ヒュッケル法

☆ 単環状共役ポリエン（アヌレン）

環状 → $C_0 = C_n$, $C_{n+1} = C_1$

$\beta C_{\mu-1} + (\alpha - \varepsilon) C_\mu + \beta C_{\mu+1} = 0$

係数を波で表示

オイラーの公式 $e^{i\alpha x} = \cos(\alpha x) + i\sin(\alpha x)$

$C_\mu = A\exp(ik\mu)$ とおく

$\beta A\exp\{ik(\mu-1)\} + (\alpha-\varepsilon)A\exp(ik\mu) + \beta A\exp\{ik(\mu+1)\} = 0$

両辺を $A\exp\{ik(\mu-1)\}$ で割る

$\beta + (\alpha-\varepsilon)\exp(ik) + \beta\exp(2ik) = 0$

$(\alpha-\varepsilon)(\cos k + i\sin k) + \beta\{1+\cos(2k) + i\sin(2k)\} = 0$

$\cos(2k) = 2\cos^2 k - 1$, $\sin(2k) = 2\sin k\cos k$ を代入

$(\alpha-\varepsilon)(\cos k + i\sin k) + \beta(2\cos^2 k + 2i\sin k\cos k) = 0$

$(\alpha-\varepsilon)(\cos k + i\sin k) + 2\beta\cos k(\cos k + i\sin k) = 0$

両辺を e^{ik} で割る

$\alpha - \varepsilon + 2\beta\cos k = 0$

$\varepsilon = \alpha + 2\beta\cos k$

$-1 \le \cos k \le 1$ より $\alpha + 2\beta \le \varepsilon \le \alpha - 2\beta$

$C_0 = C_n$ より

$\exp(ikn) = \cos(kn) + i\sin(kn) = 1$

$\cos(kn) = 1$

$\sin(kn) = 0$

$kn = 2\pi j$

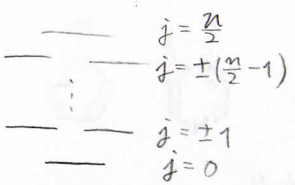
$(j = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots)$

$k = \dfrac{2\pi j}{n}$

$\varepsilon = \alpha + 2\beta\cos\left(\dfrac{2\pi j}{n}\right)$

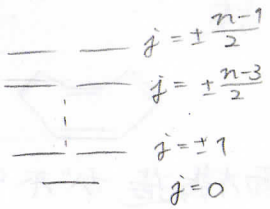
・ n が偶数のとき

$j = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots \dfrac{n}{2}$



・ n が奇数のとき

$j = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots, \pm\dfrac{n-1}{2}$



☆ Hückel則

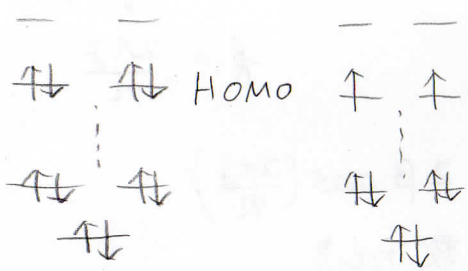
π電子の個数で芳香族、反芳香族が決まる原則

nを自然数として

4n+2個 → 芳香族

4n個 → 反芳香族（電子は局在）

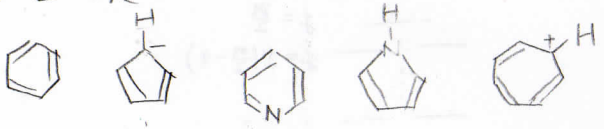
・4n+2



・4n

非局在化による
安定化起こらない

◦ 芳香族



◦ 反芳香族

目

◦ 非芳香族

そもそも平面構造が不安定
sp^3炭素を環に含んでいる

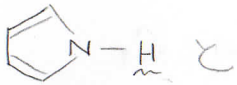
☆練習問題

酸性度が高いのはどっち？

(1)

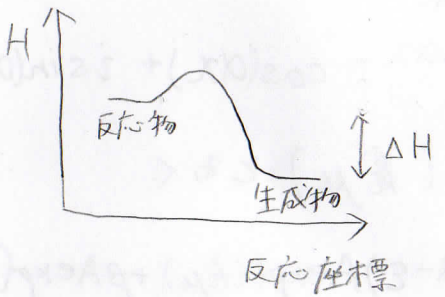
と

(2)



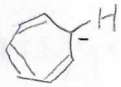
と

答え



反応物が不安定なほど
生成物が安定なほど
反応は起こりやすい

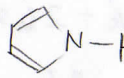
(1)



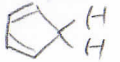
π電子8
反芳香族

6
芳香族

(2)



は既に芳香族で安定



のほうが酸性度高い