

ベンゼン、ピリジン、アニリンについて、ヘテロ原子を parameterize して  $a_{N_1}, a_{N_2}$  や  $b_{CN}, b_{C-N}$  を導入し、単純 Hückel 計算した結果を以下に示す。 $a, b$  はそれぞれ主として電気陰性度、結合距離などをから定められたものであり、計算結果は実験事実をかなりよく再現する。原子の番号付けは、永年方程式で示されるように、ヘテロ原子を 1 番として一筆書きにしてある。

- 1) 入力データの永年行列式の中の xxx は、配布資料の Streitwieser のパラメータを入れてあったのであるが、わざと伏せ字にしてある。それぞれの xxx の値を資料を参照して記せ。
- 2) ピリジン、アニリンでは、電子数は幾つと入力するべきか。理由は。
- 3) ベンゼンにあった縮重軌道は、ピリジン、アニリンでは、それぞれどのように変化したか (摂動論的考え方)。ただしアニリンの下から 2 番目の軌道は、主としてアミノ基窒素の軌道であることは窒素原子軌道の係数が大きいことでも示されている。
- 4) 計算によれば、ピリジンの軌道エネルギーは、ベンゼンと比べて下がる傾向があるか、上がる傾向があるか。アニリンのベンゼン環を主とする軌道は、無置換ベンゼンと比べて下がる傾向があるか、上がる傾向があるか。
- 5) 原子上の nominal な電子数と計算された電子密度の差は原子上の形式電荷を示す。ピリジン窒素とアニリン窒素の形式電荷はそれぞれいくらか。窒素原子の電子求引性や供与性と矛盾ないか。設問 4) と矛盾ないか。
- 6) アニリンの C-N 結合は何重結合と計算されているか。
- 7) アニリンの芳香族求電子置換反応、ピリジンの芳香族求核置換反応の配向性を答えよ (まず、フロンティア軌道から反応指数を計算せよ)。

----- 計算結果 -----

BENZENE

```
.00
1.00 .00
.00 1.00 .00
.00 .00 1.00 .00
.00 .00 .00 1.00 .00
1.00 .00 .00 .00 1.00 .00
```

ORBITAL ENERGIES AND LCAO COEFFICIENTS

```
2.0000 1.0000 1.0000 -1.0000 -1.0000 -2.0000

-.4082 .1743 -.5504 -.4959 -.2957 .4082
-.4082 .5638 -.1242 .5040 -.2816 -.4082
-.4082 .3895 .4262 -.0082 .5773 .4082
-.4082 -.1743 .5504 -.4959 -.2957 -.4082
-.4082 -.5638 .1242 .5040 -.2816 .4082
-.4082 -.3895 -.4262 -.0082 .5773 -.4082
```

BOND ORDER AND ELECTRON DENSITY

```
1.0000 .6667 0.0000 -.3333 0.0000 .6667
.6667 1.0000 .6667 0.0000 -.3333 0.0000
0.0000 .6667 1.0000 .6667 0.0000 -.3333
-.3333 0.0000 .6667 1.0000 .6667 0.0000
```

0.0000	-.3333	0.0000	.6667	1.0000	.6667
.6667	0.0000	-.3333	0.0000	.6667	1.0000

PYRIDINE

XXX  
XXX .00  
.00 1.00 .00  
.00 .00 1.00 .00  
.00 .00 .00 1.00 .00  
XXX .00 .00 .00 1.00 .00

ORBITAL ENERGIES AND LCAO COEFFICIENTS

2.1074	1.1672	1.0000	-.8410	-1.0000	-1.9337
-.5207	.5714	0.0000	.5459	0.0000	-.3231
-.4185	.1906	-.5000	-.3660	-.5000	.3931
-.3613	-.3489	-.5000	-.2381	.5000	-.4371
-.3428	-.5978	0.0000	.5663	0.0000	.4521
-.3613	-.3489	.5000	-.2381	-.5000	-.4371
-.4185	.1906	.5000	-.3660	.5000	.3931

BOND ORDER AND ELECTRON DENSITY

1.1952	.6537	-.0225	-.3261	-.0225	.6537
.6537	.9230	.6694	.0591	-.3306	-.0770
-.0225	.6694	1.0045	.6649	.0045	-.3306
-.3261	.0591	.6649	.9499	.6649	.0591
-.0225	-.3306	.0045	.6649	1.0045	.6694
.6537	-.0770	-.3306	.0591	.6694	.9230

ANILINE

XXX  
XXX .00  
.00 1.00 .00  
.00 .00 1.00 .00  
.00 .00 .00 1.00 .00  
.00 .00 .00 .00 1.00 .00  
.00 1.00 .00 .00 .00 1.00 .00

ORBITAL ENERGIES AND LCAO COEFFICIENTS

2.2295	1.6430	1.0000	.7438	-1.0000	-1.0832	-2.0330
-.5597	.6466	0.0000	.4767	0.0000	.1769	.1005
-.5104	.1156	0.0000	-.4506	0.0000	-.5711	-.4438
-.3451	-.1637	.5000	-.3582	.5000	.2386	.4109
-.2590	-.3846	.5000	.1842	-.5000	.3127	-.3916
-.2323	-.4681	0.0000	.4952	0.0000	-.5773	.3853
-.2590	-.3846	-.5000	.1842	.5000	.3127	-.3916
-.3451	-.1637	-.5000	-.3582	-.5000	.2386	.4109

BOND ORDER AND ELECTRON DENSITY

1.9172	.2912	-.1670	-.0319	.1268	-.0319	-.1670
.2912	.9538	.6372	.0095	-.3174	.0095	.6372
-.1670	.6372	1.0484	.6727	-.0412	-.3273	.0484
-.0319	.0095	.6727	.9977	.6627	-.0023	-.3273
.1268	-.3174	-.0412	.6627	1.0367	.6627	-.0412
-.0319	.0095	-.3273	-.0023	.6627	.9977	.6727
-.1670	.6372	.0484	-.3273	-.0412	.6727	1.0484