

Hückel 法：鎖状ポリエン

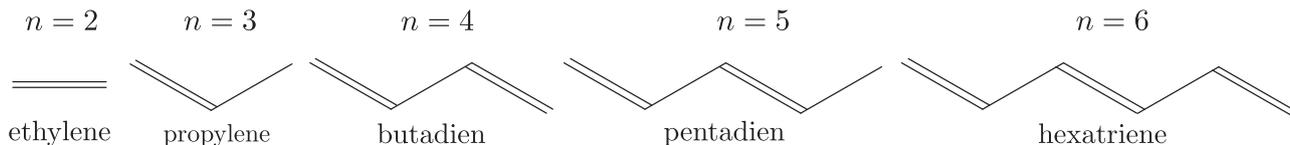


図 1: 鎖状ポリエンの構造式：左からエチレン $n = 2$, プロピレン $n = 3$, ブタジエン $n = 4$, ペンタジエン $n = 5$, ヘキサトリエン $n = 6$ 。慣例に従い, 炭素原子と水素原子は省略した。直線の端や屈曲箇所は炭素原子であることを意味する。

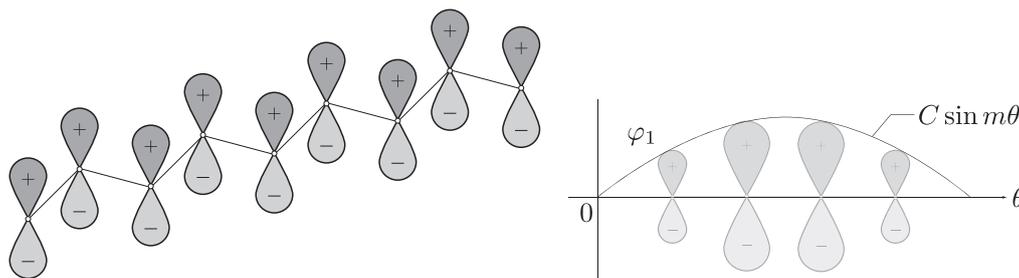


図 2: (左) 鎖状ポリエン：各原子から 1 つずつ p 軌道を持ち寄り, LCAO によって π MO を作る。(右) 鎖状ポリエンの π MO を構成する AO の係数

エチレン	($n = 2$)	$E_k = \alpha + 2\beta \cos(k\pi/3)$	$k = 1, 2$	(1)
プロピレン	($n = 3$)	$E_k = \alpha + 2\beta \cos(k\pi/4)$	$k = 1, 2, 3$	(2)
ブタジエン	($n = 4$)	$E_k = \alpha + 2\beta \cos(k\pi/5)$	$k = 1, 2, 3, 4$	(3)
ペンタジエン	($n = 5$)	$E_k = \alpha + 2\beta \cos(k\pi/6)$	$k = 1, 2, 3, 4, 5$	(4)

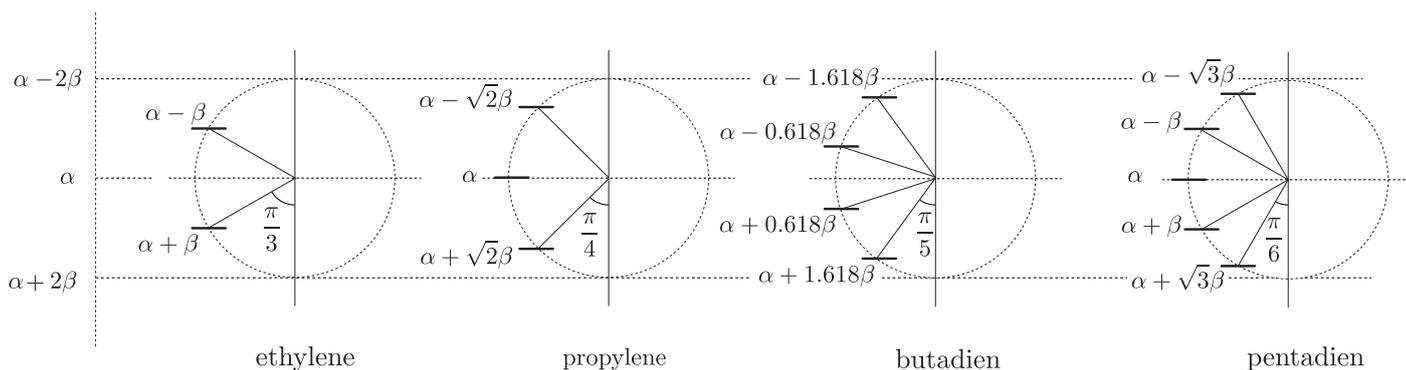


図 3: 鎖状ポリエンのエネルギー準位図：Hückel 近似の範囲では, すべての鎖状ポリエンが同じ α と β の値をとるから, エネルギー準位図は同じ半径 2β の円を使って作図できる。

Hückel 法：環状ポリエン

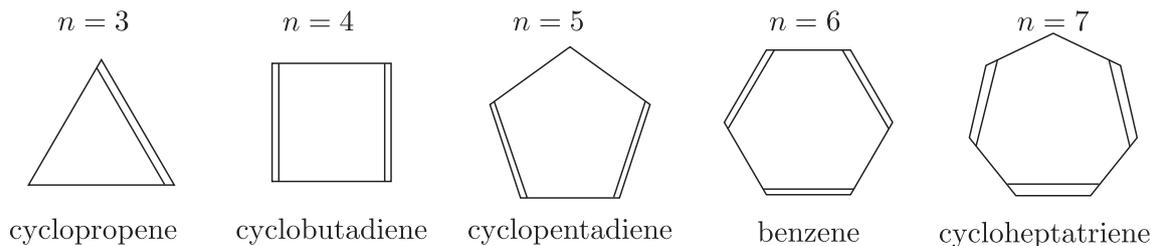


図 4: 環状ポリエンの構造式：左からシクロプロペン $n = 3$, シクロブタジエン $n = 4$, シクロペンタジエン $n = 5$, ベンゼン $n = 6$, シクロヘプタトリエン $n = 7$ 。

$$\left. \begin{array}{ccccccc}
 -\lambda c_1 & +c_2 & & & & & +c_n & = & 0 \\
 c_1 & -\lambda c_2 & +c_3 & & & & & = & 0 \\
 & & \dots\dots & & & & & & \\
 & & & c_{m-1} & -\lambda c_m & +c_{m+1} & & = & 0 \\
 & & & & \dots\dots & & & & \\
 & & & & & c_{n-2} & -\lambda c_{n-1} & +c_n & = & 0 \\
 c_1 & & & & & & c_{n-1} & -\lambda c_n & = & 0
 \end{array} \right\} \quad (5)$$

$$\varphi_k = \sqrt{\frac{1}{n}} \sum_{m=1}^n e^{i2k\pi m/n} \chi_m \quad (6)$$

$$E_k = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{2k\pi}{n}\right) \quad \text{ただし} \quad \left\{ \begin{array}{l} n \text{ が奇数} : k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm(n-1)/2 \\ n \text{ が偶数} : k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm(n-2)/2, n/2 \end{array} \right. \quad (7)$$

$$\text{シクロプロペン} \quad (n = 3) \quad E_k = \alpha + 2\beta \cos(2k\pi/3) \quad k = 0, \pm 1 \quad (8)$$

$$\text{シクロブタジエン} \quad (n = 4) \quad E_k = \alpha + 2\beta \cos(2k\pi/4) \quad k = 0, \pm 1, 2 \quad (9)$$

$$\text{シクロペンタジエン} \quad (n = 5) \quad E_k = \alpha + 2\beta \cos(2k\pi/5) \quad k = 0, \pm 1, \pm 2 \quad (10)$$

$$\text{ベンゼン} \quad (n = 6) \quad E_k = \alpha + 2\beta \cos(2k\pi/6) \quad k = 0, \pm 1, \pm 2, 3 \quad (11)$$

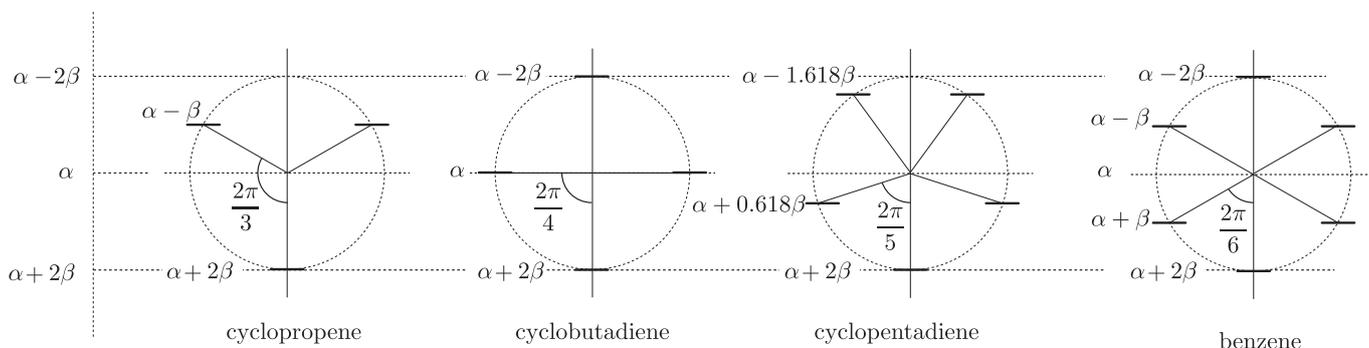


図 5: 環状ポリエンのエネルギー準位図：Hückel 近似の範囲では，すべての環状ポリエンが同じ α と β の値をとるから，エネルギー準位図は同じ半径 2β の円を使って作図できる。

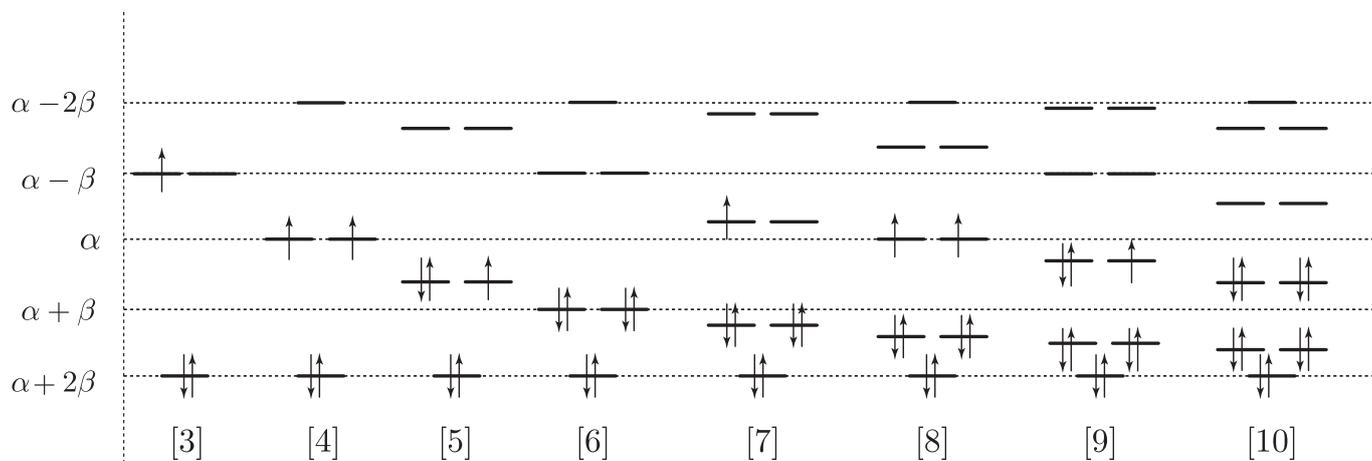


図 6: $n = 3 \sim 10$ 環状ポリエンのエネルギー準位図: [] のなかの数値は炭素数を表す。

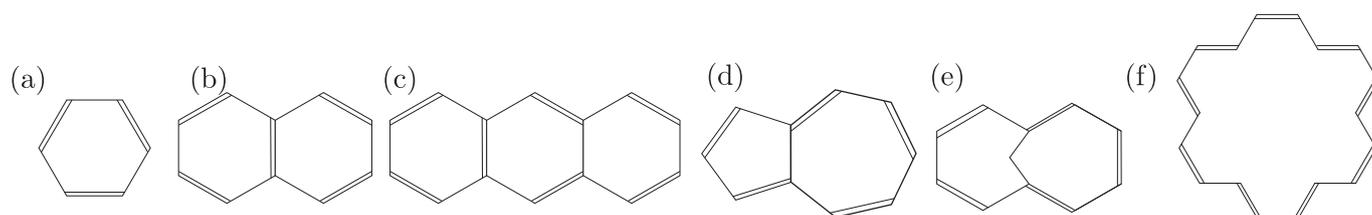


図 7: (a) ベンゼン, (b) ナフタレン, (c) アントラセン, (d) アズレン, (e) 1,6-メタノ [10] アヌレン, (f) [18] アヌレン: これらは芳香族性を示すアヌレンであり, すべて安定な物質である。