

三員、四員環の書き方について質問がありました。ついでに宿題の解説もします。

何の断りもなく π 結合系の炭素を構造式中の角で表現した場合、その角には ${}_6\text{C}$ の原子軌道 $2p_z$ には1電子が配置されています。面直方向に「炭素一つにつき π 電子一つ」です。

単純 Hückel 法では、平面炭素骨格中の二重結合の有無は重要でなく、炭素のコネクティビティだけが明示されていればよいので、ベンゼン環は単に六角形で書いても問題ありません。しかし、有機化学では単なる六角形はシクロヘキサンを表すならわしがあります。誤解を避けるために、ベンゼンをシクロヘキサ-1,3,5-トリエン型で書きます。同様に、シクロブタジエン環も一重結合二重結合交替で書きます。

しかし、このように構造式に対して結合交替で書いたからといって、その分子を正確に記述したことにはなりません。ベンゼンは二重結合が非局在して正六角形分子になりますが、一方、シクロヘキサジエンは正方形でなく長方形分子になります。この理解のために、「Hückel 則」を学習することが必要です。 $(4n+2)\pi$ 電子系平面分子は芳香族です。

三角形分子を書くとシクロプロペニルになります。「イル」は遊離基を表す接尾語です。 $2p_z^1$ を3つ有する奇数 π 電子系ですから、当然ラジカルです(図1中央)。1電子酸化されるとシクロプロペニウム(シクロプロペニルカチオン)となります。「イウム」は陽イオンを表す接尾語です。どこか一つの炭素が $2p_z^0$ になります(図1左)。1電子還元されるとシクロプロペニド(シクロプロペニルアニオン)となります。「イド」は陰イオンを表す接尾語です。どこか一つの炭素が $2p_z^2$ になります(図1右)。陽イオンだけが正三角形分子であることが予想されます。 2π 芳香族だからです。Hückel 則で $n=0$ です。

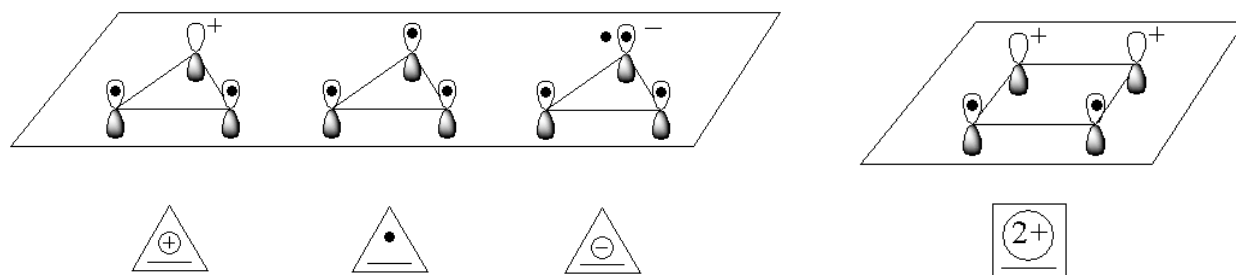


図1.シクロプロペンの酸化・中性・還元体。

図2.シクロブタジエンの2電子酸化体。

$2+$ (もしくは $++$) と書けばジカチオンです。シクロブタジエニルジカチオンを書いたら、2つの炭素が $2p_z^0$ になります(図2)。このジカチオンは 2π 芳香族になります。すなわち正方形構造が予想されます。

Hückel 則を 単純 Hückel 分子軌道法から理解するには、「Frost-Musulin 円」を描くのがよいです。直鎖と環状のポリエンは一般解で解かれており、さらに具合よいことに、固有エネルギーについては図解して求めることができます。Wikiにも記載があります。教科書としては Nguyen Trong Anh 著「ウッドワード-ホフマン則」(東京化学同人)等を勧めます。