

5. 結合能率に関する量子力学的計算.

極性置換基の吸収スペクトル強度に及ぼす影響

平 井 西 夫

**Quantum Mechanical Calculation of the Bond Moments.
The Effects of the Polar Substituents on the Intensity of
the Absorbed Spectrums.**

Nishio Hirai

The author calculated the exchange electric moments of keton and benzen derivatives by the Linear Combination of Atomic Orbital Method. In the case of keton derivatives, the frequencies increase in proportion to the electronegativities of substituents, but the intensities are independent. In the case of benzen derivatives, the frequencies ν decrease in proportion to the electronegativities $\Delta\epsilon$ as follows,

$$\nu (10^{13}\text{sec}^{-1}) = 120 - 55. \Delta\epsilon (e.u.)$$

And the intensities decrease in proportion to the frequencies as follows,

$$\log \epsilon_{\max} = 14.0 - 0.1 \nu$$

These results are compared with the observed values.

1. スペクトル強度と exchange electric moment

exchange electric moment は普通の electric moment (bond moment, 結合能率) と極めてよく似た量子力学的量であるためこゝで論じる。後者は一つの状態によつて規定せられ電子の座標を同一波動函数で挟んだ積分であつて荷電の分布状態を示すのに対し、前者は二つの状態によつて定り異なる状態を表わす二つの波動函数で電子の座標を挟んだ積分でありその二乗は両状態間の遷移確率に比例する。即ちスペクトル強度 ϵ_{\max} と exchange electric moment μ_{eg} の間には次の関係がある。

$$\epsilon_{\max} = \frac{8\pi}{3h^2} \mu_{eg} \quad (1)$$

極性置換基の導入は電子の移動を起しその結果 bond moment を生じ、又それに應じて¹⁾ スペクトル波長にもある変化が起ることについては著者が既に理論的に計算した所である、然し極性置換基は更に μ_{eg} にも影響を及ぼすのであるがこれに対する簡単な計算方法がないため餘り研究されていない。こゝではこの計算の目的に分子軌道函数法 (Linear Combination of Atomic Orbital Method, LCAO 法) を用いる。これによれば次に示すように

μ_{eg} の計算が可能であるばかりでなく相当複雑な分子に対しても取り扱いが割合に簡単であり又計算された準位間の遷移はイオン頂を十分考慮に入れてあるため実際に許されるものと比較的よく一致するという利点がある。その結果一つの型ではスペクトル強度の変化が電気陰性度に比例するが他の型では殆んど影響を受けないことが分つた。

2. 置換基の電気陰性度によりスペクトル強度があまり影響を受けない型

今2原子結合 AB と後者に陰性度大なる置換基 X が導入された系を考える。 B は X のために電子を失い有効核荷電が $\Delta\epsilon$ だけ増加したとする。 AB 結合の電子に対する分子軌道波動関数 ϕ は各原子の波動関数を ϕ_A, ϕ_B とすると

$$\phi = C_A\phi_A + C_B\phi_B \quad (2)$$

ここに C_A, C_B はその二乗が各原子に電子の存在する確率を示す量で変分法に従い永年方程式 (3) を解くことによつて得られる。

$$\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x+\delta \end{vmatrix} = 0 \quad (3)$$

ここに $x = (H_{AA} - E)/\beta$, $\delta = (H_{BB} - H_{AA})/\beta$, $H_{AA} = \int \phi_A H \phi_A d\tau$, $H_{BB} = \int \phi_B H \phi_B d\tau$, $\beta = \int \phi_A H \phi_B d\tau$ であるが δ を更に詳しく計算すると

$$\delta = k\Delta\epsilon \quad (4)$$

但し $k\beta = J - Q$, $J = \int \phi_B \left(-\frac{e^2}{r_A}\right) \phi_B d\tau$, $Q = \int \phi_A \left(-\frac{e^2}{r_A}\right) \phi_A d\tau$ (r_A は核 A より電子迄の距離) となる。 J, Q 及び β は AB 結合に対し常数であるから k も又常数で普通略4.0程度である。

(3)より基準及び励起状態の波動関数 ϕ_g, ϕ_e 及び固有エネルギー E_g, E_e が求まり

$$\text{基準状態} : \phi_g = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \sqrt{1-\delta/2} \phi_A + \sqrt{1+\delta/2} \phi_B \}$$

$$E_g = H_{AA} + (1+\delta/2)\beta \quad (5)$$

$$\text{励起状態} : \phi_e = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \sqrt{1-\delta/2} \phi_A - \sqrt{1+\delta/2} \phi_B \}$$

$$E_e = H_{AA} - (1-\delta/2)\beta \quad (6)$$

この波動関数を用いて基準状態に於ける AB の結合能率 μ_{AB} を計算する。 AB の中点を原点にした座標 x とすれば

$$\mu_{AB} = e^2 \int \phi_g x \phi_g d\tau \quad (7)$$

ここで次の如き近似を行う。即ち A, B 核の座標 $\pm \frac{1}{2} r_{AB}$ に比べて ϕ_A, ϕ_B 中の電子座標 x の変化は相当小さく且つその平均値は $\pm \frac{1}{2} r_{AB}$ に等しい故これを一定と考えて積分記号の外へ出す。そうすると (4), (5) 及び (7) より

$$\mu_{AB} = \frac{1}{4} e^2 k \Delta\epsilon r_{AB} \quad (8)$$

となり κ は略 4. とすれば右辺は結合距離 γ_{AB} と有効核荷電 $4e$ の積となり結合能率に對するわれわれの概念に一致する。同様の近似法で exchange electric moment integral μ_{eg} を求めることが出来る。その結果

$$\mu_{eg} = e^2 \int \phi_0 x \phi_e d\tau = -\frac{e^2}{2} \gamma_{AB} \quad (9)$$

となり、 $4e$ には全く独立である。従つてこの型の結合では置換基の陰性度はスペクトル強度に影響を與えないことになる。

この例として多くの置換基に対し測定が行われているケトン型分子につき述べる。置換基 X が $C=O$ 結合に及ぼす電気的影響は單に X の電気陰性度による誘導効果の外に X のもつ結合に與らない電子対による特殊の共鳴効果も含めて考えるべきである。その結果この系では振動数(略 $110 \times 10^{13} \text{sec}^{-1}$ 附近)は電気陰性度に比例して増加するが第 1 図に見る如くスペクトル強度は振動数によらず略一定値を示す。然し振動数の比較的小さい範囲では $\log \epsilon_{\text{max}}$ が 1.0, 大きい範囲では約 2 倍の 2.0 附近に集つているがその理由は明かでない。何れにしてもベンゼン誘導体とは全く傾向が異なる。

3. 置換基の電気陰性度に比例してスペクトル強度が増加する型

今 C_6H_5X を考える。ベンゼン核の共軛結合に與る電子に対する分子軌道函数 ϕ は各炭素原子に属する $2p\pi$ 波動函数を ϕ_k とすると

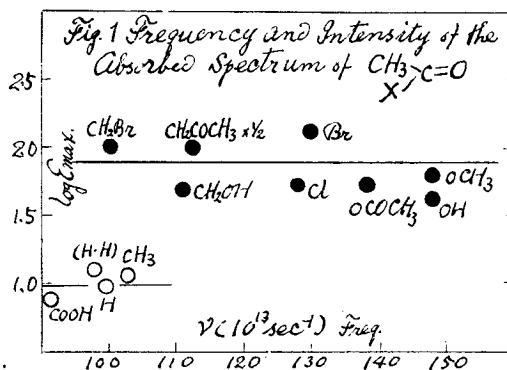
$$\phi = \sum_{k=1}^6 C_k \phi_k \quad (10)$$

置換基 X のない場合各軌道のとりうるエネルギー値 E は次の永年方程式 (11) について $\delta=0$ とおいたものゝ解として求められる。

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x+\delta & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x+\delta & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x+\delta \end{vmatrix} = 0 \quad (11)$$

こゝに $x = (H_{33} - E)/\beta$, $\delta = (H_{22} - H_{33})/\beta$ で $\delta=0$ のときの解は $x = \pm 2, \pm 1$ となり後者は二重に縮退している。最低励起状態では電子は $x = -1$ の状態から $x = 1$ の状態へ移る。ベンゼン核へ置換基 X が導入された場合置換基の性質に應じて核の電子分布が変化する

第 1 図



る。これは既によく研究されているがそれ等によるとこれには置換基の電気陰性度に基づき誘導効果と置換基の孤立電子対の移動に基づき特殊な共鳴効果とがあるが何れも置換基に対し o 及び p 位 (即ち 2, 4, 6 位) への影響が m 位 (即ち 3, 5 位) に比して著しく大きいのである。

それ故 o 及び p 位のみ $\Delta\epsilon$ の有効核荷電の変化を生じたと考え、この場の中に於ける π 電子につき近似計算を行う。そうすると永年方程式(11)を得る。ここに於いて根 x は $\delta=0$ のときの根を x_0 とすると次の如き簡単な関係があることが分る。

$$x = x_0 \left(1 - \frac{\delta}{2}\right) \quad (12)$$

$x_0 = \pm 1$ に対応する波動函数及びエネルギー値は次の如くなる。

基準状態 ($x_0 = -1$)

$$\begin{aligned} \phi_o &= \sum_k C_{ko} \phi_k = \frac{1}{2\sqrt{3}} \left\{ \phi_1 + 2\left(1 + \frac{\delta}{2}\right)\phi_2 + \phi_3 - \left(1 + \frac{3}{2}\delta\right)\phi_4 - 2\left(1 + \frac{\delta}{2}\right)\phi_5 - \left(1 + \frac{3}{2}\delta\right)\phi_6 \right\} \\ E_o &= H_{33} + \left(1 - \frac{\delta}{2}\right)\beta \end{aligned} \quad (13)$$

励起状態 ($x_0 = 1$)

$$\begin{aligned} \phi_e &= \sum_k C_{ke} \phi_k = \frac{1}{2\sqrt{3}} (\phi_1 - 2\phi_2 + \phi_3 + \phi_4 - 2\phi_5 + \phi_6) \\ E_e &= H_{33} - \beta \end{aligned} \quad (14)$$

これよりスペクトル振動数 ν を求めると

$$h\nu = E_o - E_e = 2\left(1 - \frac{1}{2}\delta\right)\beta \quad (15)$$

従つて置換基による振動数の変化 $\Delta\nu$ は (4) より

$$h\Delta\nu = -\frac{1}{2}\delta\beta = -h\nu_0 \Delta\epsilon \quad (16)$$

但し ν_0 はベンゼンに対する値で略

$120.0 \times 10^{13} \text{sec}^{-1}$ である。これより振動数と $\Delta\epsilon$ の間には理論的に

$$\nu = 120 - 55. \Delta\epsilon (\text{e.u.}) \quad (17)$$

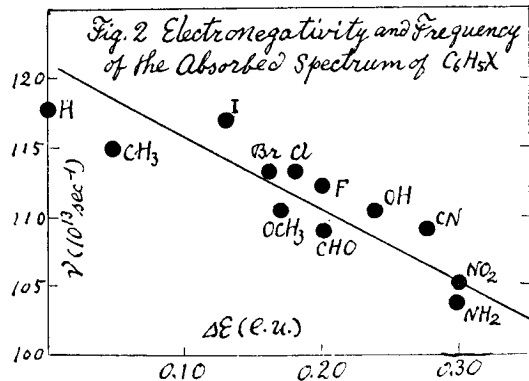
が期待されるが第2図に示す如く略々よく実測値と一致する。

次に exchange electric moment integral μ_{eg} はベンゼン核の中心に原点をとつた座標 x 及び y に関する値を夫々 μ_{egx}, μ_{egy} とすれば

$$\mu_{eg}^2 = \mu_{egx}^2 + \mu_{egy}^2 \quad (18)$$

而るにベンゼン核の中心から各炭素原子までの距離 (x_k, y_k) は各炭素原子に属する $2p\pi$

第 2 図



波動関数内の電子座標に比して大きい故前節と同様の近似を行い

$$\mu_{egx} = e^2 \int \phi_g x \phi_e d\tau = \sum_k x_k C_{kg} C_{ke} = -\frac{1}{12} \sqrt{3} (3 + \frac{5}{4} \delta)$$

$$\mu_{egy} = \sum_k y_k C_{kg} C_{ke} = -\frac{1}{12} (3 + \frac{5}{4} \delta) \quad (19)$$

従つて $\mu_{eg}^2 = \frac{1}{4} (1 + \frac{5}{6} \delta)$ (20)

又(1)及び(16)より

$$\log \epsilon/\epsilon_0 = \frac{5}{6} \delta = -\frac{20}{6} \Delta\nu/\nu_0 \quad (21)$$

ベンゼン誘導体の吸収スペクトルもよく実測されている。第2図にはその結合能率より適当に求めた置換基の電気陰性度 $d\epsilon$ と振動数の関係を示す。ケトンに於いては置換基の陰性効果に比例して短波長へずれるがこゝでは理論式(17)に略一致して長波長へずれている。又第3図には振動数とスペクトル強度の関係を示すが(21)より期待される程明瞭には直線上にのらず又その傾斜もかなり相違しているが明らかに振動数に比例して減少する傾向が窺われる。この図の直線は略

$$\log \epsilon_{\max} = 14.0 - 0.1\nu$$

である。

終りにのぞみ、種々なる助言を興えられた長友鳴海元兄、並びに常に麥らぬ御声援を賜わる後藤教授、水渡助教授に厚く御礼申し上げる。又嘗つて同じ題目で協同研究をして戴いた李奈圭博士の御多幸を遙かに祈る次第である。

文 献

- 1) T. Ri, N. Muroyama : Proc. Imp. Acad. Tokyo, 20, 93 (1944)
李, 室山 : 物化の進歩, 18, 24 (昭19)
平井 : 京大化研報告, 20, (1950)
- 2) 小林, 中本 : 日化, 10, 243 (昭24)
平井 : 日化第3年總會 (昭25), 224
- 3) K. L. Wolf, W. Herold, Z. physik. Chem., B, 5, 125 (1929)
- 4) W. Dirscherl, Z. physiol. Chem., 188, 230 (1930)
- 5) H. Ley, B. Arends : Z. physik. Chhm., B, 12, 133 (1931); B, 17, 181 (1932).
- 6) H. Mohler, J. Sorge : Helv. Chem. Acta., 23, 108 (1940).
- 7) K. L. Wolf, W. Herold : Z. phyik. Chem., B, 13, 206 (1931)
- 8) H. Conrad-Billroth : Z. physik. Chem., B, 25, 141 (1934)
- 9) K. L. Wolf, O. Strasser : Z. physik. Chem., B, 21, 405 (1933).

(1950年2月10日受理)

第 3 図

