量子化学資料

平尾教官

平成 13 年 12 月 22 日

1 Hückel 分子軌道法

1.1 概要

分子形の波動方程式は次のようであった。

$$H\Psi = E\Psi \tag{1}$$

$$H = \sum_{i=1}^{N}\left(-\frac{1}{2}\triangle_i - \sum_{\alpha}^{\nu}\frac{Z_\alpha}{|R_\alpha - r_i|}\right) + \sum_{i<j}^{N}\frac{1}{r_{ij}} \tag{2}$$

この波動方程式の解法を難しくしているのは Hamiltonian に含まれる電子間の Coulomb 反発項である。この項をうまく平均化して、一つの電子に働く有効なポテンシャル関数で表すことが出来れば、

$$\sum_{i>j}^{N}\frac{1}{r_{ij}} \longrightarrow \sum_{i}^{N}\nu(i)$$

全体の Hamiltonian は有効 Hamiltonian である h の和として表すことができる。

$$H = \sum_{i}^{N} h(i),\ h(i) = -\frac{1}{2}\triangle_i - \sum_{\alpha}^{\nu}\frac{Z_\alpha}{|R_\alpha - r_i|} + \nu(i)$$

N 電子系の波動方程式を解くことは、h についての一電子の固有値方程式

$$h(1)\varphi_i(1) = \varepsilon_i\varphi_i(1)$$

を解くことになる。全体の波動関数は、軌道関数の積で近似される。

$$\Phi = \prod_{k=1}^{N}\varphi_k(k),\ E = \sum_{i}^{N}\varepsilon_i$$

これが、1931 年に Hückel によって提唱された Hückel 分子軌道法である。もちろん粗い近似である。しかし Hückel 法は、有機化学の問題に広く応用されてその物理的解釈に大きな影響を与えた。h の具体的な形は分からなくても、上の式を近似的に解けば電子の軌道や軌道エネルギーの様子を知ることができる、優れたモデルである。

簡単のために、平面型あるいは直線上の炭化水素、いわゆる共役炭化水素を考えよう。Hückel 法では分子の形を作っている σ 電子は対象にせず、炭素の $2\mathrm{p}\pi$ 電子のみを考える。この取り扱いでは、エチレン $(\mathrm{C_2H_4})$ は水素分子と同じようになる。水素分子との違いは、二つの電子がそれぞれの炭素原子の $2\mathrm{p}\pi$ 軌道で作られる分子の pi 軌道に収容されるところだけである。

分子軌道を、各炭素原子に 1 つある $2\mathrm{p}\pi$ 原子軌道 χ_p を基底関数として次のように表そう。

$$\varphi_i = \sum_{p}^{m}\chi_p C_{pi}$$

C_{pi} は展開の係数である。各炭素原子あたり一つの pi 電子を考えるので、m は炭素原子の総数でもあり π 電子の総数でもある。変分法によってエネルギーを極小にするように係数を求める。そのためには次の連立方程式を解けばよい。

$$\sum_{q}(h_{pq} - \varepsilon_p S_{pq})C_{pq} = 0, \tag{3}$$

$$h_{pq} = \langle\chi_p|h|\chi_q\rangle,\ S_{pq} = \langle\chi_p|\chi_q\rangle$$

h_{pp} は通常 Coulomb 積分、$h_{pq}(p \neq q)$ は共鳴積分である。Coulomb 積分は孤立の炭素原子の $2\mathrm{p}\pi$ 軌道のエネルギーであり、炭素原子上に電子を引きつけておく働きのあるエネルギー項である。共鳴積分は、二つの炭素原子間の結合領域に電子を引きつけておく働きのある積分である。Coulomb 積分、共鳴積分ともに負の量である。また、S_{pq} は重なり積分である。$p = q$ のとき、重なり積分は原子軌道の規格化条件となり、$S_{pp} = 1$ であるが、一般には $0 < S_{pq} < 1$ である。ε は次の永年方程式の解として定められる。

$$\begin{vmatrix} h_{11}-\varepsilon & h_{12}-S_{12}\varepsilon & \cdots & h_{1m}-S_{1m}\varepsilon \\ h_{21}-S_{21}\varepsilon & h_{22}-\varepsilon & \cdots & h_{2m}-S_{2m}\varepsilon \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ h_{m1}-S_{m1}\varepsilon & h_{m2}-S_{m2}\varepsilon & \cdots & h_{mm}-\varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

分子軌道 φ が規格化されているとすれば、連立方程式により、C_{pi} が絶対値 1 の因数を残して決定される。Hückel 法では、さらに次のような近似を導入する。

(I) すべての重なり積分を無視する。

(II) 隣り合った炭素間以外の共鳴積分は無視する。

(III) 共役炭化水素では、炭素 − 炭素間の違いによらず、Coulomb 積分・共鳴積分はそれぞれ一定とし、パラメータ α, β で表す。

分子構造として取り込まれるのは、どこの炭素とどこの炭素が結合しているかという情報のみである。この簡素化で Hückel 法はいっそう使いやすくなり、美しい数学的取り扱いが可能になる。

1.2 実際の計算例 1

1.2.1 エチレン $\mathrm{C_1 - C_2}$

行列式は

$$\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta \\ \beta & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

この各要素を β で割り、$\varepsilon = \alpha + \beta\lambda$ とおくと、永年方程式とその根は、

$$\begin{vmatrix} -\lambda & 1 \\ 1 & -\lambda \end{vmatrix} = 0, \therefore \lambda \pm 1$$

係数に関する連立方程式と規格化条件は、

$$\begin{cases} -\lambda C_1 + C_2 &= 0 \\ C_1 - \lambda C_2 &= 0 \end{cases}, \ C_1^2 + C_2^2 = 1$$

従って、

$$\lambda = 1 \text{ のとき} C_1 = C_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}$$
$$\lambda = -1 \text{ のとき} C_1 = -C_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

分子軌道は次の通りである。

$$\varepsilon_1 = \alpha + \beta\varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1 + \chi_2)$$
$$\varepsilon_2 = \alpha - \beta\varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1 - \chi_2)$$

1.2.2 アリル $\mathrm{C_1 - C_2 - C_3}$

永年方程式とその根は、

$$\begin{vmatrix} -\lambda & 1 & 0 \\ 1 & -\lambda & 1 \\ 0 & 1 & -\lambda \end{vmatrix} = 0, \quad \lambda = \sqrt{2}, 0, -\sqrt{2}$$

係数に関する方程式と、規格化の条件は、

$$-\lambda C_1 + C_2 = 0 \tag{4}$$
$$C_1 - \lambda C_2 + C_3 = 0 \tag{5}$$
$$C_2 - \lambda C_3 = 0 \tag{6}$$
$$C_1^2 + C_2^2 + C_3^2 = 1 \tag{7}$$

- $\lambda = \sqrt{2}$ の MO
  $\lambda = \sqrt{2}$, (4), (6), (7) より、
  $$C_1 = \frac{1}{2}, C_2 = \frac{\sqrt{2}}{2}, C_3 = \frac{1}{2}$$
  である[1]。

- $\lambda = 0$ の MO
  $\lambda = 0$, (4), (5), (7) より、
  $$C_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}, C_2 = 0, C_3 = -\frac{1}{\sqrt{2}}$$

- $\lambda = -\sqrt{2}$ の MO
  $\lambda = -\sqrt{2}$, (4), (6), (7) より、
  $$C_1 = \frac{1}{2}, C_2 = -\frac{\sqrt{2}}{2}, C_3 = \frac{1}{2}$$

よって、アリルラジカルの π 分子軌道とエネルギーは、

$$\varepsilon_1 = \alpha + \sqrt{2}\beta \quad \varphi_1 = \frac{1}{2}(\chi_1 + \sqrt{2}\chi_2 + \chi_3)$$
$$\varepsilon_2 = \alpha \quad \varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1 - \chi_3)$$
$$\varepsilon_3 = \alpha - \sqrt{2}\beta \quad \varphi_3 = \frac{1}{2}(\chi_1 - \sqrt{2}\chi_2 + \chi_3)$$

1.2.3 ブタジエン $\mathrm{C_1 - C_2 - C_3 - C_4}$

永年方程式とその根

$$\begin{vmatrix} -\lambda & 1 & 0 & 0 \\ 1 & -\lambda & 1 & 0 \\ 0 & 1 & -\lambda & 1 \\ 0 & 0 & 1 & -\lambda \end{vmatrix} = 0$$

[1] この解に計算間違いがないことは、係数の決定に使わなかった (5) 式に計算値を代入すると、この式が成り立つことによって確認できる。

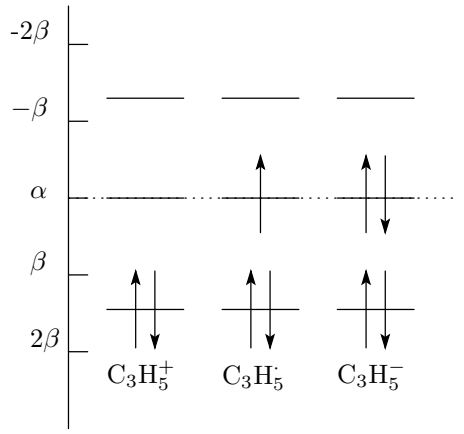


図 1: アリル系の HMO $\pi-$ エネルギー準位図

$$\begin{vmatrix} -\lambda & 1 & 0 & 0 \\ 1 & -\lambda & 1 & 0 \\ 0 & 1 & -\lambda & 1 \\ 0 & 0 & 1 & -\lambda \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1-\lambda^2 & -\lambda & 1 & 0 \\ \lambda & 1 & -\lambda & 1 \\ 0 & 0 & 1 & -\lambda \end{vmatrix}$$

$$= -\begin{vmatrix} 1-\lambda^2 & 1 & 0 \\ \lambda & -\lambda & 1 \\ 0 & 1 & \lambda \end{vmatrix} = \lambda^4 - 3\lambda^2 + 1$$

となる (λ の係数の符号より、正根が二つあることが分かる)。

$$\lambda = \pm\sqrt{\frac{3 \pm \sqrt{5}}{2}} = \begin{cases} 1.6180 \\ 0.6180 \\ -0.6180 \\ -1.6180 \end{cases}$$

係数の方程式と規格化条件

$$\begin{cases} -\lambda C_1 + C_2 = 0 \\ C_1 - \lambda C_2 + C_3 = 0 \\ C_2 - \lambda C_3 + C_4 = 0 \\ C_3 - \lambda C_4 = 0 \end{cases}$$

$$C_1^2 + C_2^2 + C_3^2 + C_4^2 = 1$$

- $\lambda = 1.6180$ のとき

$$C_1 = C_4 = 0.3717,\ C_2 = C_3 = 0.6015$$

- $\lambda = 0.6180$ のとき

$$C_1 = -C_4 = 0.6015,\ C_2 = -C_3 = 0.3717$$

- $\lambda = -0.6180$ のとき

$$C_1 = C_4 = 0.6015,\ C_2 = C_3 = -0.3717$$

- $\lambda = -1.6180$ のとき

$$C_1 = -C_4 = 0.3717,\ C_2 = -C_3 = -0.6015$$

よって、ブタジエンの π 分子軌道は、

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= \alpha + 1.6180\beta \\ \varphi_1 &= 0.3717(\chi_1 + \chi_4) + 0.6015(\chi_2 + \chi_3) \\ \varepsilon_2 &= \alpha + 0.6180\beta \\ \varphi_2 &= 0.6015(\chi_1 - \chi_4) + 0.3717(\chi_2 - \chi_3) \\ \varepsilon_3 &= \alpha - 0.6180\beta \\ \varphi_3 &= 0.6015(\chi_1 + \chi_4) - 0.3717(\chi_2 + \chi_3) \\ \varepsilon_4 &= \alpha - 1.6180\beta \\ \varphi_4 &= 0.3717(\chi_1 - \chi_4) - 0.6015(\chi_2 - \chi_3) \end{aligned}$$

近似の高い計算との比較

Mulliken は Mayer-Sklar の非経験的方法をブタジエンに適用して次のような分子軌道を得た。

$$\varphi_1 = \left\{ \begin{array}{c} 0.3484 \\ 0.3540 \end{array} \right\}(\chi_1 + \chi_4) + \left\{ \begin{array}{c} 0.4719 \\ 0.4687 \end{array} \right\}(\chi_2 + \chi_3)$$

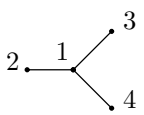
$$\varphi_2 = \left\{ \begin{array}{c} 0.5106 \\ 0.5081 \end{array} \right\}(\chi_1 - \chi_4) + \left\{ \begin{array}{c} 0.4222 \\ 0.4229 \end{array} \right\}(\chi_2 - \chi_3)$$

$$\varphi_3 = \left\{ \begin{array}{c} 0.6439 \\ 0.6452 \end{array} \right\}(\chi_1 + \chi_4) - \left\{ \begin{array}{c} 0.4662 \\ 0.4698 \end{array} \right\}(\chi_2 + \chi_3)$$

$$\varphi_4 = \left\{ \begin{array}{c} 0.5373 \\ 0.5343 \end{array} \right\}(\chi_1 - \chi_4) - \left\{ \begin{array}{c} 0.7276 \\ 0.7268 \end{array} \right\}(\chi_2 - \chi_3)$$

係数上側がシス型、下側がトランス型 (図 3)。Hückel 近似では両者に差異はない。Hückel 法は計算の極端な簡単さにも関わらず、分子軌道と十分似通っているところがある。

1.2.4 トリメチレンメタン



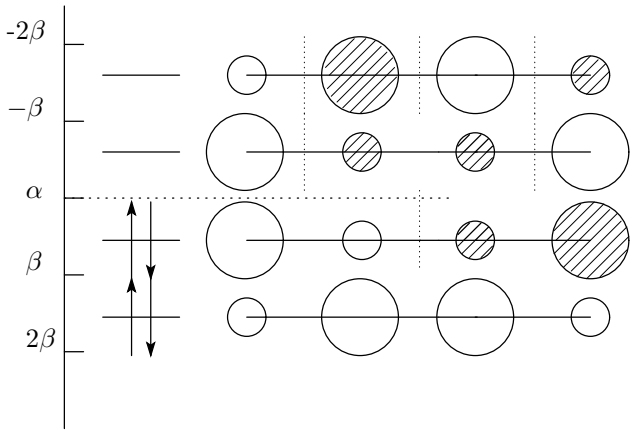


図 2: ブタジエンの HMO$\pi-$ エネルギー準位

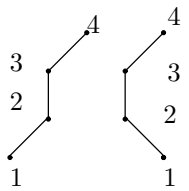


図 3: ブタジエンの幾何学的形 (Parr-Mulliken) $\angle C_1C_2C_3 = \angle C_2C_3C_4 = 124°$, $C_1C_2 = C_3C_4 = 1.35$Å, $C_2C_3 = 1.46$Å

$$\begin{vmatrix} -\lambda & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -\lambda & 0 & 0 \\ 1 & 0 & -\lambda & 0 \\ 1 & 0 & 0 & -\lambda \end{vmatrix} = 0$$

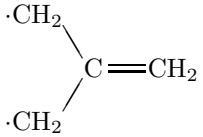
$\therefore \lambda = 0$(重根), $\pm\sqrt{3}$

$\varepsilon_1 = \alpha + \sqrt{3}\beta$

$\varepsilon_2 = \varepsilon_3 = \alpha$

$\varepsilon_4 = \alpha - \sqrt{3}\beta$

Hund の法則から、電子は平行スピンをもって各縮重準位に一個ずつ入る (図 4)。二個の電子が平行スピンを有することは、この化合物がジラジカルであることを意味しており、次の構造をとるものと考えられる。



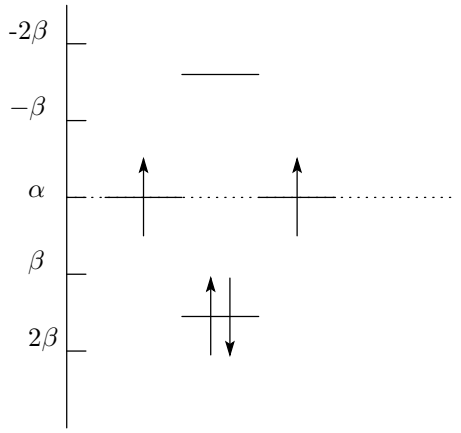


図 4: トリメチレンメタンの HMO $\pi-$ エネルギー準位

1.2.5 ベンゼン

$$\begin{vmatrix} -\lambda & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & -\lambda & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -\lambda & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -\lambda & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & -\lambda & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & -\lambda \end{vmatrix}$$

$\lambda = -2, -1$(重根), 1(重根), 2

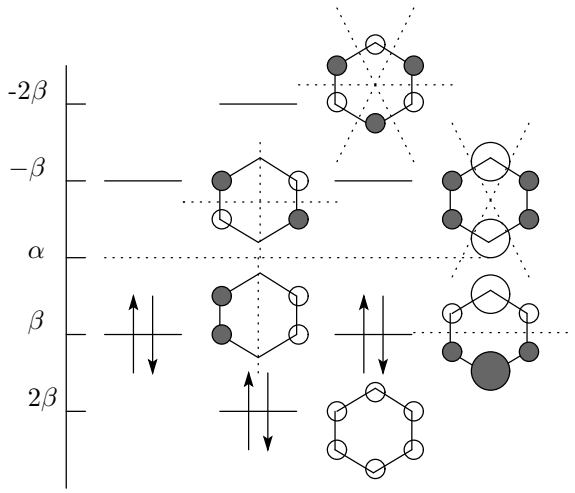


図 5: ベンゼンの分子軌道関数と軌道エネルギー

$$\varepsilon_1 = a + 2\beta \quad (\lambda = 2)$$
$$\varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\chi_1 + \chi_2 + \chi_3 + \chi_4 + \chi_5 + \chi_6)$$
$$\varepsilon_2 = \varepsilon_3 = a + \beta \quad (\lambda = 1)$$
$$\varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{4}}(\chi_2 + \chi_3 - \chi_5 - \chi_6)$$
$$\varphi_3 = \frac{1}{\sqrt{12}}(2\chi_1 + \chi_2 - \chi_3 - 2\chi_4 - \chi_5 + \chi_6)$$
$$\varepsilon_4 = \varepsilon_5 = a - \beta \quad (\lambda = -1)$$
$$\varphi_4 = \frac{1}{\sqrt{12}}(2\chi_1 - \chi_2 - \chi_3 + 2\chi_4 - \chi_5 - \chi_6)$$
$$\varphi_5 = \frac{1}{\sqrt{4}}(\chi_2 - \chi_3 + \chi_5 - \chi_6)$$
$$\varepsilon_6 = a - 2\beta \quad (\lambda = -2)$$
$$\varphi_6 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\chi_1 - \chi_2 + \chi_3 - \chi_4 + \chi_5 - \chi_6)$$

よって、ベンゼンの分子軌道は (図 5) のようになる。

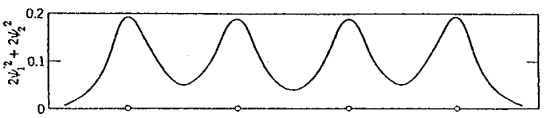


図 6: Slater 軌道を用いたブタジエンの電子密度関数 $2\varphi_1^2 + 2\varphi_2^2$

表 1: アリルの電子密度・結合次数

r	C_r	C_r^2	q_r	ζ_r
1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	0.5	+0.5
2	$\frac{\sqrt{2}}{2}$	$\frac{1}{2}$	1	0
3	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	0.5	+0.5
$\sum$			$\sum q_r = 2$	$\sum \zeta_r = +1$

電子密度と結合次数

定義

電子密度　$q_r = \sum_{i=1}^{OCC} \nu_i C_{ri}^2$

結合次数　$P_{rs} = \sum_{i=1}^{OCC} \nu_i C_{ri} C_{si}$

ただし、ν_i は軌道 i の電子の数 (占有数)、$\sum^{OCC}$ は電子が占めているすべての軌道についての和を意味する。

例:電子密度) ブタジエン

φ_1, φ_2 はいずれも 2 電子によって占有されているから、

$$q_1 = 2C_{11}^2 + 2C_{21}^2 = 2(0.140) + 2(0.360) = 1.000$$
$$q_2 = 2C_{12}^2 + 2C_{23}^2 = 2(0.360) + 2(0.140) = 1.000$$

対称であるから、3,4 の炭素も同様で、各炭素中の電子密度はいずれも 1 である。

上で定義したように、電子密度が単に近似的な物理的意味をもった便宜上の仮定であることは、はっきりさせておかなければならない。この点は (図 6) に示した関数 $2\varphi_1^2 + 2\varphi_2^2$ を検討すれば分かる。電子密度は曲線より下の部分にあたる。この関数は確かに各核上でピークを持つが、各原子の領域の境界でも、かなりの値をもっている。

例:電子密度) アリル

アリル陽イオンでは、φ_1 が 2 電子に占有されている。中性炭素は 1 電子を含むから、アリル陽イオンの炭素 1,3 は $\frac{1}{2}$ の正電荷を有する。すなわち 荷電密度$\zeta_r = 1 - q_r$ は +0.5 であり、中央炭素は中性で $\zeta_2 = 0$ で

ある。この結果は次の二つの構造の共鳴混成体に相当する。

$$\overset{+}{\mathrm{C}}-\mathrm{C}=\mathrm{C} \quad \longleftrightarrow \quad \mathrm{C}=\mathrm{C}-\overset{+}{\mathrm{C}}$$

例:結合次数) エチレン・ブタジエン

エチレン:

$$P_{12} = 2C_1C_2 = 1$$

ブタジエン:

$$\begin{cases} P_{12} = 2(0.371)(0.600) + 2(0.600)(0.371) = 0.894 \\ P_{23} = 2(0.600)(0.600) + 2(0.371)(-0.371) = 0.447 \end{cases}$$

この場合、通常の構造式で二重結合で表される 1-2 結合は大きい P_{12} 値を持ち、単結合で表される 2-3 結合はいくぶん小さい P_{23} 値を有する。

例:結合次数) アリル

陽イオン:

$$P_{12} = 2(0.5)(0.707) = 0.707$$

ラジカル:

$$P_{12} = 0.707 + (0)(0.707) = 0.707$$

陰イオン:

$$P_{12} = 0.707 + 2(0)(0.707) = 0.707$$

アリルの結合次数は、第二準位が非結合性 MO(NBMO) であるから、陽イオン、ラジカル、陰イオンのいずれも同一である。このような結合次数の一致は、奇交互炭化水素系では常に見られる。

例:結合次数) シクロプロペニル

陽イオン:

$$P_{12} = 2\left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)\left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right) = 0.667$$

ラジカル:

$$P_{12} = 0.667 + \frac{1}{2}\left(\frac{1}{\sqrt{6}}\right)\left(\frac{1}{\sqrt{6}}\right) + \frac{1}{2}\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)\left(-\frac{1}{\sqrt{2}}\right) = 0.500$$

陰イオン:

$$P_{12} = 0.667 + \left(\frac{1}{\sqrt{6}}\right)\left(\frac{1}{\sqrt{6}}\right) + \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)\left(-\frac{1}{\sqrt{2}}\right) = 0.333$$

この場合は、電子数の変動は反結合性 MO で起こり、それに応じて結合次数の変化が出る。

Hückel 法における諸量と物性の関係

(表 2) 参照。

表 3: クローン積分と共鳴積分

置換基	a	h	l
$-$F	2.1	0.2	1.25
$-$Cl	1.8	0.18	0.8
$-$Br	1.4	0.14	0.7
$-$I	1.2	0.12	0.6
$=$O	2	0.2	$\sqrt{2}$
$=$N	0.6	0.1	1

※ 置換基に隣接する炭素原子 のクーロン積分 α_{adj} は、$\alpha_{adj} = \alpha + h\beta$ で表す。

1.3 実際の計算例 2(ヘテロ原子を持つ場合)

電気陰性度の大きい原子に結合した炭素原子、あるいはその他の N, O, ハロゲンなどの原子のクーロン積分 (h_{rr}) 及び、炭素 $-$ 炭素 以外の π 結合に対する共鳴積分 (h_{rs}) に対しては、それぞれ

$$h_{rr} = \alpha + a\beta$$
$$h_{rs} = l\beta$$

のごとく、パラメータ a, l を代入する。クーロン積分はイオン化ポテンシャルの大小と関連がある (電気陰性度に関係をもつ)。

共鳴積分は近似的に $\frac{S_{rs}(h_{rr}+h_{ss})}{2}$ に比例する量であり、$r-s$ 結合に関与する原子の距離、電気陰性度に比例する。

1.3.1 $\mathrm{C}_1 - \mathrm{C}_2 - \mathrm{Cl}_3$

(表 3) を参考に立式すると、

$$\begin{vmatrix} -\lambda & 1 & 0 \\ 1 & -\lambda + 0.18 & 0.8 \\ 0 & 0.8 & -\lambda + 1.8 \end{vmatrix} = 0$$

$$\varepsilon_1 = \alpha + 2.2067\beta$$
$$\varepsilon_2 = \alpha + 0.7969\beta$$
$$\varepsilon_3 = \alpha - 1.0236\beta$$

表 2: Hückel 法における諸量と物性の関係

- Hückel 法 $\varphi_i = \sum_p C_{pi}\chi_p, \varepsilon_i$
  - 分子軌道のエネルギー $\varepsilon_i = \alpha + \lambda_i\beta$
    - 最高被占軌道エネルギー
      - $\varepsilon_{h,o}$ ..... イオン化ポテンシャル
    - 最低空軌道エネルギー
      - $\varepsilon_{l,\nu}$ ..... 電子親和力、半波還元電位
    - 全π電子エネルギー
      - $E = \sum_i \nu_i\varepsilon_i$ 共鳴エネルギー・局在化エネルギー
    - 分子軌道 i, j 間の遷移エネルギー
      - $\Delta E = |\varepsilon_j - \varepsilon_i|$ ..... 電子スペクトル
  - 分子軌道の係数 C_{pi}
    - 最高被占軌道の電子密度
      - $2(C_p^{h,o})^2$ ..... 反応性
    - 最低空軌道の電子密度
      - $2(C_p^{l,u})^2$ ..... 電子親和力、半波還元電位
    - 全π電子密度
      - $q_p = \sum_i (C_{pi})^2$ ..... 反応性、双極子能率
    - 結合次数
      - $P_{pq} = \sum_i \nu_i C_{pi} C_{qi}$ 結合距離、結合エネルギー、反応性
    - 自由原子価
      - $F_P = \sqrt{3} - \sum'_q P_{pq}$ ..... 反応性

$$\varphi_1 = 0.2011\chi_1 + 0.4438\chi_2 + 0.8729\chi_3$$
$$\varphi_2 = 0.7011\chi_1 + 0.5587\chi_2 - 0.4456\chi_3$$
$$\varphi_3 = 0.6849\chi_1 - 0.7011\chi_2 + 0.1986\chi_3$$

1.3.2 ホルムアミド $N_1 - C_2 - O_3$

永年方程式は次のようになり、

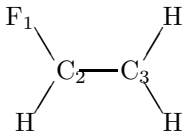
$$\begin{vmatrix} -\lambda + 0.6 & 1 & 0 \\ 1 & -\lambda + 0.2 + 0.1 & \sqrt{2} \\ 0 & \sqrt{2} & -\lambda + 2 \end{vmatrix} = 0$$

これにより、ホルムアミドの π 軌道は次のように求まる。

$$\varepsilon_1 = \alpha + 2.9158\beta$$
$$\varepsilon_2 = \alpha + 0.9791\beta$$
$$\varepsilon_3 = \alpha - 0.9948\beta$$

$$\varphi_1 = 0.229\chi_1 + 0.529\chi_2 + 0.817\chi_3$$
$$\varphi_2 = 0.839\chi_1 + 0.318\chi_2 - 0.441\chi_3$$
$$\varphi_3 = 0.112\chi_1 - 0.849\chi_2 + 0.401\chi_3$$

問題 1　Vinyl Fluoride の波動関数と全 π 電子エネルギー、全 π 電子密度、π 結合次数を求めよ。



ただし、パラメータは

$$\alpha_F = \alpha + 2.1\beta$$
$$\alpha_{adj} = \alpha + 0.2\beta$$
$$\beta_{CF} = 1.25\beta$$

解答

(I)　永年方程式

$$\left.\begin{aligned} &C_1(-\lambda + 2.1) + 1.25C_2 = 0 \\ &1.25C_1 + C_2(-\lambda + 0.2) + C_3 = 0 \\ &C_2 - \lambda C_3 = 0 \end{aligned}\right\} \quad (8)$$

$$\begin{vmatrix} -\lambda + 2.1 & 1.25 & 0 \\ 1.25 & -\lambda + 0.2 & 1 \\ 0 & 1 & -\lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (9)$$

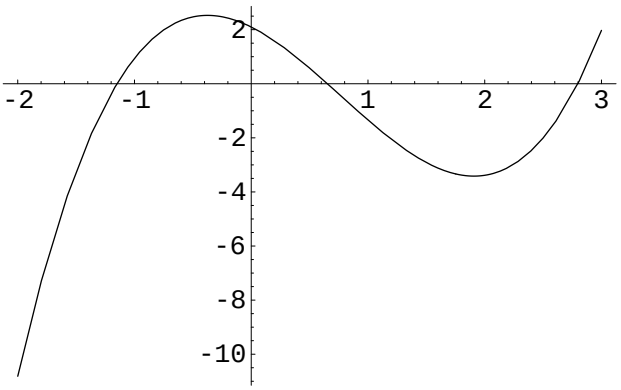


図 7: $f(\lambda) = \lambda^3 - 2.3\lambda^2 - 2.1425\lambda + 2.1$

(9) は

$$f(\lambda) = \lambda^3 - 2.3\lambda^2 - 2.1425\lambda + 2.1 = 0 \quad (10)$$

とできる。

(II)　λ の値を求める。(10) に $\lambda = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots$ を代入すると (図 7) が得られる。従って、(10) 式の根は、-2 ~ 1, 0 ~ 1, 2 ~ 3 の間にある。今 2 ~ 3 の間にある根を Newton 法で求めよう。Newton 法は、$f(\lambda)$ の近似解が分かっているとき、近似根を反復修正して真の根に近づける収束の速い方法で、$f(\lambda)$ の導関数が簡単に求められるときに有用な手法である。具体的には

$$\lambda_{n+1} = \lambda_n - \frac{f(\lambda_n)}{f'(\lambda_n)}$$

を繰り返し、真の値に近づける。今、$\lambda_0 = 3$ とすると、$(f'(\lambda) = 3\lambda^2 - 4.6\lambda - 2.1425)$

$$\lambda_1 = 3 - \frac{f(3)}{f'(3)} = 2.8261$$
$$\lambda_2 = 2.8261 - \frac{f(2.8261)}{f'(2.8261)} = 2.79793$$
$$\lambda_3 = 2.79793 - \frac{f(2.79793)}{f'(2.79793)} = 2.79752$$

$f(2.79752) = -0.00004$ となるので、この近似値は 4 桁まで等しい。同様にして、$\lambda = 0.65266, -1.15015$ を得る。

(III)　係数 C_1, C_2, C_3 の値を求める。

(a) $\lambda_1 = 2.79752$ のとき、(8) より、

$$C_{1,1} = \frac{1.25C_{2,1}}{2.79752 - 2.1} = 1.79206C_{2,1} \tag{11}$$

$$C_{3,1} = \frac{C_{2,1}}{2.79752} = 0.35746C_{2,1} \tag{12}$$

規格化条件 $C_{1,1}^2 + C_{2,1}^2 + C_{3,1}^2 = 1$ に、(11),(12) を代入すると、

$$C_{2,1} = 0.4800,\ C_{1,1} = 0.8602,\ C_{3,1} = 0.1716$$

が得られる。同様にして、

(b) $\lambda_2 = 0.65266$ のとき、

$$C_{1,2} = 0.4269,\ C_{2,2} = -0.4943,\ C_{3,2} = -0.7574$$

(c) $\lambda_3 = -1.15018$ のとき、

$$C_{1,3} = 0.2787,\ C_{2,3} = -0.7274,\ C_{3,3} = 0.6301$$

(IV) 波動関数は、

$$\varepsilon_1 = \alpha + 2.79752\beta$$
$$\varepsilon_2 = \alpha + 0.65266\beta$$
$$\varepsilon_3 = \alpha - 1.15018\beta$$

$$\varphi_1 = 0.8602\chi_1 + 0.4800\chi_2 + 0.1716\chi_3$$
$$\varphi_2 = 0.4269\chi_1 - 0.4943\chi_2 - 0.7574\chi_3$$
$$\varphi_3 = 0.2787\chi_1 - 0.7274\chi_2 + 0.6301\chi_3$$

のようになる (図 9)。

(V) 全 π 電子エネルギー この分子の π 電子数は 4 個 (F= 2) で、電子配置は (図 8) のようになる。従って、

$$E_\pi = 2(\varepsilon_1 + \varepsilon_2) = 4\alpha + 6.9004\beta$$

(VI) 全 π 電子密度 $q_r = 2\sum_{i=1}^{OCC}(C_{r,i})^2$

$$q_1 = 2\left[(0.8602)^2 + (0.4269)^2\right] = 1.8443$$
$$q_2 = 2\left[(0.4800)^2 + (-0.4943)^2\right] = 0.9495$$
$$q_3 = 2\left[(0.1716)^2 + (-0.7574)^2\right] = 1.2062$$

Net charge Q_r

$$Q_1 = 2 - 1.8443 = +0.1553$$
$$Q_2 = 1 - 0.9495 = +0.0505$$
$$Q_3 = 1 - 1.2062 = -0.2062$$

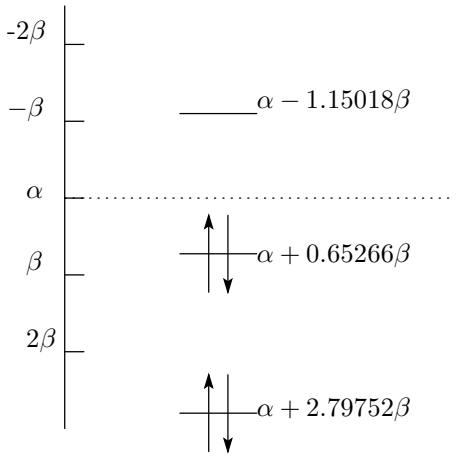


図 8: Vinyl Fluoride の軌道エネルギー

[check]

$$q_1 + q_2 + q_3 = 4.0 \quad (\text{全}\pi\text{電子数})$$

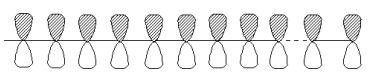
(VII) π 結合次数 $P_{rs} = 2\sum_{i=1}^{OCC} C_{ri}C_{si}$

$$P_{12} = 2\left[(0.8602)(0.4800) + (0.4269)(-0.4943)\right] = 0.4038$$
$$P_{23} = 2\left[(0.4800)(0.1716) + (-0.4943)(-0.7574)\right] = 0.9135$$

$$\overset{+0.1553}{\mathrm{F}} \underbrace{-}_{0.4038} \overset{+0.0505}{\mathrm{C}} \underbrace{=}_{0.9135} \overset{-0.2062}{\mathrm{C}}$$

1.4 一般的に解ける問題

1.4.1 n 個の炭素原子からなる直鎖状ポリエン



ブタジエンを一般化した式を書けば、

$$\begin{cases} (-\lambda)C_1 + C_2 = 0 \\ C_1 + (-\lambda)C_2 + C_3 = 0 \\ C_2 + (-\lambda)C_3 + C_4 = 0 \\ \qquad\qquad \vdots \\ C_{n-2} + (-\lambda)C_{n-1} + C_n = 0 \\ C_{n-1} + (-\lambda)C_n = 0 \end{cases}$$

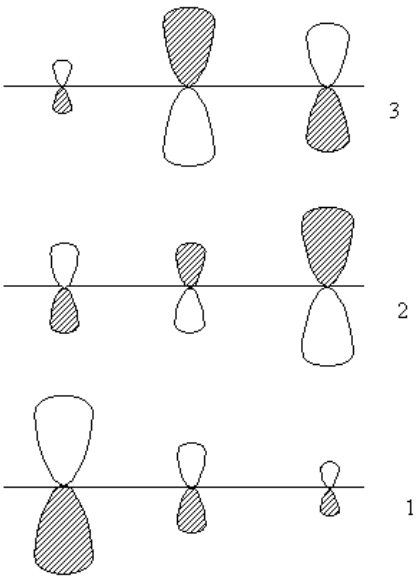


図 9: $\mathbf{F}-\mathbf{C}=\mathbf{C}$

この式を解くと[2]、

$$\lambda_j = 2\cos\theta = 2\cos\left(\frac{\pi}{n+1}j\right) \quad (j=1,2,\cdots,n)$$

$$\varepsilon_j = \alpha+\lambda_j\beta = \alpha+2\beta\cos\left(\frac{\pi}{n+1}j\right)$$

$$\varphi_j = \sqrt{\frac{2}{n+1}}\sum_{p=1}^{n}\sin\left[\left(\frac{\pi}{n+1}jp\right)\right]\cdot\chi_p$$

図示すると (図 10) のようになる。

ポリエンの吸収スペクトル

ポリエンの一般解より、HOMO[3], LUMO[4]のエネルギー差 $\Delta\varepsilon$ は、

$$\begin{aligned}\Delta\varepsilon &= \varepsilon_{\frac{n}{2}+1}-\varepsilon_{\frac{n}{2}}\\ &= \left\{\alpha+2\beta\cos\frac{\pi}{n+1}\left(\frac{n}{2}+1\right)\right\}\\ &\quad -\left\{\alpha+2\beta\cos\frac{\pi}{n+1}\left(\frac{n}{2}\right)\right\}\\ &= -4\beta\sin\frac{\pi}{2(n+1)}\end{aligned}$$

n が大きいと、

$$\Delta\varepsilon \approx -\frac{2\beta\pi}{n+1}$$

[2] $C_p = C\sin\theta p$ とおく。
[3] Highest Occupied Molecular Orbital: 最高被占軌道
[4] Lowest Unoccupied Molecular Orbital: 最低空軌道

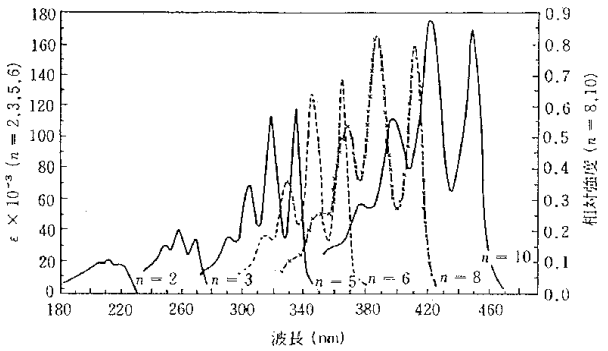


図 11: ポリエン $\mathrm{H(CH=CH)_nH(all}\ trans)$ の吸収スペクトル F. Sondheimer et.al., J. Amer. Chem. Soc., 83, 1678(1961)

表 4: ポリエンの二重結合と吸収波長

polyene	C = C の数	吸収波長 (nm)
ethylene	1	165
butadiene	2	210
hexatriene	3	250
octatetraene	4	300
vitamina A	5	328
$\alpha-$carotene	10	445
$\gamma-$carotene	11	460

一方、分子が光を吸収するための条件の一つは、

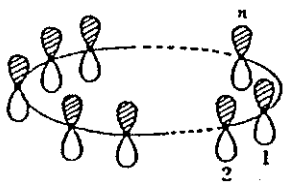
$$\varepsilon = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad \lambda: \text{光の波長}$$

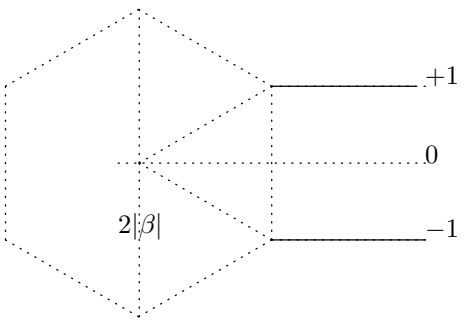
であるから、

$$\lambda = -\frac{hc}{2\beta\pi}(n+1)$$

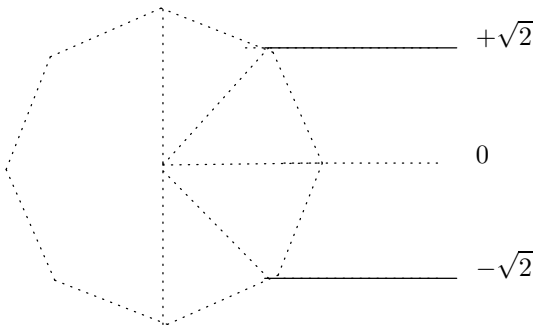
共役二重結合系の長さが増加 ($n \longrightarrow$ 大) につれて、吸収する光の波長は長くなる。ポリエンについての電子吸収スペクトルの実験結果では、λ は $\sqrt{n}$ に比例して大きくなる。吸収スペクトルの実験値は (図 11) のようになる。ピークの値は (表 4) のようになる。

1.4.2 n 個の炭素原子からなる環状ポリエン

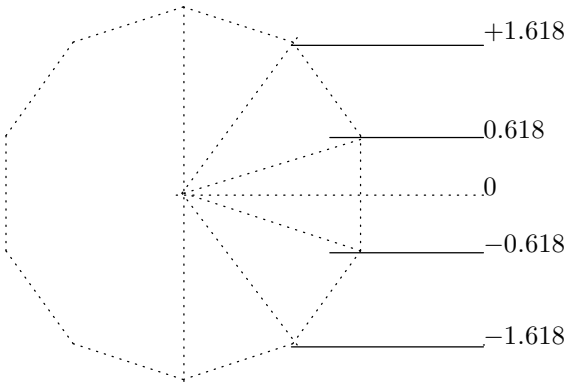




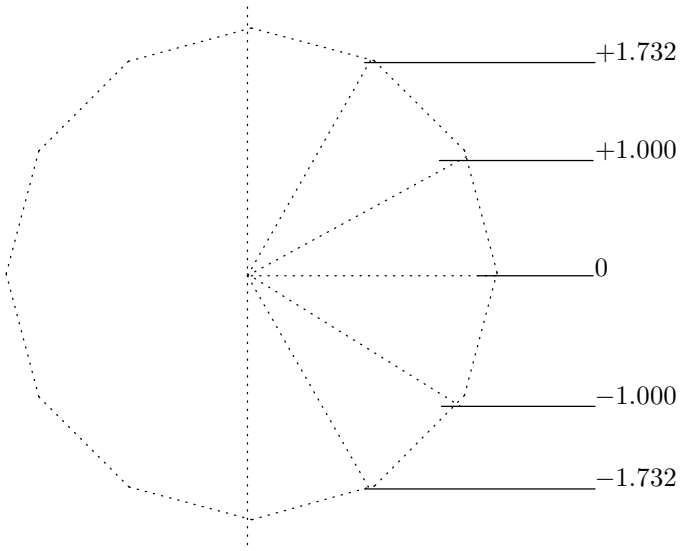
$n = 2$ ethylene



$n = 3$ aril



$n = 4$ butadien



$n = 5$ pentadien

図 10: 直鎖状ポリエンの軌道エネルギー

$$\left.\begin{aligned}(-\lambda)C_1 + C_2 + C_n &= 0\\ C_1 + (-\lambda)C_2 + C_3 &= 0\\ &\vdots\\ C_1 + C_{n-1} + (-\lambda)C_n &= 0\end{aligned}\right\}$$

$$\varepsilon_j = \alpha + \lambda_j\beta = \alpha + 2\beta\cos\left(\frac{2\pi}{n}j\right) \quad (j = 1, 2, \cdots, n)$$

$$\varphi_j = \sqrt{\frac{1}{n}}\sum_{P=1}^{n} e^{i(\frac{2\pi j}{n})P}\chi_P$$

${}^*C_P = Ce^{i\theta P}$とおくこと。

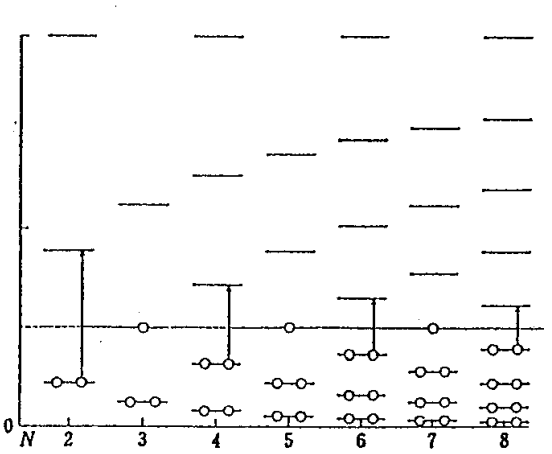


図 13: 鎖状ポリエンの Hückel 模型

Hückel 則 ($4n+2$ 則)

環状ポリエンが閉殻構造をとる条件を調べる。最低のエネルギー準位は常に非縮退準位で、その上の準位は n が奇数ならば 2 重縮重、n が偶数ならば最高の準位を除いて 2 重に縮重している。最低の準位に電子 2 個を収容し、あの 2ν 個の準位に $2\times 2\nu = 4\nu$ 個の電子を収容するようになっていれば、その系は閉殻構造をとる。従って、全電子数 N が、

$$N = 4\nu + 2 \quad (\nu = 1, 2, \cdots,)$$

であればよい ((図 12) 参照)。分子が閉殻構造を持つことは、エネルギー的に低く安定であることを示している。共役分子では上の条件を芳香性の条件[5]と呼んでいる。ベンゼン $(N = 6, \nu = 1)$ はその最小の例である。

鎖状ポリエンの最高被占と最低空軌道間の遷移エネルギー

$$\begin{aligned}\Delta E &= E_{k+1} - E_k \quad \left(k = \frac{n}{2}\right)\\ &= 4|\beta|\cos\frac{\frac{n\pi}{2}}{n+1}\\ &= 2|\beta|\sin\frac{\pi}{2(n+1)}\end{aligned}$$

n が大きいときの波長 λ は、

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} \longrightarrow \frac{n+1}{2\pi\beta}$$

波長は π 電子の動く領域の長さに比例して増加する ((図 13) 参照)。

表 5: 吸収の色と物質の色の関係

波長 (Å)	吸収バンドの色	補色 (物質の色)
4000 ~ 4350	violet	黄緑
4350 ~ 4800	blue	黄
4800 ~ 4900	green blue	橙
4900 ~ 5000	blue green	赤
5000 ~ 5600	green	紫紅
5600 ~ 5800	yellow green	紫
5800 ~ 5950	yellow	青
5950 ~ 6050	orange	緑青
6050 ~ 7500	red	青緑
7500 ~ 8000	purple	緑

フェノールフタレインはなぜアルカリ性で赤くなるのか?

酸性溶液中の構造式 (図 14) をみると、中心の C 原子は 4 本の σ 結合をもち、飽和されてしまって共役系に加わっていない。したがって、この分子は共役二重結合系としては、孤立したフェノール二つとベンジル酸一つから成り立つものと見なすことができる。このため、この分子の電子吸収スペクトルはフェ

[5]芳香性の条件を全部書いておく。
(I) 環状構造をとること。
(II) 完全共役であること。
(III) 平面構造をとること。
(IV) Hückel 則が成り立つこと。

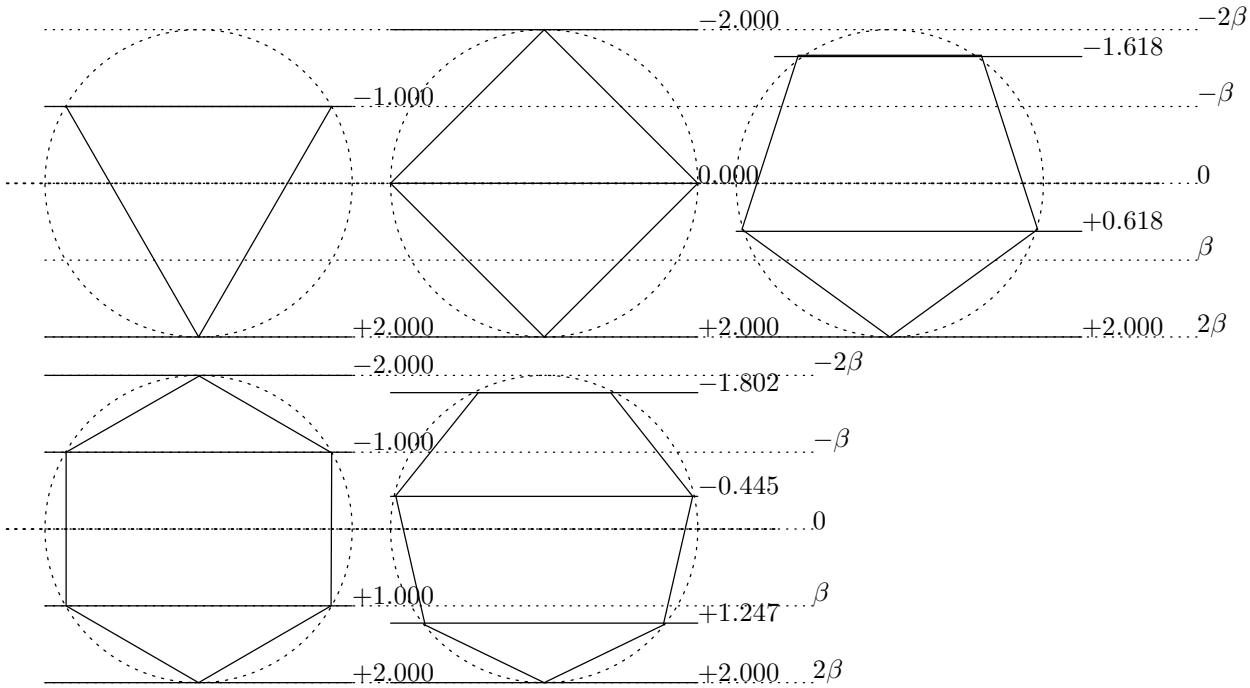


図 12: 環状ポリエンの軌道エネルギー準位

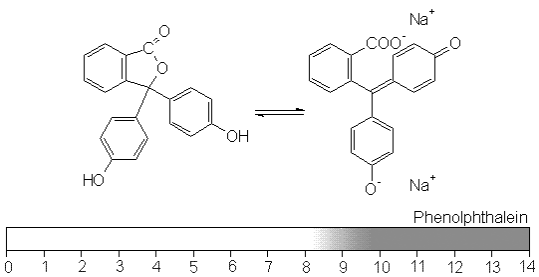


図 14: フェノールフタレイン

ノールとベンジル酸のスペクトルの重なったものとして現れ、近紫外領域に吸収をもつ。したがって無色である。アルカリ性側の構造式をみると、中心の C 原子を通じて三つのベンゼン環は共役している。このため、π 電子は分子全体を回遊し、HOMO-LUMO のエネルギー差が非常に小さくなる。その結果、緑色領域 ($\lambda_{max} = 553\text{nm}$) に大きな吸収を持ち、深紅色を呈する。リトマス試験紙の色の変化も、フェノールフタレインと同じ原理によって起こることは間違いない。すなわち、酸性側で共役二重結合系が短くなり、HOMO-LUMO のエネルギー差が大きくなって短波長の光を吸収し、赤色を呈する。アルカリ性では逆に共役二重結合系が伸びて、HOMO-LUMO のエネルギー差が小さくなり、長波長の光を吸収して青色を呈する。

1.5 交互炭化水素の π 分子軌道における特殊な性質

交互炭化水素

ベンゼンなどのように、共役炭化水素が奇数員環を持たないとき、分子中の炭素原子に 1 つおきに (星) 印を付けることができる。このような炭化水素を偶交互炭化水素という。中性の交互炭化水素の各炭素上の全 π 電子密度はすべて 1 である。

NBMO 法

奇数個の原子からなる奇交互炭化水素においては、$\varepsilon = \alpha$ なるエネルギーの分子軌道 (非結合性分子軌道 NBMO) が現れる。炭素原子に星印をつけるとき、星組炭素数の法が非星組炭素数より多くなるようにする。NBMO における非星組炭素の係数は 0 となり、かつ 1 個の非星組炭素に結合している星組炭素の NBMO の係数の和は 0 になる。

NBMO 法の例 1:) $C_1^* - C_2 - C_3^* - C_4 - C_5^*$

NBMO 法により、

$$C_2 = C_4 = 0$$
$$C_1 + C_3 = 0$$
$$C_3 + C_5 = 0$$

規格化条件より、

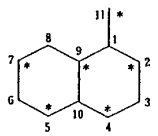
$$C_1^2 + C_2^2 + C_3^2 + C_4^2 + C_5^2 = 1$$

ゆえに、

$$C_1 = \frac{1}{\sqrt{3}},\ C_2 = 0,\ C_3 = -\frac{1}{\sqrt{3}},\ C_4 = 0,\ C_5 = \frac{1}{\sqrt{3}}$$
$$C_1^2 = \frac{1}{3},\ C_2^2 = 0,\ C_3^2 = \frac{1}{3},\ C_4^2 = 0,\ C_5^2 = \frac{1}{3}$$

※ (各原子の係数)^2 は不対電子密度。

NBMO 法の例 2:)



NBMO 法により、

$$C_1 = C_3 = C_6 = C_8 = C_{10} = 0$$
$$C_{11} + C_2 + C_9 = 0$$
$$C_2 + C_4 = 0$$
$$C_4 + C_5 + C_9 = 0$$
$$C_5 + C_7 = 0$$

$$C_7 + C_9 = 0$$

$$\begin{cases} C_1^2 = 0,\ C_2^2 = 0.2,\ C_3^2 = 0,\ C_4^2 = 0.2, \\ C_5^2 = 0.05,\ C_6^2 = 0,\ C_7^2 = 0.05,\ C_8^2 = 0, \\ C_9^2 = 0.05,\ C_{10} = 0,\ C_{11} = 0.45 \end{cases}$$

2 その他の資料

H_3^+ の構造は直線か三角形か?

(I) 直線構造 $(H_1 - H_2 - H_3)^+$ として考えたとき

$$\begin{vmatrix} -\lambda & 1 & 0 \\ 1 & -\lambda & 1 \\ 0 & 1 & -\lambda \end{vmatrix} = 0$$

$$\lambda = \sqrt{2},\ 0,\ -\sqrt{2}$$

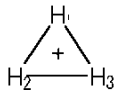
全エネルギー

$$E = 2(\alpha + \sqrt{2}\beta)$$

安定化エネルギー

$$\Delta E = 2(\alpha + \sqrt{2}\beta) - 2\alpha = 2\sqrt{2}\beta$$

(II) 三角形として考えたとき



$$\begin{vmatrix} -\lambda & 1 & 1 \\ 1 & -\lambda & 1 \\ 1 & 1 & -\lambda \end{vmatrix} = 0$$

$$\lambda = 2,\ -1(\text{重根})$$

全エネルギー

$$E = 2(\alpha + 2\beta)$$

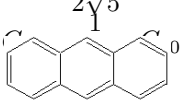
安定化エネルギー

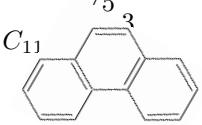
$$\Delta E = 2(\alpha + 2\beta) - 2\alpha = 4\beta$$

図示すると、(図 15) のようになる。
$\beta < 0$ であるから、H_3^+ は結合エネルギーの大きい三角形構造をとる。

アントラセンとフェナントレン

$$\therefore \begin{cases} C_1 = 0,\ C_2 = \frac{1}{\sqrt{5}},\ C_3 = 0,\ C_4 = -\frac{1}{\sqrt{5}}, \\ C_5 = \frac{1}{2\sqrt{5}} C_6 = 0,\ C_7 = -\frac{1}{\sqrt{5}},\ C_8 = 0, \\ C_9 = \frac{1}{2\sqrt{5}},\ C_{10} = 0,\ C_{11} \end{cases}$$





$$E = 14\alpha + 19.3136\beta \quad E = 14\alpha + 19.4484\beta$$

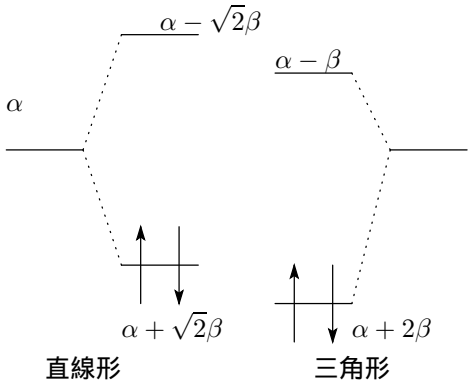


図 15: 直線形と三角形の H_3^+ の HMO エネルギー

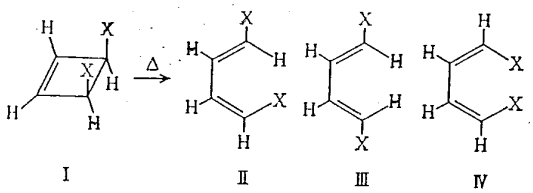


図 16: シクロブテンと *cis*– ブタジエン

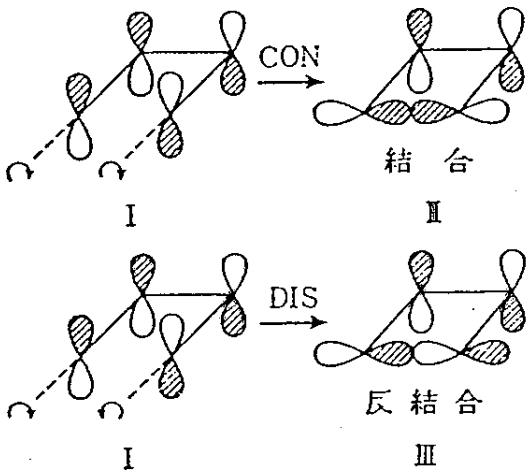


図 18: *cis*– ブタジエンの HOMO

2.1 フロンティア軌道理論

Woodward-Hoffmann の方法

(図 16) の I はシクロブテンの二つの H が X = CH_3 で置き換えてある。加熱した場合の環の開き方を実験的に調べると、II の形が圧倒的に生成されて 、III, IV は見あたらない。IV は二つの CH_3 の間の立体障害でできにくいと想像されるが、III がないという事実は立体障害では説明できない。これがヘキサトリエンとシクロヘキサジエンになると、熱的には (図

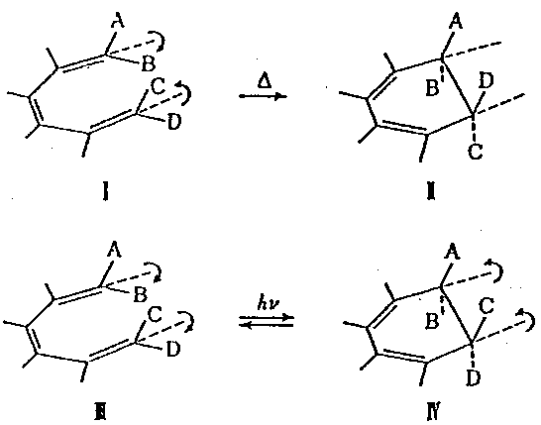


図 17: ヘキサトリエンとシクロヘキサジエン

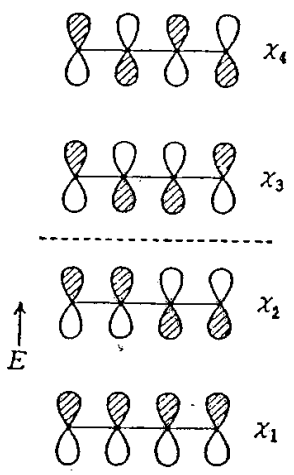


図 19: ブタジエン

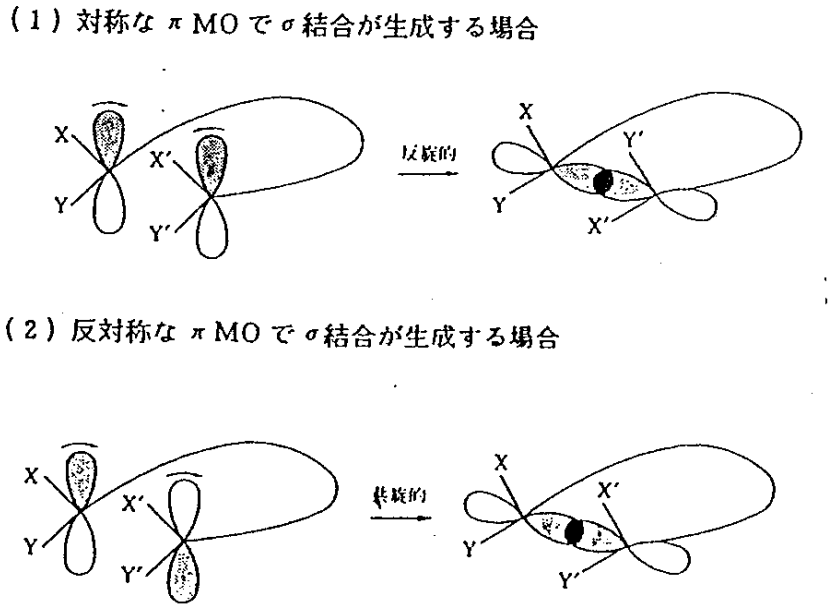


図 21: 共旋・反旋

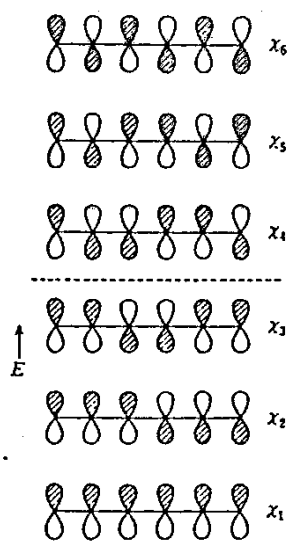


図 20: ヘキサトリエン

17) の I → II, 光を当てると III⇌IV となり、開閉端のまわり方がはっきり定まっていることが知られている。(図 16) の I → II, (図 17) の III → IV のまわり方は同じで共旋的 (conrotatory) と呼ばれ、(図 16) の I → III, (図 17) の I → II のまわり方は反旋的と呼ばれる。

Woodward と Hoffmann は、始めこのような立体特異性が “開いた鎖の系の最高被占分子軌道 (HOMO) の形で決定される” という立場をとった。(図 21) で (1) の反応を反旋的、(2) の反応を共旋的という。

Woodward-Hoffmann 則

(I) 熱閉環反応は、HOMO の電子が立体選択的反応性を決定する。従って HOMO が対称な場合 $(4n+2)$ 反応は反旋的に進む。一方 C 原子の数が $4n$ の場合には、HOMO の対称性は反対称であるので、反応は共旋的に進む。

(II) 光開環反応では、LUMO に励起された電子が立体選択的反応性を決定する。C 原子の数が、$4n$+2 の場合には、LUMO は反対称であるから反応は共旋的に進む。一方 $4n$ の場合には、LUMO は対称であるから、反応は共旋的に進む。

Typeset by XƎMTEXwith $\mathcal{AMS}$-package