

生体機能システム演習第一 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。

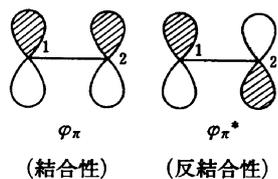
エネルギー準位図を描くには、 α を基準にして各軌道が何 β 得したか損したかに注意を払う。

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、

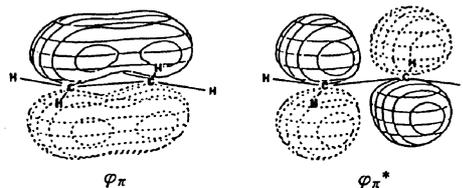
- (1) 構成原理、(2) パウリの排他原理、(3) フント則

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。

$$\begin{aligned}\varphi_{\pi^*} &= 0.7071 \chi_A - 0.7071 \chi_B \\ \varphi_{\pi} &= 0.7071 \chi_A + 0.7071 \chi_B\end{aligned}$$



(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で描く。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、

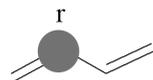
C_{ir} と C_{is} が同符号 \rightarrow 原子軌道 r - s 間は結合的

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。

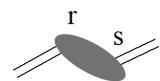
以上の議論は各 i 番目 MO に関するものである。分子において、 r 番炭素原子上の全 π 電子密度は、

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



分子において、隣接 r - s 番炭素原子間の結合次数 P_{rs} は、

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



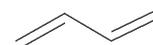
n_i は i 番目 MO にある電子数であり、通常の開殻分子ならすべて 2 である。占有されている (occ) 軌道だけの和を取ることは当然である。電子がない軌道はここでは何の役にも立たない。

(マッカーリサイモン「物理化学」、生体機能システム実験第二テキスト「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かを議論せよ。

【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)、シクロプロペニル (ラジカル)、シクロプロペニルアニオン (陰イオン) 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) といわれる。これを説明せよ。

- (4) シクロブタジエンジカチオンの安定性を芳香族の観点から議論せよ。



- (5) 余力があれば、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。



【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基づき、末端の炭素の反応活性が高いことを説明せよ。