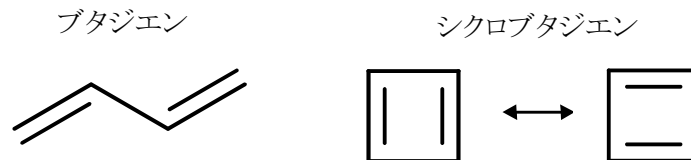


問題 1 ブタジエンの π 電子系

ブタ-1,3-ジエン(以下ブタジエン)は C_4H_6 の化学式で表されるジエンで、1863 年フランス人化学者の E. カヴェントウによって初めて単離され、1886 年にはイギリス人化学者の H. E. アームストロングによって同定された。ブタジエンは合成ゴム生産の鍵となる試薬であり、その生産量は年間 1270 万トンを超える。本問題ではブタジエンの π 電子系の性質を、仮想的なシクロブタジエンと比較しながら考えてみよう。仮想的なシクロブタジエンとは、下図のように分子全体で共役系を持つ分子であるが、単離はこれまで行われていない。



1. ブタジエンの π 電子系の電子数を求めよ。

ブタジエンの π 電子系の分子軌道 Ψ_i は以下のように、各炭素原子の $2p_z$ 原子軌道 φ_j の重み付きの和 (線型結合) で表される。

$$\Psi_i = \sum_{j=1}^4 c_{ij} \varphi_j ; i = 1 - 4$$

分子軌道とそのエネルギーの近似式を以下に示す。分子軌道のエネルギーは 2 つのパラメータ α と β の関数として表される。 α は $2p_z$ 電子が独立に持つエネルギーを、 β は隣り合う $2p_z$ 電子間の相互作用エネルギーを表し、ともに負である。

$$\begin{aligned} \Psi_1 &= 0.3717 \varphi_1 + 0.6015 \varphi_2 + 0.6015 \varphi_3 + 0.3717 \varphi_4 ; E_1 = \alpha + 1.62 \beta \\ \Psi_2 &= 0.6015 \varphi_1 + 0.3717 \varphi_2 - 0.3717 \varphi_3 - 0.6015 \varphi_4 ; E_2 = \alpha + 0.62 \beta \\ \Psi_3 &= 0.6015 \varphi_1 - 0.3717 \varphi_2 - 0.3717 \varphi_3 + 0.6015 \varphi_4 ; E_3 = \alpha - 0.62 \beta \\ \Psi_4 &= 0.3717 \varphi_1 - 0.6015 \varphi_2 + 0.6015 \varphi_3 - 0.3717 \varphi_4 ; E_4 = \alpha - 1.62 \beta \end{aligned}$$

2. ブタジエンの π 電子系の分子軌道ダイアグラムを描き、電子を書き入れよ。また、各分子軌道の形を模式的に示し、結合性軌道か反結合性軌道かをあわせて答えよ。

エネルギー α の $2p_z$ 軌道に電子を 1 つずつ持った 4 つの炭素原子から、ブタジエンの π 電子系が生成されるとしよう。

3. このときの生成エネルギー ΔE_f を計算せよ。(訳注：炭素原子間の σ 結合の寄与は考えなくて良い。)

ここで、共役エネルギーを、ブタジエンの全 π エネルギー (訳注： π 電子系の電子が持つエネルギーの合計) から、2 つのエチレン分子の持つ全 π エネルギーを引いた値として定義する。エチレンの π エネルギーは、 $2(\alpha + \beta)$ とする。

4. ブタジエンの共役エネルギー ΔE_c を計算せよ。また、その正負を答えよ。このとき、どちらの系がより安定か？以下から選べ。

- ブタジエン
- 2つのエチレン
- エネルギーは等しい

各炭素原子上の総電荷 q_j (すなわち、電気的中性からの電荷のかたよ) は以下の式によって計算できる。

$$q_j = 1 - \sum_{i=1}^{\text{occ}} n_i c_{ij}^2$$

ここで、和は被占有分子軌道について取り、 n_i は第 i 分子軌道に存在する電子数を表す。また、 c_{ij} は第 i 分子軌道における j 番目の炭素原子の係数である。

5. ブタジエンの、1 番目と 2 番目の炭素原子の総電荷 q_1, q_2 を計算せよ。その結果から、 q_3, q_4 はどのように推定されるか？

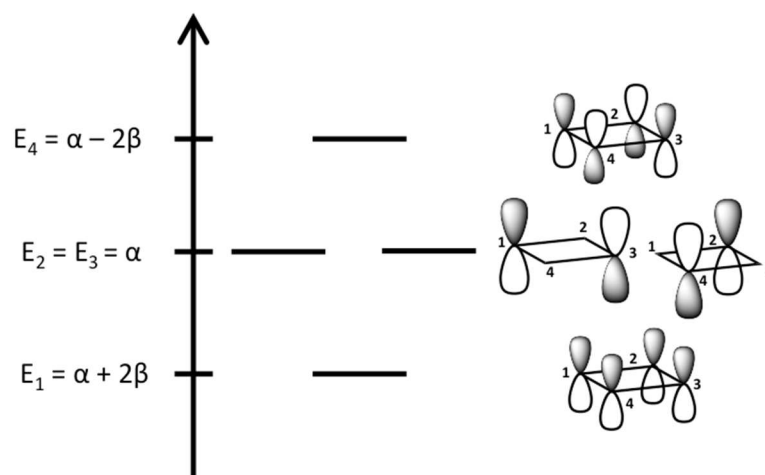
結合次数 I は、2 原子間の π 結合の数を見積もった値である。たとえば、純粋な単結合の結合次数は $I = 0$ となり、純粋な二重結合では $I = 1$ となるといった具合である。隣り合った原子 r と s の間の結合次数 I_{rs} は、分子軌道から以下のように求まる。

$$I_{rs} = \sum_{i=1}^{\text{occ}} n_i c_{ir} c_{is}$$

ここで、再び被占有分子軌道について考えることとし、 I_{rs} は、各分子軌道 Ψ_i の電子数 n_i と原子 r, s の係数 c_{ir}, c_{is} との積を足し合わせた値として定義される。

6. 各原子間における結合次数 I_{12}, I_{23} および I_{34} を計算せよ。もっとも二重結合的な性質をもつ結合をすべて示せ。
7. 以上のブタジエンの性質 (電荷、結合次数) を反映したルイス構造式を描け。

仮想的なシクロブタジエンの分子軌道ダイアグラムは以下のように与えられる。各分子軌道の図における原子軌道の大きさは、その分子軌道におけるそれぞれの係数に比例するよう描かれている。また、その色は波動関数の正負を表現している。



8. シクロブタジエンの分子軌道ダイアグラムに電子を書き入れよ。

9. 以下の分子軌道の式において、数字ではなく c_{ij} と書き表されている係数の値を、与えられたダイアグラムと、分子の対称性から決定せよ。

$$\begin{aligned}\Psi_1 &= 0.5 \varphi_1 + c_{12} \varphi_2 + c_{13} \varphi_3 + c_{14} \varphi_4 \\ \Psi_2 &= 0.707 \varphi_1 + c_{22} \varphi_2 + c_{23} \varphi_3 + c_{24} \varphi_4 \\ \Psi_3 &= c_{31} \varphi_1 + 0.707 \varphi_2 + c_{33} \varphi_3 + c_{34} \varphi_4 \\ \Psi_4 &= 0.5 \varphi_1 + c_{42} \varphi_2 + c_{43} \varphi_3 + c_{44} \varphi_4\end{aligned}$$

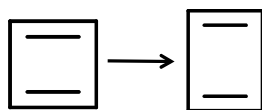
10. シクロブタジエンの生成エネルギー $\Delta E'_f$ と共役エネルギー $\Delta E'_c$ を計算せよ。このとき、どちらの系がより安定か？以下から選べ。

- シクロブタジエン
 2つのエチレン
 エネルギーは等しい

11. シクロブタジエンとブタジエンの生成エネルギーを比較せよ。どちらの化合物がより安定か？以下から選べ。

- ブタジエン
 シクロブタジエン
 エネルギーは等しい

ここで、正方形に比べて、二重結合を局在させた辺を短く、単結合の辺を長くすることで長方形に変形されたシクロブタジエンを考える。



12. 以下から正しい選択肢をすべて選べ。

- C=C 二重結合は変形によって安定化される。
 C=C 二重結合は変形によって不安定化される。
 変形は C=C 二重結合の安定性に影響を与えない。
 変形は、電子の共役の効果によって分子を安定化させる。
 変形は、電子の共役の効果によって分子を不安定化させる。
 変形は、電子の共役の効果によっては分子の安定性に影響を与えない。

13. 12. の答えから、以下のうち正しい選択肢を選べ。

変形後の π 電子系は

- 正方形のシクロブタジエンより安定になる。
 正方形のシクロブタジエンより不安定になる。
 正方形のシクロブタジエンと安定性に違いは生じない。