

基礎量子化学

2012年4月～8月

6月15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

担当教員:

福井大学大学院工学研究科生物応用化学専攻教授

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

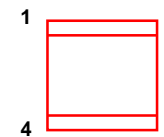
6月8日

例題11・5 非局在化エネルギーの見積もり

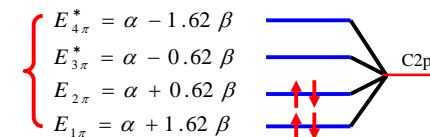
ヒュッケル近似を使ってシクロブタジエンのπオービタルに対する永年方程式を書き、これを展開せよ。

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

1

2

(1)シクロブタジエンにヒュッケル近似を適用し、永年行列式を展開する。

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

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。

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

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

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

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

4

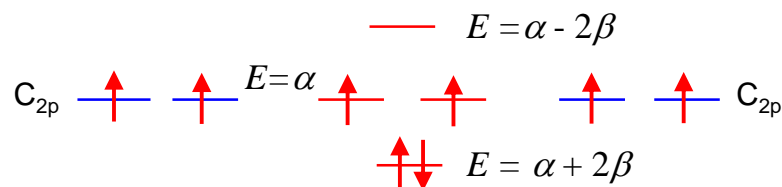
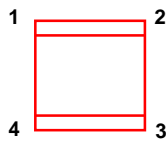
(2) 永年行列式を解いて、各オービタルのエネルギーを求め、エネルギーダイアグラムを描く。全エネルギー $E\pi$ を求める。

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

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

$(\alpha - E)/\beta = x$ であるから

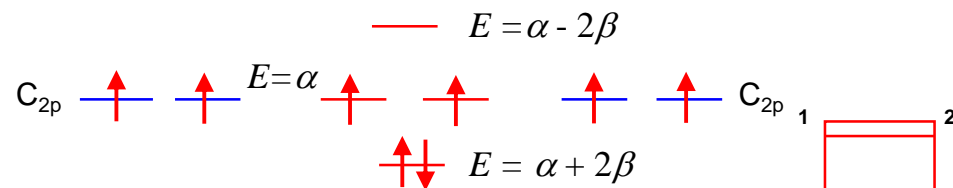
$$\begin{cases} E = \alpha, \alpha \\ \frac{(\alpha - E)}{\beta} = \pm 2, \end{cases} \therefore E = \alpha \pm 2\beta$$



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

5

(3) 非局在化安定化エネルギーを求める。



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

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

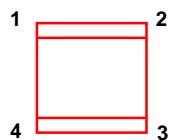
File of Result Data = cyclobutadiene.txt

Number of Pi-orbitals = 4

Number of Electrons = 4

Lower Triangle of Huckel Secular Equation

$$\begin{array}{cccc} & 1 & 2 & 3 & 4 \\ 1: & 0.00 & & & \\ 2: & 1.00 & 0.00 & & \\ 3: & 0.00 & 1.00 & 0.00 & \\ 4: & 1.00 & 0.00 & 1.00 & 0.00 \end{array}$$



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

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
$\alpha + 2\beta$	2.00000	0.00000	0.00000	-2.00000
α	2.00	1.00	1.00	0.00
$\alpha - 2\beta$	-0.50000	0.00000	-0.70711	-0.50000
	-0.50000	-0.70711	0.00000	0.50000
	-0.50000	0.00000	0.70711	-0.50000
	-0.50000	0.70711	0.00000	0.50000
占有数				

$$\begin{aligned} \text{Total Pi-Electron Energy} &= (4) \times \alpha + (4.00000) \times \beta \\ \text{Resonance Energy} &= (0.00000) \times \beta \end{aligned}$$

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

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

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

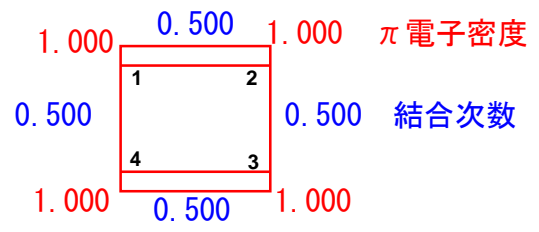
Electron Population on atom π 電子密度

atom	Population
1	1.00000
2	1.00000
3	1.00000
4	1.00000

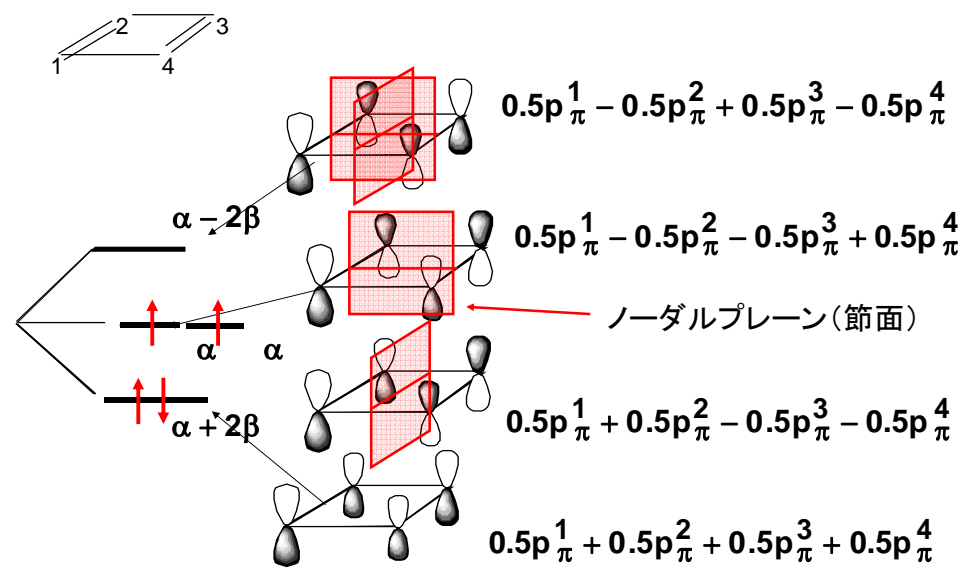
各炭素原子上の π 電子密度は同じである。
各結合の結合次数は同じである。

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



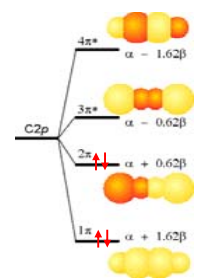
The Hückel method Cyclobutadiene



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。

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

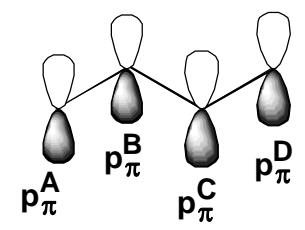
11・6(c) ブタジエンと π 電子結合エネルギー

ブタジエンにヒュッケル近似を適用すると永年行列式は次のようになる。

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

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

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



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				$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$
2:	1.00	0.00			
3:	0.00	1.00	0.00		
4:	0.00	0.00	1.00	0.00	

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/>

13

Orbital Energies and Molecular Orbitals

$\alpha + 1.62\beta$

電子の占有数

単純ヒュッケル法
計算出力例

	1	2	3	4	
-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 $E\pi$ 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.

14

Orbital Energies and Molecular Orbitals

単純ヒュッケル法
計算出力例

	1	2	3	4	
-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	

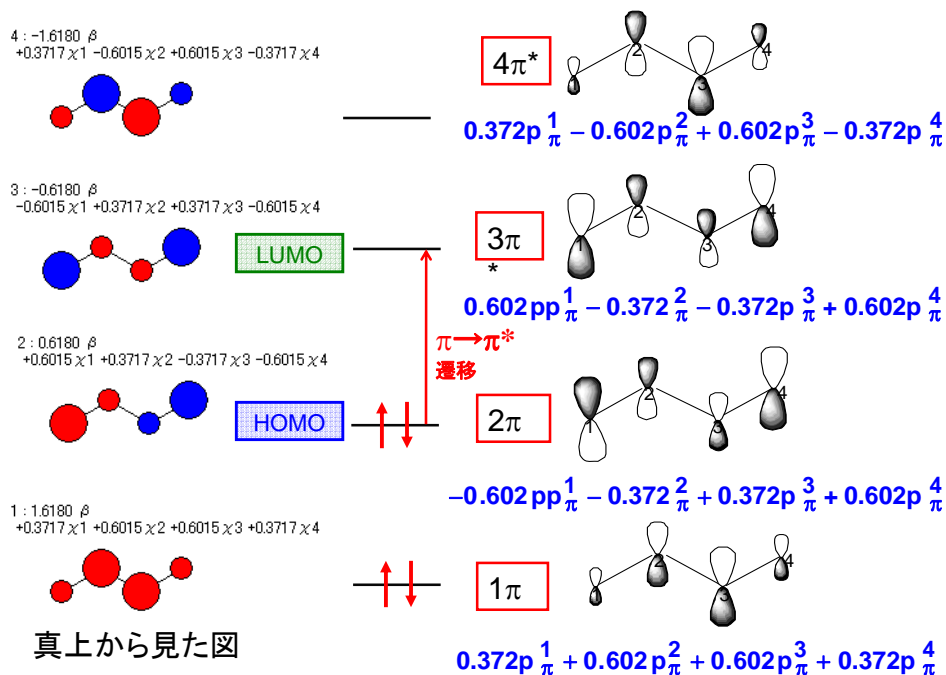
Total Pi-Electron Energy = (4) x alpha + (4.47214) x beta

Resonance Energy = (0.47214) x beta



$$0.372p_1 + 0.602p_2 + 0.602p_3 + 0.372p_4 \quad -0.602p_1 - 0.372p_2 + 0.372p_3 + 0.602p_4$$

15



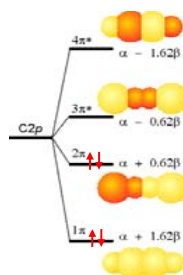
真上から見た図

16

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

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



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

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

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

$$= 0.8943$$

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

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

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

$$= 0.4473$$

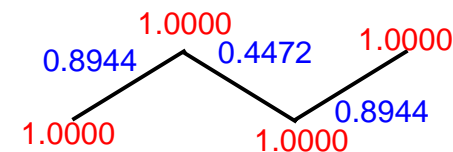


17

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。



18

Electron Population on atom π 電子密度

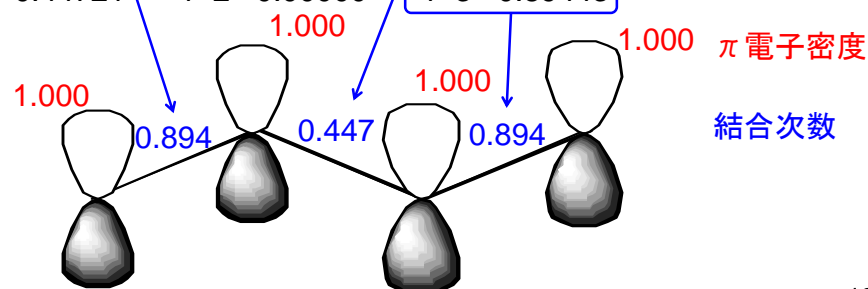
atom	Population
1	1.00000
2	1.00000
3	1.00000
4	1.00000

単純ヒュッケル法
計算出力例

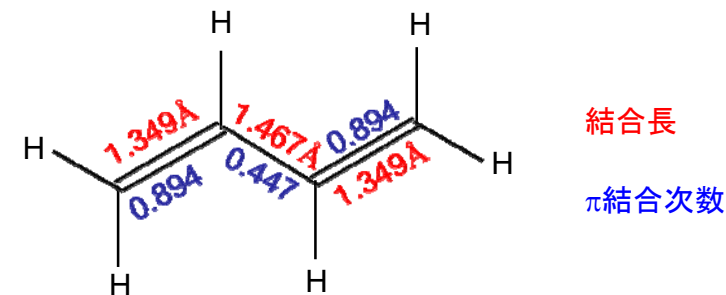
結合次数: π 電子がどの程度非局在化したかを表すパラメータ

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



19

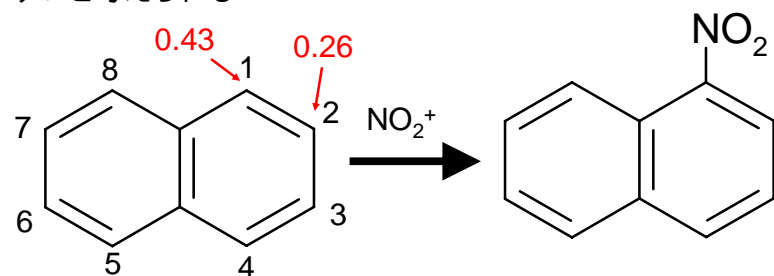


- (1) 両端の2重結合C1-C2(C3-C4)は π 結合次数が1より減少し(0.894), エチレンより弱く長くなっている(1.349Å).
- (2) 中央の単結合C2-C3の π 結合次数は0より大きくなって(0.447), 二重結合性を帯びて短くなっている(1.467Å).

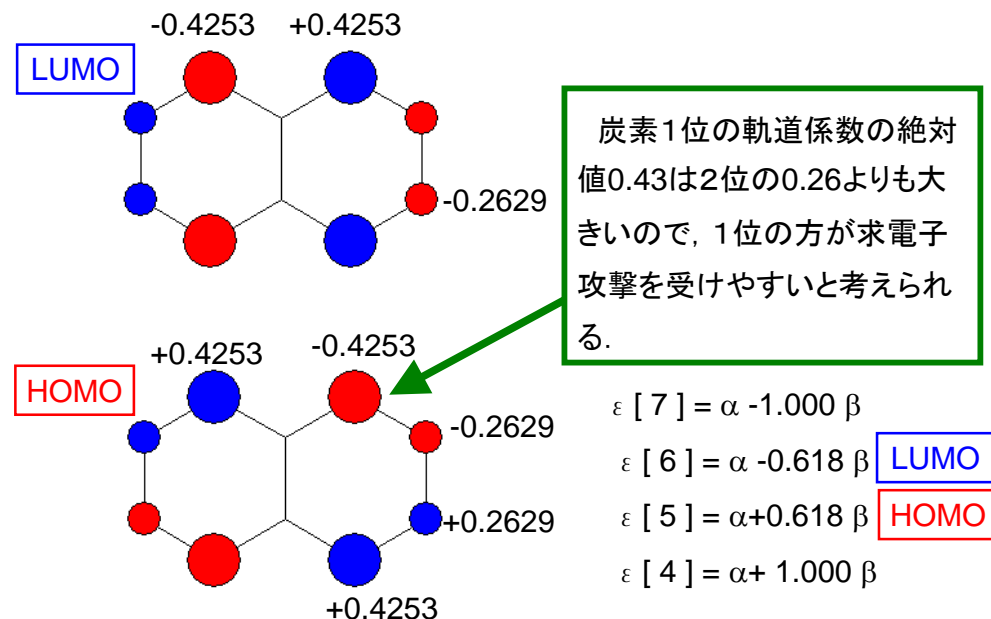
20

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。



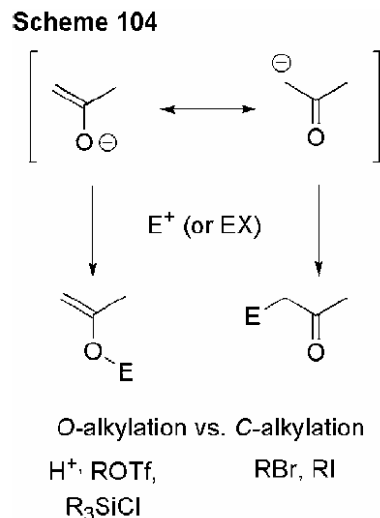
21



22

エノラートアニオンの反応選択性: フロン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。

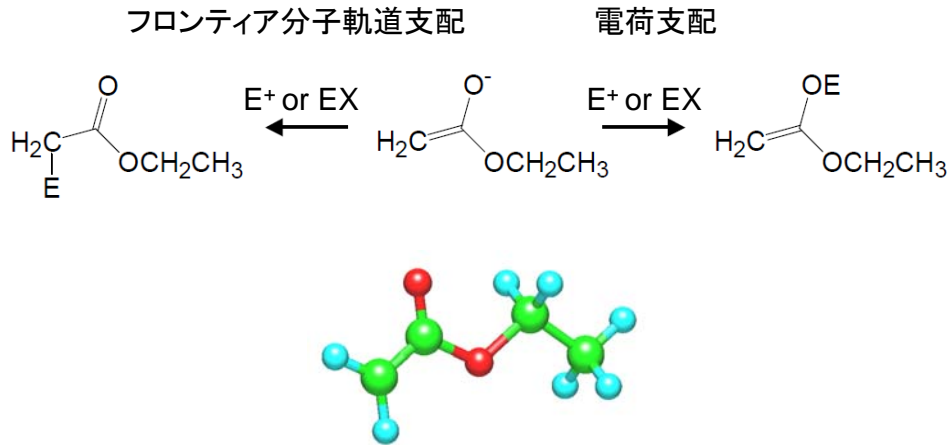


23

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。

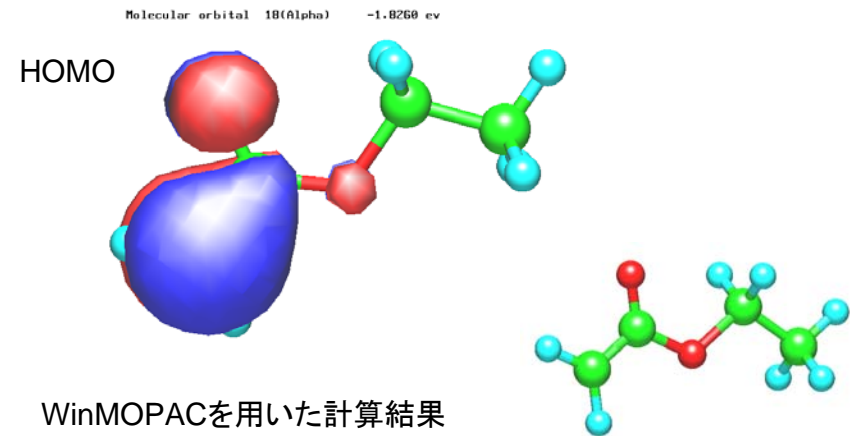
24

エノラートアニオンの反応選択性



25

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。



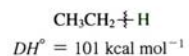
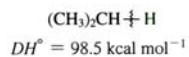
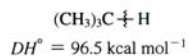
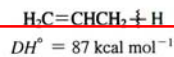
26

ボルハルト・ショアー 現代有機化学(第4版) 化学同人(1996)

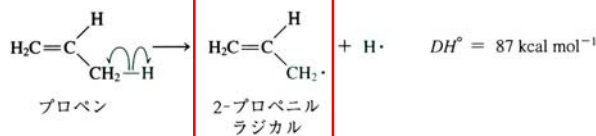
14-1 隣接した三つの p 軌道の重なり：2-プロペニル系(アリル系)における電子の非局在化

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。



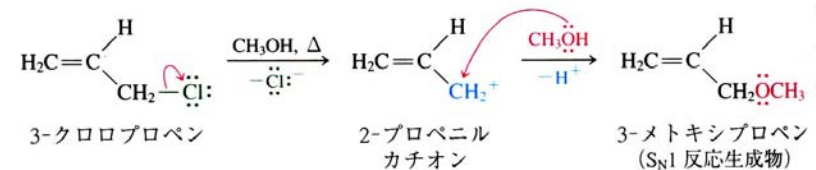
他の炭化水素の値と比較すると(左を見よ)、それが第三級 C-H 結合よりもさらに弱いことがわかる。明らかに、2-プロペニルラジカルにはなんらかの特別な安定化の効果が働いている。

アリルラジカルには何らかの安定化の効果がある。

27

アリルカチオンには何らかの安定化の効果がある。

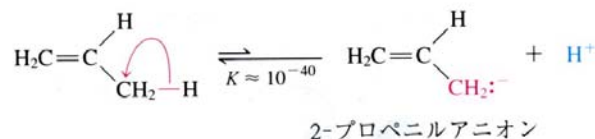
実験事実 2 飽和の第一級ハロアルカンとは対照的に、3-クロロプロペンは S_N1 反応(加溶媒分解)条件下で比較的速く解離し、カルボカチオン中間体を経て迅速な一分子置換反応を行う。



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。

28

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。

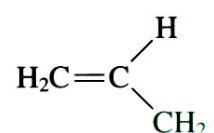
この三つの実験事実はどう説明できるのだろうか。

アリルアニオンには何らかの安定化の効果がある。

29

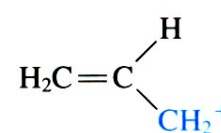
2-プロペニル中間体は電子の非局在化により安定化される

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。



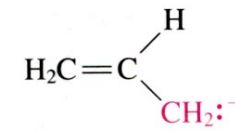
2-プロペニル
ラジカル

アリルラジカル



2-プロペニル
カチオン

アリルカチオン



2-プロペニルアニオン

アリルアニオン

30

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いる) 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

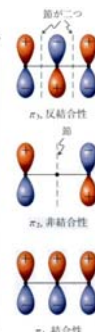


図 14.2

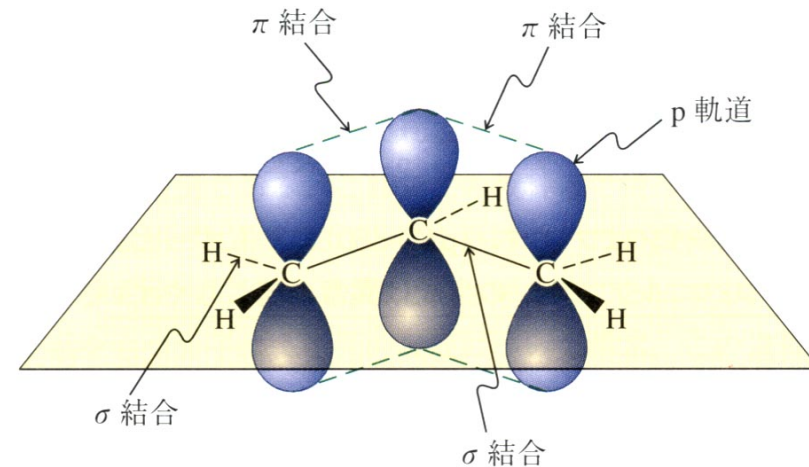


図 14.1 2-プロペニル基の三つの p 軌道が重なることにより、電子が非局在化した対称な構造ができる。 σ 骨格は黒い線で書かれている。

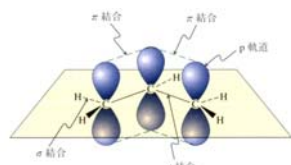


図 14.1

31

32

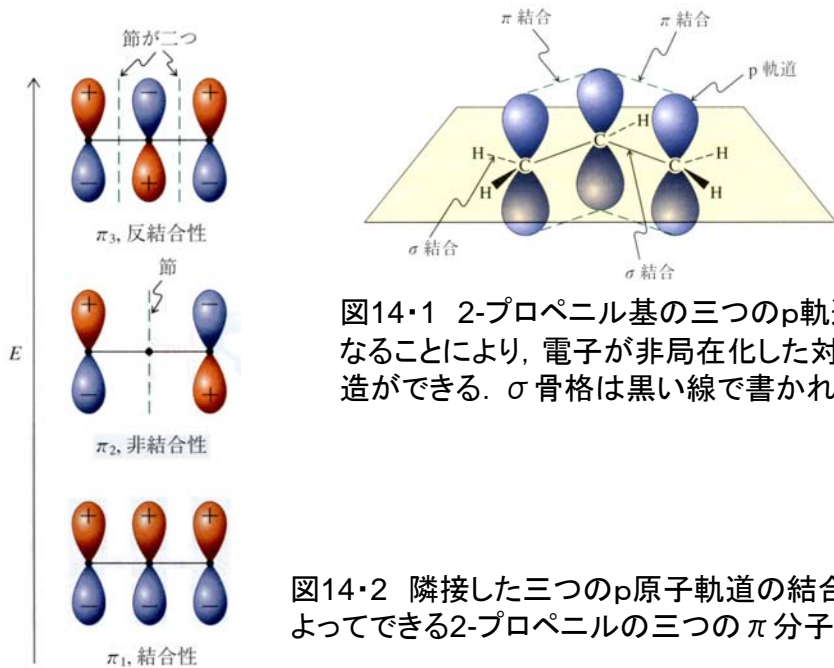
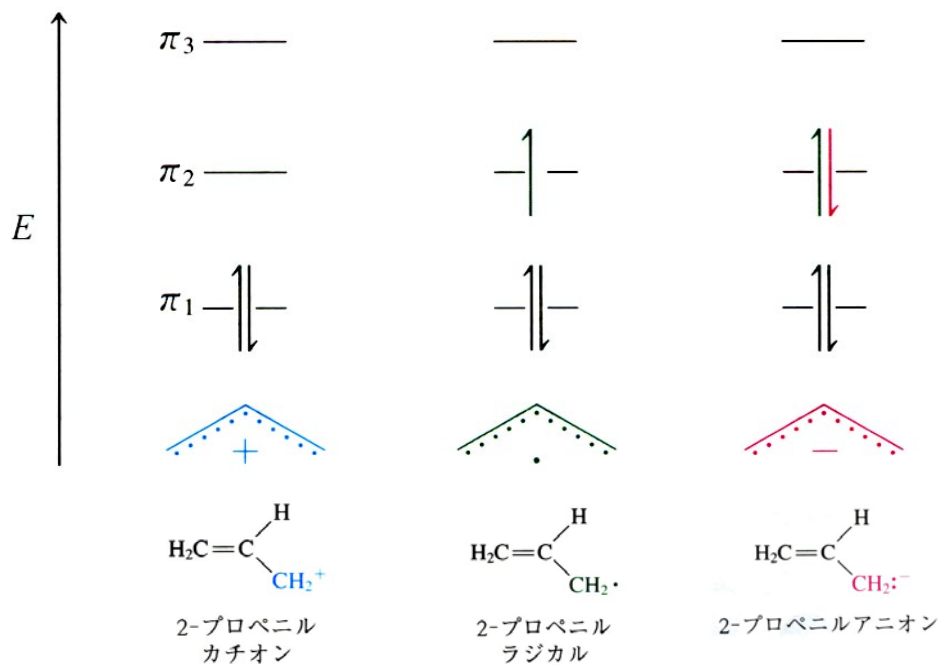
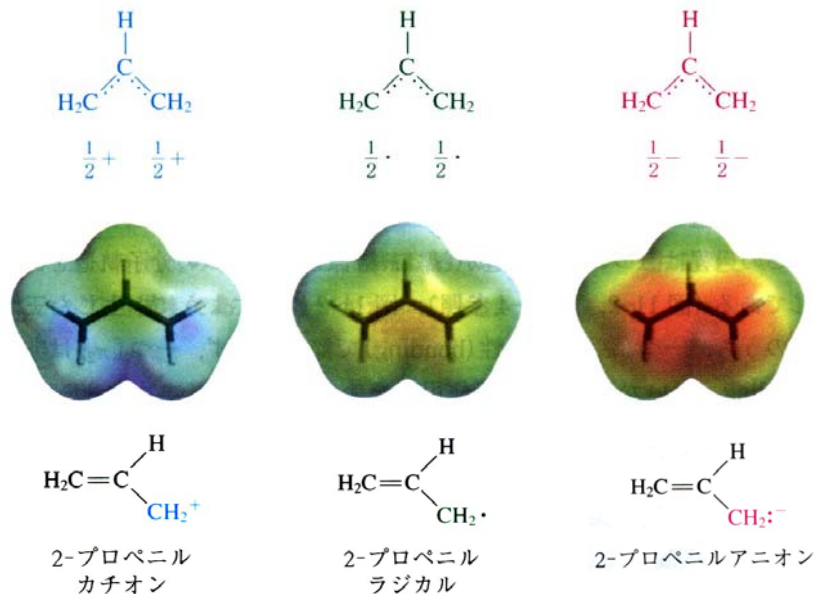


図14・1 2-プロペニル基の三つのp軌道が重なることにより、電子が非局在化した対称な構造ができる。σ骨格は黒い線で書かれている。

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

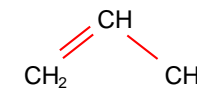
2-プロペニル系(アリル系)における部分的電子密度の分布



6月15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.

