、生成系－原始系の熱量。

の曖昧さ (Δp) の積がプランクの定数 (h) に関係するある一定値 ($h/2$) より小さくならないという関係式です (1 式).

$$\Delta p \Delta x \geq \frac{h}{2} \quad \left(\hbar = \frac{h}{2\pi} \right) \quad 1$$

運動量 (p) は、ニュートン力学 (古典力学) では質量 (m) \times 速度 (u) ですが、量子力学では概念が少し異なります。運動量は光のような波動にも当てはまります。光は質量を持っていませんが、運動量を持っています。強い光を物体に照射すると物体は力を受けます。運動量とは物体に作用する力の原因とを考えてください。なお、光のような電磁波の運動量 (p) は、その波長を λ とすると、 $p = \frac{h}{\lambda}$ で表されます。これは de Broglie (ド・ブローイ) の式といえます。

“曖昧さ” とはつぎのようなものです。位置 (x) で説明しましょう。ある物体の正しい位置を x_0 としましょう。曖昧さとは、複数回 x を測定したときの、 $x - x_0$ の絶対値の平均です。たとえば、ある物体の正しい位置を 3.0 としましょう (単位は省略)。位置を 5 回測定したら、2.5, 2.3, 3.3, 1.8, 4.0 だったとします。誤差の絶対値はそれぞれ、0.5, 0.7, 0.3, 1.2, 1.0 です。曖昧さはそれらの平均値で $(0.5+0.7+0.3+1.2+1.0) \div 5 = 0.74$ です。

一般に正しい位置 (x_0) は知ることはできませんので、測定の平均値 (\bar{x}) とします。測定を無限回行えば、 $x_0 = \bar{x}$ となります。

不確定性関係は有機化学現象に深くかかわっている

少し本題から離れますが、標題の件はいくら強調しても強調しすぎることはありませんので、少し詳しく解説します。

不確定性関係に現れる変数は位置 (x) と運動量 (p) です (時間とエネルギーとの関係へ簡単に変換できますが、有機化学では必要ありませんので割愛します)。これらの量は方向性を持つベクトルです。

ある範囲 $L (= \Delta x)$ ²⁾ に閉じ込められた粒子 (電子) の運動量 (p) を測定します。右方向を正、左方向を負としますと正と負が同じ割合で観測されることとなりますので運動量の平均 (\bar{p}) は 0 となってしまいます。運動量の不確定さ (Δp) は運動量の平均値からのずれ $p - \bar{p}$ です。したがって、

$$(\Delta p)^2 = \overline{(p - \bar{p})^2} = \overline{p^2} \quad 2$$

となります (ここがわかり難いので、よく吟味してください)。

²⁾ 粒子が $0 \sim L$ の中のどこかに存在するので、その粒子の位置の曖昧さは L そのものとなります。

不確定性関係 $\Delta pL \geq \frac{\hbar}{2}$ を用いると、 $(\Delta p)^2 = \overline{p^2} \geq \left(\frac{\hbar}{2L}\right)^2$ となります。

ここで粒子の運動エネルギーがどの程度になるかを、ニュートン物理を用いて見積もります。

$$E = \frac{u^2}{2} = \frac{p^2}{2m} \quad \left(\because u = \frac{p}{m} \right)$$

に代入して、観測される運動エネルギーの平均は (\bar{E}) は、

$$\bar{E} = \frac{\overline{p^2}}{2m} \geq \frac{\hbar^2}{8mL^2} \quad 3$$

となります。(正しくは箱の中に閉じ込めた電子の **Schrödinger** 方程式を解きます³⁾。3式と非常に類似した結果が得られます。)

3式をみますと、 $L \rightarrow 0$ のとき、 $\bar{E} \rightarrow \infty$ となります。 L を小さく、すなわち、電子の位置をより正確に確定させるほど (L を小さくする、いかえれば、電子の運動範囲を限定するほど) 平均の電子の運動エネルギーが増大することを意味します。つまり、電子が狭い範囲にあるとき (古典的な意味で) 激しく動き回るといふ現象は、

量子論の基本的な関係式である不確定性関係に由来しているのです。 それなら不確定性関係の正体は何だろう? この件に関しては本 HP→ソリューション→“**共鳴・共役はなぜおこるか**” を参照してください。

電子の円運動の最低エネルギー準位のエネルギー値は 0 である

ところで、円運動は始まりも終わりもありません。これは $L = \infty$ を意味します。そうすると 3式から $E = 0$ となります。つまり円運動の最も低いエネルギー準位の電子の運動エネルギーは 0 ということになります (電子は運動していない!)。(最低以外のエネルギー準位では、波動関数に位相の逆転が必ず生じます (L は ∞ ではなくなる) ので、 $E = 0$ とはなりません。)

実際の化合物、たとえばベンゼンでは、原子核のポテンシャルは原子上と原子間では異なり、一定ではありませんので運動エネルギーが生じますが、他の準位の軌道に比べて極端にエネルギーの低い軌道があることが予想され、実際にそのような π 軌道があることが確認されています (最初に示した文献で明らかにされています)。

次に最低エネルギー準位以外の軌道を考えます。運動エネルギーは 0 ではありませんので古典的に考えれば、運動 (円運動) していることとなります。しかも 右回転と左回転の 2 つの自由度がありますので、エネルギー準位の同じで 2 つの軌道が重なって (縮重という) 現れるはずです。実際に最低エネルギー準位以外の π 軌道は 2 つ現れます。まとめますと、

³⁾ 本 HP→チュートリアル→有機化学の基礎→第一部→原子核、不確定性原理→1220

環状共役化合物の π 電子の分子軌道はでは、
最低エネルギー準位の軌道は 1 つのみ、それ以外の準位の軌道は 2 つ現れるのです。

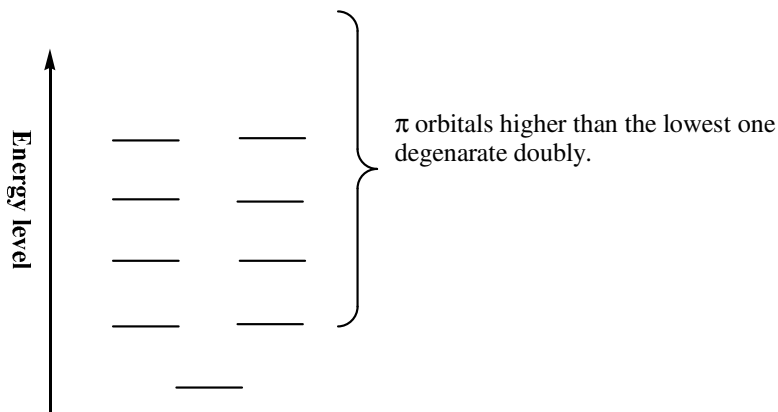


図 1. 環状共役系の π 電子の分子軌道は、最低エネルギー準位以外は 2 重に縮重する。

4n/4n+2 系の電子の入り方

環状共役系は、系に入る電子の数にしたがって、 $4n+2$ または $4n$ 系に分類されます。 n は、0, 1, 2, ... の値を取ります。 具体的に $4n+2$ では 2, 6, 10, 14, ... となりベンゼンは 6 に当たります。 $4n$ 系では 4, 8, 12, ... となり、4 の代表例はシクロブタジエンです。

図 1 に示すような π 分子軌道へ $4n+2$ 個の電子が入る場合、図 2 に示すようなパターンになります。

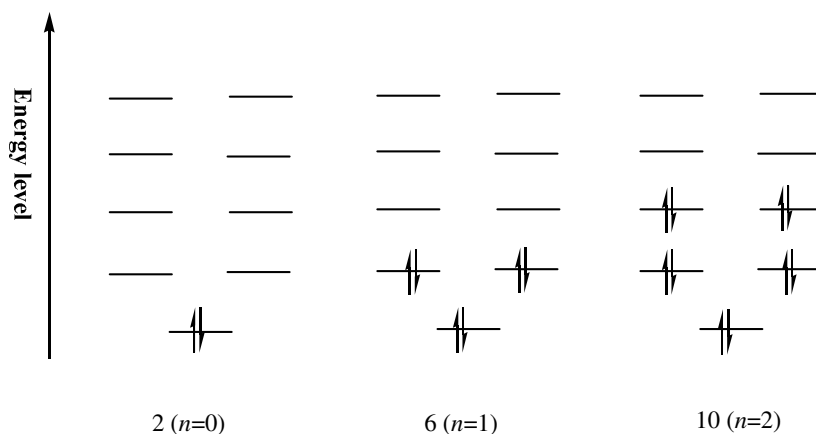


図 2. $4n+2$ 個の電子が π 分子軌道に入るパターン。

分子軌道のなかで、電子がペアになる ($\uparrow\downarrow$) ことは、化学結合をしていることを意味し

ます (注: 非結合電子対 (孤立電子対) も電子ペアになっていますが, ここでは考えません). 一番低い準位の軌道は, (原則的に) 運動エネルギー0の軌道です. その軌道に入る電子のエネルギーはもっとも低くなります. それ以外の軌道の電子は, 電子の運動エネルギーを持ちますが, 化学結合している分エネルギーの低い軌道です. ですから, ベンゼンの π 電子は非常に安定になるのです.

一方, $4n$ 系の場合を見ましょう. 安定性に関して大変不都合な事態が起こります. 2重

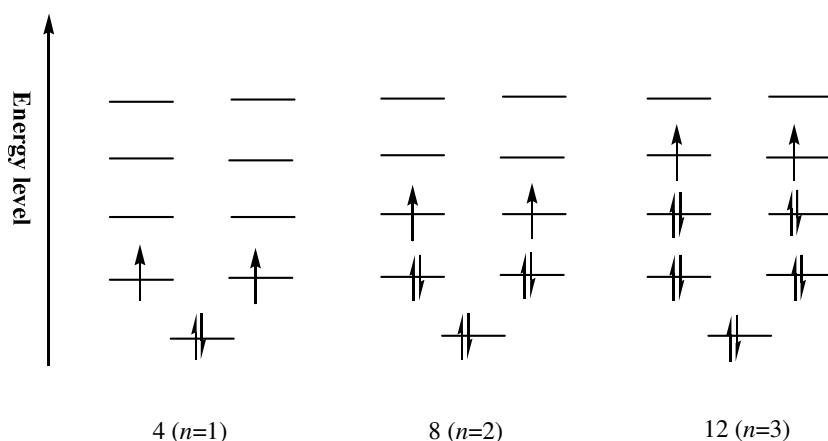


図 3. $4n$ 系の電子の入るパターン.

に縮重した最高被占軌道へ2個の電子が入ることが必然的に起こります. Hund 則により, 縮重した分子軌道へ電子が入る場合, 入る電子のスピン量子数が最大になることが要求されます.

α スピンは $+\frac{1}{2}$ の, β スピンは $-\frac{1}{2}$ の固有スピン値を持っていて, 複数の電子の個々のスピン量子数の和の絶対値を全スピン量子数 (S) といいます. また, $2S+1$ を多重性といい, その数だけの電子のスピン状態を取ることが可能になります. 通常の化合, たとえば図 2 に示すように電子配置は α 電子と β 電子の数が同じですので, $S=0$ で $2S+1$ は 1 となります. これを 1 重項の電子状態とよびます. それに対し, 図 3 に示す電子配列は $S=1$ となり $2S+1$ は 3 で, これを 3 重項状態とよびます⁴⁾.

図 3 に示す電子状態は, 2 個の電子がスピンペアになっていないので, 化学結合が 1 本足りません. したがって, 少なくともその化学結合の分, 図 1 にある電子状態より不安定 (エネルギー状態が高い) と言えます.

3 重項電子状態は不対電子を 2 個もっています. つまり, 一つの分子に 2 個のラジカルを

⁴⁾ 1 重項状態の分子は, 磁場の中でも 1 の状態ですが, 3 重項状態は磁場の中では 3 つのエネルギー状態に分離します.

持つこととなります。ラジカル反応は、原則として反応の活性化状態がありませんので、他の分子またはラジカルと反応して自身は消費されてしまいます。化学的に非常に不安定と言えます。以下に芳香族性と反芳香族性の発現の理由をまとめます。

芳香族性

ベンゼンなどの芳香族性の発現の理由は、“環状共役系であるため、 π 電子の運動エネルギーは原理的には 0 となる準位の軌道がある”ためです。鎖状の共役系ではそのような軌道はありません。

反芳香族性

シクロブタジエンなどの反芳香族性の発現の理由は、環状共役系による π 電子の運動エネルギーは原理的には 0 となる準位の軌道があるにもかかわらず、“2 個の平衡スピン電子が現れるため分子内の化学結合が形成されずその分エネルギーが高い状態となる。また 2 個のラジカルを持つため反応性が高く化学的に不安定である”ためです。

補足事項

反応芳香族性の発現には Hund 則とラジカルが反応性に富むという 2 点がかかわることがわかりました。補足説明として、Hund 則発現の理由とラジカル不安定性の原因を解説します。

1. Hund 則

これは本 HP のチュートリアル (1320) からの引用です。

電子を古典力学で考えるような単なる粒子と考えると、一つの状態（原子軌道もその一つ）にいくつもの電子を詰め込むことは可能と思われそうですが、微視的世界では必ずしもそうではありません。微視的粒子は 2 種類あることが知られています。

[ボーズ粒子とフェルミ粒子]

2 種類ある粒子の一つは、複数の粒子が同一状態を占めることのできるタイプの粒子で、**ボーズ統計粒子 (boson : ボーズ粒子)** とよべれます。ボーズ粒子の例は、光子、パイ中間子、ヘリウム原子などです（ヘリウム原子はボーズ粒子のため、液体状態では超流動現象が現れます）。

他方は同一状態に同じ粒子が 2 個以上存在できないもので、**フェルミ統計粒子 (fermion : フェルミ粒子)** とよべれます。boson および fermion は粒子固有の性質です。電子は fermion に属し、同一状態に 2 個以上存在することを避ける粒子です（電子がなぜ fermion であるかはわかりません）。ここでいう状態とは空間的状态（電子が占めている軌道 χ ）だけでなく電子自身の状態（内部状態という）も含みます。なお、電子のほか、陽子、

中性子もフェルミ粒子の仲間です。フェルミ粒子とボーズ粒子の存在理由はわかりませんが、化学現象を理解するためにはこの事実を認めるだけで十分です。

[電子のスピンとスピン量子数]

電子の内部状態は2種類あることが知られています。古典的モデルでいえば、電子の自転に対応するので**スピン(spin)**とよばれます。概念がつかみやすいので古典的モデルで説明します。

電子を一応“球”と仮定しましょう(図4)。回転モーメントの大きさは測定されていて、 $+\hbar/2$ 、 $-\hbar/2$ の値を有することが知られています。それらの一方を、 **α spin 電子**、他方を **β spin 電子**とよびます。 \hbar はプランクの定数を 2π で割った値で、 $1.054572 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$ の量を持ちます。なお、 \hbar につく係数、 $1/2$ および $-1/2$ を**スピン量子数 (spin quantum number)**とよびます。

[Pauliの原理]

スピン状態も含めると **fermion** である電子は、一つの軌道にはスピンを異にして2個までの電子を占めることができます。これを **Pauliの(排他)原理 (Pauli's exclusion principle)**とといいます。

原子軌道 χ は空間座標(直交座標表現では、 x, y, z ;極座標表現では、 r, θ, ϕ)を持ち、スピンは電子のスピン状態を表すスピン座標を持ちます。原子軌道で規定される空間状態とスピんで規定される電子の内部状態は互いに**事象は独立**ですので、全体としての電子の状態はそれらの関数の積であらわすことができます。たとえば、電子1が α スピンを持ち χ を占めるとき $\chi(1)\alpha(1)$ とか、電子2が β スピンを持ち χ を占めるとき $\chi(2)\beta(2)$ のように表現します。

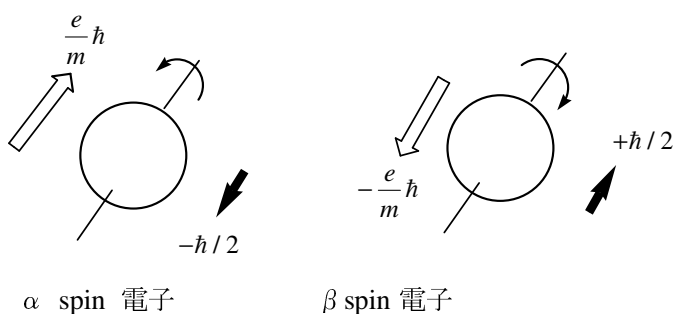


図4. 電子の回転角運動量(黒矢印)と磁気モーメント(白矢印)の方向
 e は電気素量($1.6022 \times 10^{-19} \text{C}$), m は電子の質量($9.109 \times 10^{-31} \text{kg}$).

[電子スピンの磁気モーメント]

図4に示すように電荷を有している球は自転により磁力線(**磁気モーメント (magnetic**

momentum)) を発生します。したがって、磁場を与えると、スピンのエネルギー差が生じます。

[Hund 則]

縮重 (degeneration : 同じエネルギー準位の状態が複数あること) している原子軌道へ複数の電子が入る場合の入り方 (configuration) を考察しましょう。Pauli の原理を考慮して 2 つの縮重した軌道 (χ_a, χ_b) に 2 個の電子が入る可能性の組合せを図 5 に示します。

状態 A, A' および B, B' は、これらの状態のエネルギーはすべて等しいと考えられます。同様に C と D とのエネルギーも等しい。

E と F は、これらの系に磁場を掛けられない限りそれらのエネルギーは等しくなります。磁場はないとき、A, C, E の状態のうちどの状態が最もエネルギーが低いかという問題になります。

状態 A のエネルギーが最も高いことは容易に推測できます。というのは、2 個の電子が同一軌道を占めているため、電子 1 と 2 とは近くに存在する確率はとても大きいので電子間の反発エネルギー (正の値) が大きくなるからです。

C と E の比較で、それらのちがいは電子のスピンのみです。軌道の形状や大きさははっきりしているようなものではなく、厳密に言えば軌道の大きさは無限大です。このような理由で、軌道 χ_a に入っている電子の“少し”は軌道 χ_b の近くに存在するのです。 χ_a 軌道の電子と χ_b 軌道の電子とが近くにあれば当然電子間の反発が大きくなり、その分エネルギーが高くなります。

状態 C ではこの可能性は大きくなりますが、状態 E では少なくなります。何故なら 2 つの電子のスピンが同じであるため Pauli の原理により、 χ_a から χ_b へ、あるいは χ_b から χ_a への電子の接近しにくくなるからです。よって電子間反発は少なくなり軌道のエネルギーは低くなります。したがって、E の電子配置が最もエネルギーが低いことになります。

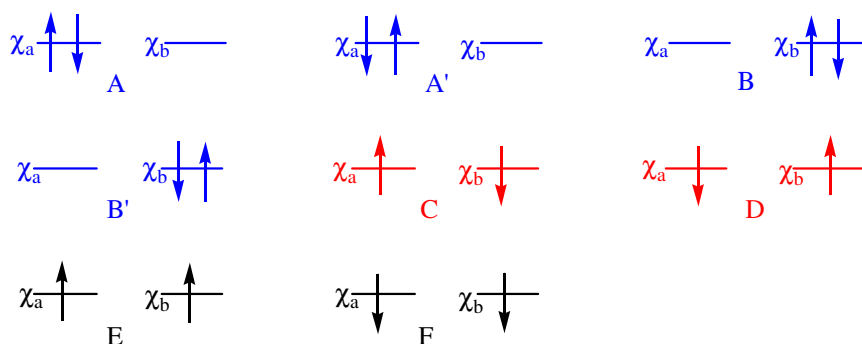


図 5. 2 つの縮重した軌道に 2 個の電子が入るときの可能性。

[全スピン量子数]

すでに出てきましたが、電子 1 個は +1/2 又は -1/2 の量子数を持ちます。個々の電子のスピン

ン量子数の和を考えます。もし2個の電子が共に α スピンを持つ場合は、 $1/2 + 1/2 = 1$ となり、1つが α 、他方が β スピンの場合は $1/2 - 1/2 = 0$ となります。2個共 β スピンを持つ場合は $-1/2 - 1/2 = -1$ となります。個々の電子のスピン量子数の総和の絶対値を**全スピン量子数 (total spin quantum number)** といいます。

$$S = |s_1 + s_2 + \dots + s_n| \equiv \left| \sum_{i=1}^n s_i \right|$$

縮重した軌道へのエネルギーの最も低くなる電子の入り方は、全スピン量子数が最大になるような電子配置 (electronic configuration)をとります。これを**Hund 則 (Hund rule)** といいます。Hund 則は原子軌道だけではなく分子軌道にも適用されます。

[スピン多重度]

全スピン量子数 S に対し $2S+1$ の磁気的状態があります (磁場を与えると、 $2S+1$ 個の異なるエネルギー状態に分離する)。この数を**スピン多重度 (spin multiplicity)** とよびます。この数 1, 2, 3, ... をそれぞれ一重項状態 (singlet state), 二重項状態 (doublet state), 三重項状態 (triplet state) ... とよびます。たとえば、水素原子は1個の電子をもちますので $S=1/2$, スピン多重度は $2 \times (1/2) + 1 = 2$ となり二重項状態です。He は最もエネルギーの低い状態 (**基底状態 (ground state)** という) では、スピンを逆にして2個の電子を持つので、 $S = -1/2 + 1/2 = 0$ となり、 $2S+1$ は1です。通常、ほとんどの有機化合物は $S=0$ で一重項状態です。ラジカルは二重項、ビラジカルは一重項状態と三重項状態があることは容易に想像できます。

2. ラジカルの反応性

ラジカルが関与する反応は、質量の小さな電子の移動のみであるため、イオン反応に比べて一般に反応性が高く反応速度も大きくなります。また、他の分子と反応して新たなラジカルを発生します。そのため**連鎖反応 (chain reaction)** 起こりやすくなります。ラジカル反応の律速過程は不対電子の移動であるため、イオン反応に比べて立体障害の影響は少なく、多くの場合、遷移状態はありません。(注：化学反応の遷移状態は反応する化学種同士の立体障害があるから存在するのです。)

不対電子は、相手が不対電子のみならず結合電子対でも容易に結合します。A・ラジカル

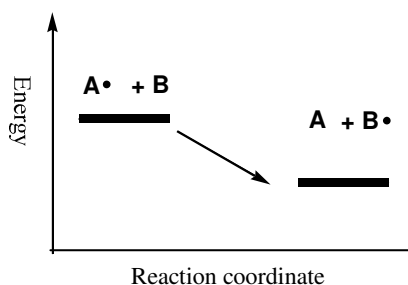


図 6. ラジカル反応を決めるのは反応前後のエネルギー差のみである。

が B 分子と反応して B・を与える反応では (図 6), 途中の遷移状態がないので, 反応後の系 A + B・のエネルギーが初期系より低ければそのように進行することになります. 系 A + B・のエネルギーが高ければその反応は進行しません.

図 7 は塩素とメタンの混合気体に光を当てた場合の反応です. 塩素ガスとメタンを混合

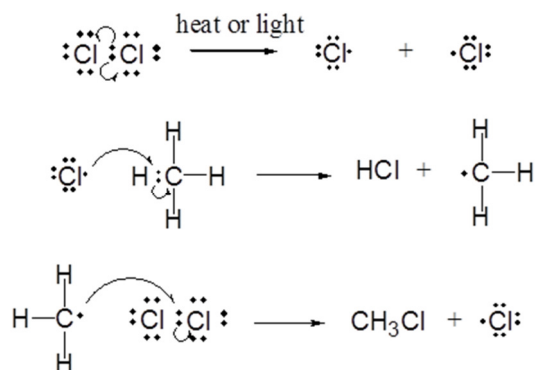


図 7. ラジカル反応の例.

物は, 暗いところでは反応しませんが, 光をあてることで, 爆発的に反応し図 7 に示すような過程をとります: 塩素分子に光を照射すると塩素ラジカル (Cl・) を発生します. 塩素ラジカルは近くにあるメタン分子と反応してメチルラジカル (CH₃・) をつくります. メチルラジカルと塩素分子が反応し, 塩素ラジカルとなり, これらを繰り返す連鎖反応となります.