

科目名	学年	番号	学籍番号	氏名
量子化学 第13回	3			

来週は試験なので、このプリントは提出しなくてよい。

授業時間外の学習時間： _____ 時間 _____ 分

[1] 「詳解 量子化学の基礎」の18章の18.4節～18.5節(294頁～306頁)を読みなさい。

[2] π 結合次数, 自由原子価を分子の構造式に書き入れた図を (a) という。

[3] ここでは π MO の電子密度について考える。 π MO は π 電子近似 LCAO (Hückel 近似) で組み立てる。LCAO を用いると, MO は AO と同じ数だけ組み立てられるが, まずは i 番目の π MO について考える。 i 番目の π MO を $\varphi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \chi_{\mu}$ で表せば, 電子の確率密度分布は,

$$\begin{aligned} \varphi_i^2 &= \left(\sum_{\mu} c_{\mu i} \chi_{\mu} \right)^2 \\ &= \underbrace{\sum_{\mu} c_{\mu i}^2 \chi_{\mu}^2}_{\text{原子}\mu\text{近傍}} + \underbrace{\sum_{\mu \neq \nu} c_{\mu i} c_{\nu i} \chi_{\mu} \chi_{\nu}}_{\text{原子}\mu\text{-原子}\nu\text{のあいだ}} \end{aligned} \quad (1)$$

で与えられる(簡単化のため, π MO は実関数とする)。原子 μ 近傍における電子の確率密度を考えると, 原子 μ 近傍では χ_{μ} 以外の AO の値は (b) 大きい or 小さい から, $\varphi_i^2(\mu\text{近傍}) = c_{\mu i}^2 \chi_{\mu}^2$ と考えてよい。すなわち, $c_{\mu i}^2$ は原子 μ 近傍での電子分布の目安となる。ところで, φ_i は規格化されているから, 上式を全空間で積分すると,

$$\begin{aligned} \int \varphi_i^2 dv &= \sum_{\mu} c_{\mu i}^2 \int \chi_{\mu}^2 dv + \sum_{\mu \neq \nu} c_{\mu i} c_{\nu i} \int \chi_{\mu} \chi_{\nu} dv \\ &= \sum_{\mu} \boxed{\text{(c)}}^2 = 1 \end{aligned} \quad (2)$$

を得る (χ_{μ} は規格化済みであり, 重なり積分は無視した)。この式は, 電子を見いだす確率を各原子の近傍に割り振ると, μ 番目の原子ではその値が $c_{\mu i}^2$ になることを意味する。以上より, i 番目の π MO に電子が1個存在するとき, $c_{\mu i}^2$ は i 番目の π MO による原子 μ の π 電子密度とよぶ。 $i = 1, 2, \dots$ の各 π 軌道に n_i 個ずつ電子が入っている場合, 原子 μ の π 電

子密度は次式で与えられる。

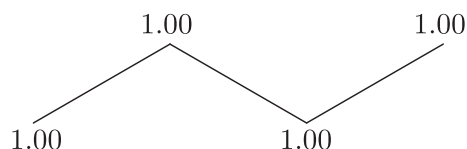
$$q_{\mu} := \sum_i^{\text{OCC}} n_i c_{\mu i}^2 \quad (3)$$

ただし, \sum_i^{OCC} は電子で占有されている軌道についての和を意味する。

ブタジエンの π 電子密度を具体的に計算する。ブタジエンの π MO は (10) 式～(13) 式にある。ブタジエンは 4π 電子系で, 下から2つの準位に電子が (d) 数値 個ずつ入るから, C_1 の π 電子密度は次のように計算される。

$$\begin{aligned} q_1 &= \sum_i^{\text{OCC}} n_i c_{1i}^2 = n_1 c_{11}^2 + n_2 c_{12}^2 \\ &= 2 \times \boxed{\text{(e) 数値}}^2 + 2 \times 0.602^2 \\ &= \boxed{\text{(f) 数値}} \end{aligned} \quad (4)$$

$C_2 \sim C_4$ も同様に π 電子密度は (g) 数値 となる。すなわち, ブタジエンのどこかに π 電子が偏っているということはない。



[4] 次に「原子間」すなわち, 化学結合に注目する。原子核間の電子密度の増加が化学結合にとって本質的に重要である。電子密度が増大するには2つのAOが同位相で相互作用することが必要である。これは, LCAO で φ_i を構成した場合, 注目する原子 μ と原子 ν のAOの係数 $c_{\mu i}$ と $c_{\nu i}$ の積が正 $c_{\mu i} c_{\nu i} > 0$ であることを意味する。 $c_{\mu i} c_{\nu i} > 0$ ならば核間で電子密度が大きくなり (h) 軌道となる。逆に $c_{\mu i} c_{\nu i} < 0$ ならば電子密度が小さくなり (i) 軌道となる。したがって, i 番目の π MO に電子がある場合, $c_{\mu i} c_{\nu i}$ はその電子が結合 $\mu - \nu$ に寄与する目安となる。そこで, $i = 1, 2, \dots, n$ の各 π 軌道に n_i 個ずつ

の電子が入っている場合、

$$p_{\mu\nu} := \sum_i^{\text{OCC}} n_i c_{\mu i} c_{\nu i} \quad (5)$$

を結合 $\mu - \nu$ の π 結合次数と定義する。結合 $\mu - \nu$ には π 結合のほかに結合次数 1 の σ 結合も含まれているのが普通だから、

$$P_{\mu\nu} := \boxed{(j)} \quad (6)$$

として全結合次数を定義する。

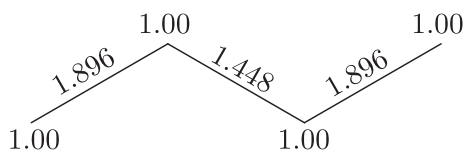
ブタジエンの π 結合次数を計算してみよう。 $c_{\mu i}$ と $c_{\nu i}$ は (10) 式と (11) 式から拾ってくるよ。

$$\begin{aligned} p_{12} &= \sum_i^{\text{OCC}} n_i c_{\mu i} c_{\nu i} \\ &= n_1 c_{11} c_{21} + n_2 c_{12} c_{22} \\ &= 2 \times \boxed{(k) \text{ 数値}} \times \boxed{(l) \text{ 数値}} \\ &\quad + 2 \times 0.602 \times 0.372 \\ &= \boxed{(m) \text{ 数値}} \end{aligned} \quad (7)$$

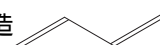
$$\begin{aligned} p_{23} &= \sum_i^{\text{OCC}} n_i c_{\mu i} c_{\nu i} \\ &= n_1 c_{21} c_{31} + n_2 c_{22} c_{32} \\ &= 2 \times 0.602 \times 0.602 \\ &\quad + 2 \times \boxed{(n) \text{ 数値}} \times \boxed{(o) \text{ 数値}} \\ &= \boxed{(p) \text{ 数値}} \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} p_{34} &= \sum_i^{\text{OCC}} n_i c_{\mu i} c_{\nu i} \\ &= n_1 c_{31} c_{41} + n_2 c_{32} c_{42} \\ &= 2 \times 0.602 \times 0.372 \\ &\quad + 2 \times \boxed{(q) \text{ 数値}} \times \boxed{(r) \text{ 数値}} \\ &= \boxed{(s) \text{ 数値}} \end{aligned} \quad (9)$$

次図にブタジエンの分子図を示した。



図中の結合には全結合次数を示した。[3] で計算した π 電子密度はすべての炭素原子で $\boxed{(t) \text{ 同じ or 異なる 値}}$ を

示したが、 π 結合次数は結合によって異なる。ただし、分子の対称性から p_{12} と p_{34} は $\boxed{(u) \text{ 同じ or 異なる 値}}$ となる。 $P_{12} = P_{34} > P_{23}$ の関係は、1-3 ブタジエンの構造  を示唆する。ただし、二重結合が両端に局在化した極限的な 1-3 ブタジエンの構造を仮定すると、 $P_{12} = P_{34} = 2$ 、 $P_{23} = 1$ となる。これらを比較すると、ブタジエンの両端の二重結合は完全な二重結合よりも π 結合次数が小さく、 π 結合性が $\boxed{(v) \text{ 上昇 or 低下}}$ していると結論できる。逆に、中央の単結合部分では $P_{23} = 1.448$ となり、両端よりは弱いものの π 結合性が生じていることがわかる。これはブタジエンに数種の $\boxed{(w)}$ 構造を描けることに対応する。

$$\varphi_1 = 0.372\chi_1 + 0.602\chi_2 + 0.602\chi_3 + 0.372\chi_4 \quad (10)$$

$$\varphi_2 = 0.602\chi_1 + 0.372\chi_2 - 0.372\chi_3 - 0.602\chi_4 \quad (11)$$

$$\varphi_3 = 0.602\chi_1 - 0.372\chi_2 - 0.372\chi_3 + 0.602\chi_4 \quad (12)$$

$$\varphi_4 = 0.372\chi_1 - 0.602\chi_2 + 0.602\chi_3 - 0.372\chi_4 \quad (13)$$

[5] 分子を構成する原子が「余力として残している結合する能力」を自由原子価じゆうげんしかという。自由原子価は結合次数と密接に関係している。ブタジエンを例に説明する。ブタジエンの左端の C_1 は 2 つの水素原子 H と σ 結合している。この結合はそれぞれ結合次数 1.000 である。 C_1 はこれ以外に C_2 と結合しており、この全結合次数は 1.896 であったから C_1 のまわりの結合次数は、

$$N_1 = 2 \times 1.000 + 1.896 = 3.896 \quad (14)$$

である。同じ計算を C_2 にすると、

$$N_2 = 1.000 + 1.896 + 1.448 = 4.344 \quad (15)$$

となる。 $N_2 > N_1$ は C_2 のほうが C_1 よりも結合に多くの「手」を使っていることを意味する。逆に言えば、 C_1 はほかの原子と結合する余力を残している

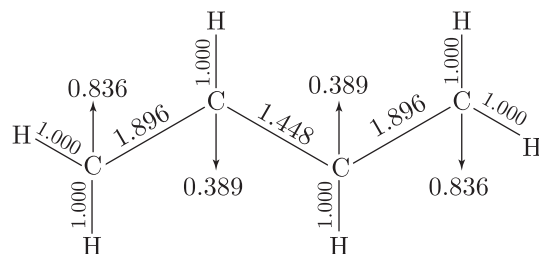
ことになる。すなわち， C_1 は C_2 よりも自由原子価
 が大きい。自由原子価 F_μ は次式で定義する。

$$F_\mu = N_{\max} - N_\mu \quad (16)$$

ここで， N_{\max} は炭素原子のまわりの全結合次数の和
 のとりうる可能な最大値， N_μ は μ 原子のまわりの全
 結合次数の和を表す。 N_{\max} は仮想分子トリメチレン
 メタン $C(CH_2)_3$ における中央の C の値 (x) 数値 を
 用いる。すなわち，

$$F_\mu = 4.732 - N_\mu \quad (17)$$

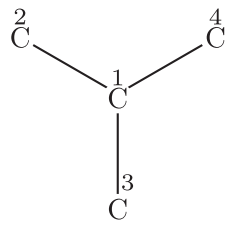
となる。次図にブタジエンの分子図を示した。自由
 原子価は原子から矢印を引き出して，その先端に値
 を示す。自由原子価が大きい位置は，結合の余力を
 残しているから (y) 反応が起こりやすい。



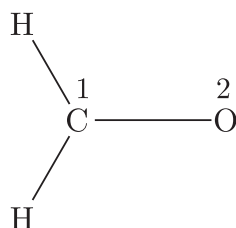
[6] プロピレン C=CC のラジカル，陽イオン，陰イオンについて分子図を作成せよ。

[7] シクロプロペンの陽イオン，ラジカル，陰イオンについて結合次数を計算せよ。ただし，それぞれの π 電子数は 2,3,4 である。ただし，ラジカルの場合，3 番目の電子が φ_+ に収容されるのか φ_- に収容されるのか，確率的には半々である。そこで両方に $1/2$ 個ずつ電子が収容されるとして結合次数を計算せよ。

[8] トリメチレンメタンの π MO を求め、分子図を描け。



[9] ここでは、酸素原子 O を含む π 電子系を取り扱う。



ホルムアルデヒドの π MO を炭素原子の $AO\chi_1$ と酸素原子の $AO\chi_2^O$ の線形結合で表すことから始めよう。

$$\varphi = c_1\chi_1 + c_2\chi_2^O \quad (18)$$

係数 c_1 と c_2 はこれまでと同様に（ただし、 β で割る前の形の）次の連立方程式で決める。

$$\left. \begin{aligned} (\alpha - E)c_1 + \beta_{CO}c_2 &= 0 \\ \beta_{CO}c_1 + (\alpha_O - E)c_2 &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

ここで、 β_{CO} と α_O は C-O 間の $\int \chi_1 \hat{h} \chi_2^O dv$ 積分と酸素原子 O の $\int \chi_2^O \hat{h} \chi_2^O dv$ 積分を表し、それぞれ次式で定義される。

$$\beta_{CO} := \int \chi_1 \hat{h} \chi_2^O dv \quad (20)$$

$$\alpha_O := \int \chi_2^O \hat{h} \chi_2^O dv \quad (21)$$

これらは炭素原子間の β や炭素原子の α と異なった値をとる。ここでは、これらの値が β や α からどの程度ずれているかといった観点から補正する。補正の単位は β を用いる。具体的には、元素記号を X で表すとして、

$$\beta_{CX} = k_{CX}\beta \quad (22)$$

$$\alpha_X = \alpha + k_X\beta \quad (23)$$

とする。ここで導入したパラメータ k_{CX} と k_X は、計算結果が実測値に合うように定める。（文献によると） $k_{CO} = 1$, $k_O = 1$ であるから、(19) 式は次のようになる。

$$\left. \begin{aligned} (\alpha - E)c_1 + \beta c_2 &= 0 \\ \beta c_1 + (\alpha - E + \beta)c_2 &= 0 \end{aligned} \right\} \xrightarrow{\text{両辺を}\beta\text{で割ると}} \left. \begin{aligned} -\lambda c_1 + c_2 &= 0 \\ c_1 + (-\lambda + 1)c_2 &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

すなわち、永年方程式は次のようになる。

$$\begin{vmatrix} -\lambda & 1 \\ 1 & -\lambda + 1 \end{vmatrix} = 0 \xrightarrow{\text{展開すると}} \lambda^2 - \lambda - 1 = 0 \xrightarrow{\text{これよりただちに}} \lambda = \frac{1 \pm \sqrt{5}}{2} = 1.618, -0.618 \quad (25)$$

λ が求まったから、これを (24) 右式に代入して、規格化条件 $c_1^2 + c_2^2 = 1$ とともに解けば、係数が次のように求まる。

$$\begin{aligned} \lambda = 1.618 &\longrightarrow c_1 = 0.526 \quad c_2 = 0.851 \\ \lambda = -0.618 &\longrightarrow c_1 = 0.851 \quad c_2 = -0.526 \end{aligned} \quad (26)$$

以上より，ホルムアルデヒド π MO のエネルギー準位と波動関数は次のように求められた。

$$\begin{cases} E_1 = \alpha + 1.618\beta & \varphi_1 = 0.526\chi_1 + 0.851\chi_2^O \\ E_2 = \alpha - 0.618\beta & \varphi_2 = 0.851\chi_1 - 0.526\chi_2^O \end{cases} \quad (27)$$

ホルムアルデヒドには 2 個の π 電子があるから， π 電子密度，結合次数を求めると

$$q_C = \boxed{(\beta) \text{ 数式}} = 0.553 \quad (28)$$

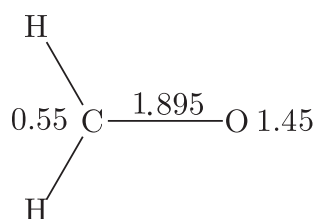
$$q_O = \boxed{(\gamma) \text{ 数式}} = 1.448 \quad (29)$$

$$p_{CO} = \boxed{(\delta) \text{ 数式}} = 0.895 \quad (30)$$

$$P_{CO} = \boxed{(\epsilon) \text{ 数式}} = 1.895 \quad (31)$$

を得る。炭素原子上の π 電子密度は 1 よりずっと小さく，酸素原子上の π 電子密度は 1 よりずっと大きい。すなわち，電子が酸素原子側に大きく偏っていることがわかる。これは C と O の電気陰性度の違いに由来する。

π 電子密度が大きいところでは $\boxed{(\zeta)}$ 反応が起こりやすく，逆に π 電子密度の小さいところでは $\boxed{(\eta)}$ 反応が起こりやすい。



[10] 試験対策をせよ。

[11] 授業評価アンケートを（真剣に）記入せよ。なお，必ず裏面に，

- (i) 授業の良かった点
- (ii) 授業の悪かった点
- (iii) ↑への改善案

を記入せよ。

解答

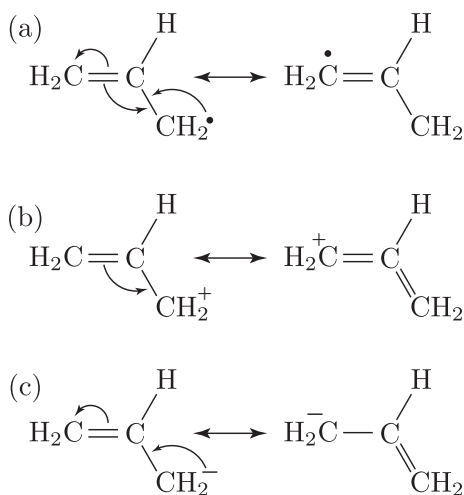
- [1] なし
 [2] (a) : 分子図
 [3] (b) : 小さい (c) : $c_{\mu i}$ (d) : 2 (e) : 0.372 (f) : 1.00 (g) : 1.00
 [4] (h) : 結合性 (i) : 反結合性 (j) : $1 + p_{\mu\nu}$ (k) : 0.372 (l) : 0.602 (m) : 0.896
 (n) : 0.372 (o) : -0.372 (p) : 0.448 (q) : -0.372 (r) : -0.602 (s) : 0.896 (t) : 同じ
 (u) : 同じ (v) : 低下 (w) : 共鳴
 [5] (x) : 4.372 (y) : ラジカル

[6] 分子図に記入する π 電子密度, 全結合次数, 自由原子価は波動関数の係数から計算されるから, まずはプロピレンの π MO を得る必要がある。プロピレンは $n = 3$ の鎖状ポリエンだから, 前回の宿題の [2] で求めた鎖状ポリエンの波動関数を表す式: $\varphi_k = \frac{1}{\sqrt{2(n+1)}} \sum_{m=1}^n \sin(k\pi m/(n+1)) \chi_m$ に $n = 3$ を代入すれば π MO が得られる。

$$\begin{aligned} \varphi_k &= \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{m=1}^3 \sin\left(\frac{\pi km}{4}\right) \chi_m \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sin\left(\frac{\pi k}{4}\right) \chi_1 + \sin\left(\frac{2\pi k}{4}\right) \chi_2 + \sin\left(\frac{3\pi k}{4}\right) \chi_3 \right] \quad \text{ただし, } k = 1, 2, 3 \end{aligned} \quad (32)$$

$$\xrightarrow{k=1,2,3 \text{ を代入すると}} \begin{cases} \varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sin\left(\frac{\pi}{4}\right) \chi_1 + \sin\left(\frac{2\pi}{4}\right) \chi_2 + \sin\left(\frac{3\pi}{4}\right) \chi_3 \right] = \frac{1}{2} (\chi_1 + \sqrt{2}\chi_2 + \chi_3) \\ \varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sin\left(\frac{2\pi}{4}\right) \chi_1 + \sin\left(\frac{4\pi}{4}\right) \chi_2 + \sin\left(\frac{6\pi}{4}\right) \chi_3 \right] = \frac{\sqrt{2}}{2} (\chi_1 - \chi_3) \\ \varphi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sin\left(\frac{3\pi}{4}\right) \chi_1 + \sin\left(\frac{6\pi}{4}\right) \chi_2 + \sin\left(\frac{9\pi}{4}\right) \chi_3 \right] = \frac{1}{2} (\chi_1 - \sqrt{2}\chi_2 + \chi_3) \end{cases} \quad (33)$$

プロピレンのラジカル, 陽イオン, 陰イオンはアリルラジカル, アリル陽イオン, アリル陰イオンとよばれる。



まずはアリルラジカルの π 電子密度を計算する。アリルラジカルは 3π 電子系だから, もっとも下の準位に電子が 2 つと, 下から 2 番目の準位に電子が 1 つ入る。すなわち $C_1 \sim C_3$ の π 電子密度, 結合次数, 自由原子価は次のよ

うに計算される。

$$\begin{aligned} q_1 &= \sum_i^{\text{OCC}} n_i c_{1i}^2 = n_1 c_{11}^2 + n_2 c_{12}^2 \\ &= 2 \times (1/2)^2 + 1 \times (\sqrt{2}/2)^2 = 1 \end{aligned} \quad (34)$$

$$q_2 = 2 \times (\sqrt{2}/2)^2 + 1 \times 0^2 = 1 \quad (35)$$

$$q_3 = 2 \times (1/2)^2 + 1 \times (-\sqrt{2}/2)^2 = 1 \quad (36)$$

$$\begin{aligned} p_{12} &= \sum_i^{\text{OCC}} n_i c_{1i} c_{2i} = n_1 c_{11} c_{21} + n_2 c_{12} c_{22} \\ &= 2 \times (1/2) \times (\sqrt{2}/2) + 1 \times (\sqrt{2}/2) \times 0 \\ &= 0.707 \end{aligned} \quad (37)$$

$$\begin{aligned} p_{23} &= 2 \times (\sqrt{2}/2) \times (1/2) + 1 \times 0 \times (-\sqrt{2}/2) \\ &= 0.707 \end{aligned} \quad (38)$$

$$F_1 = 4.732 - (2 \times 1.000 + (1.000 + 0.707)) = 1.025 \quad (39)$$

$$F_2 = 4.732 - (1.000 + 2 \times (1.000 + 0.707)) = 0.318 \quad (40)$$

$$F_3 = 4.732 - (2 \times 1.000 + (1.000 + 0.707)) = 1.025 \quad (41)$$

次に、アリル陽イオンについて計算しよう。陽イオンの場合は 2π 電子系だから、もっとも下の準位に電子が2つ入る。この場合、 π 電子密度、結合次数、自由原子価はそれぞれ次のように計算される。

$$q_1 = 2 \times (1/2)^2 = 0.5 \quad (42)$$

$$q_2 = 2 \times (\sqrt{2}/2)^2 = 1 \quad (43)$$

$$q_3 = 2 \times (1/2)^2 = 0.5 \quad (44)$$

$$p_{12} = 2 \times (1/2) \times (\sqrt{2}/2) = 0.707 \quad (45)$$

$$p_{23} = 2 \times (\sqrt{2}/2) \times (1/2) = 0.707 \quad (46)$$

$$F_1 = 4.732 - (2 \times 1.000 + (1.000 + 0.707)) = 1.025 \quad (47)$$

$$F_2 = 4.732 - (1.000 + 2 \times (1.000 + 0.707)) = 0.318 \quad (48)$$

$$F_3 = 4.732 - (2 \times 1.000 + (1.000 + 0.707)) = 1.025 \quad (49)$$

最後に、アリル陰イオンについて計算しよう。陰イオンの場合は 4π 電子系だから、もっとも下の準位に電子が2つと、下から2番目の準位に電子が2つ入る。この場合、 π 電子密度、結合次数、自由原子価はそれぞれ次のように計算される。

$$q_1 = 2 \times (1/2)^2 + 2 \times (\sqrt{2}/2)^2 = 1.5 \quad (50)$$

$$q_2 = 2 \times (\sqrt{2}/2)^2 + 2 \times 0^2 = 1 \quad (51)$$

$$q_3 = 2 \times (1/2)^2 + 2 \times (-\sqrt{2}/2)^2 = 1.5 \quad (52)$$

$$p_{12} = 2 \times (1/2) \times (\sqrt{2}/2) + 2 \times (\sqrt{2}/2) \times 0 = 0.707 \quad (53)$$

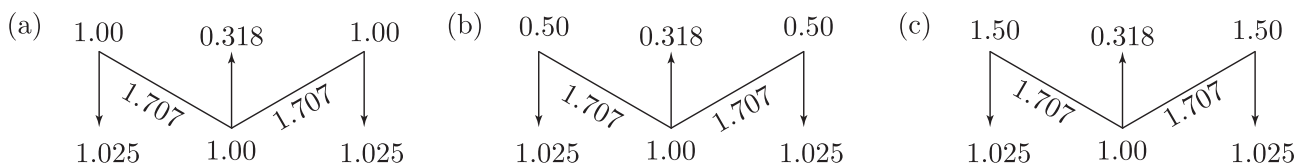
$$p_{23} = 2 \times (\sqrt{2}/2) \times (1/2) + 2 \times 0 \times (-\sqrt{2}/2) = 0.707 \quad (54)$$

$$F_1 = 4.732 - (2 \times 1.000 + (1.000 + 0.707)) = 1.025 \quad (55)$$

$$F_2 = 4.732 - (1.000 + 2 \times (1.000 + 0.707)) = 0.318 \quad (56)$$

$$F_3 = 4.732 - (2 \times 1.000 + (1.000 + 0.707)) = 1.025 \quad (57)$$

以上の結果を次図に示した。



[7] シクロプロペンの π MO は前回の宿題の [6] で次のように得た。ただし、 φ_+ と φ_- は縮退している。これを参考に結合次数を計算しよう。

$$\varphi_0 = \frac{1}{\sqrt{3}} (\chi_1 + \chi_2 + \chi_3) \quad (58)$$

$$\varphi_+ = \frac{1}{\sqrt{6}} (-\chi_1 - \chi_2 + 2\chi_3) \quad (59)$$

$$\varphi_- = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_1 - \chi_2 + 0\chi_3) \quad (60)$$

陽イオン

$$p_{12} = 2 \times (1/\sqrt{3}) \times (1/\sqrt{3}) = 0.667 \quad (61)$$

$$p_{23} = 2 \times (1/\sqrt{3}) \times (1/\sqrt{3}) = 0.667 \quad (62)$$

$$p_{31} = 2 \times (1/\sqrt{3}) \times (1/\sqrt{3}) = 0.667 \quad (63)$$

ラジカル

$$p_{12} = 0.667 + \frac{1}{2} \times (-1/\sqrt{6}) \times (-1/\sqrt{6}) + \frac{1}{2} \times (1/\sqrt{2}) \times (-1/\sqrt{2}) = 0.500 \quad (64)$$

$$p_{23} = 0.667 + \frac{1}{2} \times (-1/\sqrt{6}) \times (2/\sqrt{6}) + \frac{1}{2} \times (-1/\sqrt{2}) \times 0 = 0.500 \quad (65)$$

$$p_{31} = 0.667 + \frac{1}{2} \times (2/\sqrt{6}) \times (-1/\sqrt{6}) + \frac{1}{2} \times 0 \times (1/\sqrt{2}) = 0.500 \quad (66)$$

陰イオン

$$p_{12} = 0.667 + (-1/\sqrt{6}) \times (-1/\sqrt{6}) + (1/\sqrt{2}) \times (-1/\sqrt{2}) = 0.333 \quad (67)$$

$$p_{23} = 0.667 + (-1/\sqrt{6}) \times (2/\sqrt{6}) + (-1/\sqrt{2}) \times 0 = 0.333 \quad (68)$$

$$p_{31} = 0.667 + (2/\sqrt{6}) \times (-1/\sqrt{6}) + 0 \times (1/\sqrt{2}) = 0.333 \quad (69)$$

前問 [6] で扱ったプロピレンの場合に、陽イオン、ラジカル、陰イオンのすべての場合で同じ結合次数を示したのは、電子の増減が非結合性軌道で起こっているからである。一方、シクロプロペンの場合には陽イオン、ラジカル、陰イオンで結合次数が異なった。これは電子の増減が反結合性軌道で起こるからである。また、プロピレンの場合は π 電子密度、結合次数、自由原子価について C_2 を境に左右対称な値が得られている。これは分子の対称性を考えれば当然のことだと言える。また、シクロプロペンについて分子の対称性を考えれば、上記のようにすべてを計算する必要はなく、1 個だけ計算すればよいことも明らかであろう。

[8] 図に示したように、トリメチレンメタンを構成する 4 つの炭素原子に番号 $\mu = 1, 2, 3, 4$ を振ると、係数 c を求める連立方程式、永年方程式とその解は次のようになる。

$$\begin{array}{rcccccl} -\lambda c_1 & +c_2 & +c_3 & +c_4 & = & 0 & \mu = 1 \text{ とした} \\ c_1 & -\lambda c_2 & & & = & 0 & \mu = 2 \text{ とした} \\ c_1 & & -\lambda c_3 & & = & 0 & \mu = 3 \text{ とした} \\ c_1 & & & -\lambda c_4 & = & 0 & \mu = 4 \text{ とした} \end{array} \quad (70)$$

$$\begin{vmatrix} -\lambda & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -\lambda & 0 & 0 \\ 1 & 0 & -\lambda & 0 \\ 1 & 0 & 0 & -\lambda \end{vmatrix} = 0 \xrightarrow{\text{展開すると}} \lambda^2(3 - \lambda^2) = 0 \xrightarrow{\text{ただちに}} \lambda = 0(\text{重根}), \pm\sqrt{3} \quad (71)$$

まずは $\lambda = \sqrt{3}$ を (70) 式に代入し、さらに規格化条件 $c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2 = 1$ を課すと、 $c_1 = 1/\sqrt{2}$, $c_2 = c_3 = c_4 = 1/\sqrt{6}$ を得る。また、 $\lambda = -\sqrt{3}$ で同様に計算すると、 $c_1 = 1/\sqrt{2}$, $c_2 = c_3 = c_4 = -1/\sqrt{6}$ を得る。ここまでの、トリメチレンメタンの MO のうち、

$$\varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_1 + \frac{1}{\sqrt{6}}(\chi_2 + \chi_3 + \chi_4) \quad (72)$$

$$\varphi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_1 - \frac{1}{\sqrt{6}}(\chi_2 + \chi_3 + \chi_4) \quad (73)$$

が得られた。ここで、 $\lambda = \sqrt{3}$ と $\lambda = -\sqrt{3}$ は最安定軌道と最不安定軌道だから、 φ の下付きを 1 と 4 にした。次に $\lambda = 0$ (重根) を (70) 式に代入すると、

$$c_2 + c_3 + c_4 = 0 \quad (74)$$

$$c_1 = 0 \quad (75)$$

を得る。これと規格化条件 $c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2 = 1$ を使っても、未知数の数が関係式の数より多いから $c_1 \sim c_4$ は一意に定まらない。そこで $c_2 = k$ とおいて整理すると、

$$c_1 = 0, \quad c_2 = k, \quad c_3 = \frac{-k \mp \sqrt{2-3k^2}}{2}, \quad c_4 = \frac{-k \pm \sqrt{2-3k^2}}{2} \quad (76)$$

となる。ここで k は任意だからどんな値を選んでもよいが、 $c_1 \sim c_4$ が簡単な数値の組になるように選ぶのが得策である。そこで $k = 0$ と $k = \sqrt{2/3}$ を選べば、係数は次のように定まる。

$$\begin{cases} k = 0 \text{ の場合} & c_1 = 0 & c_2 = 0 & c_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} & c_4 = -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ k = \sqrt{\frac{2}{3}} \text{ の場合} & c_1 = 0 & c_2 = \frac{2}{\sqrt{6}} & c_3 = -\frac{1}{\sqrt{6}} & c_4 = -\frac{1}{\sqrt{6}} \end{cases} \quad (77)$$

以上より、トリメチレンメタンの π MO は以下のように求まった。

$$\varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_1 + \frac{1}{\sqrt{6}}\chi_2 + \frac{1}{\sqrt{6}}\chi_3 + \frac{1}{\sqrt{6}}\chi_4 \quad (78)$$

$$\varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_3 - \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_4 \quad (79)$$

$$\varphi_3 = \frac{2}{\sqrt{6}}\chi_2 - \frac{1}{\sqrt{6}}\chi_3 - \frac{1}{\sqrt{6}}\chi_4 \quad (80)$$

$$\varphi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_1 - \frac{1}{\sqrt{6}}\chi_2 - \frac{1}{\sqrt{6}}\chi_3 - \frac{1}{\sqrt{6}}\chi_4 \quad (81)$$

トリメチレンメタンは 4π 電子系であり、 φ_2 と φ_3 が縮退しているから、4 個の電子は 2 個が φ_1 を占め、残りの 2 個は φ_2 と φ_3 に 1 個ずつ入る (分子における Hund の規則)。これを考慮すれば、 π 電子密度は次のように計算される。

$$q_1 = 2 \times (1/\sqrt{2})^2 + 0^2 + 0^2 = 1 \quad (82)$$

$$q_2 = 2 \times (1/\sqrt{6})^2 + 0^2 + (2/\sqrt{6})^2 = 1 \quad (83)$$

$$q_3 = 2 \times (1/\sqrt{6})^2 + (1/\sqrt{2})^2 + (-1/\sqrt{6})^2 = 1 \quad (84)$$

$$q_4 = 2 \times (1/\sqrt{6})^2 + (-1/\sqrt{2})^2 + (-1/\sqrt{6})^2 = 1 \quad (85)$$

対称性から想像できるように、 $C_2 \sim C_4$ の炭素の π 電子密度は等しい値をとることがわかった。次に結合次数を求めよう。

$$p_{12} = p_{13} = p_{14} = 2 \times (1/\sqrt{2}) \times (1/\sqrt{6}) = 1/\sqrt{3} \quad (86)$$

また、全結合次数は、

$$P_{12} = P_{13} = P_{14} = 1 + 1/\sqrt{3} = 1.577 \quad (87)$$

となる。 C_1, C_2, C_3, C_4 まわりの全結合次数の和は、

$$N_1 = 3 \times (1 + 1/\sqrt{3}) = 3 + \sqrt{3} = 4.732 \quad (88)$$

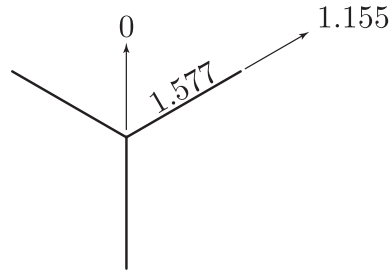
$$N_2 = N_3 = N_4 = 1 + 1/\sqrt{3} + 2 \times 1 = 3 + 1/\sqrt{3} = 3.577 \quad (89)$$

であるから，自由原子価は，

$$F_1 = 4.732 - 4.732 = 0 \quad (90)$$

$$F_2 = F_3 = F_4 = 4.732 - 3.577 = 1.155 \quad (91)$$

と計算される。トリメチレンメタンは自由原子価の基準値を定める物質であるから， C_1 の自由原子価が 0 になるのは当然である。




[9] (z) : 結合 (α) : Coulomb (クーロン) (β) : 2×0.526^2 (γ) : 2×0.851^2 (δ) : $2 \times 0.526 \times 0.851$
(ε) : $1 + 0.895$ (ζ) : 親電子 (η) : 求核

[10] なし

[11] なし

今日の講義でわからないことがあれば，お伝えください。また，講義に対する要望があればお書きください。感想などでも結構です。もちろん，成績等には一切関係ありません。

 記述欄