

1 目的

ベンゼン誘導体を電子供与体とする電荷移動錯体の生成とその発色を観測する。この測定データを、分子軌道計算を用いて評価し、その理解を深める。また、ベンゼン誘導体の基本的な反応である、芳香族求電子置換反応の反応性について、分子軌道法の観点から論理的に理解する。

2 原理

2.1 分子軌道法

対象分子の持つ電子についてシュレーディンガー方程式を解き、分子軌道の波動関数とそのエネルギー準位をパソコン上で計算し、分子の結合を作っている電子の分布とそのエネルギー状態の情報を得る方法を、分子軌道法という。

分子軌道法には、プランク定数、電気素量、電子の質量、原子核の荷電数を用いた「非経験的分子軌道法」と、実験値に基づくパラメーターを取り入れた「半経験的分子軌道法」の2つがある。前者は理想的な手法、後者は利用が簡便で計算が速く、気軽に利用できる。今回の実験では、「半経験的分子軌道法」の1つである、MOPAC AM1 計算を行った。MOPAC とは Molecular Orbital PACKage の略であり、分子軌道の構想に用いる原子軌道と計算パラメーターのセットである。また、AM1 は計算手段である。

分子軌道計算で得られた最安定構造における分子軌道のうち、フロンティア軌道である HOMO と LUMO を用いて評価を行う。

2.2 電荷移動錯体

超分子の化学では、強い結合だけでなく水素結合や疎水相互作用、ファンデルワールス力などの弱い非共有結合性の分子間相互作用が重要な役割を担っており、電子供与性化合物と電子受容性化合物の間に働く電荷移動相互作用もその一つである。

電子供与体(D)はエネルギー準位の高い HOMO を持ち、電子受容体(A)はエネルギー準位の低い LUMO を持つ。電荷移動相互作用とは、この二つの電子雲の重なりによる引力的相互作用である。分子軌道で表現すると、電子供与体の HOMO と電子受容体の LUMO との重なりで結合性軌道と半結合性軌道ができる。このとき電子供与体の HOMO にあった2個の電子が、電荷移動錯体(D・A)の結合性軌道を占有するため安定化する。この性質を反映して、電荷移動錯体は電子供与体から電子受容体に電荷が移動した状態となる。

溶液中の電荷移動錯体は、特有の電子吸収スペクトル測定することで観察が可能で、この

吸収を電荷移動吸収(CT 吸収)と呼ぶ。これは電子供与体の HOMO から電子受容体の LUMO への電子遷移を反映したものである。

2.3 芳香族求電子置換反応

ベンゼン誘導体は求電子試薬として反応し、置換反応を起こす。しかしベンゼン環は安定な芳香族性を持つため、反応の途中で脱プロトン化して置換生成物を与えるカルボカチオン中間体が現れ、再び安定な芳香族性を復活させようとする。この反応を一置換ベンゼン誘導体に適用すると、置換基の種類によって反応性や配向性が現れる。反応性には活性化と不活性化があり、この場合ベンゼンよりも HOMO のエネルギー準位を高くする置換基が活性化に働き、低くするものは不活性化に働く。配向性は HOMO の係数の違いではなく、カルボカチオン中間体の性質に支配される。これは、カルボカチオン中間体の安定性が遷移状態の安定性(活性化エネルギーの大きさ)に対応するからである。

3 実験操作

3.1 使用器具

- ・メスフラスコ
- ・マイクロピペット
- ・5ml ガラス製サンプル管
- ・駒込ピペット
- ・ホールピペット
- ・分光光度計

3.2 試薬

- ・TCNE(テトラシアノエチレン)
- ・トルエン
- ・メチシレン
- ・化合物 X
- ・フマロニトリル
- ・ベンゼン
- ・p-キシレン
- ・デュレン
- ・塩化メチレン

3.3 手順

3.3.1 電荷移動錯体の吸収極大の測定

- ①6mg の TCNE を 25ml メスフラスコに入れ、塩化メチレン溶液を用いて、濃度約 $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ の溶液を作った。

- ②5mg のフマロニトリルを 25ml メスフラスコに入れ、塩化メチレン溶液を用いて、①と同様に溶液を作った。
- ③5ml ガラス製サンプル管にそれぞれベンゼン、トルエン、p-キシレン、メシチレンを 100 μ L ずつ、デュレン 43mg、化合物 X41mg と、①で作った溶液を 3ml ずつ入れ、振り混ぜた。
- ④5ml ガラス製サンプル管にメシチレンを 100 μ L と、②で作った溶液を 3ml 入れ、振り混ぜた。
- ⑤①、③、④で作成した溶液の紫外吸収スペクトルを測定し、最も長波長側に現れた電荷移動吸収の極大値を読み取った。

3.3.2 分子軌道計算

- ⑥ChemDraw を用いて、ベンゼン、トルエン、p-キシレン、メシチレン、デュレン、ジメトキシベンゼン、ヘキサメチルベンゼン、TCNE、フマロニトリル、アニソール、ニトロベンゼンの構造式を作図し、Chem3D で生成熱、HOMO と HOMO-1(TCNE とフマロニトリルは LUMO)のエネルギー計算を行った。
- ⑦アニソールとニトロベンゼンについても、⑥と同様の計算を行った。また、それぞれ 3 つのカルボカチオン中間体の生成熱を計算した。

4 実験結果

4.1 電荷移動錯体の色変化及び吸収極大

測定結果について、以下の表にまとめた。

表 1. 電荷移動錯体の色及び吸収極大波長の測定結果

溶液	溶液の色	極大吸収波長 /nm	吸光度 Abs
ベンゼン+TCNE	薄い黄色	389	0.25366
トルエン+TCNE	黄色	413	0.352106
p-キシレン+TCNE	薄い橙色	418	0.325192
メシチレン+TCNE	橙色	466	1.14192
デュレン+TCNE	赤色	481	0.981773
化合物 X+TCNE	水色	633	0.18445
メシチレン+フマロニトリル	無色	-	-

メシチレンとフマロニトリルの混合溶液については、無色だったので吸光極大波長は観測されなかった。

4.2 分子軌道計算

測定結果について、以下の表にまとめた。

表 2. 各ベンゼン誘導体の分子軌道計算結果

化合物	HOMO /eV	HOMO-1 /eV	LUMO /eV	生成熱 /kcal mol ⁻¹
ベンゼン	-9.68	-9.68	-	23.5
トルエン	-9.42	-9.65	-	17.3
p-キシレン	-9.06	-9.60	-	6.7
メシチレン	-9.15	-9.18	-	-0.8
デュレン	-8.83	-9.21	-	-4.8
ジメトキシベンゼン	-8.55	-9.89	-	-53.1
ヘキサメチルベンゼン	-8.75	-8.76	-	-12.8
TCNE	-11.52	-	-2.52	152.3
フマロニトリル	-11.11	-	1.02	80.0
アニソール	-9.00	-9.77	-	-15.9
ニトロベンゼン	-10.56	-10.69	-	25.2
OCH ₃ (I)	-	-	-	185.1
OCH ₃ (II)	-	-	-	196.5
OCH ₃ (III)	-	-	-	179.2
NO ₂ (I)	-	-	-	259.2
NO ₂ (II)	-	-	-	256.0
NO ₂ (III)	-	-	-	260.0

5 考察

5.1 分子軌道計算結果の妥当性についての評価

5.1.1 イオン化ポテンシャルと HOMO のエネルギー準位との関係

分子軌道計算で得られたそれぞれのベンゼン誘導体の HOMO のエネルギー準位の絶対値は、第一イオン化ポテンシャルに対応するという、Koopmans の定理がある。

これが本実験で得られた値でも当てはまるかどうか、確かめる。横軸に教科書に記載されているイオン化ポテンシャルの実験値、縦軸に HOMO のエネルギー準位の絶対値をとったグラフを作成した。

表 3. イオン化ポテンシャルの実験値と HOMO のエネルギー準位の絶対値

化合物	イオン化ポテンシャル の実験値 /eV	HOMO のエネルギー準位 の絶対値 /eV
ベンゼン	9.24	9.68
トルエン	8.85	9.42
p-キシレン	8.43	9.06
メシチレン	8.45	9.15
デュレン	8.05	8.83

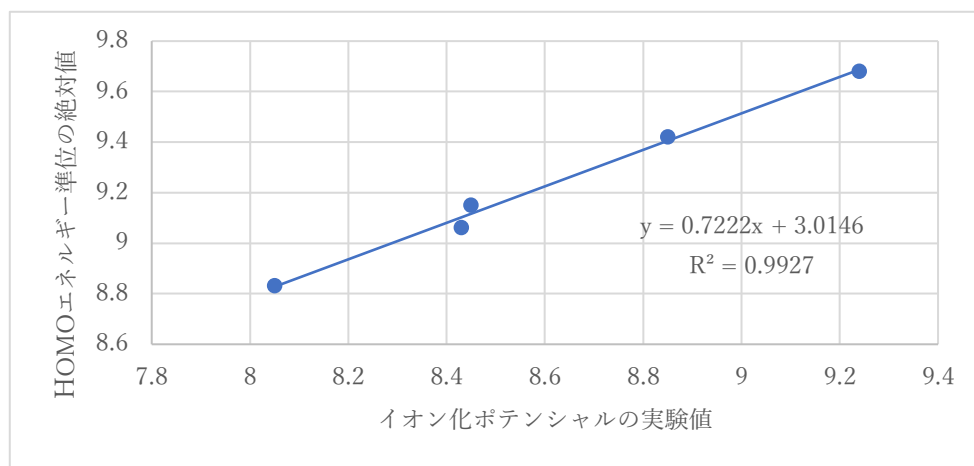


図 1.イオン化ポテンシャルと HOMO のエネルギー準位との関係

以上より、イオン化ポテンシャルと HOMO のエネルギー準位との間には比例関係があることがわかった。

5.1.2 置換基効果について

①メチル基

HOMO のエネルギー準位について、ベンゼンよりもトルエンの方が 0.26eV 高かった。活性化基であるメチル基が導入されたことで、環に電子を供与し、求電子付加で生じるカルボカチオン中間体は安定する。そうなるとその生成の活性化エネルギーは低くなるために、HOMO 準位は増加したと考えられる。

②メトキシ基

HOMO のエネルギー準位について、ベンゼンよりもアニソールの方が 0.68eV ほど準位が高かった。メトキシ基はメチル基よりも反応性に富んだ活性化基であるので、メチル基を導入した場合よりも HOMO 準位は増加したと考えられる。

③ニトロ基

HOMO のエネルギー準位について、ベンゼンよりもニトロベンゼンの方が 0.88eV ほど準位が低かった。ニトロ基は反応性に乏しい不活性化基であり、環から電子を吸引しカルボカチオン中間体を不安定にする性質がある。そうすると活性化エネルギーを高くなるために HOMO 準位は減少したと考えられる。

5.1.3 分子軌道の係数分布及び置換基の電子求引基/電子供与基の相違の関係

以下に、トルエン、p-キシレン、アニソール、ニトロベンゼンの HOMO と HOMO-1 を図示した。

本実験で用いたベンゼン誘導体の置換基のうち、電子供与基はメチル基とメトキシ基、電子吸引基はニトロ基である。

図からも分かる通り、電子供与基は HOMO のとき反結合性(節が2つ以上できる)を示し、HOMO-1 のときベンゼンと同様に結合性を示している。それに対して電子吸引基は、HOMO のときは結合性を、HOMO-1 のときは反結合性を示している。

5.2 電荷移動吸収(CT 吸収)の評価

5.2.1 エネルギー差 ΔE と CT 吸収との関係

TCNE の LUMO とベンゼン、トルエン、p-キシレン、メシチレン、デュレンの HOMO のエネルギー差 ΔE の波数値と CT 吸収の波数値を求め、グラフを作成した。エネルギー差 ΔE の波数値は次の式を用いて導いた。

$$\Delta E \times 8.06554 \times 10^3$$

表 4. エネルギー差 ΔE と CT 吸収

化合物	エネルギー差 ΔE /eV	エネルギー差 ΔE の 波数値 /cm ⁻¹	CT 吸収の波数値 /cm ⁻¹
ベンゼン	7.16	5.77×10^4	2.57×10^4
トルエン	6.90	5.57×10^4	2.42×10^4
p-キシレン	6.54	5.27×10^4	2.39×10^4
メシチレン	6.63	5.35×10^4	2.15×10^4
デュレン	6.31	5.09×10^4	2.08×10^4

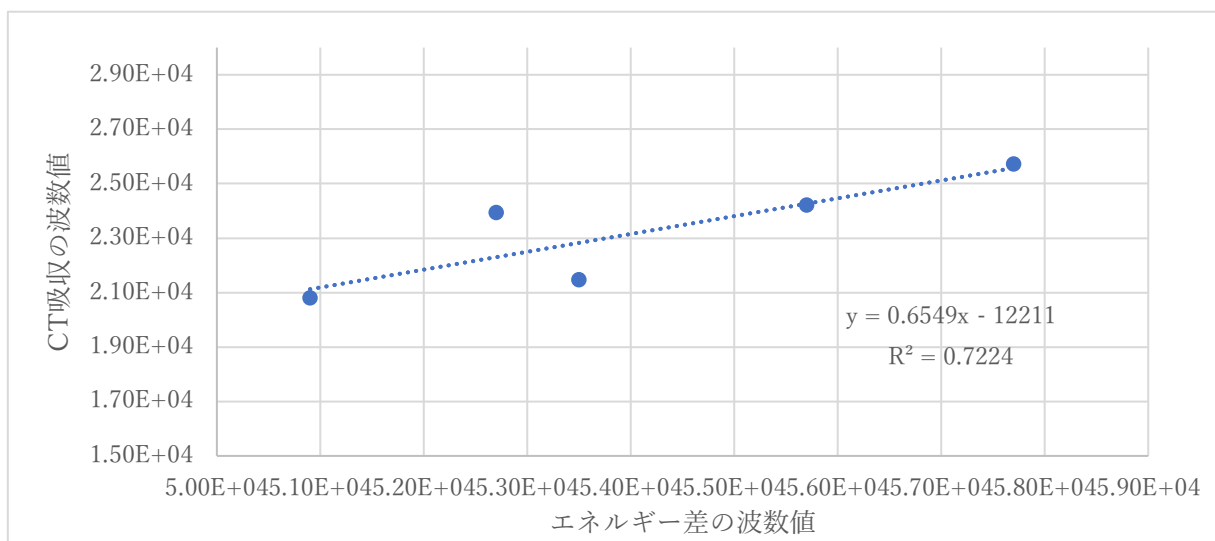


図 2. エネルギー差 ΔE と CT 吸収との関係

Excel を用いて、最小二乗法より求めた一次の式は

$$y = 0.6549x - 12211$$

であった。これより、 ΔE の波数値と CT 吸収の波数値は比例関係にあることが分かる。

すなわちベンゼンとその誘導体の HOMO と TCNE の LUMO のエネルギー差と電荷移動吸収も比例することになる。したがって、CT 吸収測定を行うことで、電子供与体の HOMO から電子受容体の LUMO への電子遷移を求めることができると考えられる。逆も然りである。

5.2.2 化合物 X について

先に述べた式を用いて、化合物 X の帰属を行う。

表 5. 未知資料における ΔE の波数値と CT 吸収の波数値

化合物	エネルギー差 ΔE /eV	ΔE の波数値 /cm ⁻¹	CT 吸収の波数値 cm ⁻¹
化合物 X	5.83	4.70×10^4	1.58×10^4
ジメトキシベンゼン	6.02	4.86×10^4	-
ヘキサメチルベンゼン	6.22	5.02×10^4	-

先ほど求めた一次式より、化合物 X の ΔE の波数値は

$$\frac{1.58 \times 10^4 + 12211}{0.6549} = 4.23 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$$

これを eV に変換すると、化合物 X の ΔE となり、

$$\frac{4.23 \times 10^4}{8065.54} = 5.30 \text{ eV}$$

と導けた。表 4 より、正確に値は一致していないが、値に近い方のジメトキシベンゼンが化合物 X だと考えられる。よってもう一方、化合物 Y がヘキサメチルベンゼンだと考えられる。

5.2.3 メシチレンとフマロニトリル混合溶液について

メシチレンとフマロニトリルの混合溶液では、色の変化が見られず、無色のままであった。この理由を CT 吸収の極大波長を求めることによって分析する。

まず、エネルギー差 ΔE の計算をする。これまでは TCNE の LUMO エネルギーとそれぞれの HOMO のエネルギー差を利用していたが、ここでは、TCNE ではなくフマロニトリルの LUMO のエネルギーを用いて計算した。

混合溶液のエネルギー差は、

$$\Delta E = -1.02 - (-9.15) = 8.13 \text{ eV}$$

この波数を取ると、

$$8.13 \times 8065.54 = 6.56 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$$

図 2 で求めた一次の式に代入すると、CT 吸収の波数は、

$$0.6549 \times 6.56 \times 10^4 - 12211 = 3.07 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$$

となる。逆数を取り nm に変換すると約 325nm となる。

可視光線の波長は大体 380nm～750nm である。混合溶液はこの範囲から外れていたため可視光を吸収せず、着色しなかったと考えられる。

5.2.4 2 種類の電荷移動錯体の構造

p-キシレンでは、HOMO と HOMO-1 が TCNE の LUMO と相互作用して 2 種類の電荷移動錯体を生成したため、ピークが二つ重なって観測された。

以下に、TCNE の LUMO の模式図を描いた。

評価の際に吸収肩の右側(長波長)のピークを利用したのは、そちらの方がより安定しているからである。その理由は、ベンゼン誘導体の HOMO と TCNE の LUMO が重なり合い、互いの位相を打ち消し合っているからである。それに対して、HOMO-1 では逆に左側(短波長)の方が互いの位相を打ち消し合うため安定している。

5.3 芳香族求電子置換反応の分子軌道計算による評価

芳香族求電子置換反応の反応性について、以下の二つの視点から考察する。

5.3.1 フロンティア軌道理論からの考察

一般に、化学反応は電子密度が高くなると起こりやすくなる。また、電子密度は HOMO 準位のときに最大になる。そのため、芳香族化合物の求電子置換反応の反応性は、HOMO 準位によって支配されるといえる。

5.3.2 カルボカチオン中間体の安定性からの考察

アニソールとニトロベンゼンのカルボカチオン中間体の生成熱を比較すると、表 2 よりアニソールではⅢ(メタ)<Ⅰ(オルト)<Ⅱ(パラ)の順に高い。ニトロベンゼンではⅡ(パラ)<Ⅰ(オルト)<Ⅲ(メタ)の順に高い。

表 6. ベンゼン誘導体のニトロ化の選択性

化合物	割合(%)		
	オルト	メタ	パラ
アニソール	34	1	65
ニトロベンゼン	6	93	1

これより、生成熱の大きさとニトロ化の選択性の高さには相関があるといえる。

アニソールのメトキシ基は、反応を不活性化させる電子供与性基である。これは水素原子と比較して結合している原子側から電子を与えやすい置換基である。ベンゼン環と結合すると、オルト位とパラ位の電子密度を活性化させ、求電子置換反応をオルト-パラ配向性にする。

ニトロベンゼンのニトロ基は、反応を活性化させる電子吸引性基である。これは電子を引きつけやすい置換基で、ベンゼン環と結合するとオルト位とパラ位の電子密度を不活性化させ、相対的にメタ位の電子密度を増加させる。したがって、メタ位での反応性が活性化され、求電子置換反応をメタ配向性にする。

アニソールとニトロベンゼンそれぞれから生成するカルボカチオン中間体の共鳴構造体は、以下に描いた。

アニソールはメトキシ基が結合しているため、オルト-パラ配向性を示す。オルト中間体とパラ中間体は、メトキシ基の酸素原子からの電子供与によって正電荷が安定化された構造を含む、より多くの共鳴構造が存在しているので、メタ中間体よりも安定している。したがって、これらを生成する遷移状態よりも安定するので、メタ中間体よりも速やかに形成される。以上より、アニソールのカルボカチオン中間体はオルトとパラが多い。

ニトロベンゼンはニトロ基が結合しているため、メタ配向性を示す。メタ中間体は3種の有利な共鳴構造をもつが、オルト中間体とパラ中間体は2つである。オルトとパラのもう一つの共鳴構造は、ニトロ基が結合した炭素に正電荷が存在しており、これが正に分極したニトロ基の窒素原子と反発するため、不安定になる。よって、オルトとパラよりもメタが速やかに生じるため、ニトロベンゼンのカルボカチオン中間体はメタが多い。

また、生成熱が高いほど、分子は不安定になる。前に、アニソールではメタ位<オルト位<パラ位の順に安定化していると述べたが、これは、オルト-パラ配向性の特徴と一致する。ニトロベンゼンにおいても、パラ位<オルト位<メタ位の順に安定し、メタ配向性の特徴と一致している。

6 引用・参考文献

- ・ John McMurry 著『マクマリー有機化学 ―生体反応へのアプローチ』東京化学同人
- ・ エネルギー換算表

URL : https://www.ushio.co.jp/jp/technology/glossary/material/attached_material_10.html