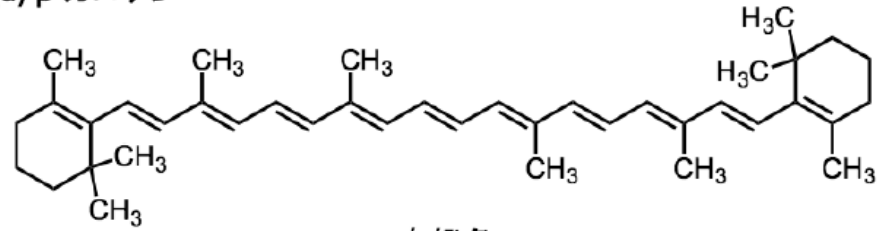


# 物理化学概論

量子化学から色について考える(3)

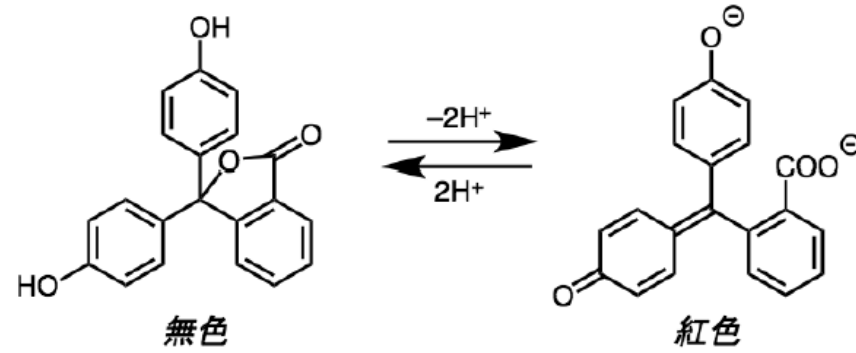
九州工業大学 竹中繁織

(a)  $\beta$ -カロテン



赤橙色

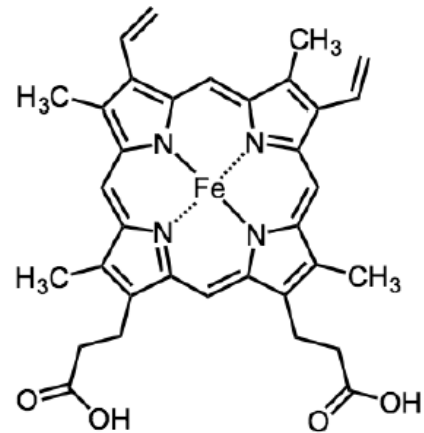
(b) フェノールフタレイン



無色

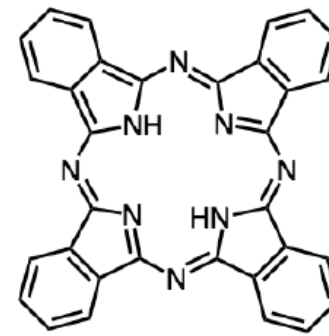
紅色

(c) ヘム



赤色

(d) フタロシアニン



青色

図1 身の回りの色をもつ有機化合物の分子構造と色

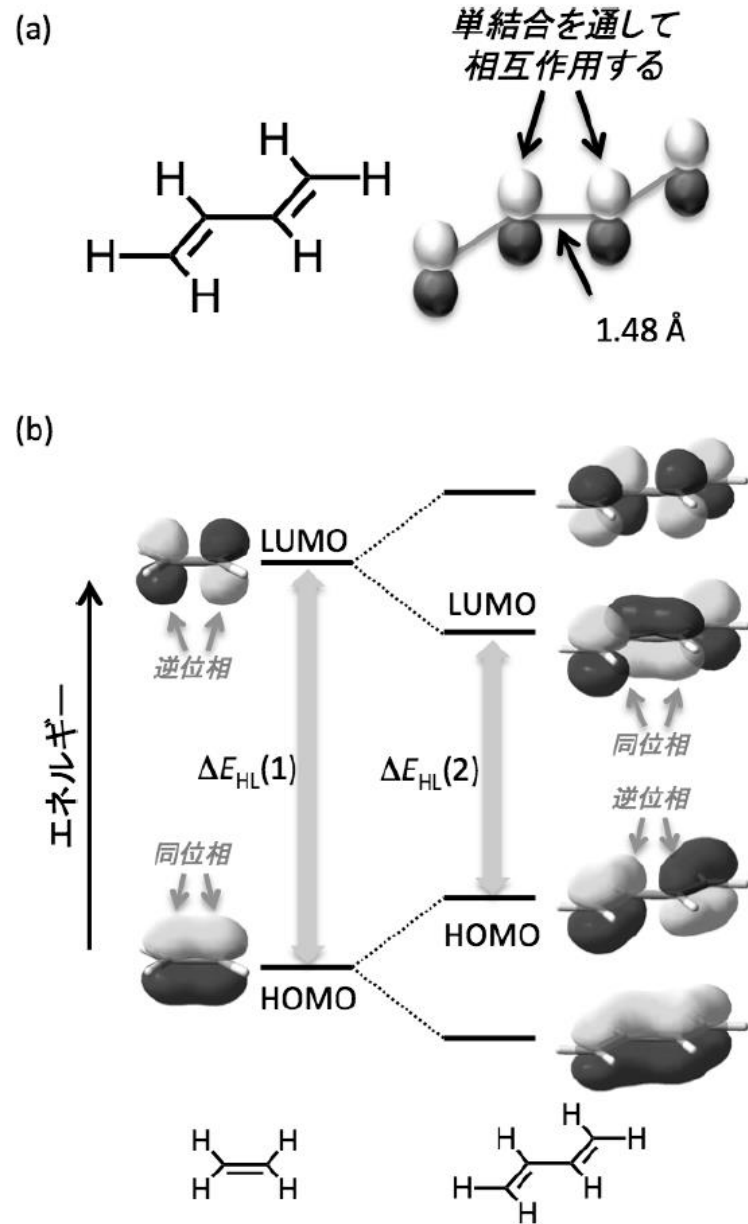
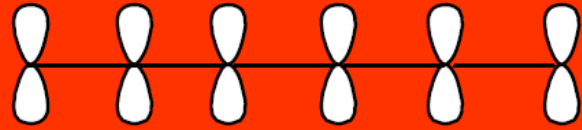


図6 1,3-ブタジエンの分子軌道

(a) 1,3-ブタジエンの分子構造と $\pi$ 電子の相互作用, (b) エチレンと1,3-ブタジエンの分子軌道とエネルギー準位の模式図。

# $\pi$ 電子系の電子スペクトルーヒュッケル近似ー

有機分子を取り扱うため、炭素の $2p\pi$ 軌道のみ考える



$$\phi_i = \sum_p \chi_p C_{pi}$$

2p $\pi$ 軌道数

i番目の分子軌道

2p $\pi$ 軌道関数



E. Hückel

近似されたシュレーディンガー方程式

$$\sum_q (h_{pq} - \varepsilon_i S_{pq}) C_{qi} = 0$$

$$h_{pq} = \langle \chi_p | \hat{h} + v_{eff} | \chi_q \rangle, \quad S_{pq} = \langle \chi_p | \chi_q \rangle$$

これが $C_{qi} \neq 0$ 以外の解をもつためには...

# π電子系の電子スペクトルーヒュッケル近似ー

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

1. 重なり積分を無視:  $S_{pq}(p \neq q) = 0$

2. 隣接炭素間以外の共鳴積分を無視:  $h_{pq}(|p - q| > 1) = 0$

3. Coulomb積分は負の一定値:  $h_{pp} = \alpha$

4. 共鳴積分は負の一定値:  $h_{pq} = \beta$

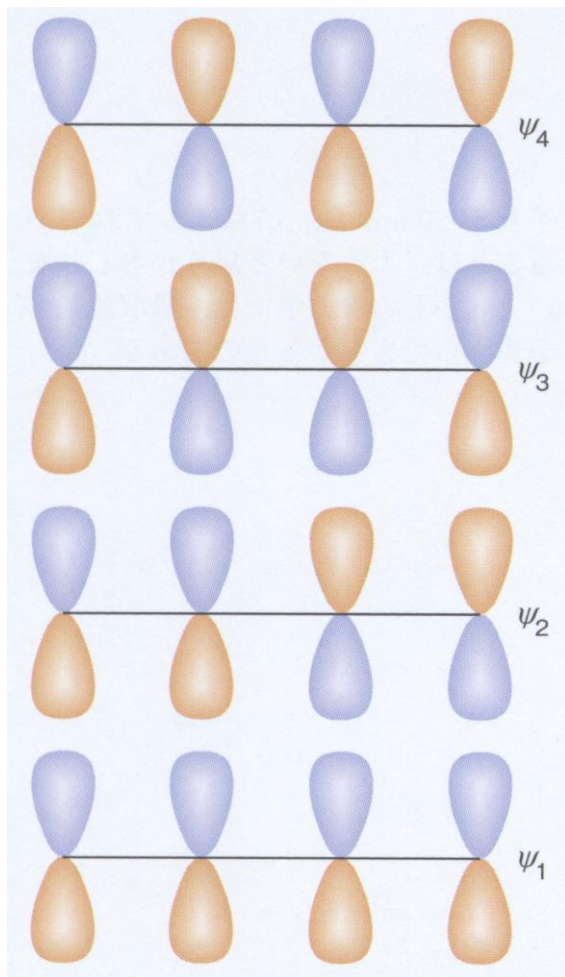
$$\begin{vmatrix}
 \alpha - \varepsilon & \beta & 0 & \dots & 0 \\
 \beta & \alpha - \varepsilon & \beta & \dots & 0 \\
 0 & \beta & \alpha - \varepsilon & \dots & 0 \\
 \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\
 0 & 0 & 0 & \dots & \alpha - \varepsilon
 \end{vmatrix} = 0$$

これを解けば、  
軌道エネルギー $\varepsilon_i$   
と分子軌道 $\varphi_i$ が  
得られる

# π電子系の電子スペクトルーヒュッケル近似ー

共役π結合(conjugated π bond)

ブタジエン



$$\Psi(MO) = c_1 \Psi_{2p,c1} + c_2 \Psi_{2p,c2} + c_3 \Psi_{2p,c3} + c_4 \Psi_{2p,c4}$$

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & H_{13} - ES_{13} & H_{14} - ES_{14} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & H_{23} - ES_{23} & H_{24} - ES_{24} \\ H_{31} - ES_{31} & H_{32} - ES_{32} & H_{33} - ES_{33} & H_{34} - ES_{34} \\ H_{41} - ES_{41} & H_{42} - ES_{42} & H_{43} - ES_{43} & H_{44} - ES_{44} \end{vmatrix} = 0$$

エネルギー積分  $H_{xy} = \int \Psi_x^* \hat{H} \Psi_y d\tau$   $H_{11} = H_{22} = H_{33} = H_{44} = \alpha$

重なり積分  $S_{xy} = \int \Psi_x^* \Psi_y d\tau$   $S_{11} = S_{22} = S_{33} = S_{44} = 1$

- ①重なり積分  $S_{xy}$  ( $x \neq y$ ) はゼロ。
- ②となりあわない原子間のエネルギー積分  $H_{xy}$  はすべてゼロである。
- ③となりあう原子間のエネルギー積分  $H_{xy}$  はすべて同じ値をもち、これを  $\beta$  で表す。

図 15.18 ブタジエンのπ分子軌道  
基底状態では  $\psi_1$  と  $\psi_2$  が電子に占有される。図 15.19 をみよ。

## 分子軌道のヒュッケル行列式(Huckel determinant)

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

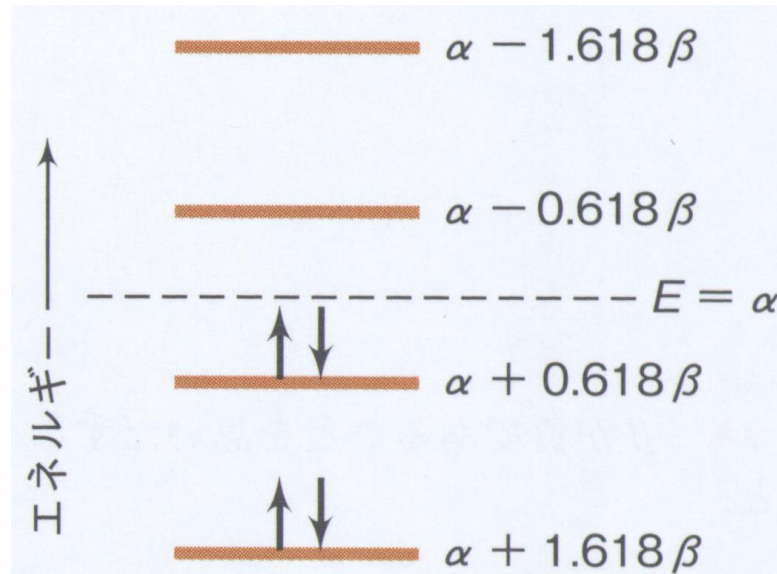
$$(\alpha - E)^4 - 3(\alpha - E)^2\beta^2 + \beta^4 = 0$$

$$E_1 = \alpha - 1.618\beta$$

$$E_2 = \alpha - 0.618\beta$$

$$E_3 = \alpha + 0.618\beta$$

$$E_4 = \alpha + 1.618\beta$$



最高被占分子軌道(highest occupied molecular orbital)  
HOMO

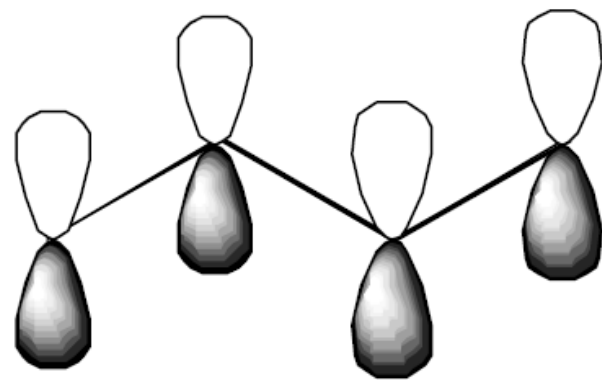
最低空分子軌道(lowest unoccupied molecular orbital)  
LUMO

**図 15.19** ヒュッケル近似では、ブタジエンの四つの $\pi$ 電子は図のように並ぶ。本文のような比較をすると、この分子は $\pi$ 電子の共役によって予想以上に安定なことがわかる。

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

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

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





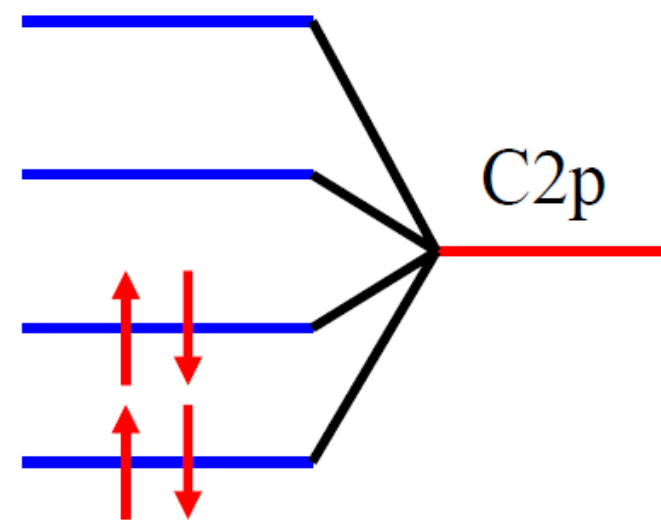
$$x^4 - 3x^2 + 1 = 0$$

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

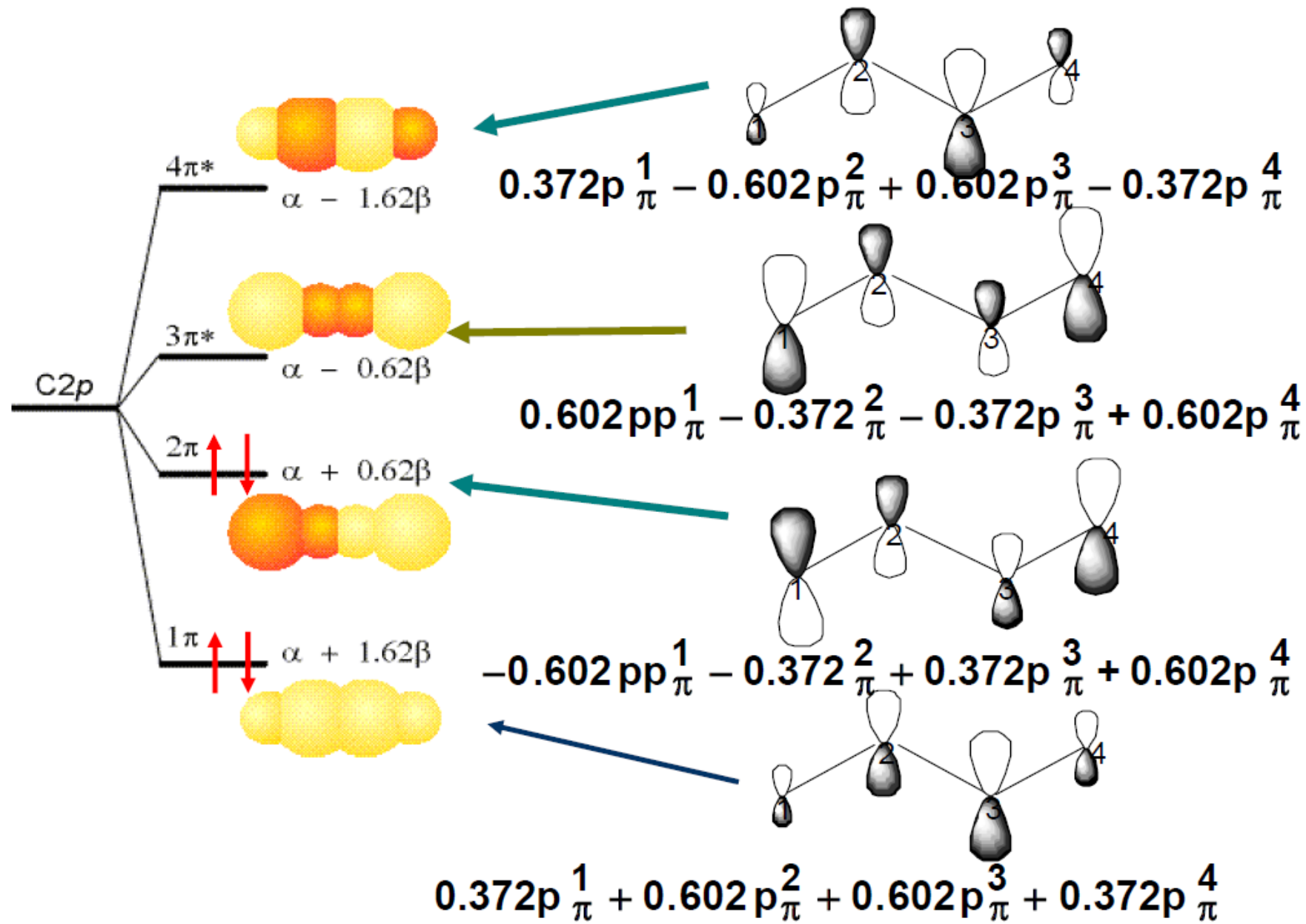
$$\therefore x = \pm \sqrt{\frac{3 \pm \sqrt{5}}{2}}$$

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

$$\left\{ \begin{array}{l} E_{4\pi}^* = \alpha - 1.62\beta \\ E_{3\pi}^* = \alpha - 0.62\beta \\ E_{2\pi} = \alpha + 0.62\beta \\ E_{1\pi} = \alpha + 1.62\beta \end{array} \right.$$



$x = (\alpha - E)/\beta$ 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。



エチレン  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$

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

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

$$E_1 = \alpha - \beta$$

$$E_2 = \alpha + \beta$$

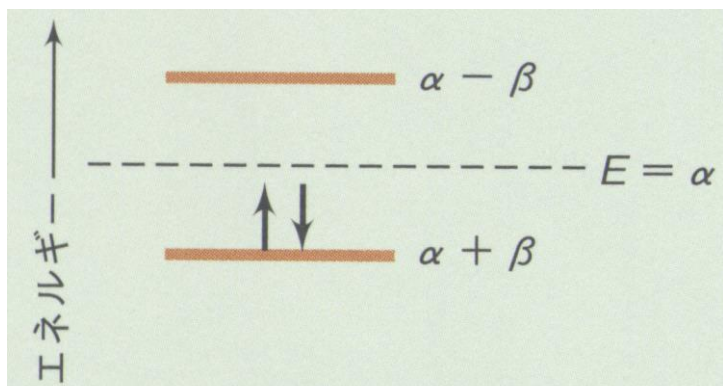


図 15.20 ヒュッケル近似による、エチレンの二つの  $\pi$  電子の配置

四つの  $\pi$  電子のエネルギー

$$4 \times (\alpha + \beta) = 4\alpha + 4\beta$$

ブタジエンの四つの  $\pi$  電子のエネルギー

$$\{2 \times (\alpha + 0.618\beta)\} + \{2 \times (\alpha + 1.618\beta)\} = 4\alpha + 4.472\beta$$

$$(4\alpha + 4.472\beta) - 4\alpha + 4\beta = 0.472\beta$$

非局在化エネルギー (delocalization energy)

$$\beta = -75 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\alpha = -1120 \text{ kJmol}^{-1}$$

## ○非局在化エネルギー

ブタジエンの $\pi$ 結合が $C_{1-2}$ と $C_{3-4}$ に局在しているとする、全 $\pi$ 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 $\pi$ 結合のエネルギーの和よりも、 $0.48\beta$  (約 $-36\text{kJmol}^{-1}$ )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。



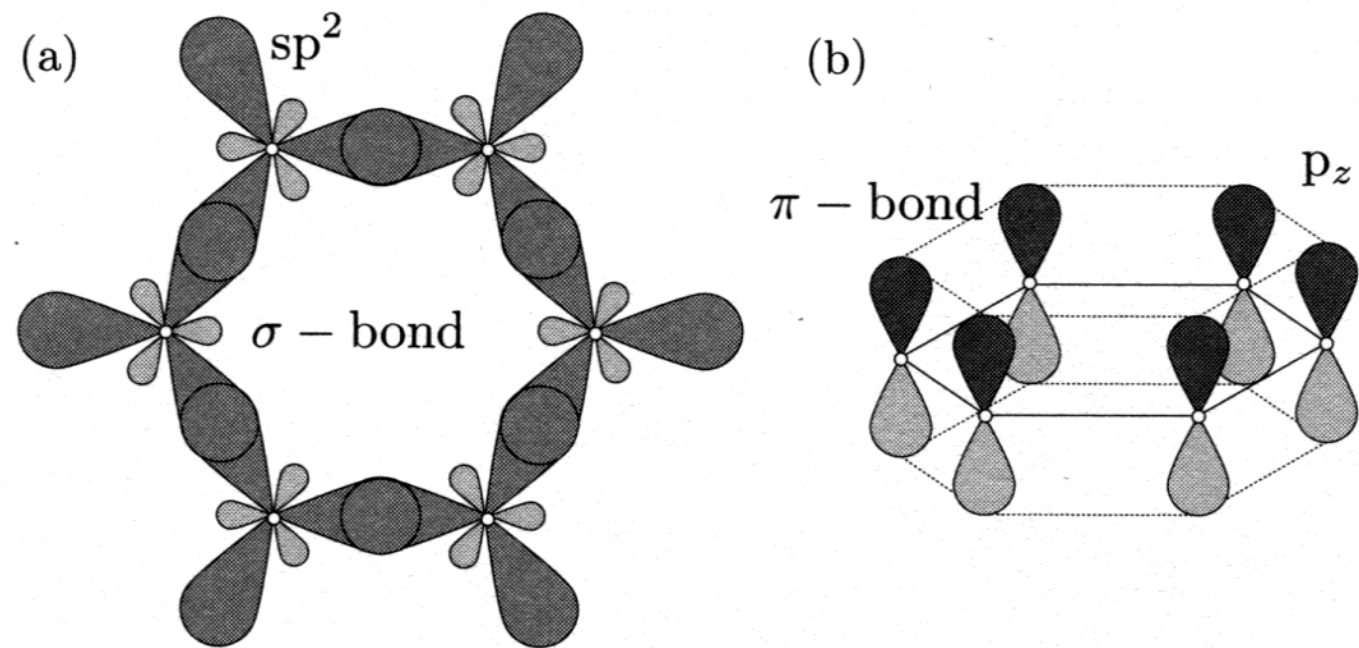


図 18.2 ベンゼンの (a)  $\sigma$  結合と (b)  $\pi$  結合：ベンゼンは 6 個の炭素原子が， $120^\circ$  の角をなして結合している。これは炭素原子が  $sp^2$  混成軌道で結合し，さらにそれぞれの炭素原子に水素原子の  $1s$  軌道が結合していると理解できる。この  $sp^2$  混成軌道による炭素 - 炭素結合は，結合軸に対して対称なので  $\sigma$  結合である。炭素原子が  $sp^2$  混成軌道を形成した場合には  $p_z$  軌道に電子を 1 つ残す。すなわち，ベンゼン 1 個につき 6 個の電子が結合を作る可能性を保ちながら残っている。この 6 個の電子が結合を形成すると，結合軸に対する対称性より  $\pi$  結合となる。

# 課題レポート

ベンゼン $C_6H_6$ の $\pi$ 電子に関して永年方程式を解いてエネルギー固有値を求めよ。また、共鳴安定化エネルギーを見積もれ。