

## 共役系の分子軌道

### 1. エチレンの分子軌道— $\pi$ 電子近似

エチレン分子は、3.2.2~4 で述べたように、炭素原子軌道が  $sp^2$  混成をしており、図 1 に示すように、平面内にある  $\sigma$  分子軌道と、面外に突き出た  $\pi$  分子軌道が形成される。分子面外に飛び出した  $\pi$  分子軌道は、分子内の原子核の核電荷から遠くなるために、一般にエネルギーが高く、 $\sigma$  分子軌道と切り離して取り扱うことができる。 $\pi$  分子軌道は、外界の分子との相互作用のフロンティア(最前線)に位置するために、分子の物性や反応を決める重要な役割を担っていることが多い。一番外側にまで広がったエネルギーの高い分子軌道にある電子のことを、「フロンティア電子」と呼ぶ。

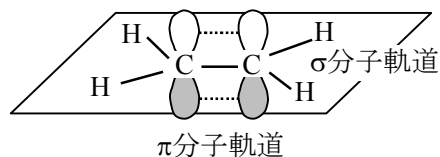


図 1 エチレンの分子軌道

ここでは、 $2p_z$  原子軌道だけを考えて、 $\pi$  分子軌道を求めてみよう。こうして求まった分子軌道を用いて、化合物の反応などを理解する方法を「 $\pi$  電子近似」とよんでおり、芳香族有機化合物の反応や物性を考える際によく用いられる。まず、水素分子の場合と同様に、 $\pi$  分子軌道が 2 つの炭素原子 A、B の 2 個の  $2p_z$  原子軌道の線型結合として与えられると考える。

$$\psi = c_1\phi_{2p_z}^A + c_2\phi_{2p_z}^B \quad (1)$$

この分子軌道の係数  $c_1$  と  $c_2$  を求めるために、前項目で学んだ「変分法」を用いる。すなわち、変分法の(12)式以降と同じ手順を辿る。前項目の水素 1s 軌道がここでは炭素の  $2p_z$  軌道に変わっただけである。結果として得られる解は

$$\psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2+2S_{12}}}(\phi_{2p_z}^A + \phi_{2p_z}^B), \quad E_+ = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S_{12}} \quad (2)$$

$$\psi_- = \frac{1}{\sqrt{2-2S_{12}}}(\phi_{2p_z}^A - \phi_{2p_z}^B), \quad E_- = \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - S_{12}} \quad (3)$$

となる。 $S_{12}$  は隣り合った  $2p_z$  軌道間の重なり積分であるが、 $\sigma$  原子軌道間の重なりと比べて小さいことが知られており、粗い近似ではゼロと置くことが多い。このとき上記の解は、

$$\psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{2p_z}^A + \phi_{2p_z}^B), \quad E_+ = H_{11} + H_{12} \quad (4)$$

$$\psi_- = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{2p_z}^A - \phi_{2p_z}^B), \quad E_- = H_{11} - H_{12} \quad (5)$$

となる。 $H_{11}$  は炭素原子の  $2p_z$  原子軌道のエネ

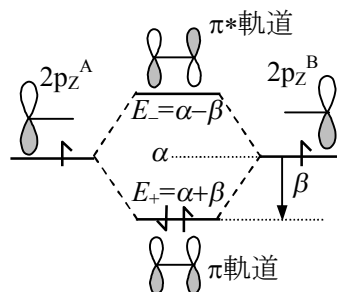


図 2 エチレンの  $\pi$  分子軌道

ルギー、 $H_{12}$ は $2p_z$ 原子軌道間の結合的相互作用で、共にエネルギー値であるから、 $\alpha$ 、 $\beta$ と書かれることが多い。これらの値は総て安定化エネルギーなので負の値である事に注意しよう。ここでは、2個の電子が低い方の分子軌道に入った結果として、 $2\beta$ の安定化があったことになる。図2を見ながら、もう一度頭の中を整理して欲しい。

## 2. Hückel 分子軌道法

前節のエチレンの分子軌道で用いた $\pi$ 電子近似を、同様な構造を持った芳香族有機分子（ベンゼン、ナフタレンなど）や、長い共役系を持つ有機分子（ブタジエンやオクタテトラエンなど）に広く適用して大きな成功を収めたのがヒュッケル（Hückel）分子軌道法である。略してヒュッケル法と言う。この方法は、分子の中に分子平面から突き出した $2p_z$ 原子軌道が沢山ある場合に、 $2p_z$ 原子軌道だけを考慮して変分法を行うものである。計算を簡単にするために、次のような近似を入れている。

- i) 隣り合う $2p_z$ 原子軌道間のみ結合性相互作用 $\beta$ を考える。
- ii) 総ての軌道間の重なり積分は無視する。
- iii) 総ての $2p_z$ 原子軌道のエネルギーは等しく $\alpha$ であり、結合性相互作用の大きさは総て $\beta$ である。

これらの近似の下に、変分法の式を解いていくのである。

「変分法」の項目では、試行関数として2つの原子軌道の線型結合をとったが、原子軌道が $n$ 個ある時には、 $n$ 個の線型結合をとる。

$$\psi = \sum_{i=1}^n c_i \varphi_i \quad i=1,2,3,\dots \quad (6)$$

変分法の手順に従って $E$ を求め、これを $c_1$ 、 $c_2$ 、 $\dots$ 、 $c_n$ で微分して0と置くと

$$\begin{aligned} c_1(H_{11} - S_{11}E) + c_2(H_{12} - S_{12}E) + \dots + c_n(H_{1n} - S_{1n}E) &= 0 \\ c_1(H_{21} - S_{21}E) + c_2(H_{22} - S_{22}E) + \dots + c_n(H_{2n} - S_{2n}E) &= 0 \\ &\vdots \\ c_1(H_{n1} - S_{n1}E) + c_2(H_{n2} - S_{n2}E) + \dots + c_n(H_{nn} - S_{nn}E) &= 0 \end{aligned} \quad (7)$$

ヒュッケル法の近似を入れると、

$$S_{ij} = \delta_{ij}, \quad H_{ii} = \alpha, \quad H_{ij} = \beta \quad (i \text{ と } j \text{ が隣接しているときのみ。それ以外は } 0)$$

と言うことであるから、仮に $i$ と $j$ が1異なる場合だけ隣接しているとすると、(7)式は、

$$\begin{aligned} c_1(\alpha - E) + c_2\beta &= 0 \\ c_1\beta + c_2(\alpha - E) + c_3\beta &= 0 \\ c_2\beta + c_3(\alpha - E) + c_4\beta &= 0 \\ &\vdots \\ c_{n-1}\beta + c_n(\alpha - E) &= 0 \end{aligned} \quad (8)$$

と簡単化される。このような  $n$  元 1 次連立方程式を解くには  $n$  行  $n$  列の行列式を使うのが便利であり、以下のような行列式を解けばよい。

$$\begin{vmatrix} \alpha-E & \beta & & & & & \\ \beta & \alpha-E & \beta & & & & \\ & \beta & \alpha-E & \beta & & & \\ & & \beta & \ddots & \beta & & \\ & & & & \alpha-E & \beta & \\ & & & & \beta & \alpha-E & \end{vmatrix} = 0 \quad (9)$$

この式の解き方は難しくないが数学の教科書に譲るとして、この方式で解いたブタジエンの解を紹介しておこう。ブタジエンは上記の式の  $n=4$  の場合に当たる。

ブタジエンは図 3 にあるような分子で、6 つの水素 1s 軌道と炭素原子の (1s 軌道は考えないとして) 2s、2p<sub>x</sub>、2p<sub>y</sub> 軌道各 2 個が分子面内にあるが、これらの原子軌道から出来る  $\sigma$  分子軌道は深いエネルギー準位にあるとして考えない。

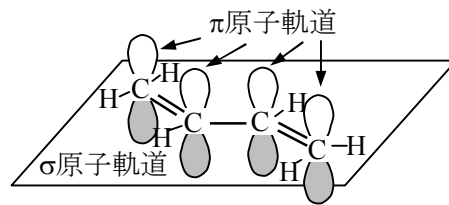


図 3 ブタジエンの 2p<sub>z</sub> 原子軌道

残った 4 つの 2p<sub>z</sub> 原子軌道を用いて分子軌道を作る。ヒュッケル法によって得られた分子軌道の形とエネルギーが図 4 に与えてある。分子軌道は、エネルギーが高いほど破線で示した節の数が多くなっている。2p<sub>z</sub> 軌道にあった 4 個の電子はエネルギーの低い 2 つの

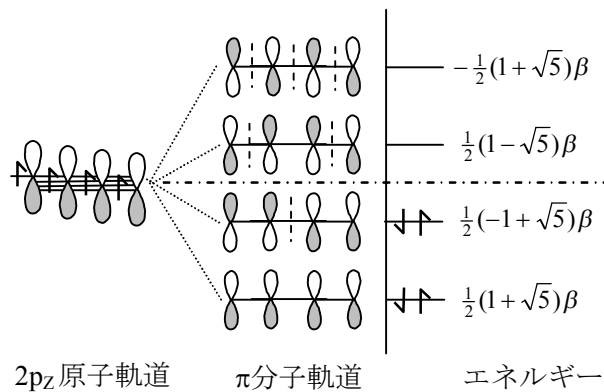


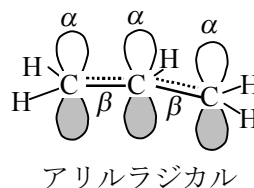
図 4 ブタジエンの  $\pi$  分子軌道

分子軌道に入り、分子軌道を作った結果として、全部を合わせると、 $2\sqrt{5}\beta$  安定化していることが解る。ブタジエンを「2 つのエチレンが合体したものと考えると」安定化エネルギーはエチレンの 2 倍で  $4\beta$  となるが、直接ブタジエンを解いて求めた安定化エネルギーは  $2\sqrt{5}\beta = 4.47\beta$  で、より大きな安定化エネルギーが得られている。これは、1 個の電子がエチレン 2 個よりも広い範囲に広がった分布をすることが出来るためである。一般に、2 重結合の共役の鎖が伸びるほど安定化エネルギーは大きくなることが解っている。これは、1 章の「1 次元の箱の中の粒子」のエネルギーが、(1-9)式に見るように、箱の中  $L$  の増加にと

もなって低くなっていることに対応している。

例題 アリルラジカルの分子軌道をヒュッケル法で求めるには、(9)式で3×3行列式を解けばよい。

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



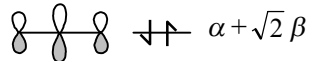
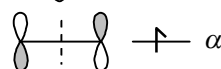
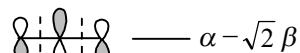
これを解いて、分子軌道  $\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3$  の係数  $c_1 \sim c_3$  を求めよ。

答  $x = (\alpha - E) / \beta$  とおくと、上記の行列式は

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

と書ける。行列式の解法に従って解く

波動関数 エネルギー



と、解が  $x = \sqrt{2}$ 、 $0$ 、 $-\sqrt{2}$  であることがわかる。

したがって、エネルギーは各々、 $E = \alpha - \sqrt{2}\beta$ 、 $\alpha$ 、

$\alpha + \sqrt{2}\beta$  となる。この時、行列式の元の連立方程式は、 $xc_1 + c_2 = 0$ 、 $c_1 + xc_2 + c_3 = 0$ 、

$c_2 + xc_3 = 0$  で、規格化条件が  $c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 = 1$  あるから、

$$x=0 \text{ の時、} c_2=0, c_1=-c_3 \text{ より、} c_1=-c_3=1/\sqrt{2}$$

$$x=\sqrt{2} \text{ の時、} c_2=-\sqrt{2}c_1=-\sqrt{2}c_3 \text{ より、} c_1=c_3=1/2, c_2=-1/\sqrt{2}$$

$$x=-\sqrt{2} \text{ の時、} c_2=\sqrt{2}c_1=\sqrt{2}c_3 \text{ より、} c_1=c_3=1/2, c_2=1/\sqrt{2}$$

まとめて図示すると、右上のようになる。