

×××V | | | 電子構造と反応性

【電子の分布】

[π 電子密度]

$$q(i) = \sum_j n_j \{c_i(\phi_j)\}^2 \quad (38 \cdot 1)$$

n_j : ϕ_j 波動関数に存在している (空ではない) 電子の数

$c_i(\phi_j)$: i 番目の原子上での ϕ_j 波動関数の係数

[問 38・1] ブタジエンの 1 番目の炭素 (末端の炭素) の電子密度は、

$$\begin{aligned} q(1) &= 2 \times (0.372)^2 + 2 \times (0.602)^2 \\ &= 1.00 \end{aligned}$$

であり、1 番目の炭素上の π 電子密度は、電子 1 個分であることが分かる。

2, 3, 4 番目の炭素上の π 電子密度を求め、 π 電子の分布状態をみよ。

[フロンティア電子密度]

$$f_F(i) = n_j \{c_i(\phi_j)\}^2 \quad (j : \text{HOMO または LUMO}) \quad (38 \cdot 2)$$

[問 38・2] ブタジエンの 1, 2, 3, 4 番目の炭素のフロンティア電子密度は、HOMO の場合には、

$$\begin{aligned} f_F(1) &= 2 \times (0.602)^2 \\ &= 0.725 \\ f_F(2) &= 0.277 \\ f_F(3) &= 0.277 \\ f_F(4) &= 0.725 \end{aligned}$$

であり、1 番目と 4 番目の炭素上で、HOMO の電子密度が大きいことが分かる。

LUMO の場合について、調べよ。

[π 電子結合次数]

$$p(i-j) = \sum_k n_k c_i(\phi_k) c_j(\phi_k) \quad (38 \cdot 3)$$

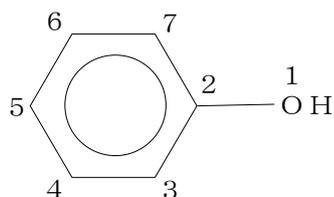
[問 38・3] ブタジエンの 1 番目の炭素 (末端の炭素) と 2 番目の炭素の π 電子結合次数は、

$$\begin{aligned} p(1-2) &= 2 \times 0.372 \times 0.602 + 2 \times 0.602 \times 0.372 \\ &= 0.896 \end{aligned}$$

であり、1-2 の炭素間の π 電子結合は、おおよそ 0.9 重結合である。

2-3, 3-4 の各炭素間の π 電子結合次数を求めよ。

[問38・4] フェノールのπ電子波動関数は,



$$\lambda = -2.03 \quad \phi_7 = 0.104 x_1 - 0.450 x_2 + 0.400 x_3 - 0.403 x_4 \\ + 0.377 x_5 - 0.403 x_6 + 0.400 x_7$$

$$\lambda = -1.10 \quad \phi_6 = 0.239 x_1 - 0.557 x_2 + 0.231 x_3 + 0.320 x_4 \\ - 0.566 x_5 + 0.320 x_6 + 0.231 x_7$$

$$\lambda = -1.00 \quad \phi_5 = 0.000 x_1 + 0.000 x_2 + 0.500 x_3 - 0.500 x_4 \\ + 0.000 x_5 + 0.500 x_6 - 0.500 x_7$$

$$\lambda = 0.42 \quad \phi_4 = 0.786 x_1 - 0.211 x_2 - 0.323 x_3 + 0.069 x_4 \\ + 0.345 x_5 + 0.069 x_6 - 0.323 x_7$$

$$\lambda = 1.00 \quad \phi_3 = 0.000 x_1 + 0.000 x_2 + 0.500 x_3 + 0.500 x_4 \\ + 0.000 x_5 - 0.500 x_6 - 0.500 x_7$$

$$\lambda = 1.25 \quad \phi_2 = 0.486 x_1 + 0.369 x_2 + 0.032 x_3 - 0.386 x_4 \\ - 0.572 x_5 - 0.386 x_6 + 0.032 x_7$$

$$\lambda = 2.07 \quad \phi_1 = 0.224 x_1 + 0.468 x_2 + 0.406 x_3 + 0.370 x_4 \\ + 0.358 x_5 + 0.370 x_6 + 0.406 x_7$$

である。ただし、波動関数のエネルギーは、 $\phi_7 > \phi_6 > \phi_5 > \phi_4 > \phi_3 > \phi_2 > \phi_1$ である。
電子密度、フロンティア電子密度、およびπ電子結合定数を求めよ。

【反応性】

[置換基の配向性]

[問38・5] フェノールの場合に、置換基の配向性を推定せよ。

[熱閉環反応]

HOMO

[光閉環反応]

LUMO

[問38・6] ブタジエンの π 電子の波動関数を以下に示す。そのエネルギーレベルは、 ϕ_1 が低くて、 ϕ_4 に向かって高くなる。各レベルに最大2個の π 電子が収容できるので、ブタジエンにある4個の π 電子は、通常は ϕ_1 へ2個が、 ϕ_2 へ2個が入った状態である。

$$\lambda = -1.62 \quad \phi_4 = 0.372x_1 - 0.602x_2 + 0.602x_3 - 0.372x_4 \quad : \text{空}$$

$$\lambda = -0.62 \quad \phi_3 = 0.602x_1 - 0.372x_2 - 0.372x_3 + 0.602x_4 \quad : \text{空}$$

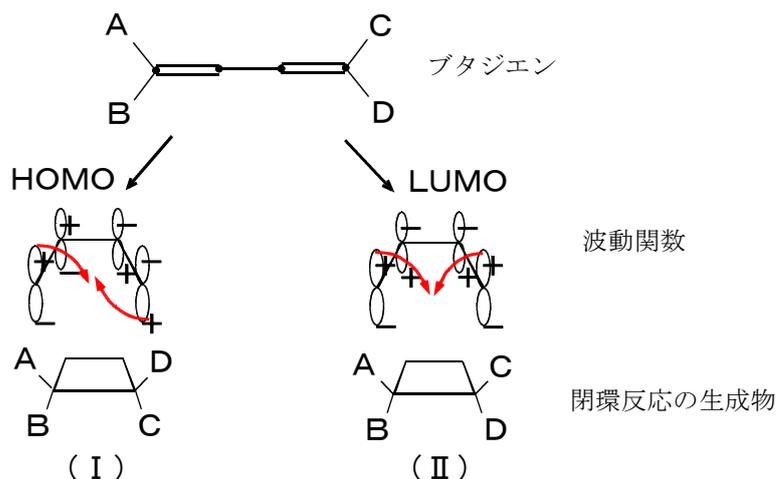
$$\lambda = 0.62 \quad \phi_2 = 0.602x_1 + 0.372x_2 - 0.372x_3 - 0.602x_4 \quad : \pi \text{電子} 2 \text{個}$$

$$\lambda = 1.62 \quad \phi_1 = 0.372x_1 + 0.602x_2 + 0.602x_3 + 0.372x_4 \quad : \pi \text{電子} 2 \text{個}$$

HOMO (最高被占軌道) は、 π 電子が入っている一番エネルギーの高いものであって ϕ_2 である。その状態は、下図の「左側」である。ブタジエンが閉環反応するとき、熱を加えた反応では、左側のHOMOによる閉環反応で、結果として、矢印のように回転して、左下の化合物 (I) がつくられる。

LUMO (最低空軌道) は π 電子が「空っぽ」な波動関数の中で一番エネルギーの低いものである。 ϕ_3 (下図の「右側」に示す状態) である。光を当てた場合には、光エネルギーによって ϕ_2 にある π 電子が ϕ_3 (LUMO) に遷移して、それにより閉環反応が起こる。矢印のように回転して、右下の化合物 (II) となる。

ブタジエンの場合は、それぞれの閉環反応による結果として、2つの異なった化合物 (異性体) ができると確かめよ。



[問38・7] ヘキサトリエンについて、閉環反応による生成物を、熱による場合と光照射による場合のそれぞれについて、予想せよ。