

化学生命工学演習第一 石田担当分 その5

ヒュッケル Hückel 分子軌道法

係数列 C_i を求めることが本来の LCAO-MO 方程式の目標である。エネルギー ϵ は数学手順として「ついでに」同時に求まる。しかし、ついでとは言え ϵ は重要である。原子軌道のエネルギー準位 α に対して安定化された軌道を結合性 (bonding)、不安定化された軌道を反結合性 (antibonding)、得も損もない軌道を非結合性 (nonbonding) 軌道と呼ぶ。「反」と「非」は紛らわしいのでよく区別すること。

エネルギー準位図を描くには、 α を基準にして各軌道が何 β 得したか損したかに注意を払う。

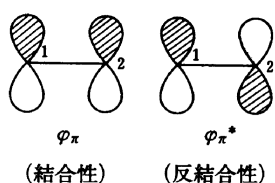
軌道に電子を配置するルールは、原子軌道におけるものをそのまま流用する。すなわち、

- (1) 構成原理、(2) パウリの排他原理、(3) フント則

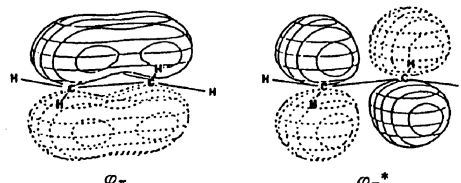
次に、各 ϵ (i 番目を ϵ_i とする) に対する係数列 ($C_{iA}, C_{iB}, C_{iC}, \dots$) を求める。ここでも水素分子の取り扱いを思い起こしながら (無機化学教科書 p.56)、エチレンを例として下図のように原子軌道の並び方のローブを描く。手書きの場合は (a) 型でよい。

$$\varphi_{\pi^*} = 0.7071 \chi_A - 0.7071 \chi_B$$

$$\varphi_{\pi} = 0.7071 \chi_A + 0.7071 \chi_B$$



(a) 慣用的表現



(b) 等値曲面による表現

$2p_z$ 軌道の大きさはもちろん変わるわけではないが、ローブの大きさを係数に比例した大きさに描く。係数は分子軌道に対する原子軌道の寄与を表す。分子軌道上の電子分布は係数の二乗で表される (波動関数の二乗が電子密度になることから)。すなわち、 i 番目 MO の r 番目原子の電子密度は、 $\rho_{ir} = C_{ir}^2$ 。また、隣り合った係数には結合に関わる情報が現れる。 r 番目と s 番目原子の間で、

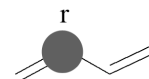
C_{ir} と C_{is} が同符号 \rightarrow 原子軌道 r - s 間は結合的

C_{ir} と C_{is} が異符号 \rightarrow 原子軌道 r - s 間は反結合的

定量的には、係数の積 $C_{ir}C_{is}$ を符号付きで評価してその局所的化学結合の寄与を表す。少なくとも一方がゼロなら、積はゼロであり、 r - s 間是非結合的となる。

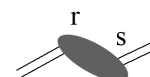
以上の議論は各 i 番目 MO に関するものである。分子において、 r 番炭素原子上の全 π 電子密度は、

$$q_r = \sum_i^{occ} n_i C_{ir}^2$$



分子において、隣接 r - s 番炭素原子間の結合次数 P_{rs} は、

$$P_{rs} = \sum_i^{occ} n_i C_{ir} C_{is}$$



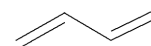
n_i は i 番目 MO にある電子数であり、通常の閉殻分子ならすべて 2 である。占有されている (occ) 軌道だけの和を取ることは当然である。電子がない軌道はここでは何の役にも立たない。

(マッカーリサイモン「物理化学」、化学生命工学実験第二テキスト「演習」など参照)。

【演習 1】

- (1) 単純 Hückel 法における、1,3-ブタジエンの永年方程式を記せ。
 (実際に方程式を解いてもよいが、) 以下の四角囲みに Hückel 計算結果を記した。炭素原子は順に 1 ~ 4 番とし、その AO 係数が、対応する固有エネルギーの真下に縦に並んでいる。
- (2) 各分子軌道を、前ページ図(a) のようにローブで描け。ローブの大きさは係数に比例させる。
- (3) 以下の量を、算出する方法の説明を添えて、答えよ。
 (i) 炭素 1 と炭素 2 における π 電子密度
 (ii) 炭素 1-炭素 2 間と炭素 2-炭素 3 間の π 結合次数

Orbital Energies			
1. 6180	0. 6180	-0. 6180	-1. 6180
LCAO Coefficients			
0. 3717	-0. 6015	-0. 6015	-0. 3717
0. 6015	-0. 3717	0. 3717	0. 6015
0. 6015	0. 3717	0. 3717	-0. 6015
0. 3717	0. 6015	-0. 6015	0. 3717



炭素番号
 1
 2
 3
 4

【演習 2】 アリルの場合：

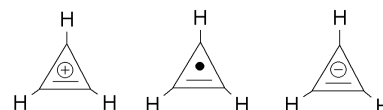
すべて【演習 1】に準じて AO 係数表を作成し、対応する問 (1), (2), (3) に答えよ。

【演習 3】ブタジエンは共役した二重結合を持っている。2つの二重結合が独立している場合に比べて、共鳴安定化エネルギーはどのくらいになるかを求めてみよう。

- (1) 炭素番号付けを末端から 1,2,3,4 とすると、2-3 の間で、共鳴積分が欠落した分子を仮想する。この仮想分子の永年方程式を解くことにより、そのエネルギー準位を求めよ。
- (2) 電子を配置して、ブタジエンと上記仮想分子の総エネルギーを求めよ。
- (3) そのエネルギー差を求め、どちらがどれだけ安定であることを議論せよ。
- なお、分子の総エネルギーは、個々の電子の持つエネルギーの和のこととする。すなわち、エチレンならば、2 個の電子が $\epsilon = \alpha + \beta$ に配置されるので、 $E = 2\alpha + 2\beta$ となる。

【演習 4】芳香族性における Hückel 則 $[(4n+2)\pi]$ 則

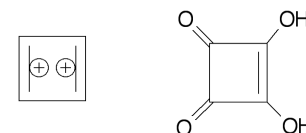
- (1) 環状 $(CH)_3$ 骨格のシクロプロペニルカチオン (陽イオン; π 電子数は 2 個)、シクロプロペニル (ラジカル; π 電子数は 3 個)、シクロプロペニルアニオン (陰イオン; π 電子数は 4 個) のそれぞれの電子配置を描け。



(2) それぞれの分子の総エネルギーを求めよ。安定性を比較せよ。なお、これはシクロプロペニルカチオンが 2π 電子系芳香族であることの説明である。

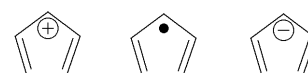
(3) 環状 $(CH)_4$ 骨格を持つシクロブタジエンは、正方形分子であるならば反芳香族である (芳香族の反意語として、特別に不安定な平面 π 共役分子群)。これを説明せよ。

(4) シクロブタジエンジカチオン (右図左) の安定性を芳香族の観点から議論せよ。



(5) 四角酸 (右図右) は比較的安定な二塩基酸である。ジアニオンの構造式とその極限構造式を描き、炭素骨格が正方形となることをヒントに、このイオンの特別な安定性を説明してみよ。

(6) 環状 $(CH)_5$ 骨格のシクロペンタジエニルカチオン、シクロペンタジエニル、シクロペンタジエニルアニオンの安定性を比較せよ。 6π 電子系芳香族に関連させて説明してみよ。正五角形構造が予想されるものはこのうちのどれか。



【演習 5】ブタジエンを臭素化すると、1,2-および 1,4-付加生成物が得られる。反応初期に、求電子試薬である臭素分子が、内部炭素ではなく末端の炭素を攻撃しているように見える。フロンティア軌道論の考え方にに基づき、末端の炭素の反応活性が高いことを説明せよ。「フロンティア電子密度」(今回は HOMO) の二乗を比べてみればよい。