ヒュッケル法(3)：π 結合次数と電子密度

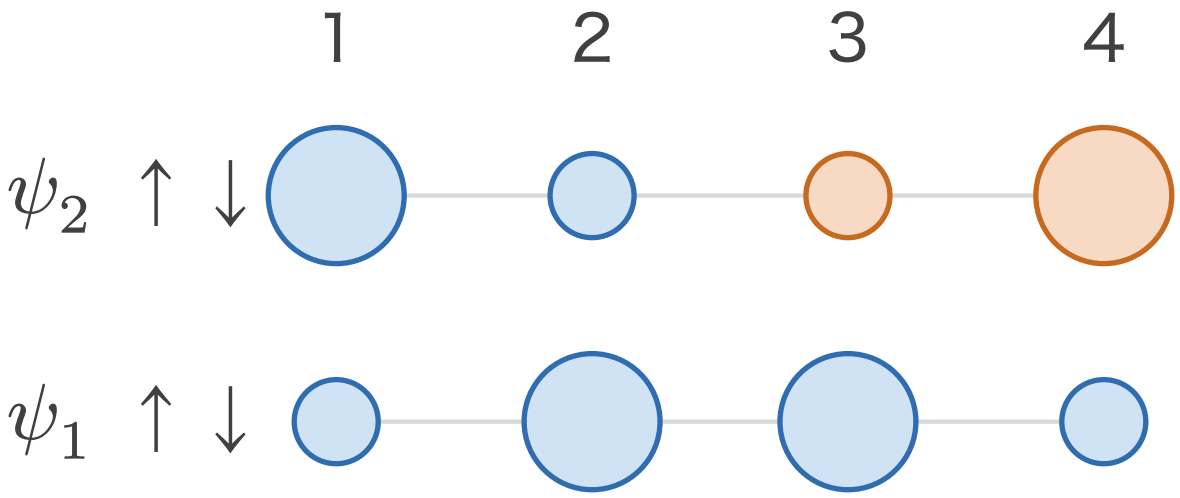
量子化学1 第 12 回 ｜ 教科書 §8.3〜8.4

ブタジエンの中央の結合は、単結合か

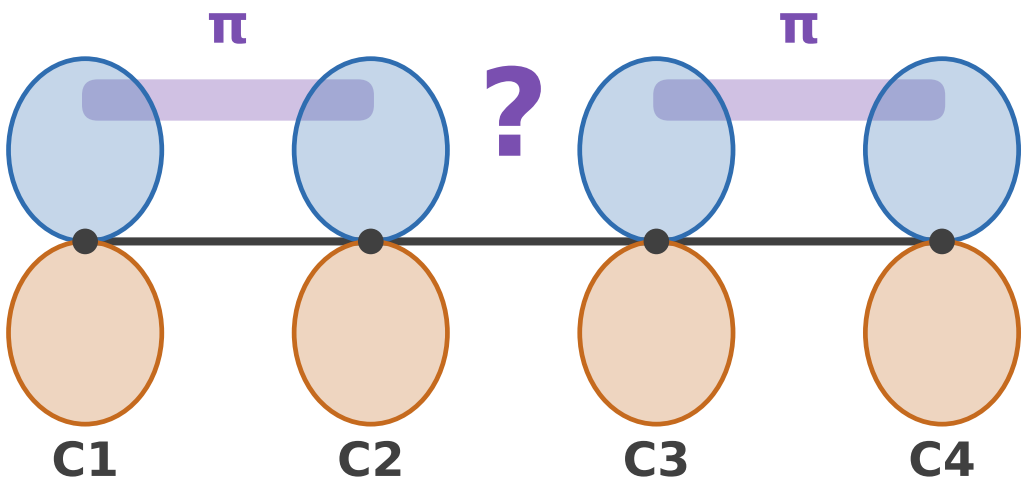
前回の復習

1　ブタジエンの解 $x = -1.618$ は、どの準位でしたか。x が負ほど低いのは、なぜですか

2　下の ψ_1・ψ_2 の葉（電子 2 個ずつ）だけを見て予想：π 電子が多そうなのは、端の結合か、中央の結合か



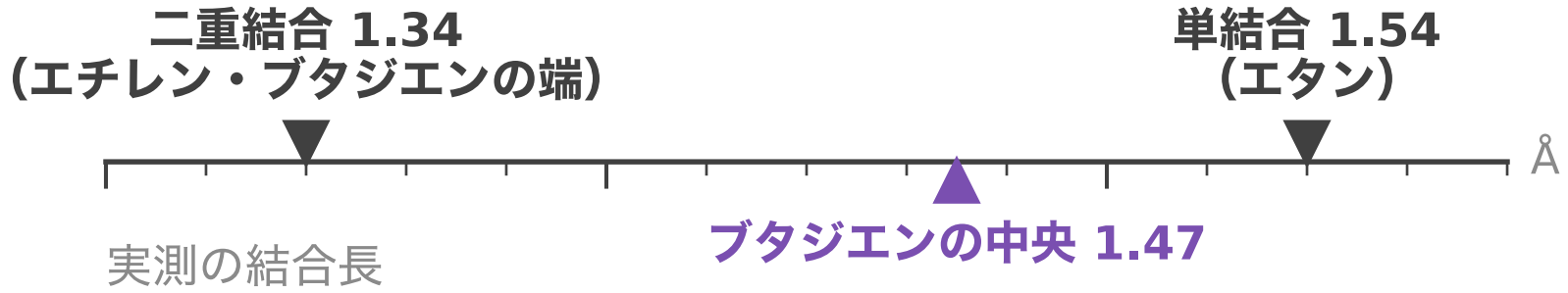
謎 1 ブタジエンの中央の結合は、単結合か



構造式

$CH_2=CH-CH=CH_2$

中央は単結合



構造式では単結合の中央が、単結合より短い。中央の間にも π 電子はあるのか

今日の流れ

教科書 §8.3〜8.4

全体像	① 解ける模型		② 軌道近似	③ 変分法 ＋ LCAO：分子					④ ヒュッケル法			
1 ✓ 全体像	2 ✓ 箱	3 ✓ 原子軌道	4 ✓ 多電子	5 ✓ 結合・LCAO	6 ✓ 変分原理	7 ✓ 中間	8 ✓ 等核	9 ✓ 振動・異核	10 ✓ 混成・π	11 ✓ π 準位	12 π 結合	13 期末
			復習の手引き						復習の手引き		▲ 今日	

1. **謎 1** ブタジエンの中央の結合は、単結合か

   → 演習 A：5 炭素ラジカルの結合次数と不対電子

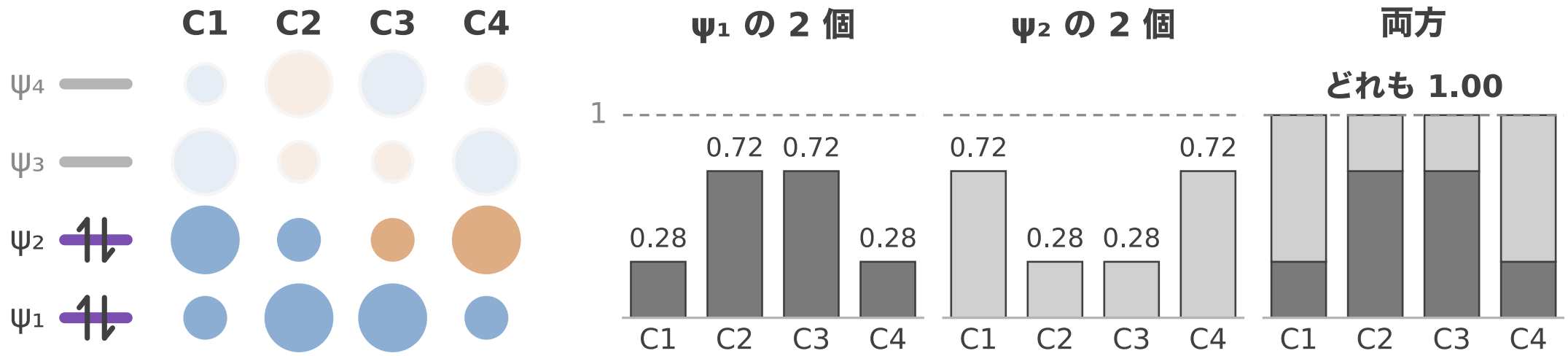
2. 窒素や酸素が入ると、π 電子はどちらに偏るか

3. 電子が出入りするのは、どの軌道の、どこか（反応する所・電荷が出る所）

   → 演習 B：C–X の π 電子の偏りと、攻められる所（2 と 3 をまとめて）

π 電子密度：係数の 2 乗で、原子の上の π 電子を数える　教科書 §8.3

謎 1　ブタジエンの中央の結合は、単結合か　に戻る



丸の面積 ＝ c²（青・橙は符号）。灰は空の軌道　棒 ＝ 2c²（炭素の上の π 電子）。濃い灰 ψ₁、淡い灰 ψ₂

$$q_r = \sum_j n_j \, c_{jr}^2 \qquad \text{電荷} = 1 - q_r$$

n_j ψ_j の電子数。和は電子の入った MO だけ

係数の 2 乗 → その原子にいる電子の量

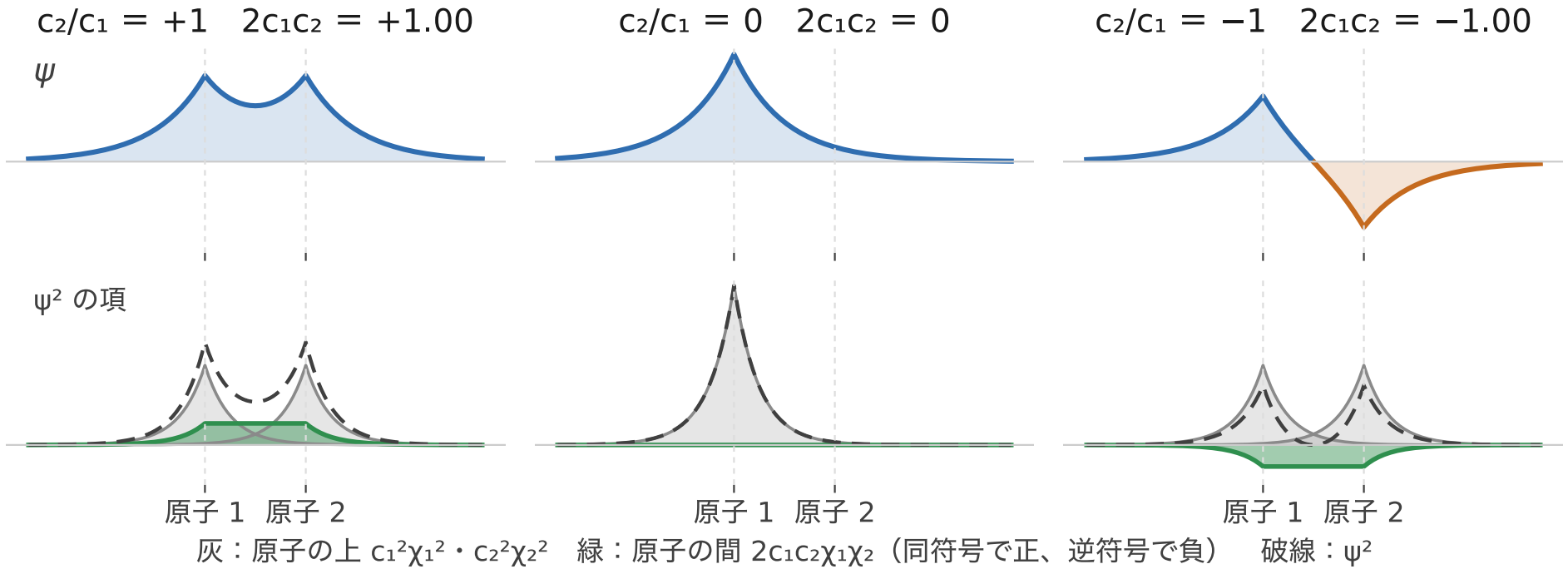
発展 1：中性の鎖では、なぜ q = 1 か →

π 結合次数：係数の積で、原子の間の π 電子を数える

教科書 §8.3

$$p_{rs} = \sum_j n_j \, c_{jr} \, c_{js}$$

r・s 隣り合う炭素。和は電子の入った MO だけ



灰：原子の上 $c_1^2\chi_1^2 + c_2^2\chi_2^2$　緑：原子の間 $2c_1c_2\chi_1\chi_2$（同符号で正、逆符号で負）　破線：ψ^2

読み方 ②　隣が同じ符号 → 間に電子（正）。逆符号は節（負）。符号をつけたまま足す

例題：ブタジエンの p_{12} と p_{23}

問題　ブタジエンの p_{12} と p_{23} を求めてください。被占の係数（前回の表）は $\psi_1 = (0.372,\ 0.602,\ 0.602,\ 0.372)$、$\psi_2 = (0.602,\ 0.372,\ -0.372,\ -0.602)$

① 被占 MO　下から 2 個ずつ → ψ_1、ψ_2 に 2 個ずつ。空の ψ_3、ψ_4 は足さない

② ψ_1 の寄与　結合 1–2 は 1 番目 × 2 番目：$2(0.372)(0.602) = 0.448$
結合 2–3 は 2 番目 × 3 番目：$2(0.602)(0.602) = 0.725$

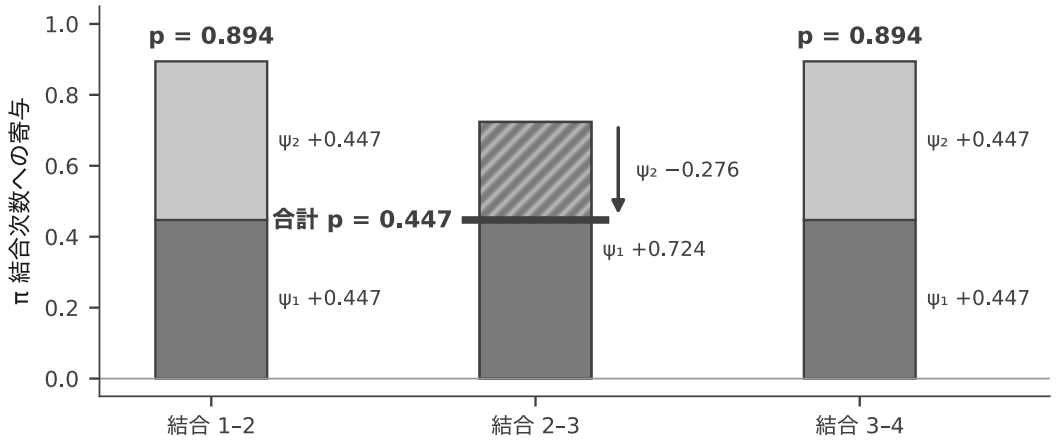
③ ψ_2 の寄与　結合 1–2：$2(0.602)(0.372) = 0.448$。結合 2–3：$2(0.372)(-0.372) = -0.277$
中央は ψ_2 が節をまたぐので負。符号を残す（落とすと p_{23} が 1.0）

④ 足す　$p_{12} = 0.448 + 0.448 = 0.896$、$p_{23} = 0.725 - 0.277 = 0.448$。左右の対称から $p_{34} = p_{12}$

答え　$p_{12} \approx 0.894$、$p_{23} \approx 0.447$（丸める前の係数から。以後この値）

謎 1 の答え 中央にも π 電子が広がっている

謎 1：ブタジエンの中央の結合は、単結合か



結合	エチレン C=C	端（1–2）	中央（2–3）	エタン C–C
π 結合次数 p_{rs}	1.000	0.894	0.447	0
実測の結合長	1.34 Å	1.34 Å	1.47 Å	1.54 Å

中央の $p_{23} = 0.447 > 0$：π 電子は中央にも広がり、単結合より短い

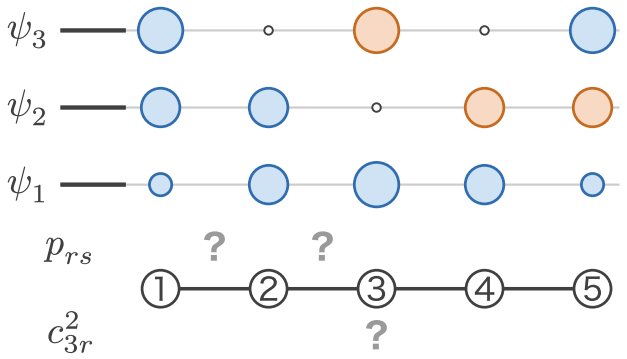
発展 2：p と E_π は、どうつながるか →　発展 3：中央の結合は、回るのか →　発展 4：中央が短いのは、π だけのせいか →

演習 A：5 炭素ラジカルの結合次数と不対電子

目安 5 分

ペンタジエニルラジカル（π 電子 5 個）の被占 MO

$$\psi_1 = (0.289,\ 0.500,\ 0.577,\ 0.500,\ 0.289)$$
$$\psi_2 = (0.500,\ 0.500,\ 0,\ -0.500,\ -0.500)$$
$$\psi_3 = (0.577,\ 0,\ -0.577,\ 0,\ 0.577)$$



問 1　和に入れる軌道と n_j を決めて p_{12}・p_{23} を求め、短いと予想されるのはどちらの結合か

問 2　不対電子（ψ_3 の 1 個）は、どの炭素にいますか。ψ_3 の係数の 2 乗から読み、構造式で「・」を描く位置と比べてください

使う読み方　① 2 乗 → 原子にいる電子　② 同じ符号 → 間に電子

演習 A の答え（1）

問 1　p_{12} と p_{23}、どちらの結合が短いか

① 求めるもの　p_{12}・p_{23} と、その大小

② 使う式　$p_{rs} = \sum_j n_j \, c_{jr} \, c_{js}$

電子 5 個：$n_j = 2,\ 2,\ 1$

③ 見当　ブタジエンの例題と同じく、端の p_{12} が大きいはず

④ 代入

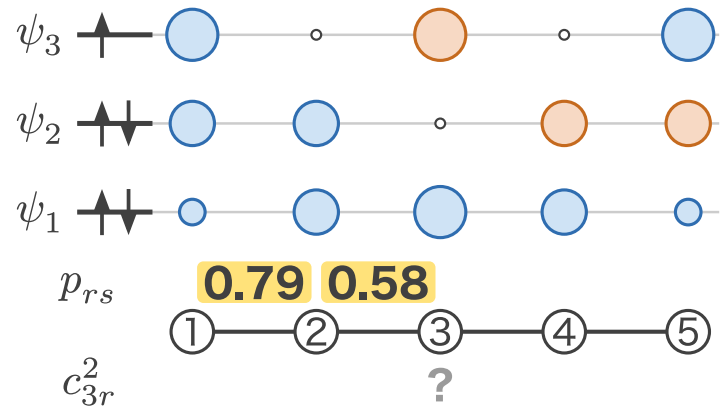
$$p_{12} = 2(0.289)(0.5) + 2(0.5)(0.5)$$

$$= 0.289 + 0.500 \approx 0.79$$

$$p_{23} = 2(0.5)(0.577) \approx 0.58$$

答え　$p_{12} > p_{23}$ **なので、C1–C2 が短い**

⑤ 意味　端の結合ほど π 電子が多く、二重結合に近い



演習 A の答え（2）

問 2　不対電子（ψ_3 の 1 個）は、どの炭素にいるか

① 求めるもの　ψ_3 の電子が見つかる炭素

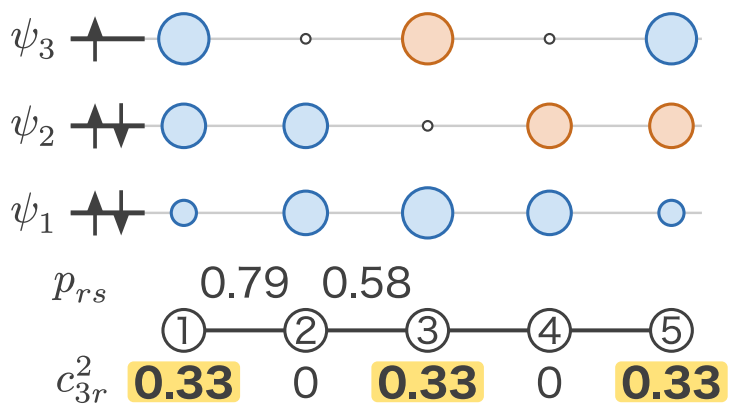
② 使う式　電子 1 個の分布は、係数の 2 乗 c_{3r}^2

③ 見当　構造式では、C5 だけに「・」

④ 2 乗　$c_{3r}^2 = (0.33,\ 0,\ 0.33,\ 0,\ 0.33)$

答え　C1・C3・C5 に 1/3 ずつ。C2・C4 にはいない

⑤ 意味　「・」を C1・C3・C5 に描いた 3 つの構造式を重ねた姿

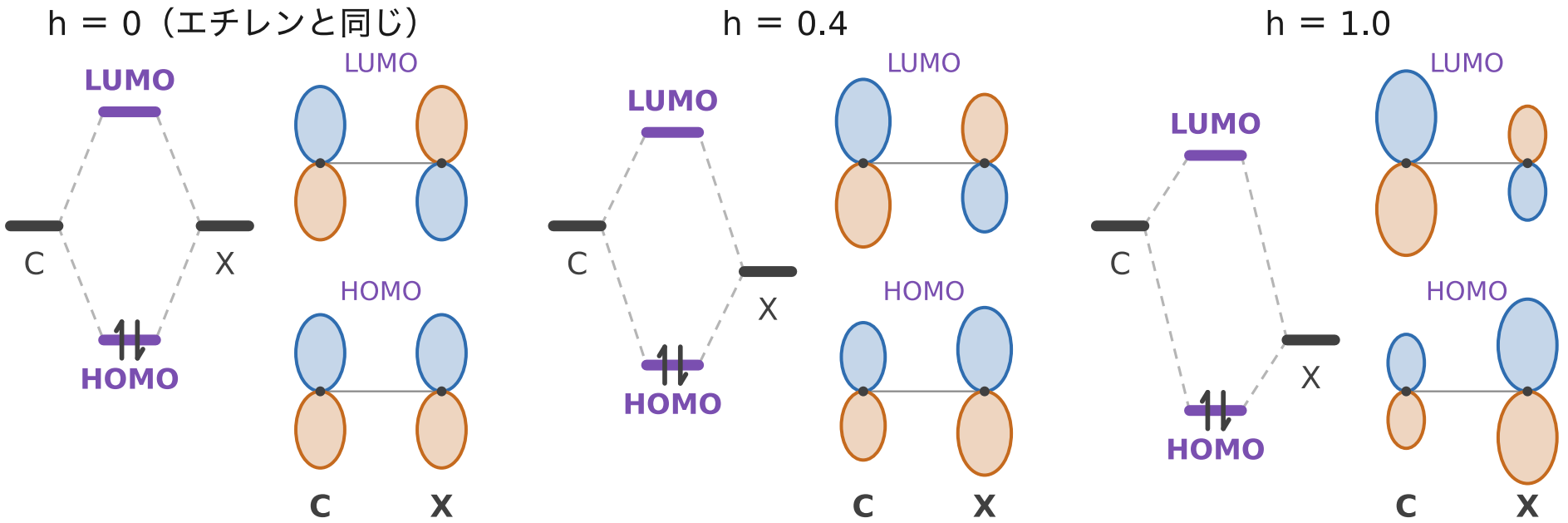


窒素や酸素が入ると、π 電子はどちらに偏るか

教科書 §8.3

電気陰性な X は、対角要素を $\alpha + h\beta$ に（$h > 0$ で炭素より深い）。非対角は β のまま

$$\begin{vmatrix} \mathrm{C} & x & 1 \\ \mathrm{X} & 1 & x + h \end{vmatrix} = x(x + h) - 1 = 0$$



h を上げると X が深くなり、HOMO は X の側、LUMO は C の側が大きくなる（葉の大きさ ∝ |c|、色は ψ の符号）

発展 5：C=N の LUMO は、どちらに偏るか →

例題：C=N の π 系（$h = 0.5$、π 電子 2 個）

問題　C=N（N の対角 $\alpha + 0.5\beta$）で、結合性軌道の E、係数、q_{N} を求めてください

解き方

① 行列式　$\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x+0.5 \end{vmatrix} = x(x+0.5) - 1 = x^2 + 0.5x - 1 = 0$（$a = 1$、$b = 0.5$、$c = -1$）

解の公式 $\rightarrow x = \left(-0.5 \pm \sqrt{0.25 + 4}\right)/2 = 0.78,\ -1.28$

② E に戻す　$E = \alpha - x\beta$ に負の根 $x = -1.28 \rightarrow \alpha + 1.28\beta$（結合性。等核より深い）

③ 係数の比　1 行目（C の行）$xc_{\mathrm{C}} + c_{\mathrm{N}} = 0$ に $x = -1.281 \rightarrow c_{\mathrm{N}} = 1.281\, c_{\mathrm{C}}$

④ 規格化　$c_{\mathrm{C}}^2 + (1.281\, c_{\mathrm{C}})^2 = 1 \rightarrow c_{\mathrm{C}} = 1/\sqrt{2.64} = 0.615$

$c_{\mathrm{N}} = 1.281 \times 0.615 = 0.788$

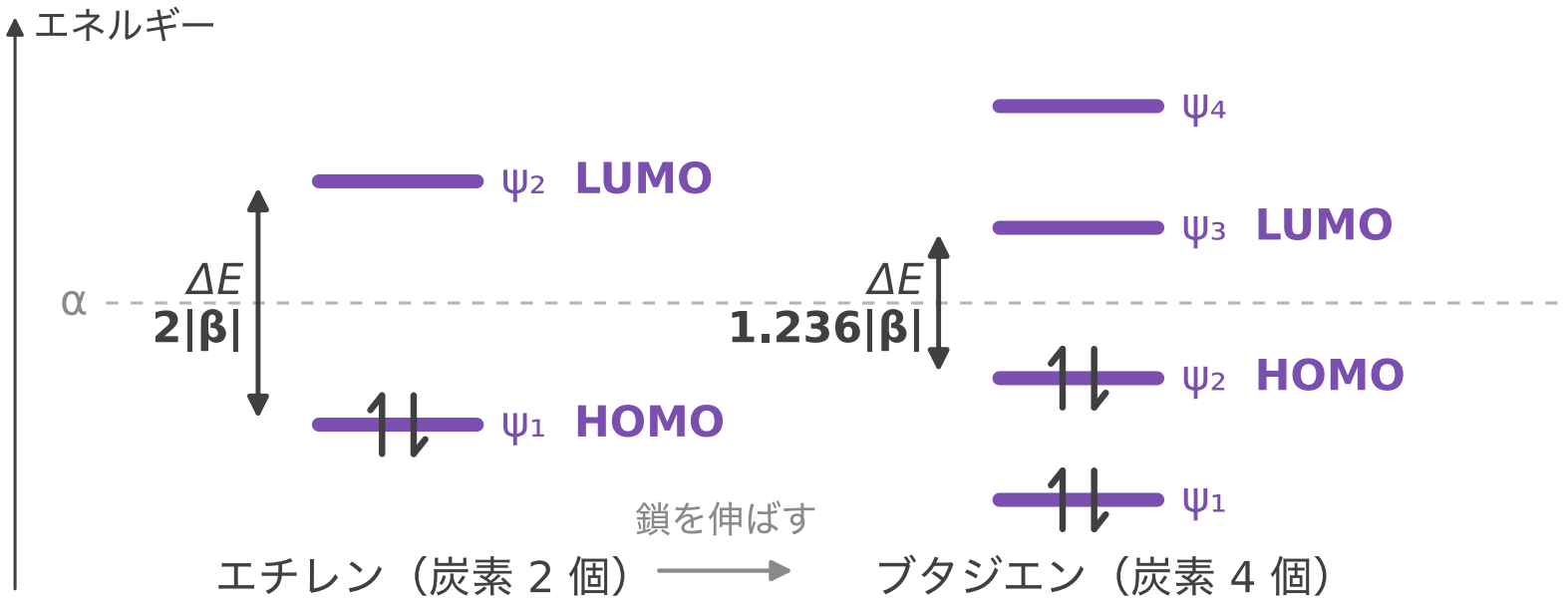
⑤ 電子密度　電子 2 個分：$q_{\mathrm{N}} = 2 \times 0.788^2 = 1.24$、$q_{\mathrm{C}} = 2 \times 0.615^2 = 0.76$

電荷 $1 - q$：N が -0.24、C が $+0.24 \rightarrow$ π 電子は N に寄り、N が δ−

答え　$E = \alpha + 1.28\beta$、$c_{\mathrm{C}} = 0.615$、$c_{\mathrm{N}} = 0.788$、$q_{\mathrm{N}} = 1.24$（電荷 -0.24）、$q_{\mathrm{C}} = 0.76$

電子が出入りするのは、どの軌道か

教科書 §8.4



出入りするのは境目の **HOMO・LUMO**。抜くのは HOMO、入るのは LUMO

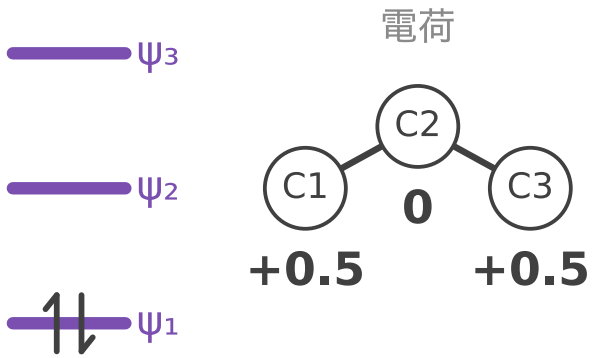
光の色や伝導の目安は ΔE。では、その軌道の**どこ**から出入りするか

発展 7：量子化学 2 では、ΔE をどう使うか →

アリル系：電荷は、どの炭素に出るのか

教科書 §8.4

カチオン（π 電子 2）



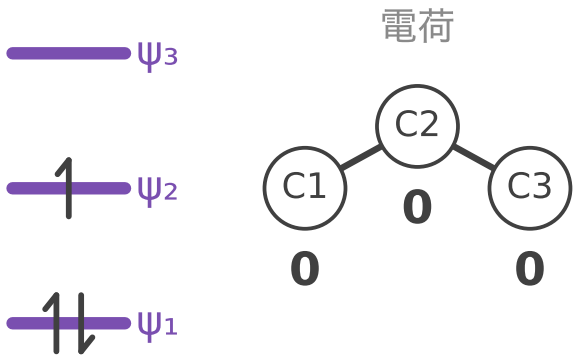
$CH_2{=}CH{-}CH_2^+$

↔

$^+CH_2{-}CH{=}CH_2$

＋ は両端に描く

ラジカル（3）



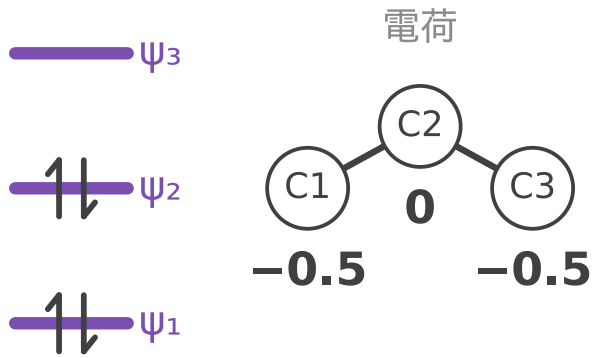
$CH_2{=}CH{-}CH_2{\bullet}$

↔

$\bullet CH_2{-}CH{=}CH_2$

電荷は出ない

アニオン（4）



$CH_2{=}CH{-}CH_2^-$

↔

$^-CH_2{-}CH{=}CH_2$

− は両端に描く

読み方 ③　出入りする軌道の葉が大きい所に、電荷が出る（アリルは両端。共鳴構造の「＋ は両端」と同じ）

例題：電子を 1 個抜くと、電荷はどこに出るか

問題　アリルラジカル（π 電子 3 個）から電子を 1 個抜くと、各炭素に出る電荷はいくつか

解き方

① HOMO　下から 1 準位に 2 個ずつ → ψ_1 に 2 個、ψ_2 に 1 個 → HOMO は ψ_2

② 抜ける電子　HOMO の電子 → $\psi_2 = (0.707,\ 0,\ -0.707)$

③ 電荷　ラジカルはどの炭素も $q_r = 1$（電荷 0）。q_r は $n_j c_{jr}^2$ の和なので、ψ_2 の電子が 1 → 0 で q_r は c_{2r}^2 だけ減り、電荷 $1 - q_r$ は c_{2r}^2 だけ増える：$0.707^2 = 0.5$、$0^2 = 0$、$0.707^2 = 0.5$（$+1/3$ ずつではない）

答え　C1 $+0.5$、C2 0、C3 $+0.5$

抜くときは HOMO から。加えるときは、空きのある最も低い軌道へ（閉殻なら LUMO、ラジカルなら半分空いた ψ_2）

発展 6：電子を足すと、どの軌道に入るか →

演習 B：C–X の π 電子の偏りと、攻められる所

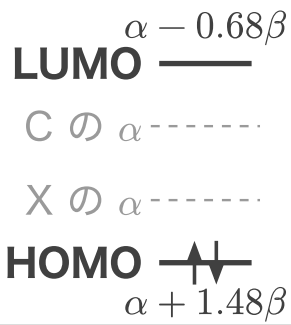
目安 6 分

X の対角が $\alpha + 0.8\beta$ の C–X（π 電子 2 個）。根は
$x = -1.477$（HOMO）、$x = 0.677$（LUMO）

問 1　HOMO の係数と q_{X} を求め、$\delta-$ になるのはどちらか。
先に予想：C=N（$q_{\mathrm{N}} = 1.24$）より偏るか

問 2　LUMO の係数は C と X のどちらが大きいか。C の行の比 $c_{\mathrm{X}}/c_{\mathrm{C}}$ で確かめる（規格化は不要）。電子を与える試薬はどちらを攻めるか

使う読み方　① 2 乗 → 原子にいる電子　③ 大きい所 → 反応



	C	X
LUMO の係数	?	?
HOMO の係数	?	?
q（中性）	?	?
電荷	?	?

演習 B の答え（1）

問 1　HOMO の係数と q_{X}、δ− はどちらか

① 求めるもの　c_{C}・c_{X} と q_{X}

② 使う式　C の行 $xc_{\mathrm{C}} + c_{\mathrm{X}} = 0$、$x = -1.477$

③ 見当　h が大きいので $q_{\mathrm{X}} > 1.24$ のはず

④ 比　$c_{\mathrm{X}} = 1.477\, c_{\mathrm{C}}$

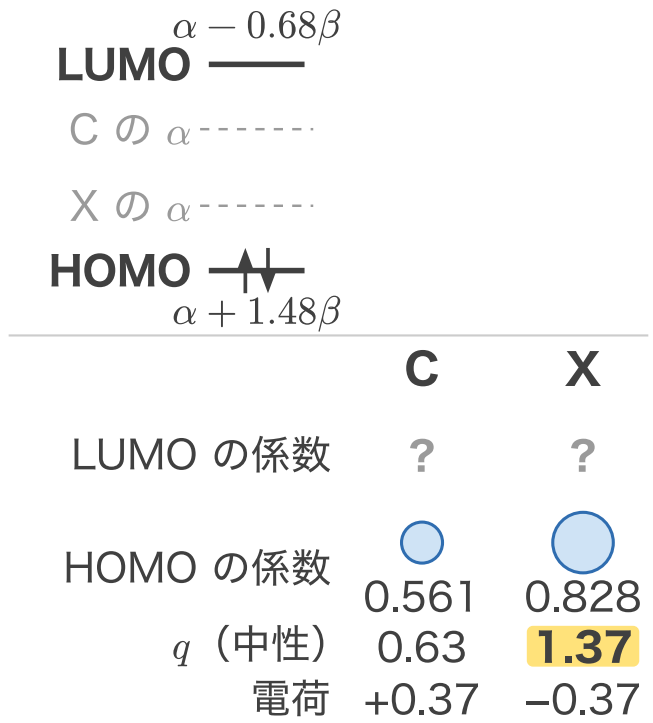
規格化　$c_{\mathrm{C}} = 1/\sqrt{1 + 1.477^2} = 0.561$

$c_{\mathrm{X}} = 1.477 \times 0.561 = 0.828$

電子密度　$q_{\mathrm{X}} = 2 \times 0.828^2 = 1.37$

答え　$c_{\mathrm{C}} = 0.561$、$c_{\mathrm{X}} = 0.828$、$q_{\mathrm{X}} \approx 1.37$

⑤ 意味　π 電子は X に寄る：X が δ−、C が δ+



演習 B の答え（2）

問 2　LUMO の係数の大小と、試薬の向き

① 求めるもの　LUMO で係数の大きい原子

② 使う式　C の行に LUMO の $x = 0.677$

③ 見当　反結合性は浅い C に偏るはず

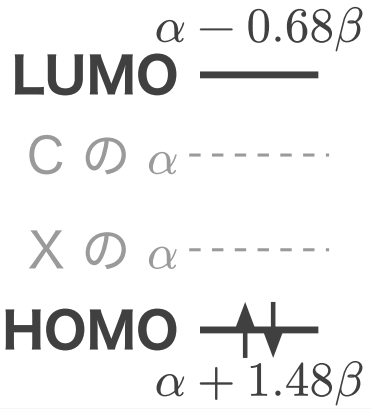
④ 比　$c_{\mathrm{X}} = -0.677\, c_{\mathrm{C}}$

$|c_{\mathrm{X}}/c_{\mathrm{C}}| = 0.677 < 1$：C が大きい

読む　試薬の電子は、空の LUMO に入る

答え　C が大きい。試薬は C と反応しやすい

⑤ 意味　電子のいる HOMO は X 側、空の LUMO は C 側

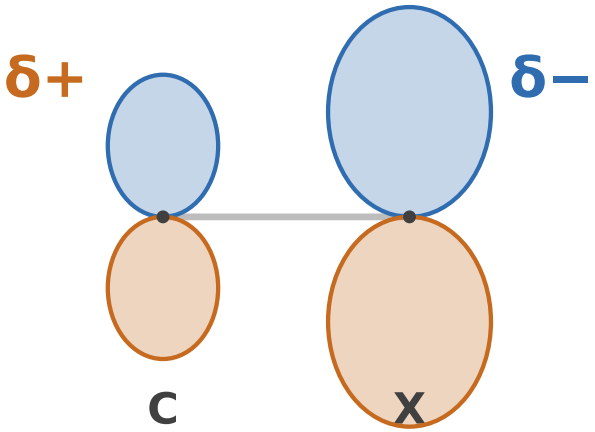


	C	X
LUMO の係数	**0.828**	−0.561
HOMO の係数	0.561	0.828
q（中性）	0.63	1.37
電荷	+0.37	−0.37

読み解き：π 電子はどこにいて、どこが攻められるか

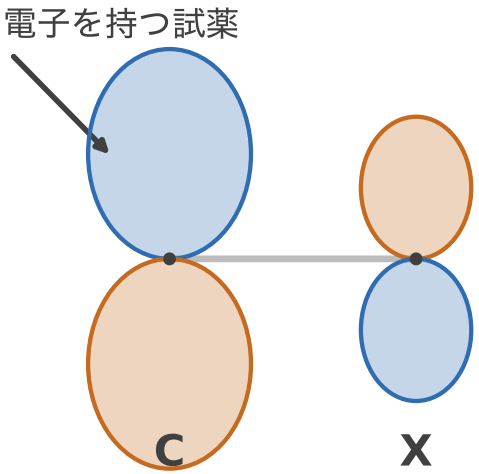
教科書 §8.3〜8.4

π 電子の偏り（HOMO）



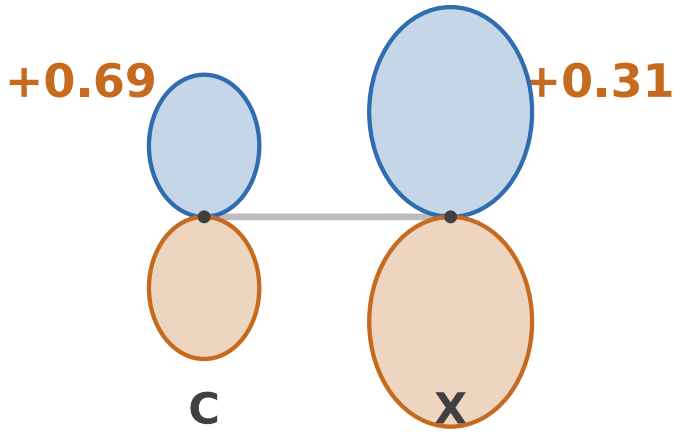
X が δ−、C が δ+

攻められる所（LUMO）



試薬は C を攻める

電子を 1 個抜くと



X の側から多く抜ける

数を絵に戻すと：π 電子は X に寄り（δ−）、試薬は C を攻め、電子は X の側から多く抜ける

思い出す：係数の読み方 3 か条

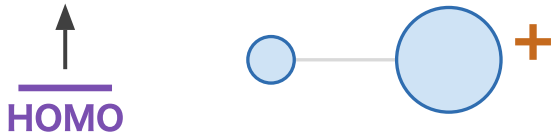
読み方 ①

係数の 2 乗 → その原子にいる ____

読み方 ②

隣が同じ符号 → 間に _____

読み方 ③



出入りする軌道の大きい所 → ____・電荷

絵を手がかりに、空欄に入る言葉を何も見ずにノートに書く（1 分）

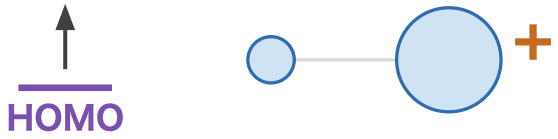
読み方 ①

係数の 2 乗 → その原子にいる電子

読み方 ②

隣が同じ符号 → 間に電子がいる

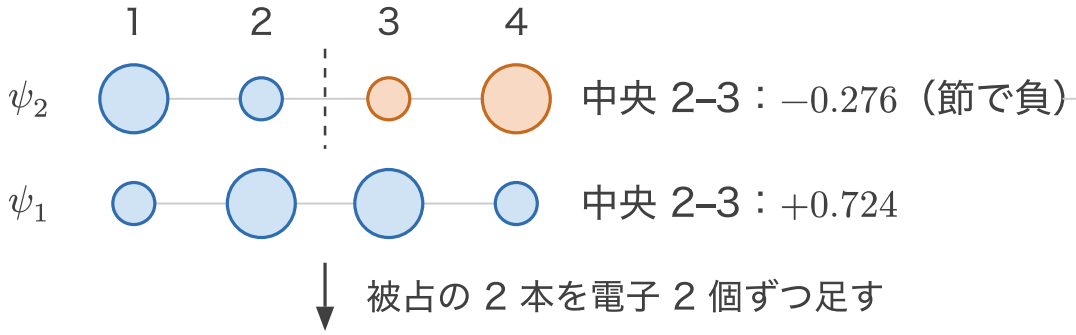
読み方 ③



出入りする軌道の大きい所 → 反応・電荷

まとめ：謎 1 への答え

謎 1　ブタジエンの中央の結合は、単結合か



$$p_{23} = 0.7236 - 0.2764 = 0.447$$

結合	π 結合次数 p_{rs}	結合長
エチレン C=C	1.000	1.34 Å
ブタジエンの端	0.894	1.34 Å
ブタジエンの中央	**0.447**	**1.47 Å**
エタン C–C	0	1.54 Å

p_{rs} が大きいほど二重結合に近く、短い

中央の π 結合次数 0.447：π 電子が中央にも広がる

係数から、電子の居場所・結合・反応する所が読める

今日の復習

教科書 §8.3〜8.4

どこで	すること
動く図（アリル）	カチオン・アニオンを押して、電荷がどの炭素に出るかを、読み方 ③ で言う
動く図（読み解き）	3 つのボタンで、δ・攻められる所・抜ける所を、読み方 ① ③ で言う
§8.3	MO ごとの寄与の図（中央の結合次数が小さくなる内訳）
§8.4	電子を出し入れしたときの電荷の出方（HOMO・LUMO・半分空いた軌道）
§8.4.1	実応用：分子設計の第一勘（有機 EL の発光色）
発展の箱	係数を「両隣の和」の規則として読む（局所則）、ブタジエンの準位と黄金比。試験の範囲外

次回予告：第 13 回 期末テスト

教科書 総合演習 B

- **範囲** 第 6〜8 章（第 6・8〜12 回）を中心に、第 1〜5 章の基礎（演算子・調和振動子・LCAO）。発展節の §6.3.2・§7.3.1 と各章の発展の箱は含まない。出題は授業で扱った内容が中心
- **形式** 全問マークシート四択 19 問・60 分・部分点なし。定数・式は問題用紙の冒頭に印刷
- **持ち物** 関数電卓（通信機能付きは不可）。教科書・ノートは不可
- **復習の手引き**（期末）：× の目標だけ → 思い出して書く → 例題 → 自力問題

今日の復習 演習 A・B・小テスト第 12 回・手引きのヒュッケル法の目標

発展：時間があれば・自習用

授業では扱わないことがある枚。試験の範囲外

1. 中性の鎖では、なぜ q = 1 か
2. p と E_π は、どうつながるか
3. 中央の結合は、回るのか
4. 中央が短いのは、π だけのせいか
5. C=N の LUMO は、どちらに偏るか
6. 電子を足すと、どの軌道に入るか
7. 量子化学 2 では、ΔE をどう使うか

発展 中性の鎖では、なぜ q = 1 か

教科書 §8.3

- 鎖の分子では、準位が α を挟んで $\pm$ の組で並ぶ（前回の発展「準位は、なぜ上下対称に並ぶのか」）。組の相手は、一つおきに符号を変えた係数 → 2 乗は同じ
- どの炭素でも、全部の MO の係数の 2 乗を足すと 1（係数の表の各列の 2 乗の和）
- 下半分の MO だけで、炭素ごとに $\frac{1}{2}$ → 中性（下半分に 2 個ずつ）で $q_r = 1$
- 左右の対称で言えるのは $q_1 = q_4$、$q_2 = q_3$ まで。1 になるのは、この ± の組のおかげ
- 奇数個の鎖でも、中性（ラジカル）なら真ん中の α の準位に 1 個で、同じく全炭素 1（演習 A の 5 炭素）

崩れる場合	例
カチオン・アニオン	アリルカチオン $(0.5,\ 1,\ 0.5)$
奇数の環、ヘテロ原子	C=N（N 側が 1 より多い）

← 本編 p.5 に戻る

発展 p と E_π は、どうつながるか

教科書 §8.3・量子化学 2 の第 1 章

$$E_\pi = (\pi\text{電子の数})\,\alpha + 2\beta \sum_{\text{隣接}} p_{rs}$$

和は隣り合う組だけ。各準位 E_j を c_{jr} で書いて足すと出る

	端 2 本	中央	E_π
エチレン 2 つ	$p = 1,\ 1$	なし	$4\alpha + 4\beta$
ブタジエン	$p = 0.894,\ 0.894$	$p = 0.447$	$4\alpha + 4.472\beta$

- 端で $2 \times 2(1 - 0.8944) = 0.422$ 失い、中央で $2 \times 0.4472 = 0.894$ 得る → 差し引き $0.472|\beta|$ 得（前回の「エチレン二つより得か」の枚の非局在化エネルギー）

← 本編 p.8 に戻る

発展 中央の結合は、回るのか

教科書 §8.3

- 中央を 90° ねじると、2 位と 3 位の $2p_z$ が直交 → π 系はエチレン 2 つに分かれる（$E_\pi = 4\alpha + 4\beta$）
- 平面より $0.472|\beta|$ 高いだけ（エチレンの C=C の $2|\beta|$ の 4 分の 1 ほど）
- 実測の障壁も数十 kJ/mol ほどで、孤立した C=C（2-ブテン）の約 260 kJ/mol よりずっと小さい → 室温で回る
- 形は 2 つ：s-トランス（平面、ふつう）と s-シス（少しねじれた形）。ディールス・アルダー反応は s-シス形で進む

← 本編 p.8 に戻る

発展 中央が短いのは、π だけのせいか

教科書 §8.3

単結合の両端の炭素	例	結合長
sp^3 と sp^3	エタン	1.54 Å
sp^3 と sp^2	プロペンの CH_3–CH=	約 1.50 Å
sp^2 と sp^2（π も少し）	ブタジエンの中央	1.47 Å

- σ も、s の割合が大きい混成ほど短い（第 10 回の発展 2 の s の割合）
- 中央が短いのは、σ の混成と π の非局在化の両方。ヒュッケル法の p_{rs} が数えるのは π の分だけ
- p は結合長の目安：エチレン（1.000）と端（0.894）は 0.1 違っても、実測の結合長はどちらも 1.34 Å

← 本編 p.8 に戻る

発展 C=N の LUMO は、どちらに偏るか

教科書 §8.3

軌道	x	c_{C}	c_{N}
LUMO（反結合性）	$+0.78$	0.788	-0.615
HOMO（結合性）	-1.28	0.615	0.788

- HOMO は N 側、LUMO は C 側が大きい（第 9 回：反結合性は浅い側へ偏る）
- 電子を与える試薬（求核剤）は、LUMO の大きい C を攻める
- カルボニル C=O でも同じ形（C を攻める）

← 本編 p.12 に戻る

発展 電子を足すと、どの軌道に入るか

教科書 §8.4

足す前	入る軌道	例
閉殻（全部 2 個ずつ）	LUMO	エチレン → アニオン：ψ_2 へ、電荷は両方の C に -0.5
半分空いた軌道がある（ラジカル）	その軌道（SOMO）	アリルラジカル → アニオン：ψ_2 へ、電荷は両端に -0.5

- 規則は一つ：空きのある最も低い軌道へ（第 8 回の O_2 の還元と同じ）
- 抜くときは、電子の入った最も高い軌道から

← 本編 p.16 に戻る

発展 量子化学 2 では、ΔE をどう使うか

教科書 §8.4

回	共役π系の性質	使う量	教科書
01	非局在化と分子軌道	鎖長 → ギャップ $4\lvert\beta\rvert \sin \frac{\pi}{2(N+1)}$	量子化学 2 の第 1 章
02	芳香族性	環状の π 電子数（フロスト円）	量子化学 2 の第 2 章
03	反応の許容と禁制	HOMO・LUMO の位相	量子化学 2 の第 3 章
04	光吸収と色	ギャップ ≈ 吸収する光のエネルギー	量子化学 2 の第 4 章
05	伝導	ギャップ → バンドギャップ	量子化学 2 の第 5 章
06	機能の設計	ギャップと HOMO・LUMO の位置を動かす	量子化学 2 の第 6 章

- 01 の式は $N = 2$ で $2\lvert\beta\rvert$（エチレン）、$N = 4$ で $1.236\lvert\beta\rvert$（ブタジエン）：今日の例題の値
- 量子化学 2は、今日の HOMO・LUMO・ΔE をもとに、必要な所だけ足す（箱の模型、結合交替）

← 本編 p.14 に戻る