

基礎量子化学

2011年4月～8月

6月17日 第9回

11章 分子構造

分子軌道法

11・5 異核二原子分子

多原子分子系の分子オービタル

11・6 ヒュッケル近似

○7月15日は学会のため休講します。

高分子学会夏季大学(福井市)副運営委員長
補講日程が決まれば掲示します。

担当教員:

福井大学大学院工学研究科生物応用化学専攻准教授

前田史郎

E-mail: smaeda@u-fukui.ac.jp

URL: <http://acbio2.acbio.u-fukui.ac.jp/phychem/maeda/kougi>

教科書:

アトキンス物理化学(第8版)、東京化学同人

10章 原子構造と原子スペクトル

11章 分子構造

1

6月10日, 番号, 氏名

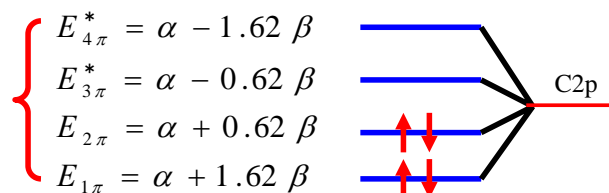
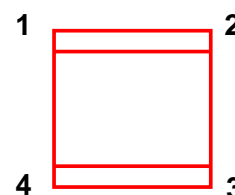
(1) 例題11・5 非局在化エネルギーの見積もり

ヒュッケル近似を使ってシクロブタジエンの π オービタルに対する永年方程式を書き, これを展開せよ.

そして,

- ①4つのエネルギー準位のエネルギー
- ②全エネルギー E_{π}
- ③非局在化エネルギー

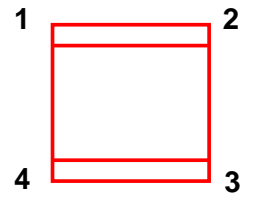
を求め, ブタジエンの例にならってエネルギー準位図を描いて基底電子配置を示せ.



1,3-ブタジエンのエネルギー準位図

2

自習問題14・8シクロブタジエンの永年行列式を展開せよ。
シクロブタジエンにヒュッケル近似を適用する。



$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & \beta \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ \beta & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad (17)$$

各要素を β で割って, $(\alpha - E)/\beta = x$ とおくと,

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad (18)$$

ブタジエンと違って, C1とC4
が繋がっている(結合し
ているので), 行列式の1行4
列および4行1列の成分が
“1”になっている。

3

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 1 & x \end{vmatrix}$$

1行目を使って展開する。

$$= (-1)^{1+1} \cdot x \cdot \begin{vmatrix} 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \\ 1 & 0 & 1 \end{vmatrix} + (-1)^{1+2} \cdot 1 \cdot \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & x & 1 \\ 1 & 1 & x \end{vmatrix} + (-1)^{1+4} \cdot 1 \cdot \begin{vmatrix} 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \\ 1 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

$$= x \cdot \begin{vmatrix} 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \\ 1 & 0 & 1 \end{vmatrix} + (-1) \cdot \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & x & 1 \\ 1 & 1 & x \end{vmatrix} + (-1) \cdot \begin{vmatrix} 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \\ 1 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

$$= x(x^3 - 2x) - (x^2 + 1 - 1) - (1 + x^2 - 1) = x^4 - 2x^2 - x^2 - x^2$$

$$= x^4 - 4x^2 = x^2(x^2 - 4)$$

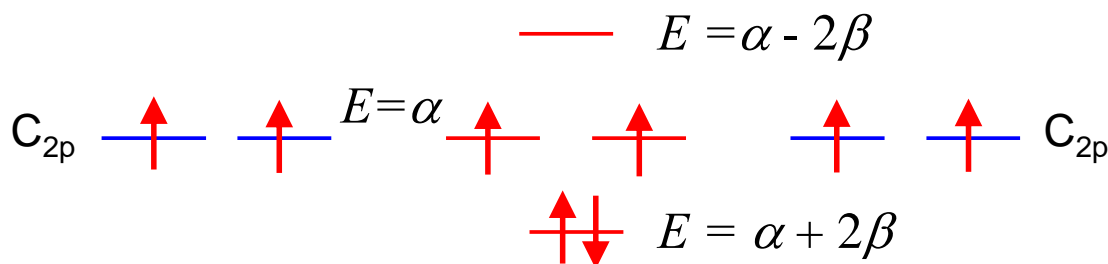
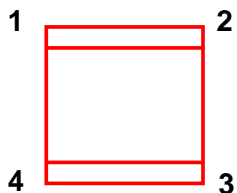
4

$$x^2(x^2 - 4) = 0$$

$$\therefore x = 0 \text{ (重根)}, x = \pm 2$$

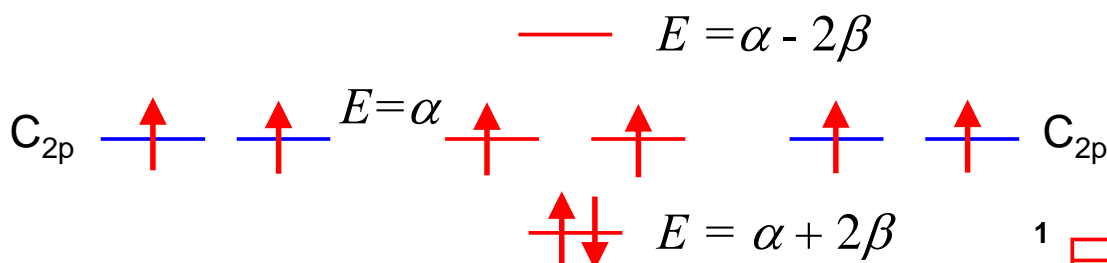
$(\alpha - E)/\beta = x$ であるから

$$\begin{cases} E = \alpha, \alpha \\ \frac{(\alpha - E)}{\beta} = \pm 2, \quad \therefore E = \alpha \pm 2\beta \end{cases}$$



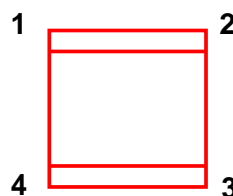
$$\text{全エネルギー} - E\pi \text{ は } E\pi = 2(\alpha + 2\beta) + 2\alpha = 4\alpha + 4\beta$$

5



全エネルギー $- E\pi$ は,

$$E\pi = 2(\alpha + 2\beta) + 2\alpha = 4\alpha + 4\beta$$



シクロブタジエンの π 結合が C_1-C_2 と C_3-C_4 に局在しているとする、全 π 電子結合エネルギーはエチレンの2倍であることが期待される。

そして,

$$\begin{aligned} E\pi(\text{ブタジエン}) - 2 \times E\pi(\text{エチレン}) &= 4\alpha + 4\beta - 2(2\alpha + 2\beta) \\ &= 0 \end{aligned}$$

つまり、シクロブタジエンでは非局在化安定化エネルギーは **ゼロ** である。

6

Simple Huckel Method Calculation

出力例

Cyclobutadiene

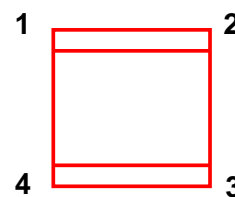
File of Result Data = cyclobutadiene.txt

Number of Pi-orbitals = 4

Number of Electrons = 4

Lower Triangle of Huckel Secular Equation

	1	2	3	4
1:	0.00			
2:	1.00	0.00		
3:	0.00	1.00	0.00	
4:	1.00	0.00	1.00	0.00



$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

Hückel分子軌道法計算プログラム

首都大学東京 理工学研究科 分子物質化学専攻

理論化学研究室(波田研究室) <http://riron01.chem.metro-u.ac.jp/>

7

Orbital Energies and Molecular Orbitals

	1	2	3	4
$\alpha+2\beta$				
-x	2.00000	0.00000	0.00000	-2.00000
Occp	2.00	1.00	1.00	0.00
1	-0.50000	0.00000	-0.70711	-0.50000
2	-0.50000	-0.70711	0.00000	0.50000
3	-0.50000	0.00000	0.70711	-0.50000
4	-0.50000	0.70711	0.00000	0.50000

Total Pi-Electron Energy = (4) x alpha + (4.00000) x beta
 Resonance Energy = (0.00000) x beta

全エネルギー E_{π} は, $E_{\pi} = 2(\alpha+2\beta) + 2\alpha = 4\alpha+4\beta$

E_{π} (ブタジエン) - 2 x E_{π} (エチレン) = $4\alpha+4\beta - 2(2\alpha+2\beta) = 0$

つまり, シクロブタジエンでは非局在化安定化エネルギーはゼロである.

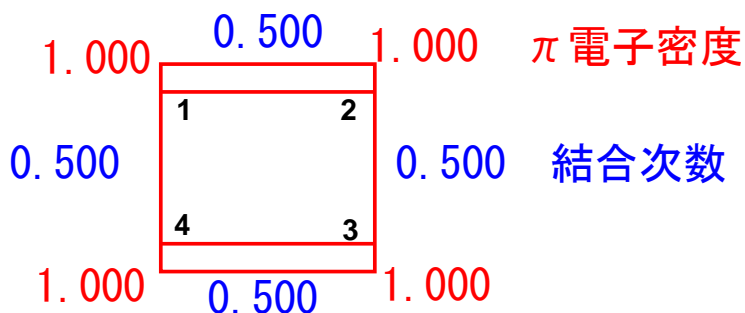
8

Electron Population on atom π 電子密度

atom	Population
1	1.00000
2	1.00000
3	1.00000
4	1.00000

Bond-Order Matrix 結合次数

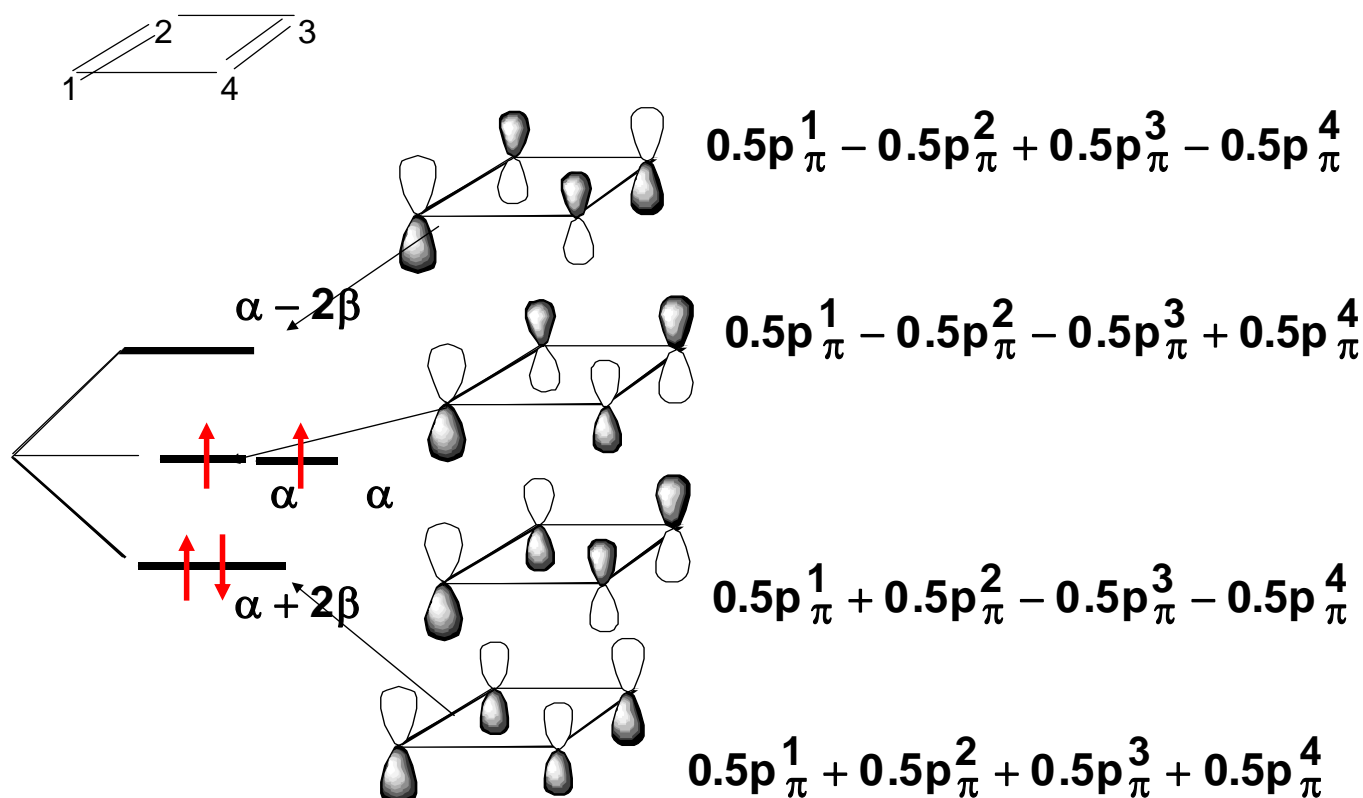
2- 1	0.50000	3- 1	0.00000	3- 2	0.50000
4- 1	0.50000	4- 2	0.00000	4- 3	0.50000



9

The Hückel method

Cyclobutadiene



10

2011年度 授業内容

1. 水素型原子の構造とスペクトル
2. 原子オービタルとそのエネルギー
3. スペクトル遷移と選択律
4. 多電子原子の構造
5. 一重項状態と三重項状態
6. ボルン・オッペンハイマー近似
7. 原子価結合法
8. 水素分子
9. 等核二原子分子
10. 異核二原子分子・多原子分子
11. 混成オービタル
12. 分子軌道法
13. 変分原理
14. ヒュッケル分子軌道法(1)
15. ヒュッケル分子軌道法(2)

11

多原子分子系の分子オービタル

多原子分子の分子オービタルは、二原子分子のときと同じ仕方で作られるが、少しだけ違うのは、分子オービタルを組み立てるのにもっと多くの原子オービタルを使うことである。二原子分子と同様に、多原子分子の分子オービタルも分子全体に広がっている。分子オービタルは一般的な形、

$$\Psi = \sum_i c_i \chi_i$$

を持つ。 χ_i は原子オービタルで、和は分子中の全ての原子の全ての原子価殻オービタルについてとる。係数を求めるには、二原子分子の場合と同様に、永年方程式と永年行列式を立て、後者をエネルギーについて解き、ついでこれらのエネルギーを永年方程式に当てはめて、それぞれの分子オービタルについて原子オービタルの係数を求める。

12

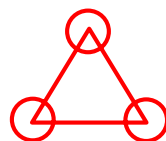
二原子分子と多原子分子の主な違いは、とりうる形の多様性である。二原子分子は必ず直線であるが、たとえば三原子分子は直線形であってもよいし、決まった結合角を持つ折れ曲がった構造でも良いし、環状分子であってもよい。



直線型



折れ曲がり型



環状型

多原子分子の形—結合長と結合角を指定すると決まる—を予測するには、分子の全エネルギーを種々の原子核位置について計算し、最低エネルギーを与える原子配置がどれであるかを決めればよい。

11・6 ヒュッケル近似

ヒュッケルが1931年に提唱した一組の近似を使うことによって、共役分子の π 分子オービタルのエネルギー準位図を作ることができる。

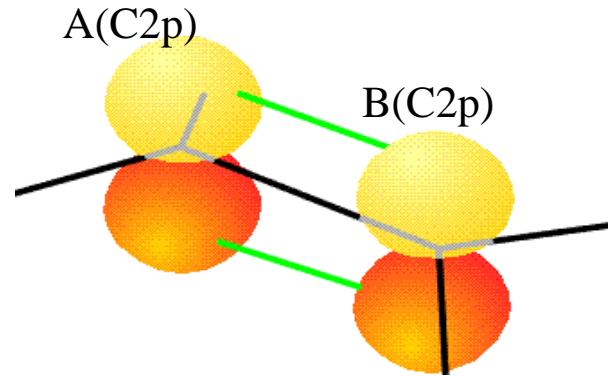
- 1) π オービタルは σ オービタルとは分離して取り扱う。(π 電子近似)
- 2) すべてのクーロン積分 α_{ij} を α に等しいとする。
- 3) すべての重なり積分 $S_{ij} (i \neq j) = 0$ とする。
- 4) 隣接していない原子間の共鳴積分 β_{ij} はすべて0とする。
- 5) 隣接する原子間の共鳴積分 β_{ij} を β に等しいとする。

はじめに、近似(1)と(2)を導入する。

π オービタルを, 分子面に垂直なC2pオービタルのLCAO-MOとして表す.

(1) エテン ethene (エチレン ethylene)

$$\psi = c_A A + c_B B \quad (1)$$



(2) ブタジエン butadiene

$$\psi = c_A A + c_B B + c_C C + c_D D \quad (2)$$

炭素原子 n の2pオービタルを ψ_n とすると, π オービタルを n 個の ψ_n のLCAO-MOで書くと,

$$\Psi = \sum c_n \Psi_n \quad (3)$$

15

変分法を用いる. エネルギー期待値 E を求めて, $\frac{\partial E}{\partial c_n}$ とする.

$$\begin{aligned} E &= \frac{\int \Psi_n^* \hat{H} \Psi_n d\tau}{\int \Psi_n^* \Psi_n d\tau} \\ &= \frac{\sum_i \sum_j c_i^* c_j H_{ij}}{\sum_i \sum_j c_i^* c_j S_{ij}} \quad (4) \end{aligned}$$

ここで,

$$H_{ij} = \int \Psi_i^* \hat{H} \Psi_j d\tau \quad (5)$$

$$S_{ij} = \int \Psi_i^* \Psi_j d\tau \quad (6)$$

$\left\{ \begin{array}{l} i=j \text{ のとき, } H_{ii} = \alpha_i \text{ ; クーロン積分} \\ i \neq j \text{ のとき, } H_{ij} = \beta_{ij} \text{ ; 共鳴積分} \end{array} \right.$

$i \neq j$ のとき $S_{ii} = S$, $i=j$ のとき $S_{ii} = 1$

; 重なり積分

16

④を書き直すと,

$$E \sum_i \sum_j c_i^* c_j S_{ij} = \sum_i \sum_j c_i^* c_j H_{ij} \quad (7)$$

この E を最小にするためには, 各変数 c_i について

$$\frac{\partial E}{\partial c_i} = 0 \quad (8)$$

とおけば良い.

⑦を c_i^* で偏微分すると,

$$\frac{\partial E}{\partial c_i^*} \sum_i \sum_j c_i^* c_j S_{ij} + E \sum_j c_j S_{ij} = \sum_j c_j H_{ij} \quad (9)$$

ここで $\frac{\partial E}{\partial c_i^*} = 0$ であるから, 次の連立方程式が得られる.

$$\sum_j (H_{ij} - ES_{ij}) c_j = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (10)$$

17

$$\sum_j (H_{ij} - ES_{ij}) c_j = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (10)$$

⑩式が $c_j=0$ という無意味な解以外の解を持つためには, 係数の行列式がゼロでなければならない.

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \cdots & H_{1n} - ES_{1n} \\ H_{21} - ES_{21} & \cdots & \cdots & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ H_{n1} - ES_{n1} & \cdots & \cdots & H_{nn} - ES_{nn} \end{vmatrix} = 0 \quad (11)$$

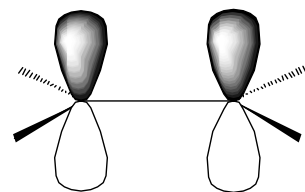
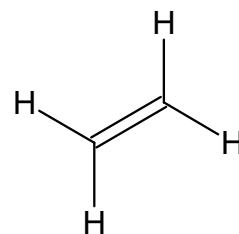
これを永年方程式という.

18

(1) エテン ethene (エチレン ethylene)

永年方程式は次のようになる。

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0 \quad (12)$$



教科書の記述にしたがうと、

$$\left\{ \begin{array}{l} i=j \text{ のとき, } H_{ii} = \alpha_i \text{ ; クーロン積分} \\ i \neq j \text{ のとき, } H_{ij} = \beta_{ij} \text{ ; 共鳴積分} \\ i \neq j \text{ のとき } S_{ii} = S, \text{ } i=j \text{ のとき } S_{ii} = 1 \text{ ; 重なり積分} \end{array} \right.$$

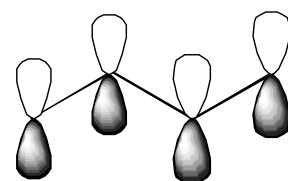
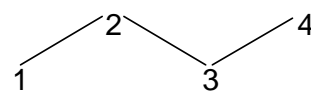
である。原子Aと原子Bは等価であるから、 $\alpha_A = \alpha_B = \alpha$, $\beta_{AB} = \beta_{BA} = \beta$ とすると、

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad (13) \quad (11 \cdot 37)$$

19

(2) ブタジエン butadiene

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & H_{13} - ES_{13} & H_{14} - ES_{14} \\ H_{21} - ES_{21} & \dots & \dots & \dots \\ H_{31} - ES_{31} & \dots & \dots & \dots \\ H_{41} - ES_{41} & \dots & \dots & H_{44} - ES_{44} \end{vmatrix} = 0 \quad (14)$$



教科書の記述にしたがうと、

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta_{AB} - ES_{AB} & \beta_{AC} - ES_{AC} & \beta_{AD} - ES_{AD} \\ \beta_{BA} - ES_{BA} & \dots & \dots & \dots \\ \beta_{CA} - ES_{CA} & \dots & \dots & \dots \\ \beta_{DA} - ES_{DA} & \dots & \dots & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad (15)$$

20

エチレンの永年方程式⑬の解は容易に求められるが、ブタジエンの永年方程式⑮の解を求めるのは容易ではないことはすぐに分かる。

そこで、さらなるヒュッケル近似(3)~(5)を導入する。

- 3)すべての重なり積分 $S_{ij} (i \neq j) = 0$ とする。
- 4)隣接していない原子間の共鳴積分 β_{ij} はすべて0とする。
- 5)隣接する原子間の共鳴積分 β_{ij} を β に等しいとする。

そうすると、永年方程式の

- (1)すべての対角要素: $\alpha - E$
- (2)隣接する原子間の非対角要素: β
- (3)他のすべての要素: 0

となり、計算が容易になる。

11・6(a) エテン(エチレン)とフロンティアオービタル

エチレンにヒュッケル近似を適用すると⑬は次のように簡単になる。

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

行列式を展開すると、

$$(\alpha - E)^2 - \beta^2 = 0$$

$$E^2 - 2\alpha E + \alpha^2 - \beta^2 = 0$$

$$\therefore E_{\pm} = \alpha \pm \sqrt{\alpha^2 - (\alpha^2 - \beta^2)}$$

$$= \alpha \pm \beta$$

全エネルギー E_{π} は

$$E_{\pi} = 2E_{1\pi} = 2\alpha + 2\beta$$

⑬

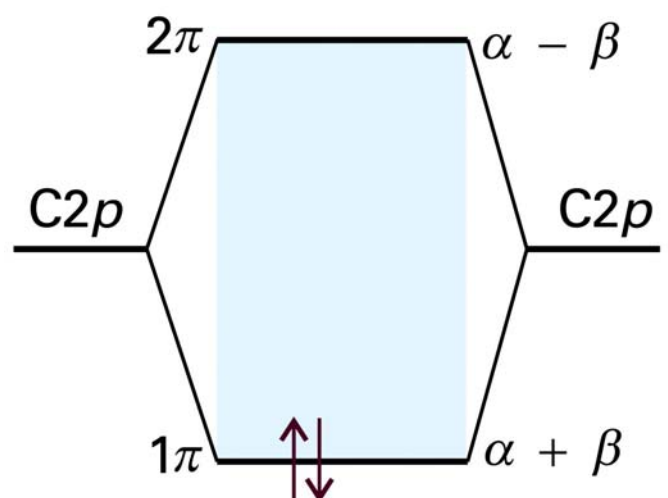


Figure 11-38
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

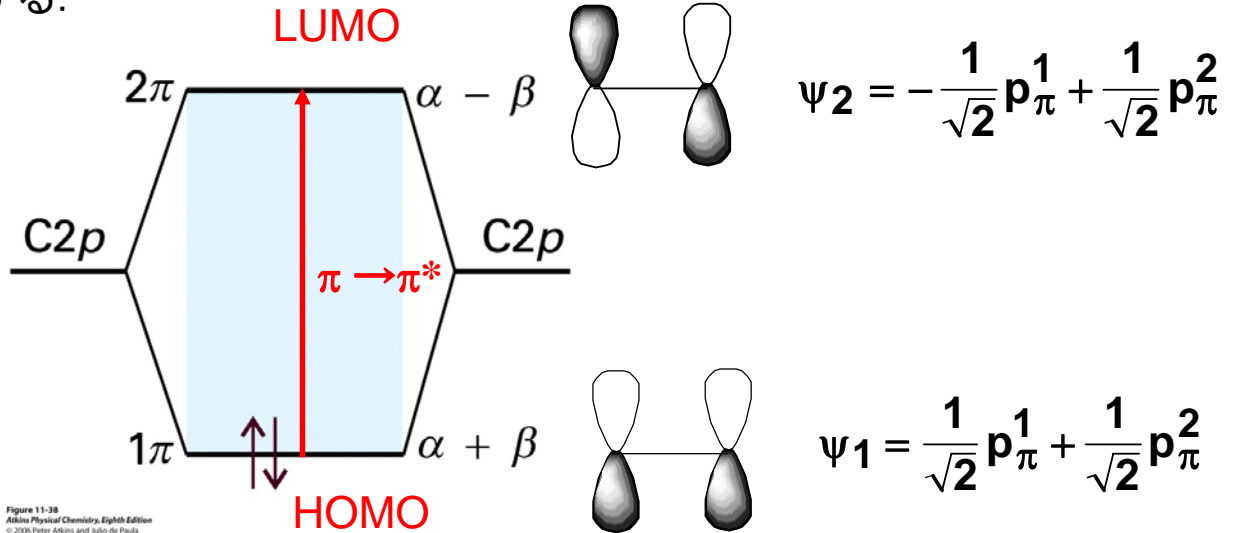
図11・38 エチレンのヒュッケル分子オービタルのエネルギー準位図

エチレンでは

最高被占分子オービタル (HOMO) \longrightarrow 1π オービタル

最低空分子オービタル (LUMO) \longrightarrow $2\pi^*$ オービタル

である。これら二つのオービタルは、エチレンのフロンティアオービタルを形成する。



$\pi \rightarrow \pi^*$ の励起エネルギーは $|E_- - E_+| = 2|\beta|$ である。

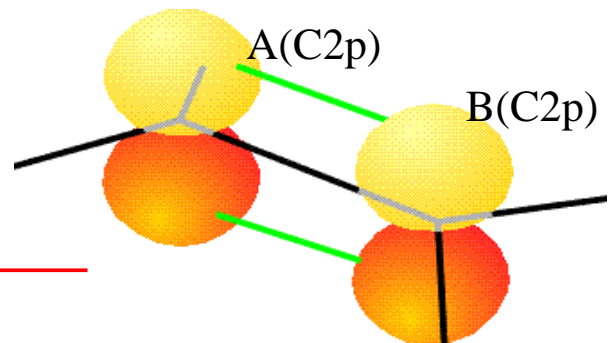
23

○エチレンの π オービタルのヒュッケル近似による取り扱いは、二原子分子の分子軌道法と全く同じである。

π オービタルを、分子面に垂直な $C2p$ オービタルの LCAO-MO として表す。

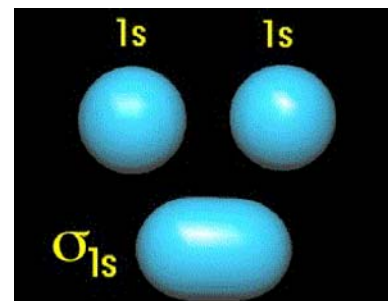
エテン ethene (エチレン ethylene)

$$\psi = c_A A + c_B B$$



二原子分子 AB の分子オービタルとして LCAO-MO を用いる。

$$\psi = c_A A + c_B B$$



24

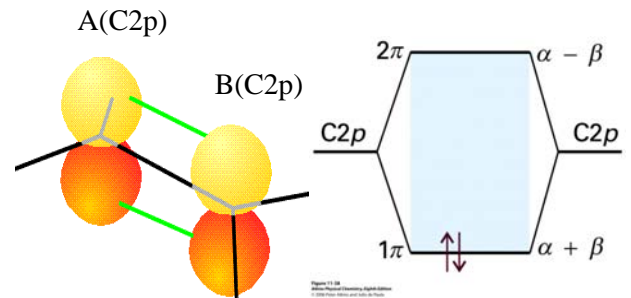
LCAO-MOの係数の決め方

①変分法で求めたエネルギー固有値を永年方程式に代入して係数の比を求める。

②波動関数の規格化条件から係数を計算する。

永年方程式

$$\begin{cases} c_A(\alpha - E) + c_B\beta = 0 \\ c_B(\alpha - E) + c_A\beta = 0 \end{cases}$$



①エネルギー固有値を永年方程式に代入して係数の比を求める。

結合性オービタル $1\pi (E_+)$ では、

$$E_+ = \alpha + \beta$$

$$c_A(\alpha - \alpha - \beta) + c_B\beta = 0$$

$$-c_A\beta + c_B\beta = 0$$

$$\therefore \frac{c_A}{c_B} = 1$$

反結合性オービタル $2\pi^* (E_-)$ では、

$$E_- = \alpha - \beta$$

$$c_A(\alpha - \alpha + \beta) + c_B\beta = 0$$

$$c_A\beta + c_B\beta = 0$$

$$\therefore \frac{c_A}{c_B} = -1$$

②波動関数の規格化条件から係数を計算する。

$$\begin{cases} \Psi_+ = c_A(A + B), & E_+ = \alpha + \beta \\ \Psi_- = c_A(A - B), & E_- = \alpha - \beta \end{cases}$$

規格化を行うと、

$$\begin{aligned} \int \Psi_+^2 d\tau &= c_A^2 \int A^2 d\tau + c_A^2 \int B^2 d\tau + 2c_A^2 \int AB d\tau \\ &= 2c_A^2 + 2c_A^2 S = 2c_A^2 \\ &= 1 \end{aligned}$$

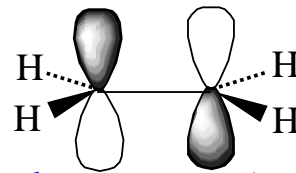
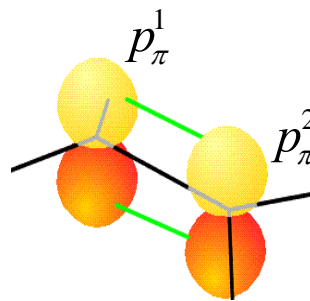
$$\therefore c_A = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$\begin{aligned} \int \Psi_-^2 d\tau &= c_A^2 \int A^2 d\tau + c_A^2 \int B^2 d\tau - 2c_A^2 \int AB d\tau \\ &= 2c_A^2 - 2c_A^2 S = 2c_A^2 \\ &= 1 \end{aligned}$$

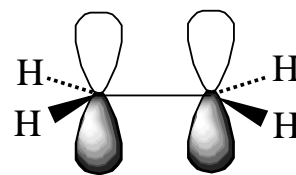
$$\therefore c_A = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

したがって、

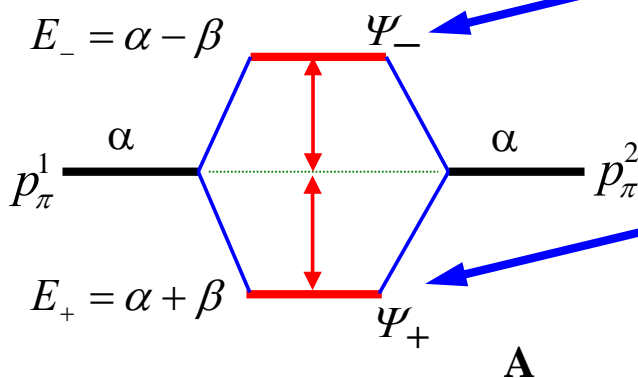
$$\begin{cases} \Psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_\pi^1 + p_\pi^2), & E_+ = \alpha + \beta \\ \Psi_- = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_\pi^1 - p_\pi^2), & E_- = \alpha - \beta \end{cases}$$



$$\psi_- = \frac{1}{\sqrt{2}}p_\pi^1 - \frac{1}{\sqrt{2}}p_\pi^2$$



$$\psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}p_\pi^1 + \frac{1}{\sqrt{2}}p_\pi^2$$



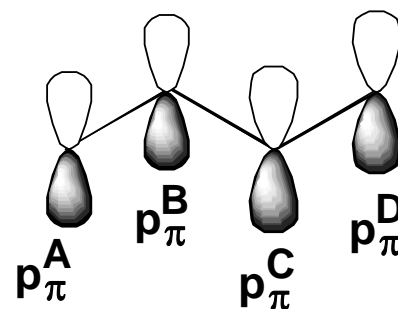
11・6(c) ブタジエンとπ電子結合エネルギー

ブタジエンにヒュッケル近似を適用すると⑬は次のように簡単になる。

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad (17)$$

各要素をβで割って、(α-E)/β=xとおくと、

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad (18)$$



行列式の展開

行列 $A=(a_{ij})$ を n 次の正方行列, $\det(A)$ をその行列式とする.

(1) $n=1$ のとき, $\det(A)=a_{11}$

$$\det(A) = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} = a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21}$$

(2) $n=2$ のとき, $\det(A)=a_{11}a_{22}-a_{12}a_{21}$

(3) $n \geq 2$ のとき, 行列 A の行 i と列 j を削除して作った $(n-1)$ 次の行列式を M_{ij} で表し, A の小行列式という.

行列 $A=(a_{ij})$ の余因子 A_{ij} を次のように定義する.

$$A_{ij} = (-1)^{i+j} M_{ij}$$

そうすると, A の行列式 $\det(A)$ を次のように展開できる.

$$\det(A) = \sum_{j=1}^n a_{ij} A_{ij} = \sum_{j=1}^n (-1)^{i+j} a_{ij} M_{ij}$$

29

行列式の展開の例題

何行目あるいは何列目を使って展開しても結果は同じになるが, 行列の要素がゼロを含むときは, ゼロを多く含む行または列を選んで展開すると計算が簡単になる.

下の例では, ゼロを2個含む1行目を使って展開しているので, 実際に計算しなければならない余因子は1行2列の余因子だけである.

$$\begin{vmatrix} 0 & -2 & 0 \\ -1 & 3 & 1 \\ 4 & 2 & 1 \end{vmatrix} = 0 + (-1)^{1+2} (-2) \begin{vmatrix} -1 & 1 \\ 4 & 1 \end{vmatrix} + 0 = -10$$

30

行列式⑮を展開する. 余因子は次のようになる.

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad \text{⑮}$$

$$a_{11}A_{11} = x \begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = x(x^3 - 2x)$$

$$a_{12}A_{12} = (-1) \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = -(x^2 - 1)$$

$$a_{13}A_{13} = a_{14}A_{14} = a_{31}A_{31} = a_{41}A_{41} = a_{42}A_{42} = a_{24}A_{24} = 0$$

⋮

以下省略. 各自で計算してみてください.

31

他の余因子もすべて計算すると,

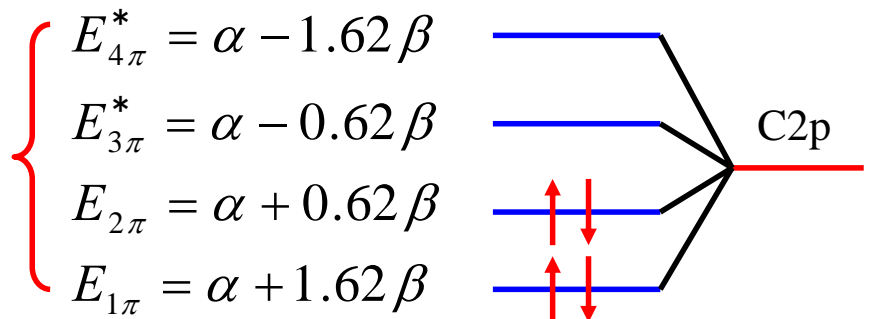
$$\det(A) = \sum_j a_{ij}A_{ij} = \sum_j (-1)^{i+j} a_{ij}M_{ij} = 4x^4 - 12x^2 + 4 = 0$$

$$x^4 - 3x^2 + 1 = 0$$

$$x^2 = \frac{3 \pm \sqrt{9-4}}{2}$$

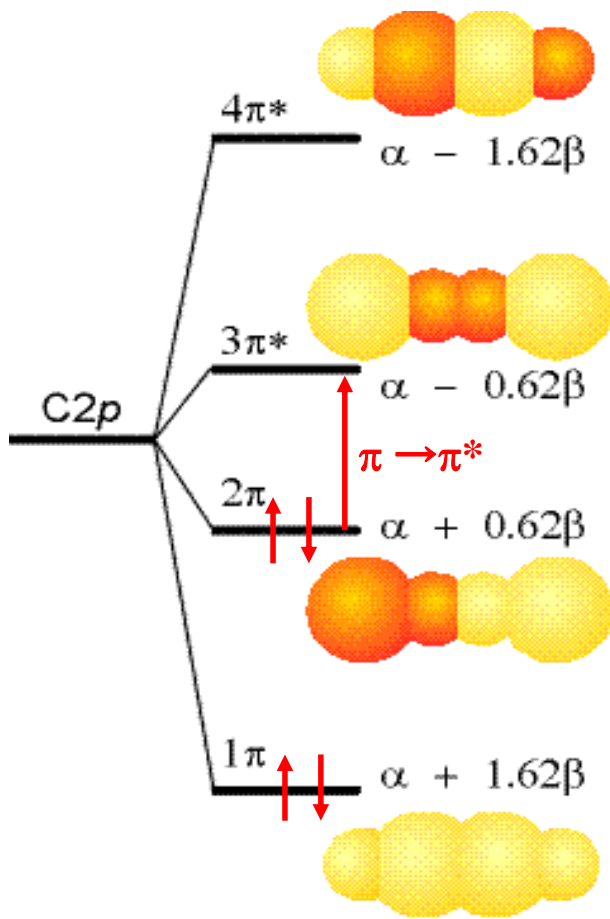
$$\therefore x = \pm \sqrt{\frac{3 \pm \sqrt{5}}{2}}$$

$$x = \pm 1.62, \pm 0.62$$



$x = (\alpha - E)/\beta$ とおいたので, $E = \alpha - \beta x$, である. エネルギー準位図は上のよう
に書け, 基底状態の電子配置では, 4つの電子は $E_{1\pi}$ と $E_{2\pi}$ に入る.

32



全エネルギー E_π は

$$E_\pi = 2E_{1\pi} + 2E_{2\pi}$$

$$= 4\alpha + 2(0.62 + 1.62)\beta$$

$$= 4\alpha + 4.48\beta$$

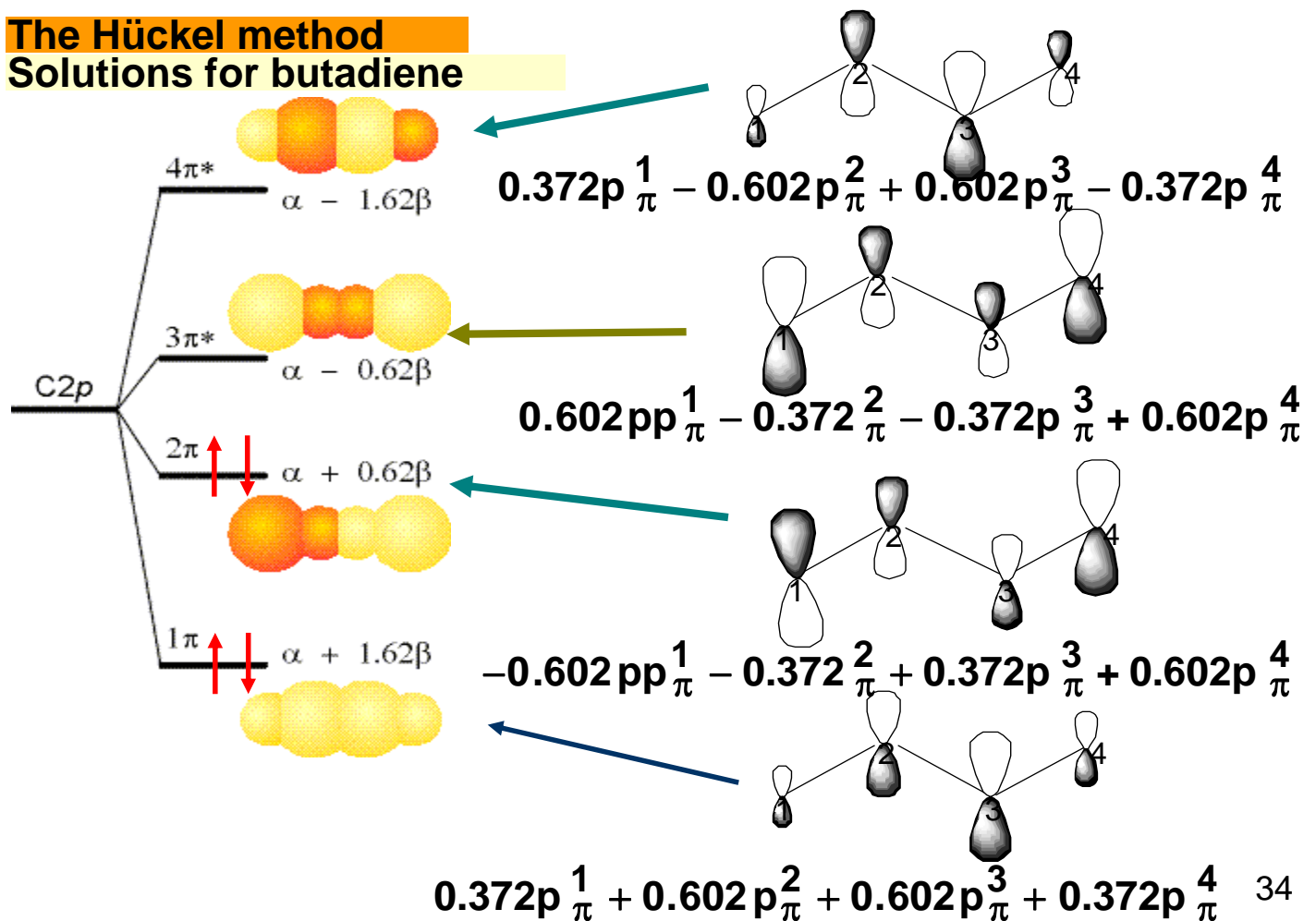
$\pi \rightarrow \pi^*$ の励起エネルギーは

$$|E_{3\pi^*} - E_{2\pi}| = 1.24|\beta| \text{ である.}$$

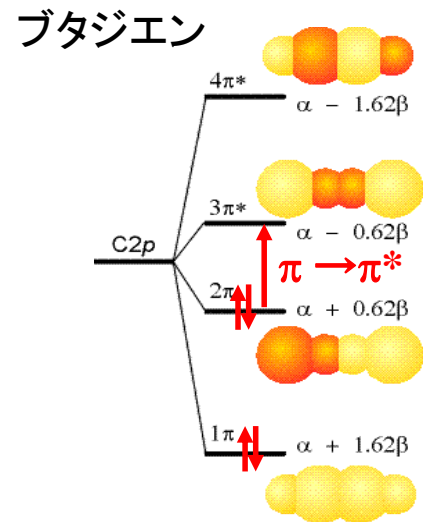
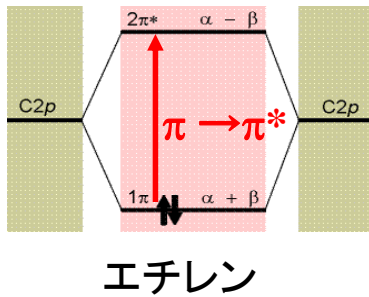
図11・39 ブタジエンのヒュッケル分子オービタルのエネルギー準位と、対応する π オービタルを上から見た図。オービタルが局在していないことに注意せよ。

33

The Hückel method Solutions for butadiene



34



ブタジエンにおける $\pi \rightarrow \pi^*$ の励起エネルギーは

$$|E_{3\pi^*} - E_{2\pi}| = 1.24|\beta| \text{ である.}$$

π 共役系が長くなると $\pi \rightarrow \pi^*$ 間のエネルギー差が小さくなる. エチレン, ブタジエン, ヘキサトリエンでは, それぞれ $2.0|\beta|$, $1.24|\beta|$, $0.9|\beta|$ である. さらに共役系が長くなると可視光で $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移が起こり, 吸収光の補色を示すようになる.

35

○非局在化エネルギー

410

ブタジエンの π 結合が C_{1-2} と C_{3-4} に局在しているとする, 全 π 電子結合エネルギーはエチレンの2倍であることが期待される.

しかし,

$$\begin{aligned} E\pi(\text{ブタジエン}) - 2 \times E\pi(\text{エチレン}) &= 4\alpha + 4.48\beta - 2(2\alpha + 2\beta) \\ &= 0.48\beta \end{aligned}$$

つまり, **ブタジエンは2個の別々の π 結合のエネルギーの和よりも, 0.48β (約 -36kJmol^{-1}) だけエネルギーが低い.**

共役系の追加された安定性を, 電子が非局在化されることによって生じる安定化エネルギーであるので, **非局在化エネルギー** という.



36

Simple Huckel Method Calculation

単純ヒュッケル法
計算出力例

butadiene

File of Result Data = butadiene

Number of Pi-orbitals = 4

Number of Electrons = 4

Lower Triangle of Huckel Secular Equation

	1	2	3	4
1: 0.00				
2: 1.00 0.00				
3: 0.00 1.00 0.00				
4: 0.00 0.00 1.00 0.00				

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

Hückel分子軌道法計算プログラム

首都大学東京 理工学研究科 分子物質化学専攻

理論化学研究室(波田研究室) <http://riron01.chem.metro-u.ac.jp/>

37

Orbital Energies and Molecular Orbitals

単純ヒュッケル法
計算出力例

	1	2	3	4	
$\alpha + 1.62\beta$					
-x	1.61803	0.61803	-0.61803	-1.61803	各準位のエネルギー
Occp	2.00	2.00	0.00	0.00	各準位の電子数
1	0.37175	-0.60150	0.60150	0.37175	各2pオービタ ルのLCAO- MOの係数
2	0.60150	-0.37175	-0.37175	-0.60150	
3	0.60150	0.37175	-0.37175	0.60150	
4	0.37175	0.60150	0.60150	-0.37175	

Total Pi-Electron Energy = (4) x alpha + (4.47214) x beta

Resonance Energy = (0.47214) x beta

全エネルギー E_π は, $E_\pi = 4\alpha + 4.47\beta$

非局在化安定化エネルギー (Resonance Energy) は 0.47β である。

38

Orbital Energies and Molecular Orbitals

単純ヒュッケル法
計算出力例

	1	HOMO 2	LUMO 3	4	
-x	1.61803	0.61803	-0.61803	-1.61803	各準位のエネルギー 各準位の電子数
Occp	2.00	2.00	0.00	0.00	
1	0.37175	-0.60150	0.60150	0.37175	各2pオービタ ルのLCAO- MOの係数
2	0.60150	-0.37175	-0.37175	-0.60150	
3	0.60150	0.37175	-0.37175	0.60150	
4	0.37175	0.60150	0.60150	-0.37175	

Total Pi-Electron Energy = (4) x alpha + (4.47214) x beta
 Resonance Energy = (0.47214) x beta

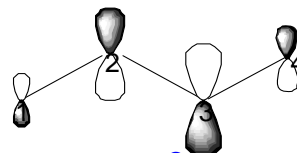


$$0.372p_{\pi}^1 + 0.602p_{\pi}^2 + 0.602p_{\pi}^3 + 0.372p_{\pi}^4 \quad -0.602pp_{\pi}^1 - 0.372p_{\pi}^2 + 0.372p_{\pi}^3 + 0.602p_{\pi}^4$$

4: -1.6180 β
 +0.3717 x 1 -0.6015 x 2 +0.6015 x 3 -0.3717 x 4

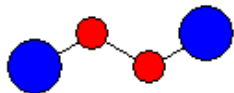


4 π^*



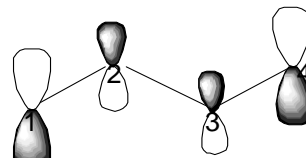
$$0.372p_{\pi}^1 - 0.602p_{\pi}^2 + 0.602p_{\pi}^3 - 0.372p_{\pi}^4$$

3: -0.6180 β
 -0.6015 x 1 +0.3717 x 2 +0.3717 x 3 -0.6015 x 4



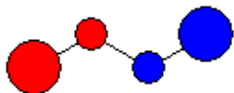
LUMO

3 π^*



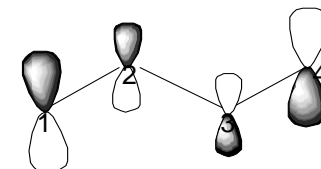
$$0.602pp_{\pi}^1 - 0.372p_{\pi}^2 - 0.372p_{\pi}^3 + 0.602p_{\pi}^4$$

2: 0.6180 β
 +0.6015 x 1 +0.3717 x 2 -0.3717 x 3 -0.6015 x 4



HOMO

2 π

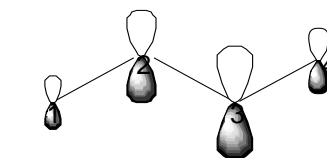


$$-0.602pp_{\pi}^1 - 0.372p_{\pi}^2 + 0.372p_{\pi}^3 + 0.602p_{\pi}^4$$

1: 1.6180 β
 +0.3717 x 1 +0.6015 x 2 +0.6015 x 3 +0.3717 x 4



1 π



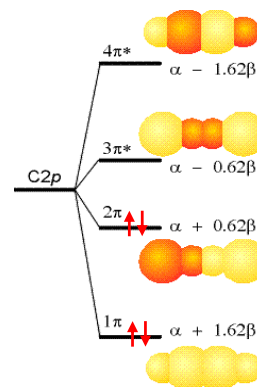
$$0.372p_{\pi}^1 + 0.602p_{\pi}^2 + 0.602p_{\pi}^3 + 0.372p_{\pi}^4$$

真上から見た図

ヒュッケル近似: 結合次数と電子密度

クールソンは結合次数 p_{ab} を次式のように定義した.

$$p_{ab} = \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_{\mu} c_{a\mu} c_{b\mu}$$



ここで, n_{μ} は, μ 番目の分子軌道を占める電子数(ブタジエンの場合は, $\mu=1$ と2に関して各2個である). $c_{a\mu}$ は, μ 番目のMOの a 番目の原子軌道の係数である.

各炭素原子上の電子密度は次式で表わされる.

$$q_a = \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_{\mu} c_{a\mu}^2$$

41

ブタジエンの各結合の結合次数

	$\phi[1]$	$\phi[2]$	$\phi[3]$	$\phi[4]$
$\chi[1]$	+0.3717	+0.6015	-0.6015	+0.3717
$\chi[2]$	+0.6015	+0.3717	+0.3717	-0.6015
$\chi[3]$	+0.6015	-0.3717	+0.3717	+0.6015
$\chi[4]$	+0.3717	-0.6015	-0.6015	-0.3717

$$p_{ab} = \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_{\mu} c_{a\mu} c_{b\mu}$$

$$p_{12} = \sum_{\mu=1}^2 2c_{1\mu} c_{2\mu} = 2c_{11}c_{21} + 2c_{12}c_{22}$$

$\mu=1, a=1, b=2$ $\mu=2, a=1, b=2$

$$= 2 \times 0.3717 \times 0.6015 + 2 \times 0.6015 \times 0.3717$$

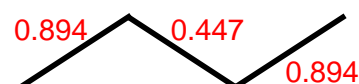
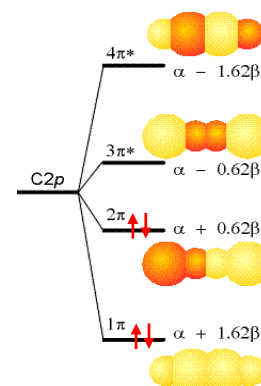
$$= 0.8943$$

$$p_{23} = \sum_{\mu=1}^2 2c_{2\mu} c_{3\mu} = 2c_{21}c_{31} + 2c_{22}c_{32}$$

$\mu=1, a=2, b=3$ $\mu=2, a=2, b=3$

$$= 2 \times 0.6015 \times 0.6015 + 2 \times 0.3717 \times (-0.3717)$$

$$= 0.4473$$



42

ブタジエンの各炭素原子上の電子密度

	$\phi[1]$	$\phi[2]$	$\phi[3]$	$\phi[4]$
$\chi[1]$	+0.3717	+0.6015	-0.6015	+0.3717
$\chi[2]$	+0.6015	+0.3717	+0.3717	-0.6015
$\chi[3]$	+0.6015	-0.3717	+0.3717	+0.6015
$\chi[4]$	+0.3717	-0.6015	-0.6015	-0.3717

$$q_a = \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_{\mu} c_{a\mu}^2$$

$$q_1 = \sum_{\mu=1}^2 2c_{1\mu}^2 = 2c_{11}^2 + 2c_{12}^2$$

$$= 2 \times (0.3717^2 + 0.6015^2)$$

$$= 1.0000$$

$$q_3 = \sum_{\mu=1}^2 2c_{3\mu}^2 = 2c_{31}^2 + 2c_{32}^2$$

$$= 2 \times \{0.6015^2 + (-0.3717^2)\}$$

$$= 1.0000$$

$$q_2 = \sum_{\mu=1}^2 2c_{2\mu}^2 = 2c_{21}^2 + 2c_{22}^2$$

$$= 2 \times (0.6015^2 + 0.3717^2)$$

$$= 1.0000$$

$$q_4 = \sum_{\mu=1}^2 2c_{4\mu}^2 = 2c_{41}^2 + 2c_{42}^2$$

$$= 2 \times (0.3717^2 + 0.6015^2)$$

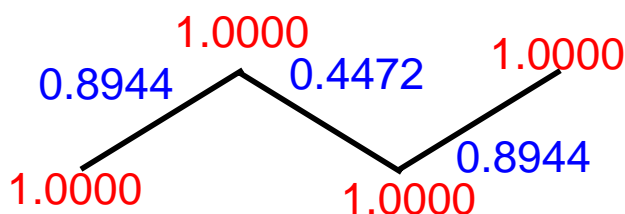
$$= 1.0000$$

43

結合次数と電子密度

	C1	C2	C3	C4
C1	1.0000	0.8944	0.0000	-0.4472
C2	0.8944	1.0000	0.4472	0.0000
C3	0.0000	0.4472	1.0000	0.8944
C4	-0.4472	0.0000	0.8944	1.0000

この表の対角要素は電子密度, 非対角要素は結合次数を表わしている。



44

Electron Population on atom π 電子密度

atom Population

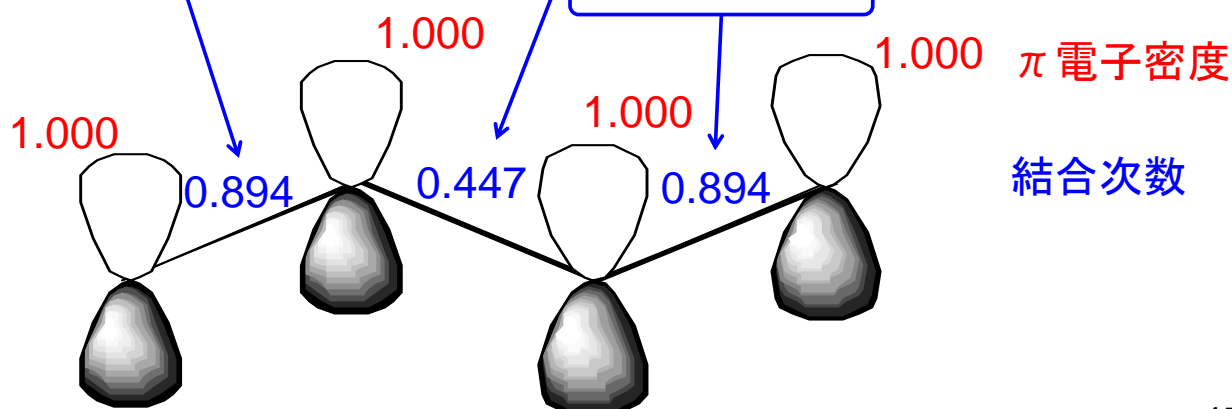
1	1.00000
2	1.00000
3	1.00000
4	1.00000

単純ヒュッケル法
計算出力例

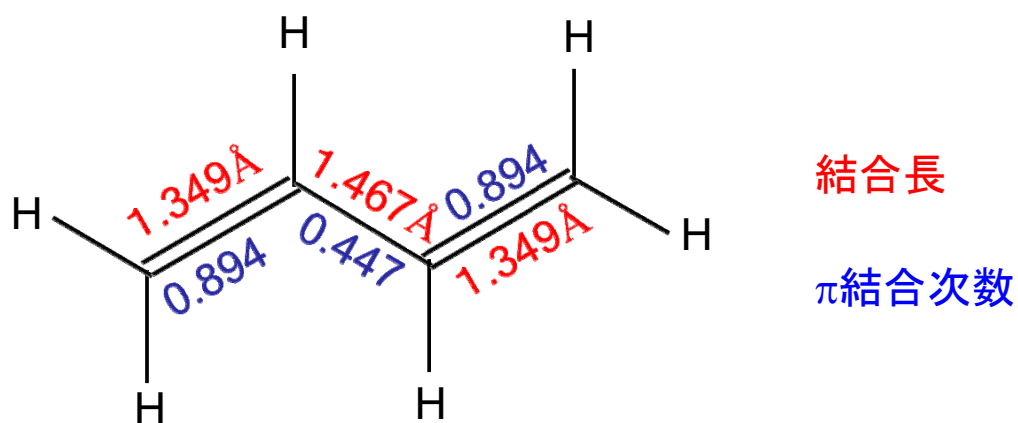
結合次数: π 電子がどの程度非局在化したかを表すパラメータ

Bond-Order Matrix

2-1	0.89443	3-1	0.00000	3-2	0.44721
4-1	-0.44721	4-2	0.00000	4-3	0.89443



45



- (1) 両端の2重結合C1-C2(C3-C4)は π 結合次数が1より減少し(0.894), エチレンより弱く長くなっている(1.349Å).
- (2) 中央の単結合C2-C3の π 結合次数は0より大きくなって(0.447), 二重結合性を帯びて短くなっている(1.467Å).

46

14・9 (d)ベンゼンと芳香族安定性

ベンゼンにヒュッケル近似を適用すると永年方程式は次のようになる。
 ベンゼンは環状であるから C_1 と C_6 が隣り合っているので、要素 $a_{16}=a_{61}=\beta$ となる。

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

ブタジエンのときと同様に展開すると、

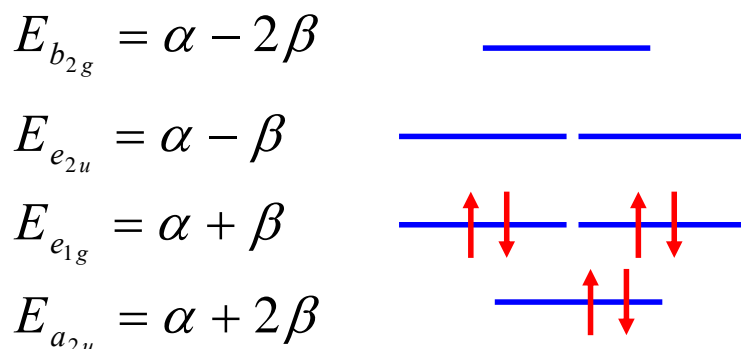
$$x^6 - 6x^4 + 9x^2 - 4 = 0$$

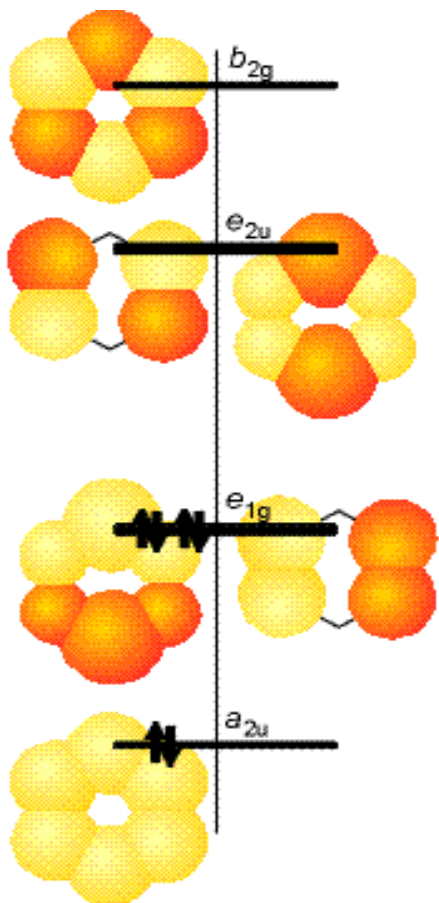
$$x^6 - 6x^4 + 9x^2 - 4 = 0$$

解は $x = \frac{\alpha - E}{\beta} = \pm 2, \pm 1(2重)$ である。

したがって、分子オービタルのエネルギーは次のようになる。

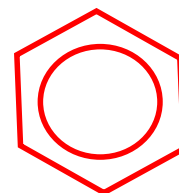
$$E = \alpha \pm 2\beta, \quad \alpha \pm \beta, \quad \alpha \pm \beta$$





全エネルギー $E\pi$ は

$$\begin{aligned}
 E\pi &= 2E_{a_{2u}} + 4E_{e_{1g}} \\
 &= 2(\alpha + 2\beta) + 2(\alpha + \beta) \\
 &= 6\alpha + 8\beta
 \end{aligned}$$



一方、ヘキサトリエンでは



$$\begin{aligned}
 E\pi &= 3 \times E\pi(\text{エチレン}) \\
 &= 3 \times 2(\alpha + \beta) = 6\alpha + 6\beta
 \end{aligned}$$

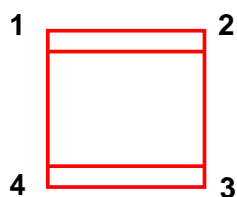
$$\begin{aligned}
 \text{非局在化エネルギー} &= (6\alpha + 8\beta) - (6\alpha + 6\beta) \\
 &= 2\beta
 \end{aligned}$$

したがって、ベンゼンの非局在化エネルギーは $2\beta = -150 \text{ kJ mol}^{-1}$ であり、ブタジエンの場合の約4倍と大きい。これを芳香族安定性という。

49

例題 11・5 非局在化エネルギーの見積もり

ヒュッケル近似を使ってシクロブタジエンの π オービタルに対する永年方程式を書き、これを展開せよ。



$$\begin{vmatrix}
 x & 1 & 0 & 1 \\
 1 & x & 1 & 0 \\
 0 & 1 & x & 1 \\
 1 & 0 & 1 & x
 \end{vmatrix} = 0$$

ブタジエンと違って、C1とC4が繋がっている（結合している）ので、行列式の1行4列および4行1列の成分が“1”になっている。

50

Simple Huckel Method Calculation

出力例

Cyclobutadiene

File of Result Data = cyclobutadiene.txt

Number of Pi-orbitals = 4

Number of Electrons = 4

Lower Triangle of Huckel Secular Equation

	1	2	3	4
1:	0.00			
2:	1.00	0.00		
3:	0.00	1.00	0.00	
4:	1.00	0.00	1.00	0.00

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

Hückel分子軌道法計算プログラム

首都大学東京 理工学研究科 分子物質化学専攻

理論化学研究室(波田研究室) <http://riron01.chem.metro-u.ac.jp/>

51

Orbital Energies and Molecular Orbitals

	1	2	3	4
$\alpha+2\beta$	2.00000	0.00000	0.00000	-2.00000
-x	2.00000	0.00000	0.00000	-2.00000
Occp	2.00	1.00	1.00	0.00
1	-0.50000	0.00000	-0.70711	-0.50000
2	-0.50000	-0.70711	0.00000	0.50000
3	-0.50000	0.00000	0.70711	-0.50000
4	-0.50000	0.70711	0.00000	0.50000

Total Pi-Electron Energy = (4) x alpha + (4.00000) x beta
Resonance Energy = (0.00000) x beta

全エネルギー E_{π} は, $E_{\pi} = 4\alpha + 4\beta$

非局在化安定化エネルギー(Resonance Energy)は**ゼロ**である.

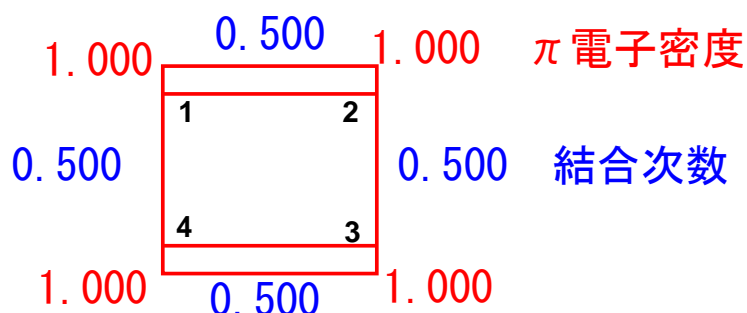
52

Electron Population on atom π 電子密度

atom	Population
1	1.00000
2	1.00000
3	1.00000
4	1.00000

Bond-Order Matrix 結合次数

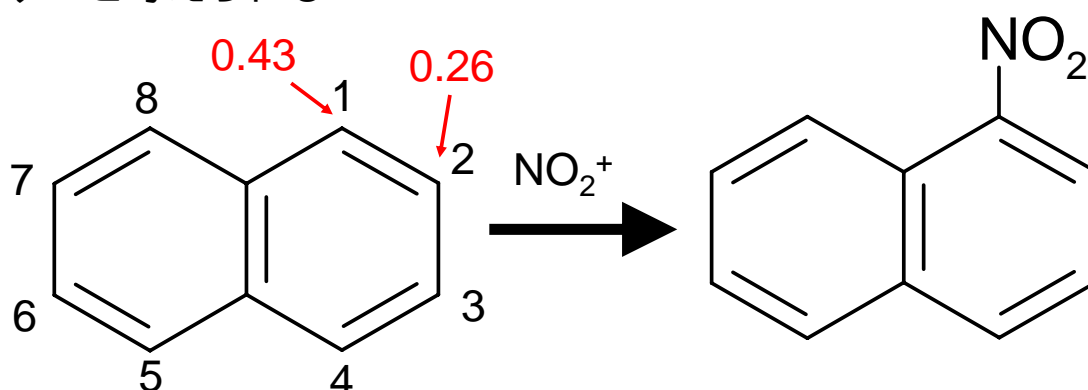
2- 1	0.50000	3- 1	0.00000	3- 2	0.50000
4- 1	0.50000	4- 2	0.00000	4- 3	0.50000



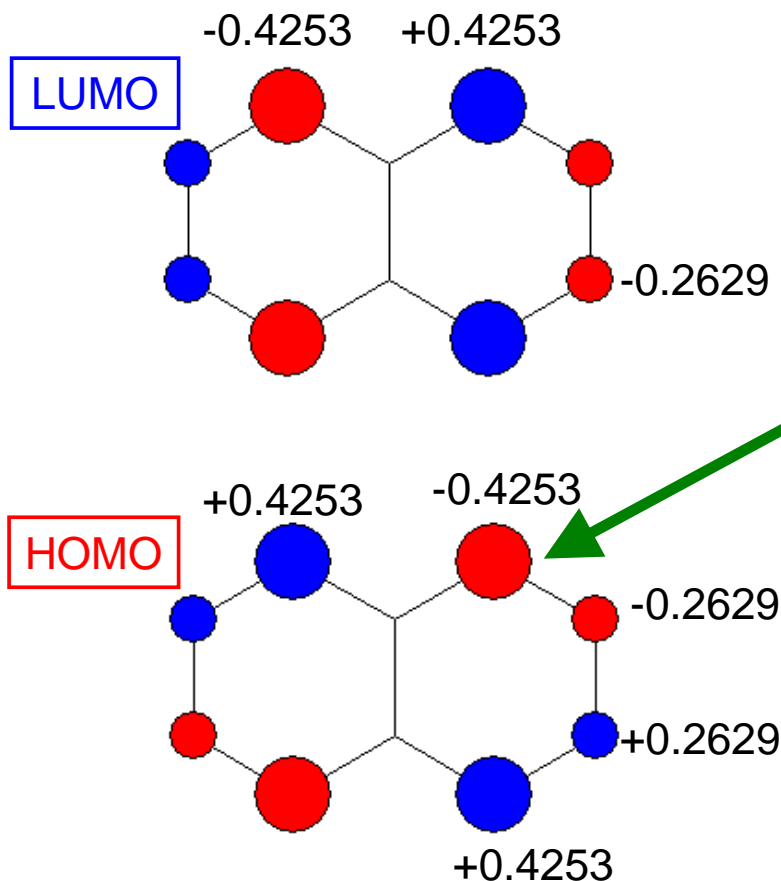
53

求電子置換反応

芳香族炭化水素の求電子置換反応の多くはフロンティア軌道理論によって予測できる. ナフタレンのニトロ化反応は, 1位で起こるが, その配向性はナフタレンの分子軌道を使って説明できる. このような置換反応ではナフタレンのHOMOを考えればよい. 炭素1位の軌道係数の絶対値0.43は2位の0.26よりも大きいので, 1位の方が求電子攻撃を受けやすいと考えられる.



54



炭素1位の軌道係数の絶対値0.43は2位の0.26よりも大きいので、1位の方が求電子攻撃を受けやすいと考えられる。

$$\varepsilon [7] = \alpha - 1.000 \beta$$

$$\varepsilon [6] = \alpha - 0.618 \beta \quad \text{LUMO}$$

$$\varepsilon [5] = \alpha + 0.618 \beta \quad \text{HOMO}$$

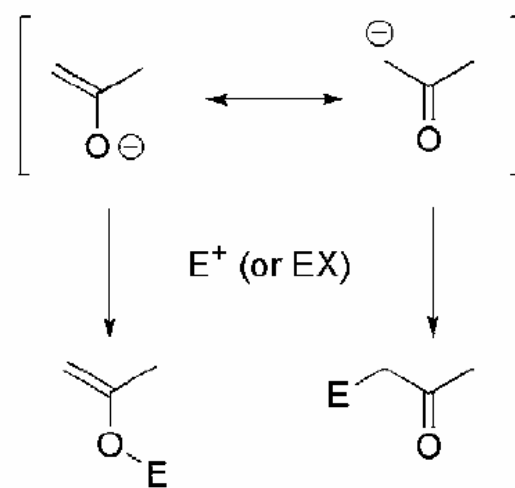
$$\varepsilon [4] = \alpha + 1.000 \beta$$

55

エノラートアニオンの反応選択性: フロントティア分子軌道支配と電荷支配

エノラートアニオンは、求電子剤の構造に応じて、C-アルキル化生成物を与える場合とO-アルキル化生成物を与える場合がある。エノラートアニオンの酸素原子は負電荷を帯びており、 H^+ やトリフルオロメタンスルホン酸アルキルやクロロトリアルキルシランとO-アルキル化反応を起こす。一方、 α 炭素での反応に関与するのはオレフィン結合の π 電子であり、臭化アルキルやヨウ化アルキルと炭素原子上で反応する。

Scheme 104



O-alkylation vs. C-alkylation

H^+ , ROTf,
 R_3SiCl

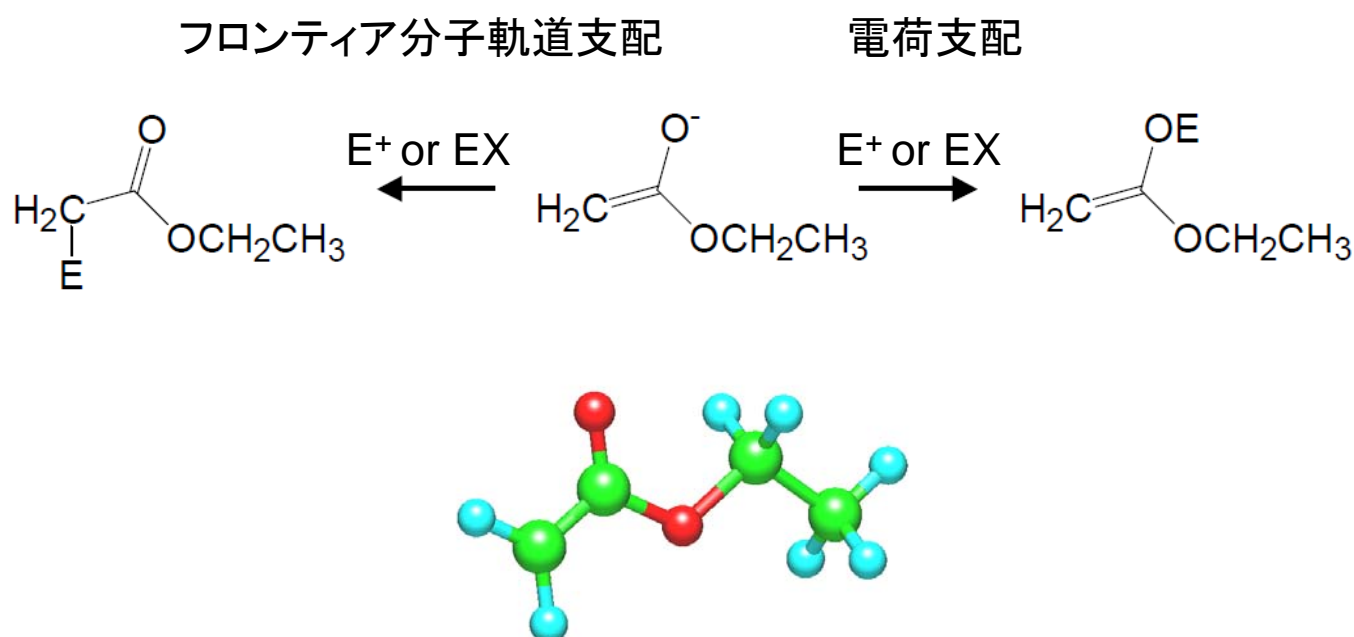
RBr , RI

56

エノラートアニオンの反応性は、分子軌道理論からも合理的に説明できる。フロンティア軌道であるHOMOの係数は、末端炭素原子上で大きい。プロトンやカルボカチオンなどの正電荷を持つ求電子剤は、負電荷との相互作用により、電荷密度の高い酸素原子上で反応する。それに対して、ヨウ化アルキルなどのほとんど電荷を持たない求電子剤は、エノラートアニオンのHOMOとの相互作用が大きいほど反応しやすいため、HOMOの係数が大きい末端炭素原子上で反応する。このように、ほとんど電荷を持たない求電子剤と塩基の組み合わせでは、求電子剤のLUMOと塩基のHOMOが反応を支配している。このような反応を**フロンティア分子軌道支配**と呼ぶ。一方、正電荷を持つ求電子剤と塩基の反応は求電子剤の正電荷と塩基の負電荷の相互作用に支配されており、**電荷支配**の反応と呼ばれる。

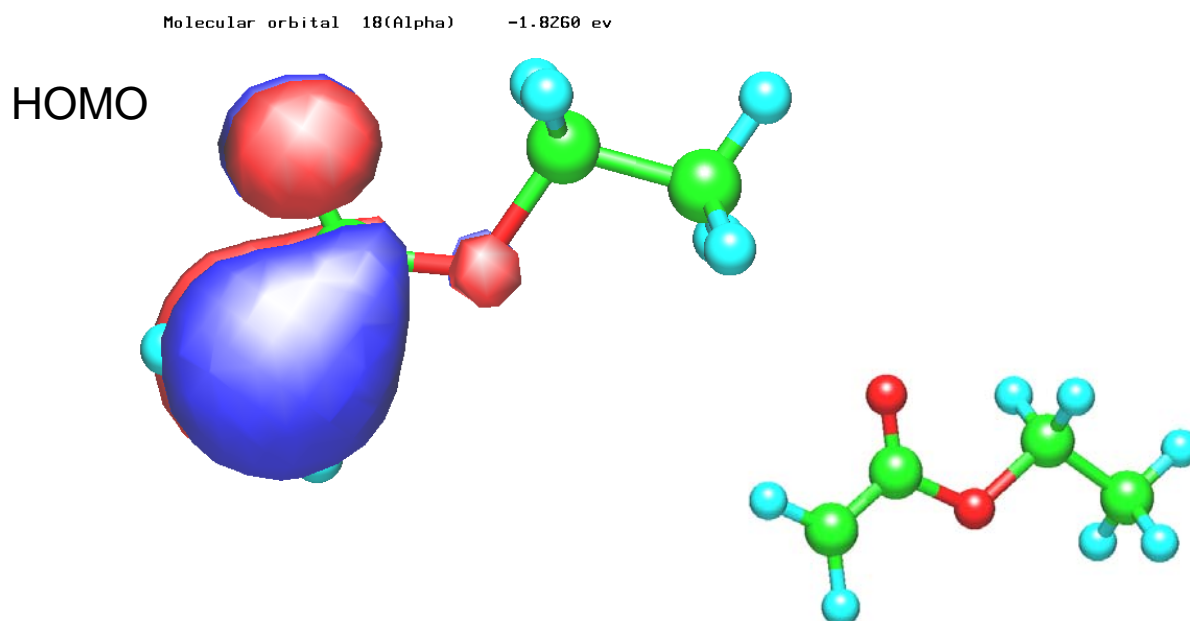
57

エノラートアニオンの反応選択性



58

フロンティア軌道であるHOMOの係数は、末端炭素原子上で大きい。したがって、ほとんど電荷を持たない求電子剤である臭化アルキルやヨウ化アルキルと炭素原子上で反応する。



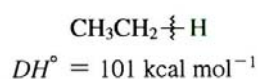
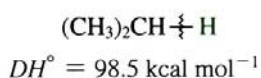
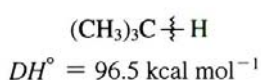
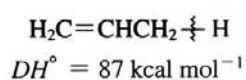
59

ボルハルト・ショアー 現代有機化学(第4版) 化学同人(1996)

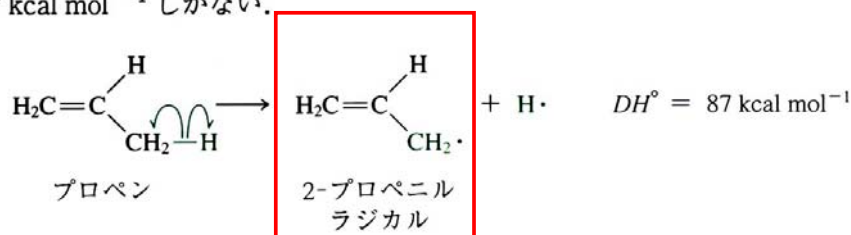
14-1 隣接した三つの p 軌道の重なり：2-プロペニル系(アリル系)における電子の非局在化

炭素中心に隣り合った二重結合は、その反応性にどのような効果を及ぼすのだろうか。以下の三つの重要な実験事実が、この問いに対する答えの鍵になる。

種々の C-H 結合の
解離エネルギー



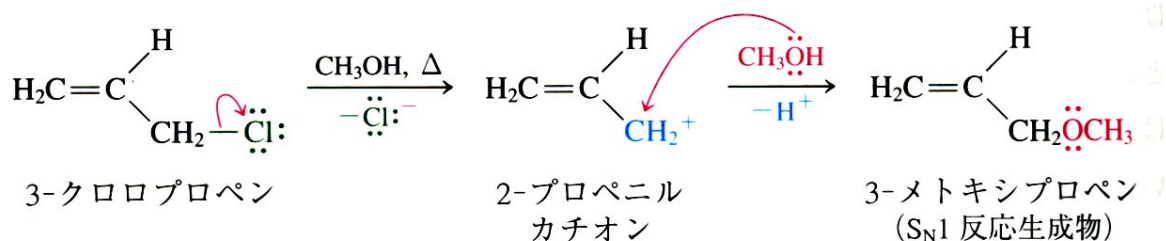
実験事実 1 プロペンの第一級 C-H 結合は比較的弱く、その結合解離エネルギーは 87 kcal mol^{-1} しかない。



他の炭化水素の値と比較すると(左を見よ)、それが第三級 C-H 結合よりもさらに弱いことがわかる。明らかに、2-プロペニルラジカルにはなんらかの特別な安定化の効果が働いている。

60

実験事実 2 飽和の第一級ハロアルカンとは対照的に、3-クロロプロペンは S_N1 反応(加溶媒分解)条件下で比較的速く解離し、カルボカチオン中間体を経て迅速な一分子置換反応を行う。

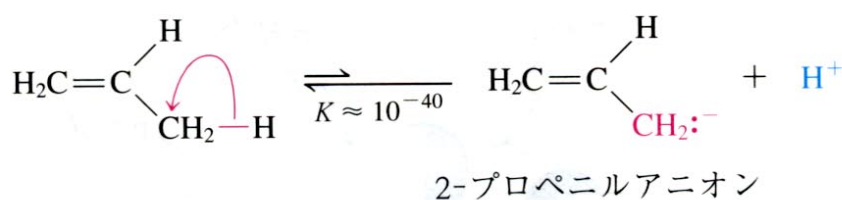


この結果は明らかに予想に反する(7-5節を思い起こそう)。3-クロロプロペンから生じたカチオンは、他の第一級カルボカチオンよりもなんらかの理由で安定なようである。では、どの程度安定なのか。加溶媒分解反応における2-プロペニルカチオンの生成のしやすさは、第二級カルボカチオンの生成のしやすさと大まかにいって同程度であることがわかっている。

実験事実 3 プロペンの pK_a はおよそ 40 である。

61

実験事実 3 プロペンの pK_a はおよそ 40 である。



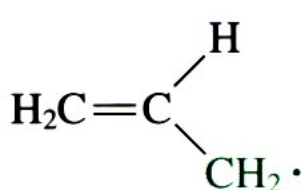
したがって、プロペンはプロパン ($pK_a \approx 50$) よりもずっと酸性が高く、脱プロトン化によるプロペニルアニオンの生成は異常に起こりやすい。

この三つの実験事実はどう説明できるのだろうか。

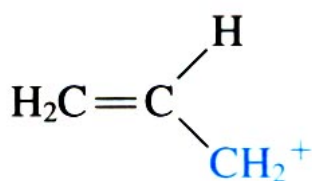
62

2-プロペニル中間体は電子の非局在化により安定化される

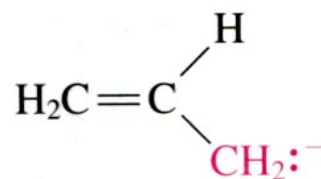
先の三つの反応では、ラジカル、カルボカチオン、カルボアニオンという反応性の高い炭素中心が、いずれも二重結合の π 電子の隣にある化学種が生成する。この配置が特別な安定性に関係があると思われる。その理由は電子の非局在化にある。つまりいずれの化学種も、等しく寄与する1対の共鳴構造で表すことができる(1-5節参照)。このような炭素数が三つの中間体には**アリル**(allyl)という名前がついている(その後ろに、ラジカル、カチオン、アニオンなどの用語がつく)。活性化された炭素は**アリル位**(allylic)炭素とよばれる。



2-プロペニル
ラジカル



2-プロペニル
カチオン



2-プロペニルアニオン

63

2-プロペニル π 電子系は三つの分子軌道で表現される

共鳴による2-プロペニル系の安定化は、分子軌道法を用いて表すこともできる。三つの炭素はすべて sp^2 混成しており、分子平面に対して垂直なp軌道をもっている(図14-1)。分子模型を組んでみよう。構造は対称でC-C結合距離は等しいことがわかるだろう。

σ 骨格を無視すると、三つのp原子軌道を数学的に結合させることによって三つの π 分子軌道をつくることができる。この場合に原子軌道が三つあることを除けば、この過程は二つの原子軌道から、 π 結合を表す二つの分子軌道をつくるのと同じである(図11-2, 図11-4参照)。図14-2に示すように、生じた三つの分子軌道のうち、一つ(π_1)は結合性(bonding)で節をもたず、一つ(π_2)は非結合性(nonbonding, いかえれば、相互作用のないp軌道と同じエネルギーをもって)で節を一つもち、もう一つ(π_3)は反結合性(antibonding)で節を二つもって

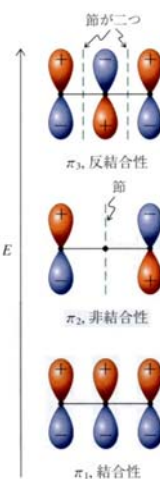


図14.2

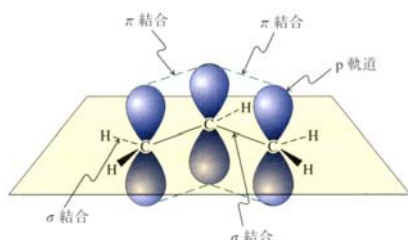


図14.1

64

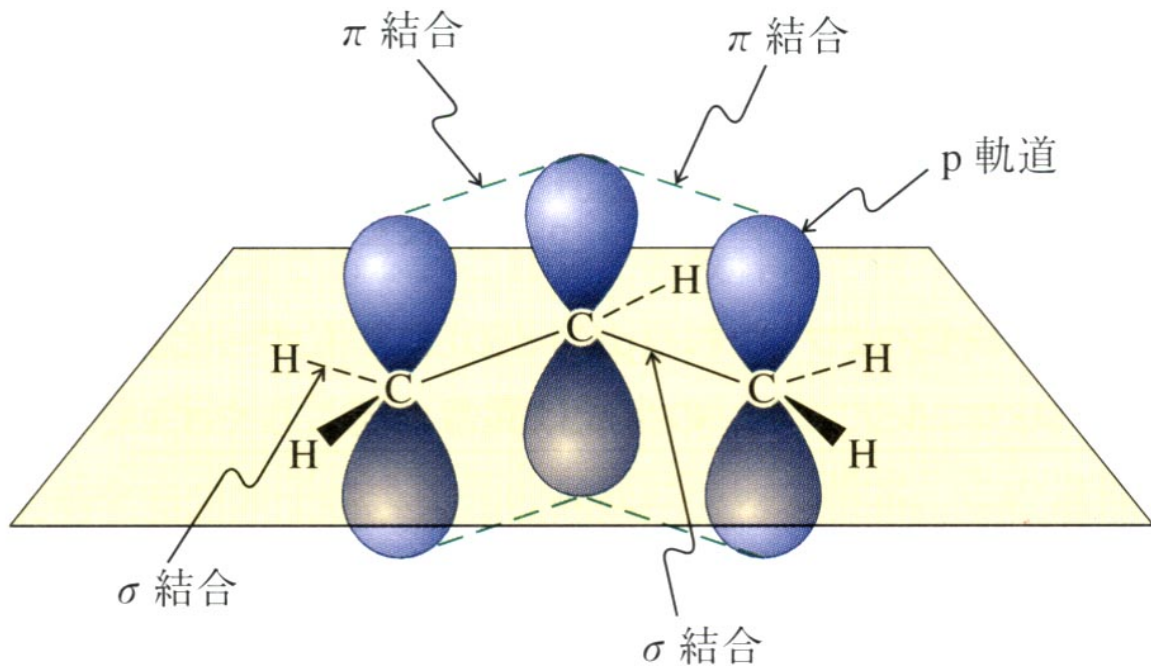


図14・1 2-プロペニル基の三つのp軌道が重なることにより、電子が非局在化した対称な構造ができる。 σ 骨格は黒い線で書かれている。

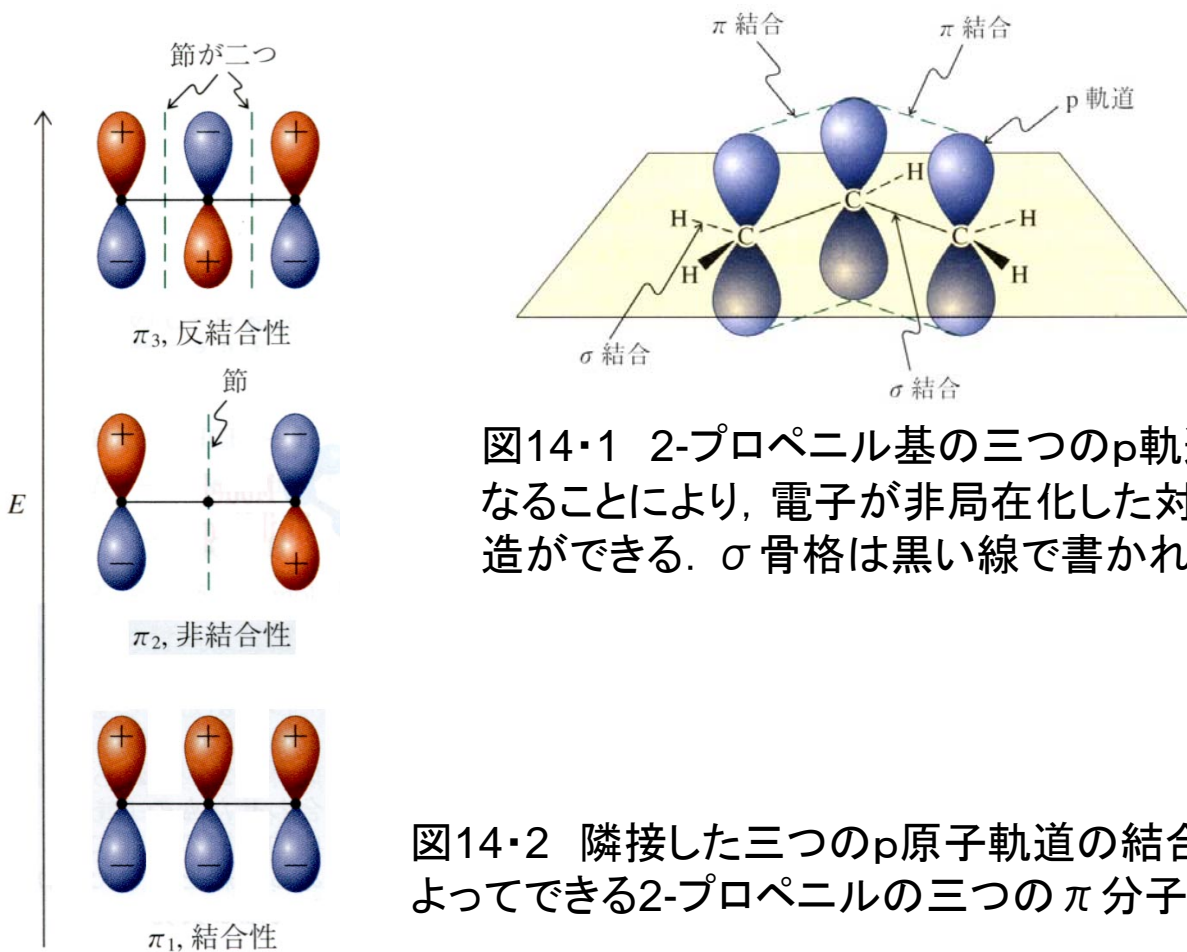
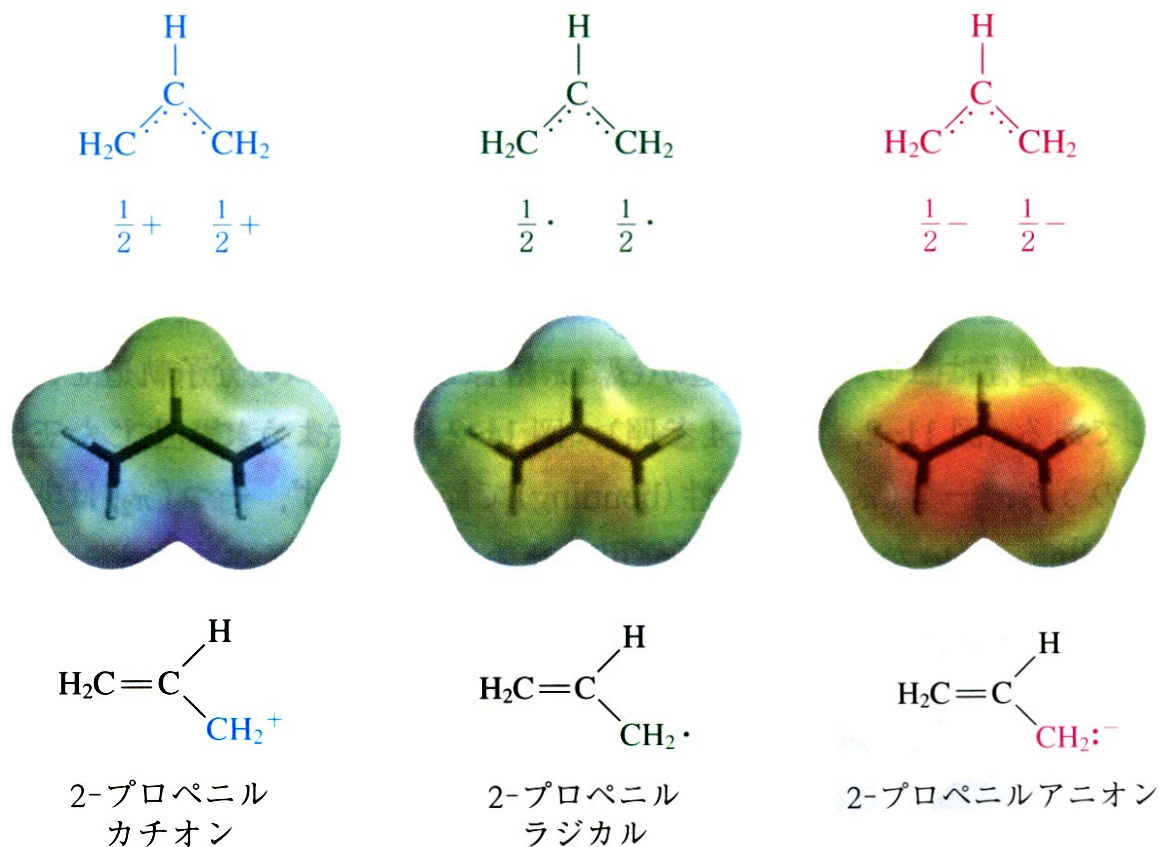


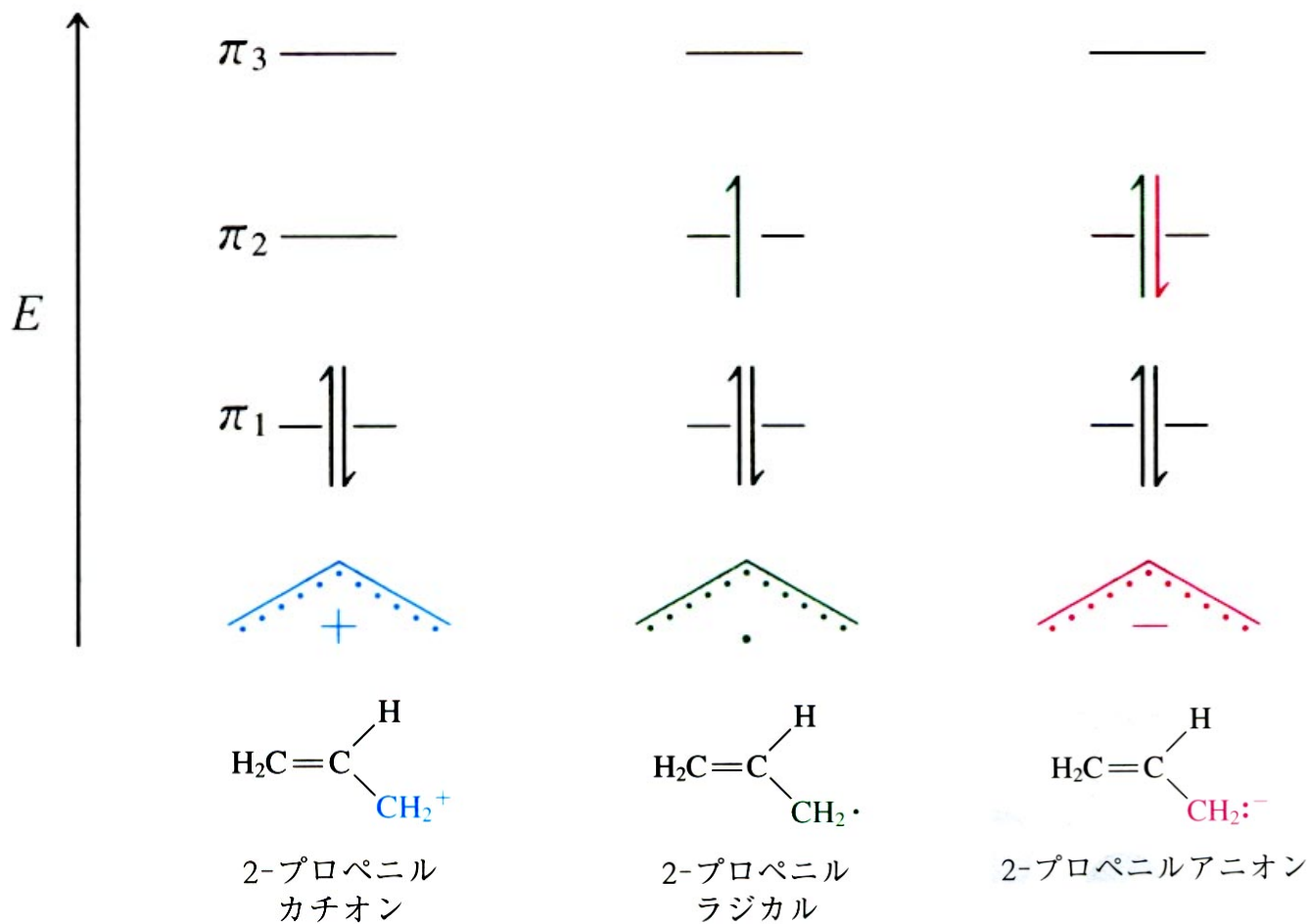
図14・1 2-プロペニル基の三つのp軌道が重なることにより、電子が非局在化した対称な構造ができる。 σ 骨格は黒い線で書かれている。

図14・2 隣接した三つのp原子軌道の結合によってできる2-プロペニルの三つの π 分子軌道

2-プロペニル系(アリル系)における部分的電子密度の分布



67

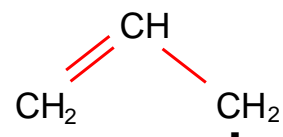


68

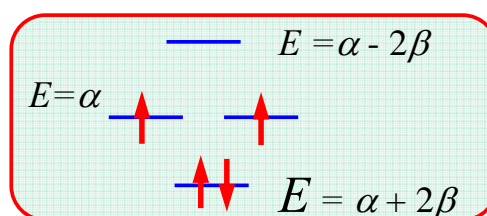
6月17日, 番号, 氏名

(1) ヒュッケル近似を適用したアリルラジカルの永年行列式を展開し, 分子軌道のエネルギーを求め, 基底電子配置を示せ. π 電子数は3個である.

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



[例]シクロブタジエンの基底電子配置



(2) 質問, 感想, 意見など.