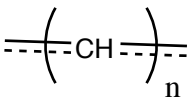
簡単な系のπ分子軌道（ヒュッケル法）

（１）直鎖共役系

エネルギー準位



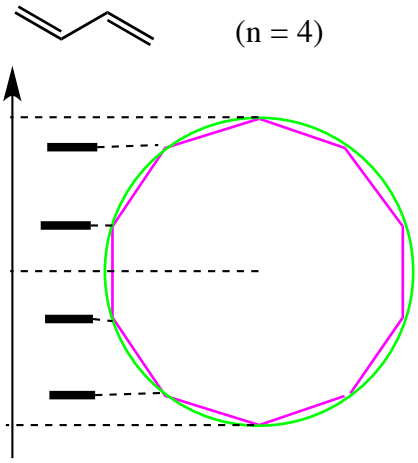
原子数がｎのとき

中心がαで半径 2βの円に

内接する正(2ｎ+2)角形の

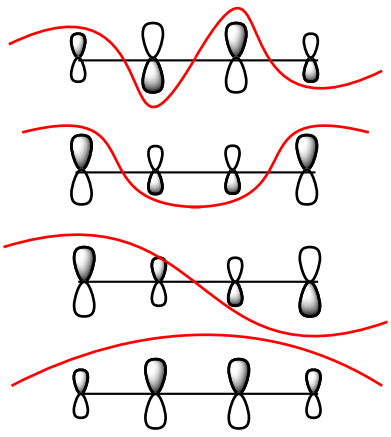
頂点の位置

例）ブタジエン（n = 4）

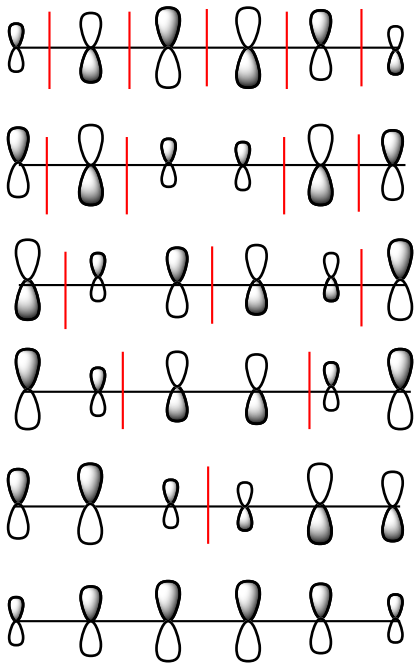


軌道（オービタル）の係数の概要

n = 4



n = 6



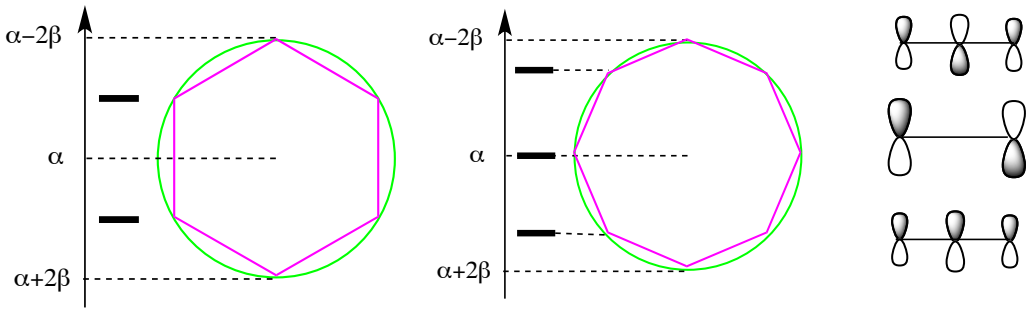
下から順に

左右　対称，反対称，対称，. . .

節（せつ）面（係数の符号が変わる面）が一つずつ増える

n = 2（エテン）　　n = 3（アリル）CH_2–CH–CH_2

エネルギー準位　　エネルギー準位　　係数



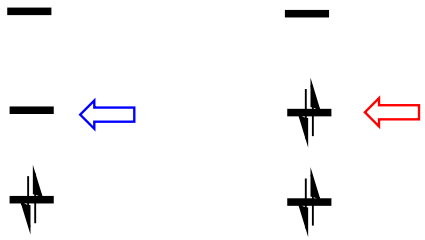
エネルギーがαの分子軌道：非結合性軌道

アリルカチオン，アリルアニオンのフロンティア電子密度は？

CH_2=CH–CH_2^+　　CH_2=CH–CH_2^-

（求核反応）　　（求電子反応）

LUMO　　HOMO



どちらも 1-位と 3-位で反応する。

（２）環状共役系

エネルギー準位

原子数が n のとき

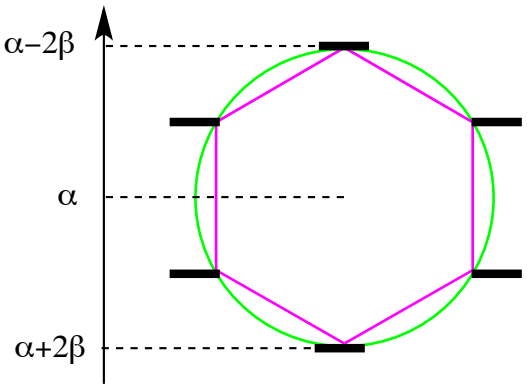
中心がαで半径 2βの円に

内接する正 n 角形の

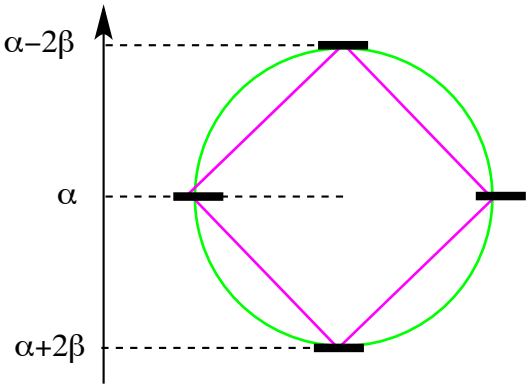
頂点の位置に

頂点の数だけある

例）ベンゼン（n = 6）



例）シクロブタジエン（n = 4）



芳香族性

π電子が(4n+2) 個のとき

・すべての電子が対になる

・π電子が非局在化

結合次数等しい

・安定化大きい

（例）ベンゼン

1,3,5,7,9-シクロデカペンタエン

4n 個のとき

・不対電子が２個

・π電子が局在化する傾向

結合次数が交互に変わる

・安定化小さい

1,3-シクロブタジエン

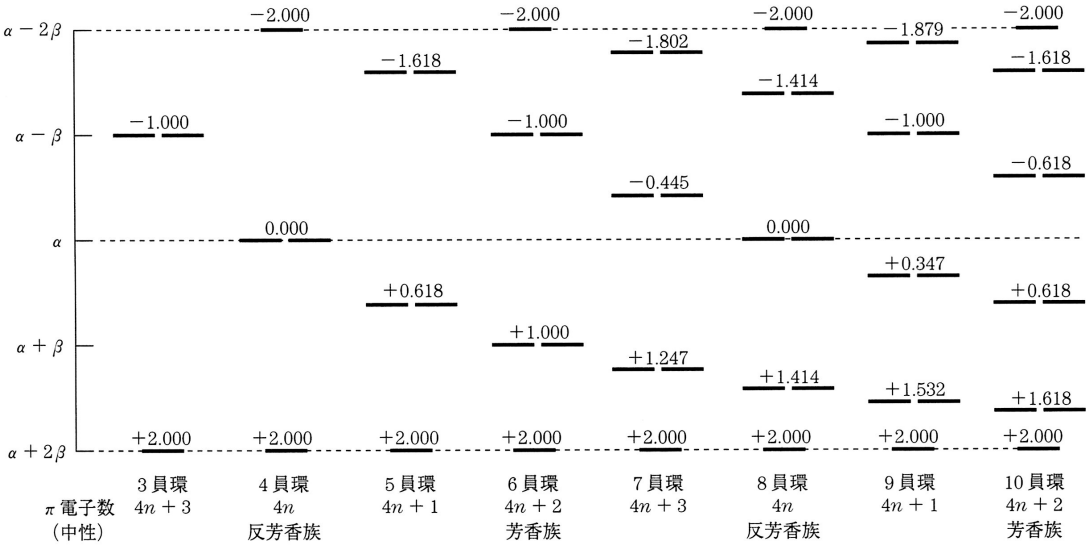
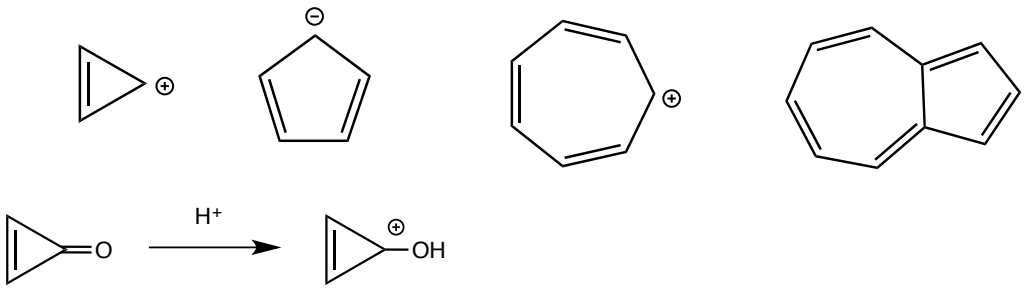
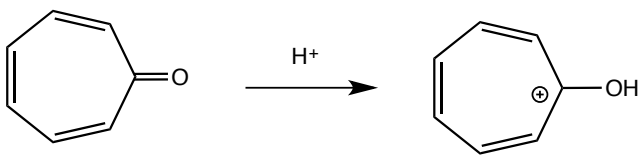


図 2.17　単環状共役炭化水素（アヌレン類）の分子軌道エネルギー準位

（廣田「分子軌道法」p. 68）

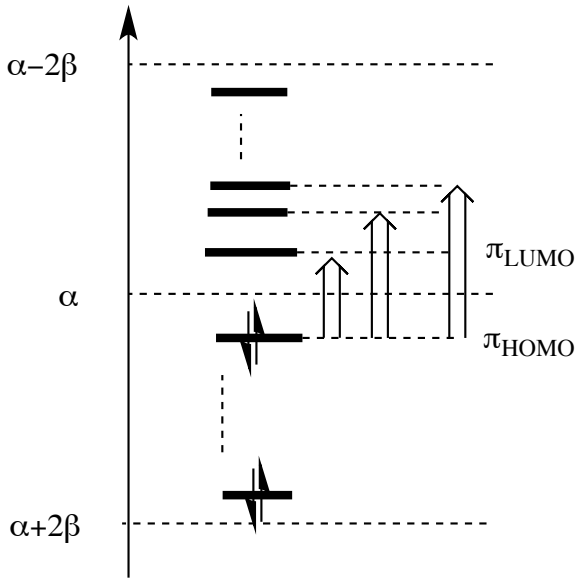
非ベンゼン系





トロポン　　トロピリウムカチオン

紫外・可視吸収



吸収する光の波長とΔEとの関係

$\Delta E = h\nu$

h：Planck 定数

ν：振動数［s^{-1}］

波長 $\lambda = 1/\nu$

ΔEが小さい→長波長で吸収

共役ポリエンの紫外・可視吸収

表のν_{max}は波数で表されている。

（波数）＝（振動数）/（光速）

共役系（nはπ結合の数）が長い

↓

吸収の最長波長が大きい。

nが 8 より大きいと可視光（紫色に近い）を吸収する

↓

黄色に見える

表 3.2　共役ポリエン H(CH=CH)$_n$H の最長波長の紫外可視吸収の位置と，HMO 法で求めた HOMO と LUMO のエネルギー差[a]

n	λ_{max}/nm	ν_{max}/cm^{-1}	$\Delta E/\beta$
1	162.5	61500	2.000
2	217.0	46080	1.236
3	251	39750	0.890
4	304	32900	0.695
5	334	29940	0.569
6	364	27470	0.482
7	390	25640	0.418
8	410	24390	0.391
10	447	22370	

[a] n 個の原子から成る鎖状共役系の分子軌道エネルギーは次の一般式でも求めることができる．

$$\varepsilon_j = \alpha - 2\cos\{j\pi/(n+1)\}\beta \qquad (j = 1, \cdots, n)$$

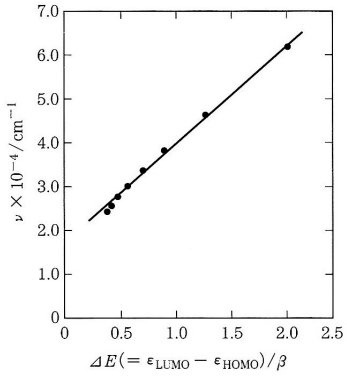


図 3.3　ポリエンの吸収波数と HMO 遷移エネルギーとの関係

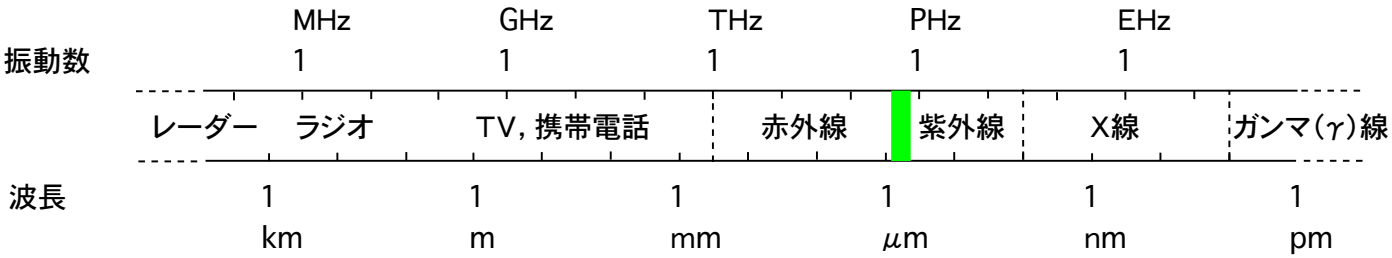
（参考）ヒュッケル分子軌道法の計算プログラム

木原寛「分子軌道法入門」（2002-2014）：

http://katakago.sakura.ne.jp/cc/mo/index.html

光（電磁波）と色

私達の目に見える光は，波長が 800～400 nm という，電磁波の広がりの中ではとても狭い範囲です（下図の緑色）。



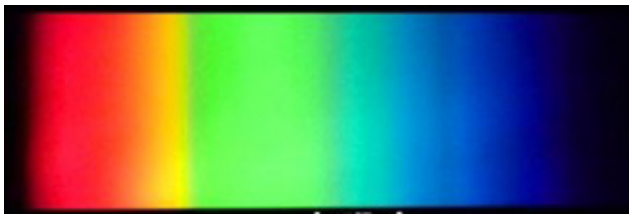
どうしてでしょうか。この 800～400 nm という範囲は，実はさまざまな物質（特に有機化合物）を構成する分子が電磁波を吸収したり，放出したりするのにちょうど良い範囲なのです。

・より波長が短い紫外線などは，分子に化学反応を起こして別の分子に変えてしまうのに十分なくらい，大きなエネルギーをもっています。

・より波長が長い赤外線などは，分子全体と作用し合うのに十分なだけのエネルギーをもっていません。

分子を壊すことなく，分子全体と作用し合うので，分子の違いを見分けるのにもっとも都合が良い電磁波の範囲が光（可視光）なのです。

その狭い範囲でヒトの眼は，物質によってそれぞれ異なる多種多様な色を見分けることができるように進化してきました。可視光の領域を拡大したのが下の図です。よく言われる「虹の七色」はその一例に過ぎません。



800 nm　　400 nm

（画像の出典）

「光のスペクトル−白霊山のふもと２　2011-01-28 20:54」

http://d.hatena.ne.jp/kalura/20110128/1296215696

「ライフハッカー編集部−豆知識 色相環　2014.08.17 01:00 pm」

http://www.lifehacker.jp/2014/08/140817color.html

色を見分ける

私達ヒトの眼は，どのようにして色を見分けているのでしょうか。

右の図は，ヒトが見分けられる主な色を整理した色相環と呼ばれるものの一種です。このうち，私達の目が感じることができるのは，赤，黄色，青の３色であるといわれています。これを色の三原色といいます。他の色は，この３つの色がさまざまの割合で混ざり合ってできているとして，混ざり合う割合で見分けています。言い換えれば，ヒトの視覚は，光の波長を全て区別して感じ取り，色を知覚しているのではありません（聴覚では，あらゆる波長の音波を耳が区別して知覚しているのとは，この点で大きく異なります)。たとえば，赤と黄色が混ざると橙色に，黄色と青が混ざると緑色に，青と赤が混ざると紫色に見えます。

補色とその利用

以上のことから，物質に白色光が当たったときに黄色く見えるときは，次の２つの場合が考えられます。

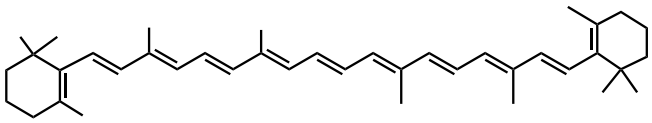
・物質が黄色付近の光を反射している（他の色の光を吸収している）
・物質が紫色付近の光を吸収している（他の色の光を反射している）

ここで，黄色と紫色とを色相環で見ると，互いにちょうど反対側にあることがわかります。このような場合に，もし黄色い光を反射する（黄色の）物質と，黄色の光を吸収する（紫色の）物質とを適当な割合で混ぜ合わせると，その混合物はすべての可視光を吸収することになり，黒く見えるようになります。赤と緑，青と橙色の場合も同様です。このように，色相環で互いに反対側にあり，混ぜ合わせると黒色に見える色同士の関係を補色といいます。

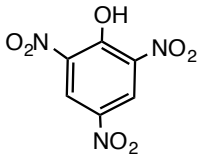
補色を利用している例の一つに，洗剤などに含まれている蛍光剤があります。白色の衣類などは長く使っていると，生地が次第に黄色～橙色になって（黄ばみ），洗っても取れなくなります。これは，青～紫の光を吸収する物質が布に付いて離れなくなることが主な原因です。洗剤に含まれている微量の蛍光剤は布の表面に吸着し，自然光の中の紫外線を吸収して，青～紫色の蛍光を発します。この蛍光がによって，「黄ばみ」の原因物質が吸収する光が補われるので，私達の目には白色に見えるようになります。蛍光剤は，上質の白紙にも含まれていることがあります。これらの白い布や紙に紫外線ランプ（ブラックライトなど）の紫外線をあてると，青～紫色の鮮やかな蛍光を観察することができます。

分子の構造と色

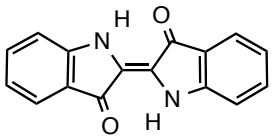
有色の（可視光を吸収する）主な有機化合物の構造を示します。



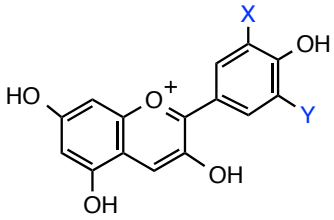
β-カロテン（ニンジン）橙色



2,4,6-トリニトロフェノール
（ピクリン酸）黄色

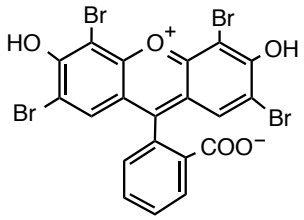


インジゴ（藍）藍色

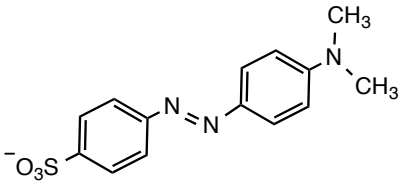


アントシアニン（花の色素）

X = Y = H：ペラルゴニジン 黄 ～赤
X = H, Y = OH：シアニジン 赤～紫
X = Y = OH：デルフィニジン 青



エオシンA（Acid Red 87）赤



メチルオレンジ 橙色

多種多様な構造が見られますが，すべての構造に共通しているのは，二重結合（=）と単結合（–）とが交互に並んだ骨格をもっていることです。このような配列を「共役系」といい，これが可視光を吸収し，色が生じる上でとても重要です。一般的に

- 共役系が長くつながる
- 酸素（O）や窒素（N）のような原子が共役系の端のほうに結合する

につれて，黄色から青色へと色が変わります。補色の関係を考えると，これは分子が吸収する光の色が青色から黄色へ，すなわち波長の長いほうへと移動するということです。