

## Cyclopentadiene의 電子狀態와 反應性 (Extended Hückel Method에 依한)

慶北大學校 師範大學 化學科

朴 柄 廷

(1967. 5. 19. 受理)

### Some Considerations on Cyclopentadiene by the Extended Hückel Method

by

BYUNG KAK PACK

*Department, of Chemistry Kyungpook National Univ., Taegu*

(Received May 19, 1967)

#### ABSTRACT

The resonance parameter value between the saturated carbon and unsaturated carbon atom in cyclopentadiene has been evaluated.

And then cyclopentadiene has been investigated on the correlations between its electronic structures and reactivities by means of the extended Hückel method proposed by R. Hoffmann.

#### 序 論

A. Streitwieser<sup>(1,2)</sup>는  $\omega$ -technique 法으로 cyclopentadiene 外 많은 有機物의 이온化포텐셜을 구하고 여러 異節原子의 共鳴媒介 變數값을 決定하였다. 福井<sup>(3)</sup>氏는 單純分子軌道法으로 cyclopentadiene의 反應性을 論議한 바 있다.

本論에서는 最近 R. Hoffmann<sup>(4)</sup>이 提案한 擴張分子軌道法을 利用해서 cyclopentadiene 內의 飽和炭素原子와 不飽和炭素原子 사이의 共鳴媒介變數 값을 算出하고 그 電子狀態와 反應性間的 相互關係를 調査하였다.

#### 計算法과 座標

R. Hoffman이 提案한 擴張分子軌道法에 따라서 分子軌道를 原子價軌道(valence atomic orbital)의 一次結合으로 表示할 수 있다.

$$\psi_{Mo} = \sum C_i x_i \quad \dots\dots\dots(1)$$

$C_i$ 는 各 原子軌道の 係數이고  $x_i$ 는 水素原子의 1S

軌道와 炭素의 2S, 2P<sub>x</sub>, 2P<sub>y</sub>, 2P<sub>z</sub> 軌道를 指示한다. 이들은 Mulliken<sup>(5)</sup> 表에서 取했다. (1)에서 求 永年行列式을 얻는다.

$$\det |H_{ij} - ES_{ij}| = 0 \quad \dots\dots\dots(2)$$

여기서  $H_{ij}$ 는  $i=j$  이면 對角元素 곧 共鳴積分을 나타낸다. Coulomb 積分  $H_{ii}$ 는 Skinner와 Pritchard의 文獻에서 ion potential 化值에 負符號를 取한 값을 擇했다.

$$H_{ii}(1S, H) = -13.60 \text{ e. v.}$$

$$H_{ii}(2S, C) = -21.43 \text{ e. v.}$$

$$H_{ii}(2P, C) = -11.42 \text{ e. v.}$$

$i$  번째와  $j$  번째間的 共鳴積分  $H_{ij}$ 는

$$H_{ij} = \frac{K}{2}(H_{ii} + H_{jj})S_{ij} \quad \dots\dots\dots(3)$$

으로 計算되었다.  $K$ 는 常數이며 Hoffman이 擇한 1.75를 取했다. 原子核의 座標를 定義 함으로써 energy 狀態와 各 分子軌道の 係數가 定義되고 따라서 量子化學의 諸量이 얻어진다. 이들 量은 다음과 같이 定義된다.

Atomic orbital population

$$N_i = 2 \sum_r^{\text{occ}} \sum_s C_r' C_s' S_{rs}$$

Atomic orbital bond population

$$N_{rs} = 4 \sum_{i,j}^{occ} C_i^r C_j^s S_{rs}$$

Atomic population;  $M_X = \sum_{i,j}^{occ} N_{ij}$ Atomic bond population  $M_{XY} = \sum_{i,j}^{occ} \sum_{k,l}^{occ} N_{ijkl}$ 

여기서  $r, s$ 는 第  $r, s$  번째의 原子에 屬하는 各 原子 軌道를 代表하고  $C_i^r$  등은 第  $i$  번째의 分子 軌道에 있어서 第  $r$  번째의 原子 軌道의 係數를 나타낸다.

$\sum_{i,j}^{occ}$ 는 모든 被占 軌道에 對해서 또  $\sum_{i,j}^{occ}$ 는 原子  $X$ 에 屬하는 모든 原子 軌道에 對해서 和를 取하는 것을 意味한다. 全電子 energy는  $E = 2 \sum_{i,j}^{occ} E_{ij}$ 로 表示된다.  $S_{rs}$ 는  $r$ 와  $s$  原子間의 重疊 積分(overlap integral)이다.

이 系의 座標는 Fig 1과 같고  $C_1$  炭素 原子가 이

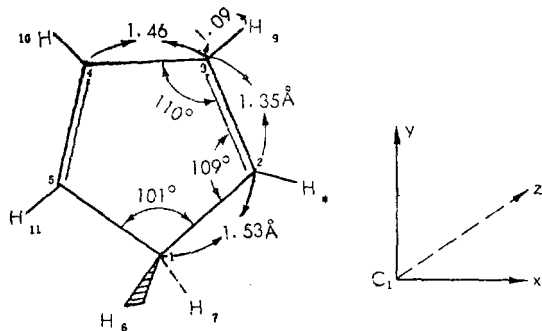


Figure 1. The coordinate

Table 2. Coefficients and energy of frontier orbital

	1C <sub>s</sub>	1C <sub>x</sub>	1C <sub>y</sub>	1C <sub>z</sub>	2C <sub>s</sub>	2C <sub>x</sub>	2C <sub>y</sub>	2C <sub>z</sub>
H. O. energy	0.0000	-0.0000	-0.0000	-0.00033	-0.0000	0.0000	0.0000	-0.59204
L. V. energy	0.0000	-0.0000	-0.0000	-0.1922	-0.0000	-0.0000	0.0000	0.6724
	3C <sub>s</sub>	3C <sub>x</sub>	3C <sub>y</sub>	3C <sub>z</sub>	4C <sub>s</sub>	4C <sub>x</sub>	4C <sub>y</sub>	4C <sub>z</sub>
H. O. energy	0.0000	0.0000	0.0000	-0.3391	0.0000	0.0000	-0.0000	0.3391
L. V. energy	0.0000	0.0000	0.0000	-0.3667	0.0000	-0.0000	-0.0000	-0.3661
	5C <sub>s</sub>	5C <sub>x</sub>	5C <sub>y</sub>	5C <sub>z</sub>	6H <sub>s</sub>	7H <sub>s</sub>	8H <sub>s</sub>	9H <sub>s</sub>
H. O. energy	0.0000	0.0000	-0.0000	0.5918	0.00004	-0.00004	0.0000	0.0000
L. V. energy	-0.0000	-0.0000	0.0000	0.6724	0.2149	-0.2149	-0.0000	-0.0000

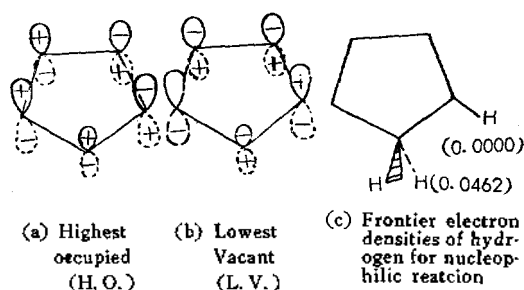


Figure 2. Frontier orbital and electron densities of the lowest vacant orbital of hydrogen

系의 原點에 位置하고 있다. 結合角과 原子間距離는 文獻에서 取했다.

各 原子核의 位置座標는 Table 1과 같다.

Table 1. 各核의 位置座標 (Å)

核	x	y	z
C <sub>1</sub>	0.0000	0.0000	0.0000
C <sub>2</sub>	1.1876	0.9646	0.0000
C <sub>3</sub>	0.6731	2.2720	0.0000
C <sub>4</sub>	-0.6731	2.2720	0.0000
C <sub>5</sub>	-1.1870	2.2720	0.0000
H <sub>1</sub>	0.0000	-0.6312	0.8912
H <sub>2</sub>	0.0000	-0.6312	-0.8912
H <sub>3</sub>	2.2213	0.7114	0.0000
H <sub>4</sub>	1.3100	3.1200	0.0000
H <sub>5</sub>	-1.3100	3.1200	0.0000
H <sub>6</sub>	-2.2213	0.7114	0.0000

## 結果 및 考察

全分子 軌道 energy는  $-456.1119$  e.v. 이고 frontier 軌道<sup>(8)</sup>의 energy와 各 原子 軌道의 係數는 第 2 表와 같다. 그 상대적 크기에 따른 電子雲의 퍼짐 程度와 最低空 軌道의 水素의 電子密度는 Figure 2에 실었다.

最高被占 軌道나 最低空 軌道는 C<sub>2</sub> C<sub>5</sub> 두 炭素 原子의 位置에서 퍼짐 程度가 제일 크고 따라서 Diels-Alder

反應은 이 位置에서 일어남이 豫想되며 實驗結果와 一致한다.

Fig. 2 (c)에서 最低空 軌道의 電子密度는 6H, 7H가 0.0462 이고 其他 水素는 모두 零이므로 求核試劑의 攻撃을 받으면 炭素 1 位置에 結合한 水素가 優先的으로 攻撃 받는다.

福井氏<sup>(9)</sup>의 Diels-Alder 反應에 關한 frontier 軌道 對稱理論(Fig. 3 參照)에 따르면 diene의 最高被占 軌道와 dienophile의 最低空 軌道와의 對稱性이 갖추어져야 된다. 따라서 cyclopentadiene 이 二量體물 이룰려면 Fig. 2 (a)의 炭素 C<sub>2</sub> C<sub>5</sub> 位置와 Fig. 2 (b)의 C<sub>4</sub> C<sub>1</sub> 位

體가 對稱이 갖추어짐으로 이들 位置에서 Diels-Alder 反應이 일어난다. 또 無水말레인산과의 反應은 Fig. 4 처럼 endo 附加가 일어남은 쉽게 짐작이 된다.

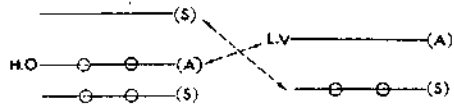


Figure 3. Relation of energy levels occupied by interacting electrons in the Diels-Alders addition

S: symmetric, A: antisymmetric

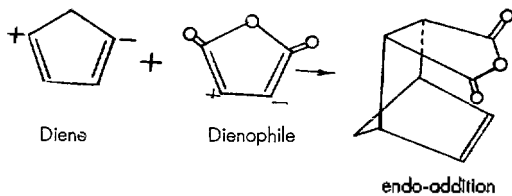


Figure 4. An example of Diels-Alders addition

+, -는 Frontier 軌道에 있어서 反應中心의 原子軌道の 係數의 符號

飽和炭素(C<sub>1</sub>)과 不飽和炭素(C<sub>2</sub>)間과 正常共鳴을 하고 있는 炭素 C<sub>2</sub>와 C<sub>3</sub>(Fig. 1 參照)間의 共鳴積分을 Z 軸軌道成分만 考慮해서 (3)에서 求하면 各各 H<sub>C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub></sub> = -3.9031 e. v. 와 H<sub>C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub></sub> = -4.8424 e. v. 이다. 이 때 各炭素의 Coulomb 積分 H<sub>ii</sub> = -11.4200 e. v. 이고 重첩積分은 S<sub>C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub></sub> = 0.1953 e. v. 와 S<sub>C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub></sub> = 4.8424 e. v. 였다. 이 數值自體보다는 單純分子軌道法에서 C<sub>1</sub>을 異節原子로 看做하면 그 間의 共鳴積分은 β<sub>C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub></sub> = β로 表示되므로 이 parameter를 定할 수 있을 것이다.

即 正常共鳴을 하고 있는 H<sub>C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub></sub> = -4.8424 e. v. 를 1로 잡고 比例法으로 풀면 H<sub>C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub></sub> = -3.9031 e. v. 가

Table 3. Atomic Population and Atomic Bond Population

	M <sub>X</sub>		M <sub>XY</sub>	
1C	4.1502	1C-2C	0.4049	
2C	4.1688	M <sub>2C-3C</sub>	0.5795	
3C	4.1451	M <sub>1C-6H</sub>	0.3832	
6H	0.8391	M <sub>3C-4C</sub>	0.5215	
8H	0.8839	M <sub>2C-8H</sub>	0.4182	
9H	0.8882	M <sub>3C-9H</sub>	0.4155	

0.8010로 얻어진다. Atomic population (M<sub>X</sub>)과 atomic bondpopulation (M<sub>XY</sub>)의 計算値는 Table 3에 실었다. 이 表를 살펴보면 炭素 C<sub>1</sub>에 結合한 水素 H<sub>6</sub>의 電荷가 C<sub>1</sub> 쪽으로 제일 많이 흘러들어 갔다. 그럼에도 불구하고 C<sub>2</sub>의 電子密度가 가장 많다. 그것은 水素에서 흘러들어온 電荷外 이웃 炭素에서도 一部 C<sub>2</sub>에 모이는 경향이 있는 것 같다.

Atomic bond population은 결합 거리에 比例하며 (Fig. 1 參照) C<sub>1</sub>과 H<sub>6</sub>間的 값이 아주 적으므로 他 水素에 比하여 어떤 試劑의 攻擊을 받으면 脫離가 容易함을 알 수 있다.

Table 4에서 볼 수 있는 바와 같이 atomic orbital population의 飽和炭素原子에서 Z軸成分의 π軌道の 값이 他 π軌道值보다 크다. 한편 1C<sub>Z</sub>와 2C<sub>Z</sub>間的 atomic orbital bond population 値가 正常共鳴을 하고 있는 2C<sub>Z</sub>와 3C<sub>Z</sub>, 또 3C<sub>Z</sub>와 4C<sub>Z</sub>值보다 적기는 하나 0.0232이란 값을 갖고 있다. 이것은 그들간에 超共軛을 이루고 있다는 것을 보여주고 있다.

2C<sub>X</sub>와 3C<sub>X</sub>또 3C<sub>Y</sub>와 4C<sub>Y</sub>사이에는 서로 反結合性임을 알 수 있다.

Table 4. Atomic orbital bond population

	1C <sub>S</sub>	1C <sub>X</sub>	1C <sub>Y</sub>	1C <sub>Z</sub>	2C <sub>S</sub>	2C <sub>X</sub>	2C <sub>Y</sub>	2C <sub>Z</sub>	3C <sub>S</sub>	3C <sub>X</sub>	3C <sub>Y</sub>	3C <sub>Z</sub>		
2C <sub>S</sub>	0.0459	0.0497	0.0352	0.0000									1C <sub>S</sub>	1.171545
2C <sub>Y</sub>	0.0405	0.04236	0.0594	0.0000									1C <sub>X</sub>	0.9546
2C <sub>X</sub>	0.0264	0.0784	0.0038	0.0000									1C <sub>Y</sub>	0.9841
2C <sub>Z</sub>	0.0000	0.0000	0.0000	0.0232									1C <sub>Z</sub>	1.0400
3C <sub>S</sub>					0.0695	0.01257	0.0748	0.0000					2C <sub>S</sub>	1.2184
3C <sub>X</sub>					0.0124	-0.02011	0.0376	0.0000					2C <sub>X</sub>	0.9574
3C <sub>Y</sub>					0.0889	0.0266	0.1177	0.0000					2C <sub>Y</sub>	0.9537
3C <sub>Z</sub>					0.0000	0.0000	0.0000	0.1596					2C <sub>Z</sub>	1.0391
4C <sub>S</sub>									0.0811	0.0995	0.0000	0.0000	3C <sub>S</sub>	1.1741
4C <sub>X</sub>									0.0996	0.1659	0.0000	0.0000	3C <sub>X</sub>	0.9577
4C <sub>Y</sub>									0.0000	0.0000	-0.0165	0.0000	3C <sub>Y</sub>	0.9736
4C <sub>Z</sub>									0.0000	0.0000	0.0000	0.0918	3C <sub>Z</sub>	1.0396
6H	0.1259	0.0000	0.0854	0.1719									6H(S)	0.8391
8H					0.1717	0.2289	0.0175	0.0000					8H(S)	0.8839
9H									0.1518	0.0920	0.1718	0.0000	9H(S)	0.8882

### 結 論

Cyclopentadiene의 frontier軌道에 따라 反應性을 調査하고 實驗事實과 잘 一致함을 알았다. 그리고 飽和炭素( $C_1$ )와 不飽和炭素( $C_2$ )間의 共鳴積分을 (3)式에서 求하였다. 이것을 單純分子軌道法에 應用하기 위하여 比例法으로  $\beta_{C_1-C_2}=l\beta$ 의 媒介變數  $l=0.8010$ 을 算出하였다. 다음은 原子의 電子密度, 原子軌道의 電子密度, 結合의 結合次數의 量들을 解析하고 cyclopentadiene의 反應性을 調査하였다.

끝으로 指導와 많은 資料 提供을 해 주신 京都大學의 福井教授께 感謝드리며 아울러 많은 助言을 해 주신 藤本 博氏에게 謝意를 表한다.

### 參 考 文 獻

- 1) A. Streitwieser, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4123 (1960)
- 2) A. Streitwieser, *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, p. 115 (1961)
- 3) 福井, *Molecular Orbitals in Chemistry, Physics, and Biology* (P. O. Löwdin B. Pullman, Academic Press Inc., New York, 1964) p. 513
- 4) R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, **39**, 1397 (1963)
- 5) R. S. Mulliken and C. A. Rieke, *J. Chem. Phys.*, **17**, 1248 (1949)
- 6) H. A. Skinner and H. O. Pritchard, *Chem. Revs.*, **55**, 745 (1955)
- 7) R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1833, 1841 (1965)
- 8) 福井, 米澤等, *J. Chem. Phys.*, **20**, 722 (1952)
- 9) 福井 等, *J. Chem. Phys.*, **22**, 1433 (1954)