

軌道相互作用の基本的原理

原理 1 二つの軌道が相互作用すると、新しい二つの軌道が生じる。

$$\begin{aligned}\phi &= c_1\chi_1 + c_2\chi_2 & (c_1c_2s > 0) \\ \phi^* &= c_1^*\chi_1 + c_2^*\chi_2 & (c_1^*c_2^*s < 0)\end{aligned}$$

原理 2 新しい軌道のうち、エネルギーが低い方の軌道 (ϕ) はもとの低い軌道 (χ_1) よりエネルギーが低く ($\varepsilon < \varepsilon_1$)、高い方の軌道 (ϕ^*) はもとの高い軌道 (χ_2) よりも高くなる ($\varepsilon^* > \varepsilon_2$)。

原理 3 エネルギーが高い方の軌道 (ϕ^*) は、反結合的で、相互作用している領域から電子を追い出す性質があり、低い軌道 (ϕ) は、結合的で、その領域に電子をためる性質がある。

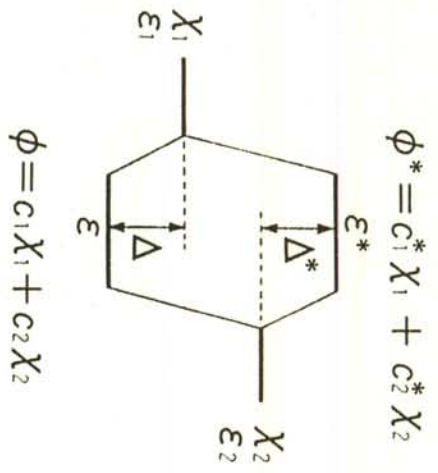
原理 4 新しい高い方の軌道 ϕ^* は，もとの高い軌道 χ_2 を主成分にもち，低い方の軌道 ϕ は，もとの低い軌道 χ_1 を主成分にもつ．

原理 5 もとの軌道のエネルギー差 ($\Delta E = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$) が小さいほど，また重なりが大きいほど，相互作用は強い．すなわち，高い軌道の不安定化量 ($\Delta^* = \varepsilon^* - \varepsilon_2$) も低い軌道の安定化量 ($\Delta = \varepsilon_1 - \varepsilon$) もともに増える．

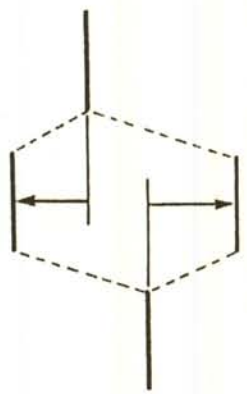
原理 6 不安定化量の方が，安定化量より大きい ($\Delta^* > \Delta$) ．

原理 7 反結合性軌道が相互作用領域から電子を追いやる効果の方が，結合性軌道がそこに電子をためる効果よりも大きい．

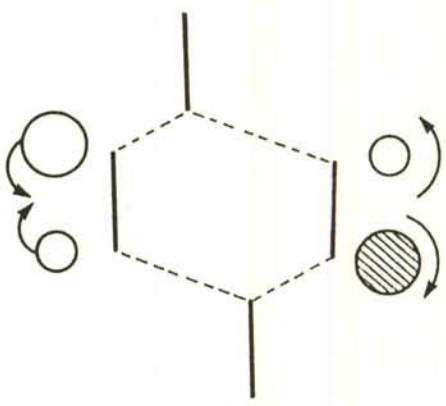
(a)



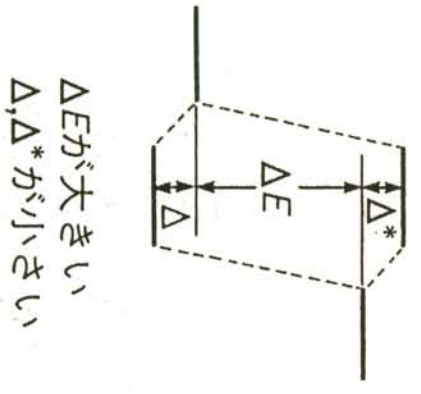
(b)



(c)



(d)



(e)

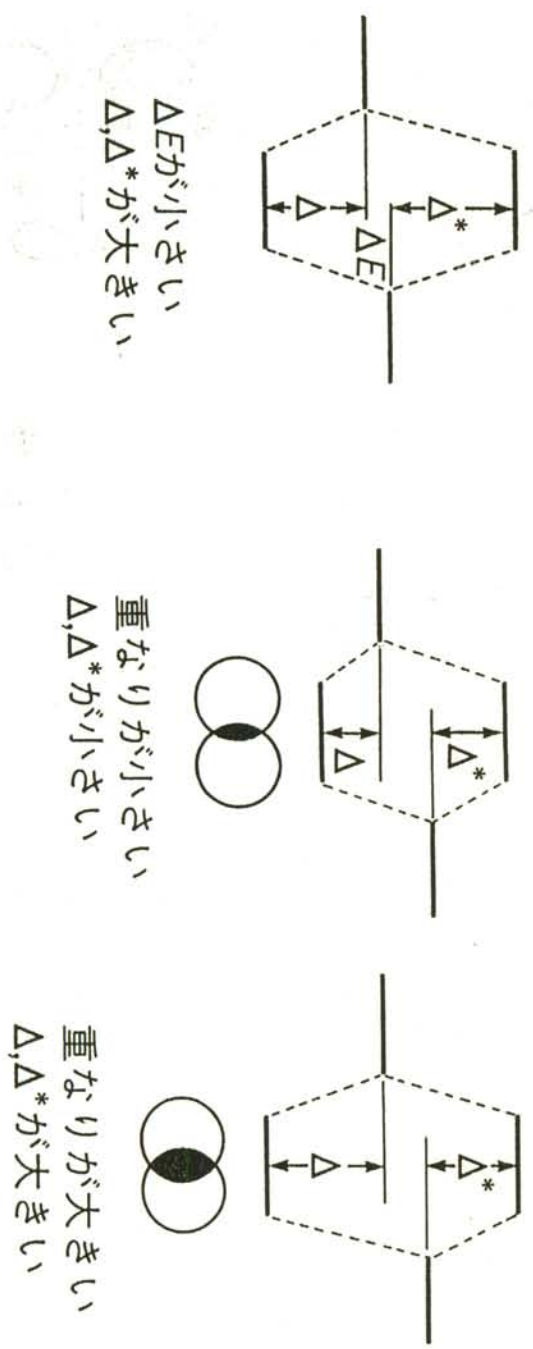


図 4-3 軌道相互作用の原理

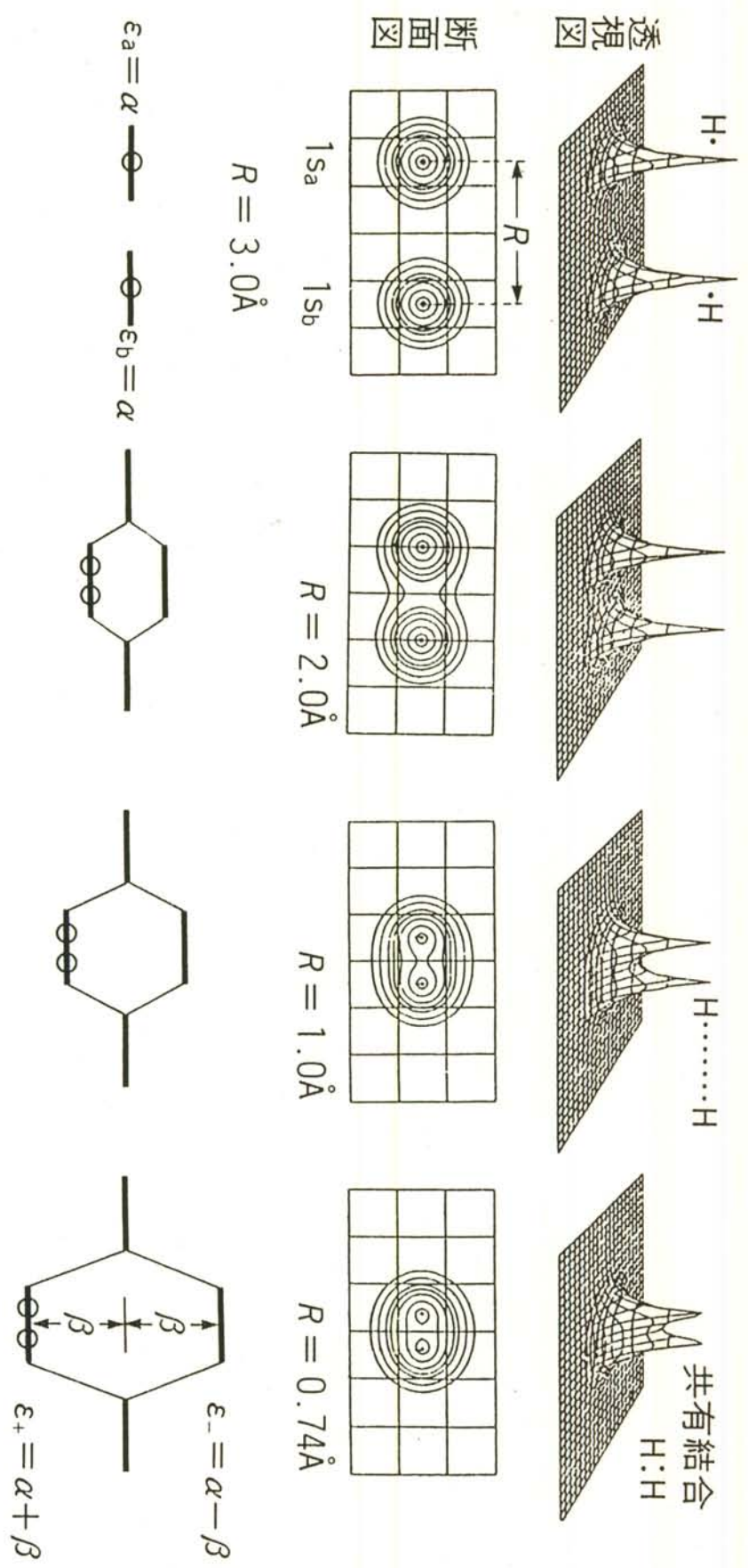


図 3-1 水素分子内の電子分布の変化

透視図を網目の面で切断すると下図の等高線が現れる ($1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm}$)。下のエネルギー分裂の図は、重なりを含まない Hückel 法によるものである。

軌道の分裂と軌道のエネルギー

α : クーロン積分

水素原子が孤立しているときの電子1個のエネルギー

β : 共鳴積分

2個の原子軌道の重なった空間に置かれた電子1個のエネルギー

(a) $R = 3.0 \text{ \AA}$ (相互作用なしの場合)

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

$$(\alpha - \varepsilon)(\alpha - \varepsilon) - 0 \times 0 = 0$$

$$\varepsilon = \alpha, \alpha$$

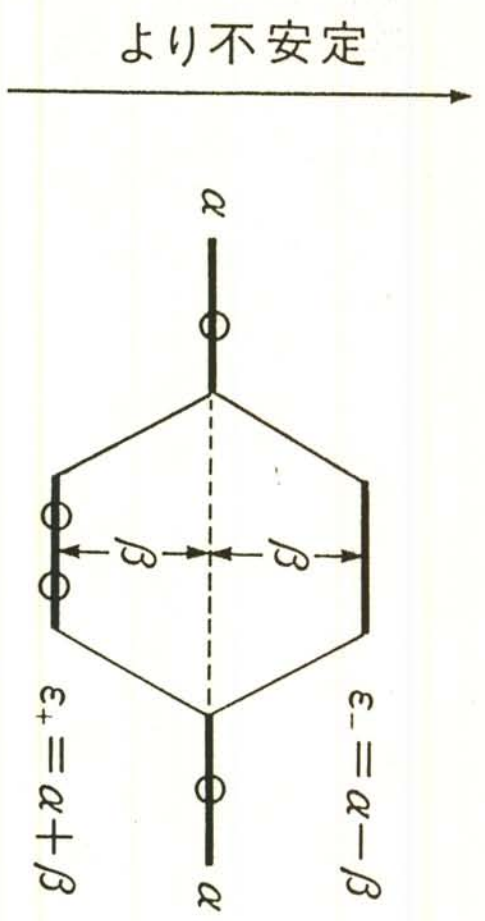
(b) $R = 0.74 \text{ \AA}$ (水素分子の場合)

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

$$(\alpha - \varepsilon)(\alpha - \varepsilon) - \beta \times \beta = 0$$

$$\varepsilon = \alpha + \beta, \alpha - \beta$$

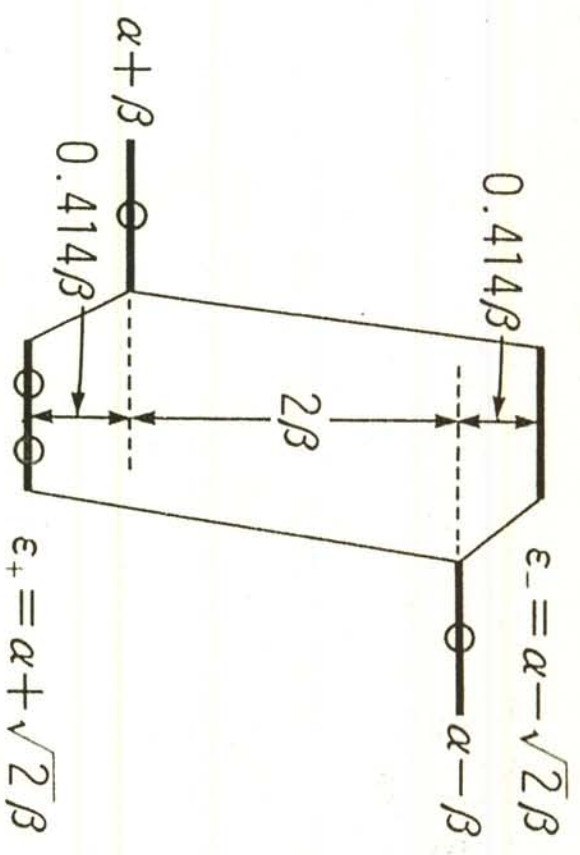
水素分子



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

$$\epsilon_+ = \alpha + \beta, \epsilon_- = \alpha - \beta$$

異核2原子分子

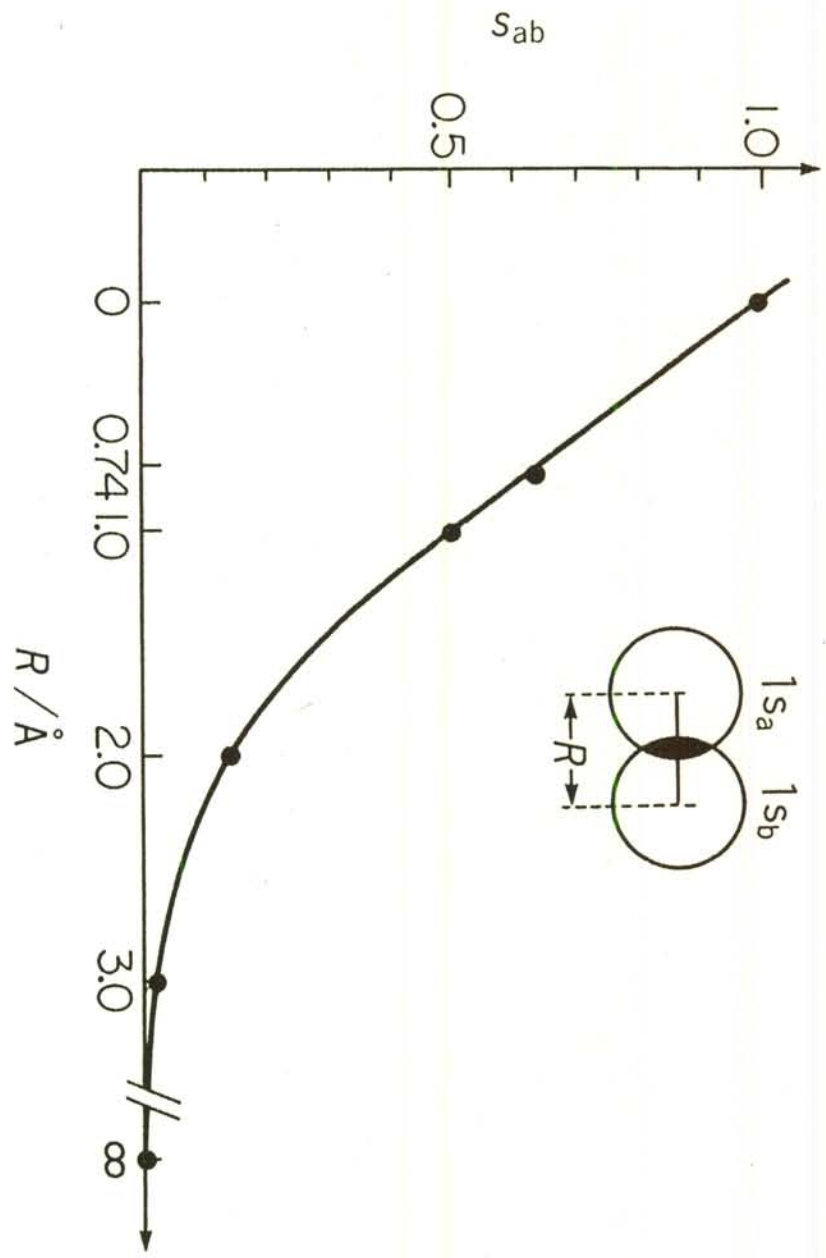


$$\begin{vmatrix} \alpha + \beta - \epsilon & \beta \\ \beta & \alpha - \beta - \epsilon \end{vmatrix} = 0$$

$$\epsilon_+ = \alpha + \sqrt{2}\beta, \epsilon_- = \alpha - \sqrt{2}\beta$$

図 3-2 水素分子と異核2原子分子での軌道の分裂

下の二つの行列式で対角項が異なっている。水素の 1s 軌道の電子エネルギーと、たとえば Li の 2s 軌道の電子エネルギーは当然異なる。この差を簡単のため β 単位で α を修飾する。これはあくまで便宜的な扱いで、厳密には数値(絶対値)ではつきり差が表せる。



$R/\text{\AA}$	S_{ab}
0	1.0
0.74	0.66
1.0	0.496
2.0	0.119
3.0	0.018
∞	0

図 3-3 水素原子の $1s_a$ と $1s_b$ 原子軌道間の重なり積分 S_{ab} の距離依存性

$$\begin{vmatrix} \alpha - s_{aa}\varepsilon & \beta - s_{ab}\varepsilon \\ \beta - s_{ab}\varepsilon & \alpha - s_{bb}\varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

$$\text{ただし, } s_{aa} = s_{bb} = 1$$



$\varepsilon_+, \varepsilon_-$ を求める

$$HC = SC\varepsilon$$

$$H = \begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \beta & \alpha \end{pmatrix}, \quad C = \begin{pmatrix} c_a^+ \\ c_b^+ \end{pmatrix}$$

$$\varepsilon S = \begin{pmatrix} \varepsilon & 0 \\ 0 & \varepsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} s_{aa} & s_{ab} \\ s_{ab} & s_{bb} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon s_{aa} & \varepsilon s_{ab} \\ \varepsilon s_{ab} & \varepsilon s_{bb} \end{pmatrix}$$

c_a^+, c_b^+ を求める連立方程式は,

$$c_a^+(\alpha - \varepsilon) + c_b^+(\beta - \varepsilon s_{ab}) = 0$$

$$c_a^+(\beta - \varepsilon s_{ab}) + c_b^+(\alpha - \varepsilon) = 0$$

$$c_a^{+2} + c_b^{+2} + 2c_a^+c_b^+s_{ab} = 1 \quad \text{規格化条件}$$

ε_+ の固有値に対し : $\phi_+ = c_a^+ \times 1s_a + c_b^+ \times 1s_b$

ε_- の固有値に対し : $\phi_- = c_a^- \times 1s_a + c_b^- \times 1s_b$

上記を解くと,

$$\varepsilon_+ = \frac{\alpha + \beta}{1 + s_{ab}}, \phi_+ = \pm \frac{1}{\sqrt{2(1 + s_{ab})}} (1s_a + 1s_b)$$

$$\varepsilon_- = \frac{\alpha - \beta}{1 - s_{ab}}, \phi_- = \pm \frac{1}{\sqrt{2(1 - s_{ab})}} (1s_a - 1s_b)$$

$$1s_a = \chi_a, 1s_b = \chi_b$$

$$1 = \int \phi_+ \phi_+ dv = \int (c_a^+ \chi_a + c_b^+ \chi_b)^2 dv$$

$$= c_a^{+2} \underbrace{\int \chi_a \chi_a dv}_{s_{aa}=1} + 2c_a^+ c_b^+ \underbrace{\int \chi_a \chi_b dv}_{s_{ab}} + c_b^{+2} \underbrace{\int \chi_b \chi_b dv}_{s_{bb}=1}$$

$$c_a^+ = c_b^+ = \pm \frac{1}{\sqrt{2(1 + s_{ab})}} \text{ を代入すると,}$$

$$1 = \frac{1}{(1 + s_{ab})} + \frac{s_{ab}}{(1 + s_{ab})}$$

$$1 + 1 = \frac{2}{(1 + s_{ab})} + \frac{2s_{ab}}{(1 + s_{ab})}$$

電子 2 個分 山の部分 山の間

TABLE 7.1. Typical Bond Angles in AH_2^1

AH_2	$\angle HAH$ ($^\circ$)	AH_2	$\angle HAH$ ($^\circ$)
BH_2	131 ^a	AlH_2	119 ^a
CH_2	136 ^b	SiH_2	123 ^b
NH_2	103.3 ^c	PH_2	91.7 ^c
OH_2	104.5 ^d	SH_2	92.1 ^d
$a(2a_1)^1$			
$b(2a_1)^1$			
$c(2a_1)^2$			
$d(2a_1)^2$			

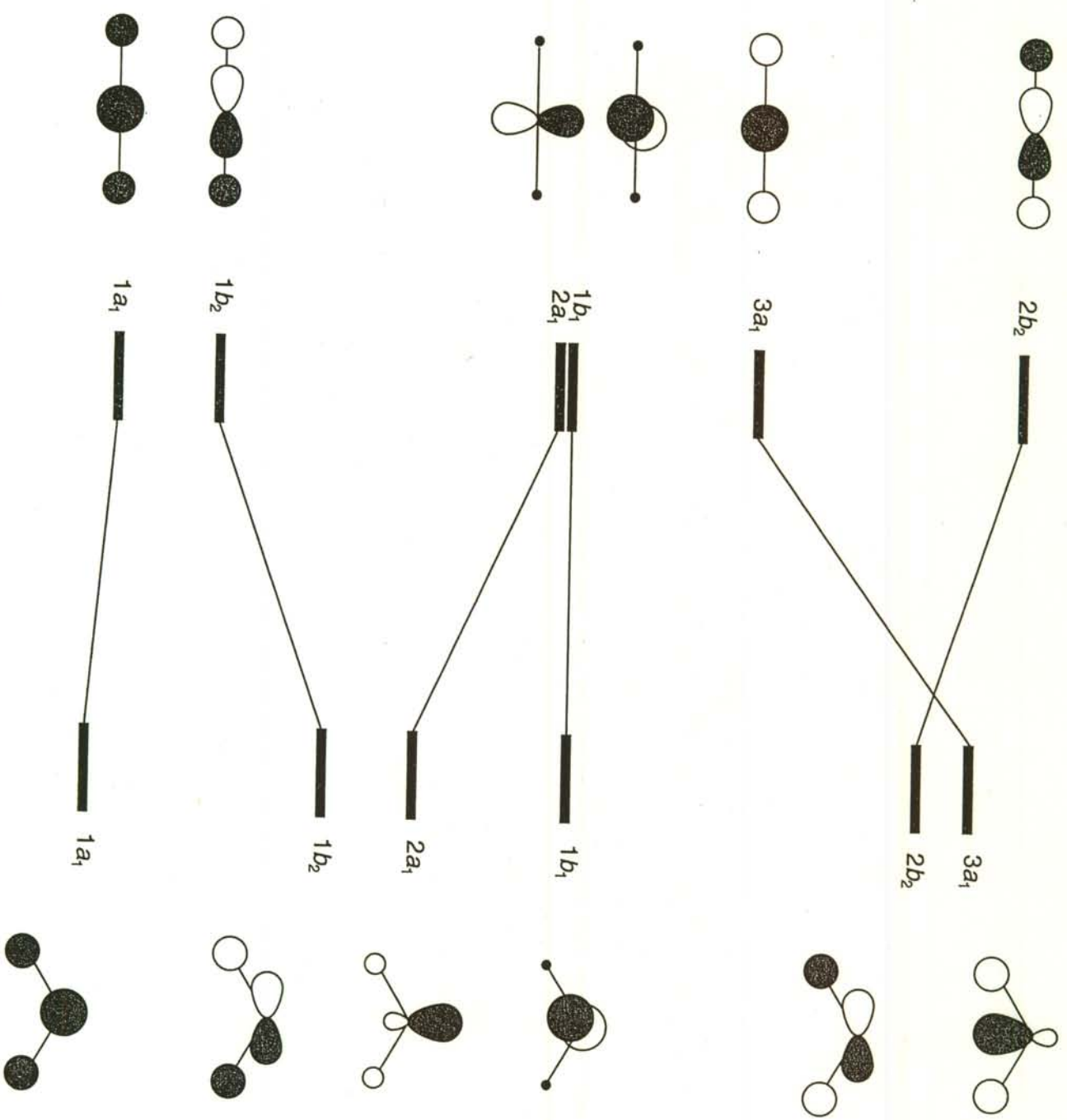


Figure 10.1. Orbital correlation diagram for an AH₂ molecule as it bends away from the linear geometry.

表・AH₂系分子の構造

価電子数	構造
	<hr/> linear bent <hr/>
2	H ₃ ⁺ (60)
4	BeH ₂ , BH ₂ ⁺
5	BH ₂ (131), CH ₂ ⁺
6	BH ₂ ⁻ (102), CH ₂ , NH ₂ ⁺
7	CH ₂ ⁻ (99), NH ₂ (103), H ₂ O ⁺ (110)
8	NH ₂ ⁻ (104), H ₂ O(104.5)

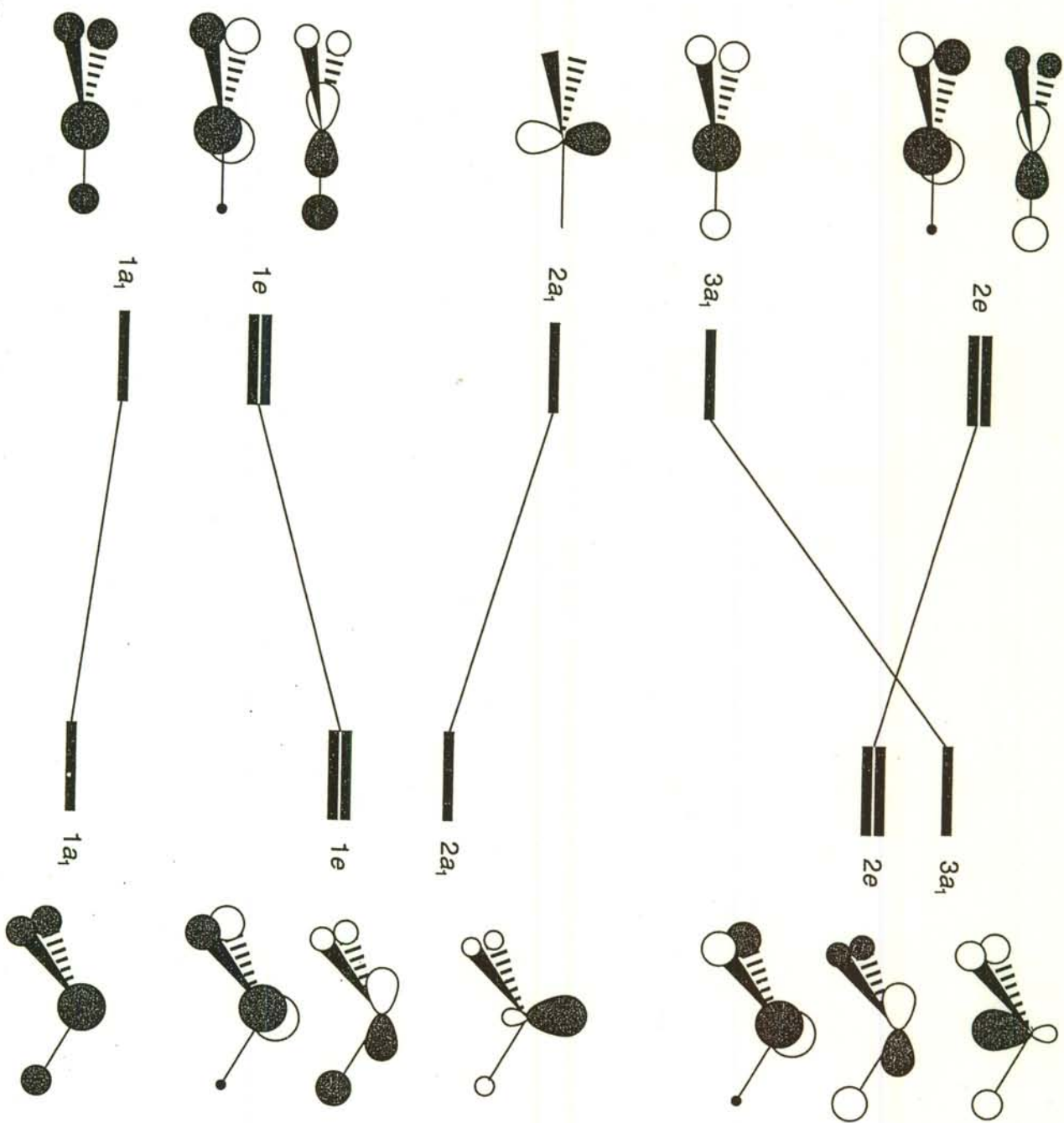
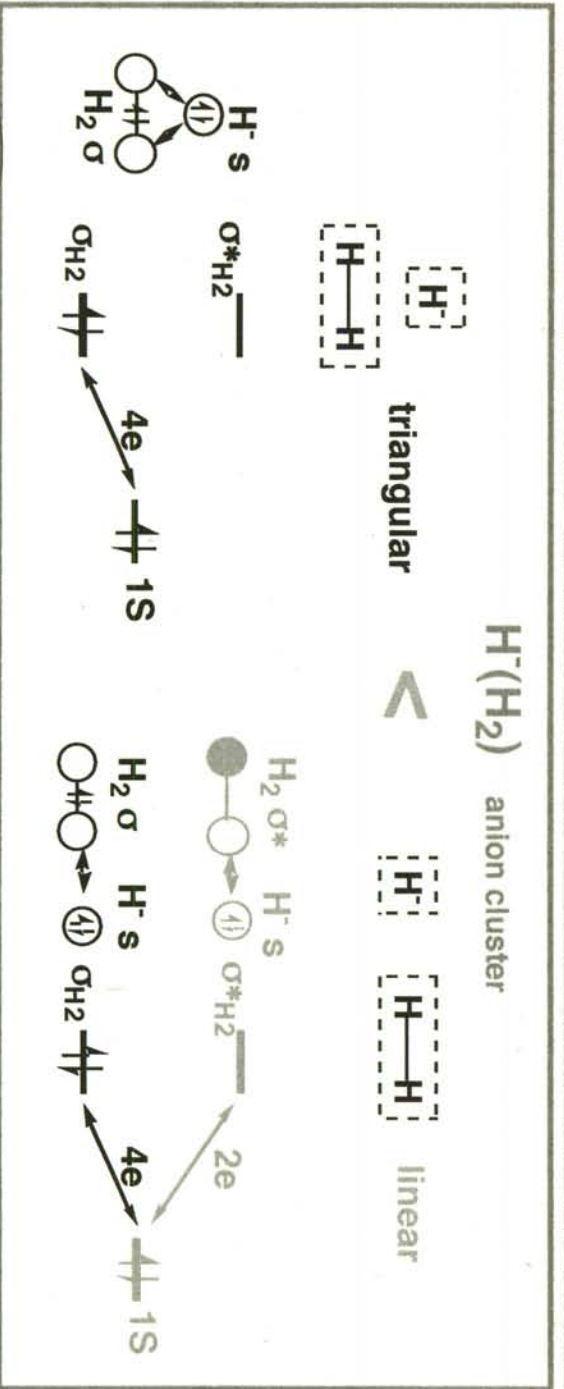
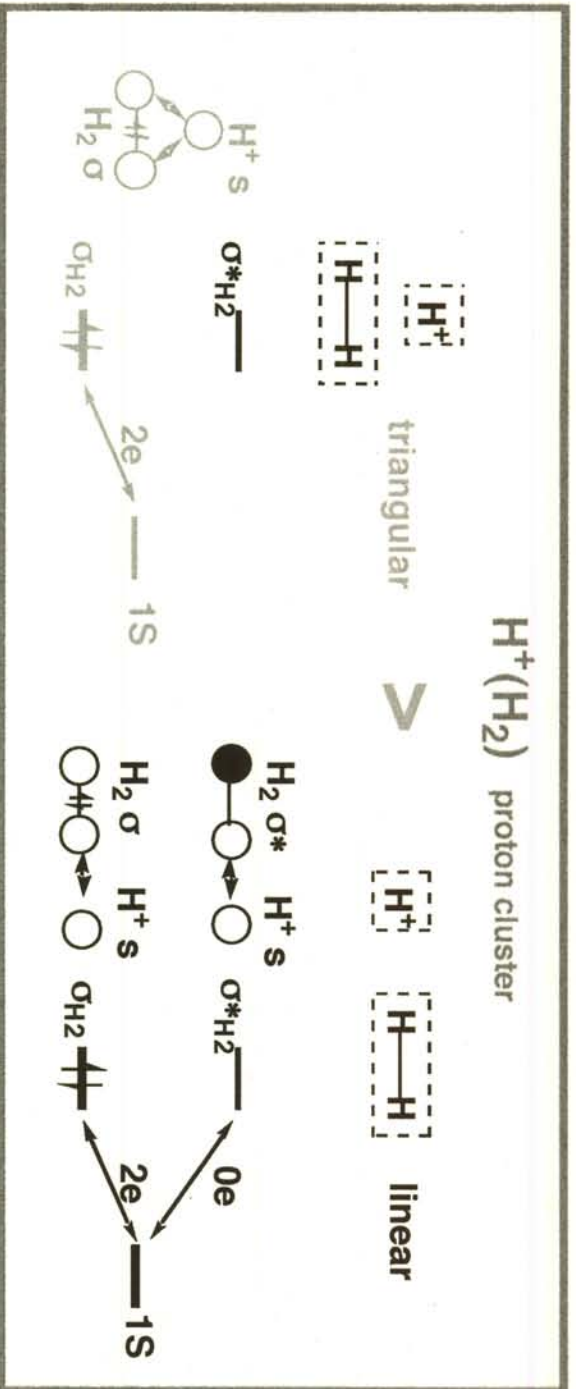


Figure 10.2. Orbital correlation diagram for an AH_3 as it bends away from a trigonal planar to trigonal pyramidal geometry.

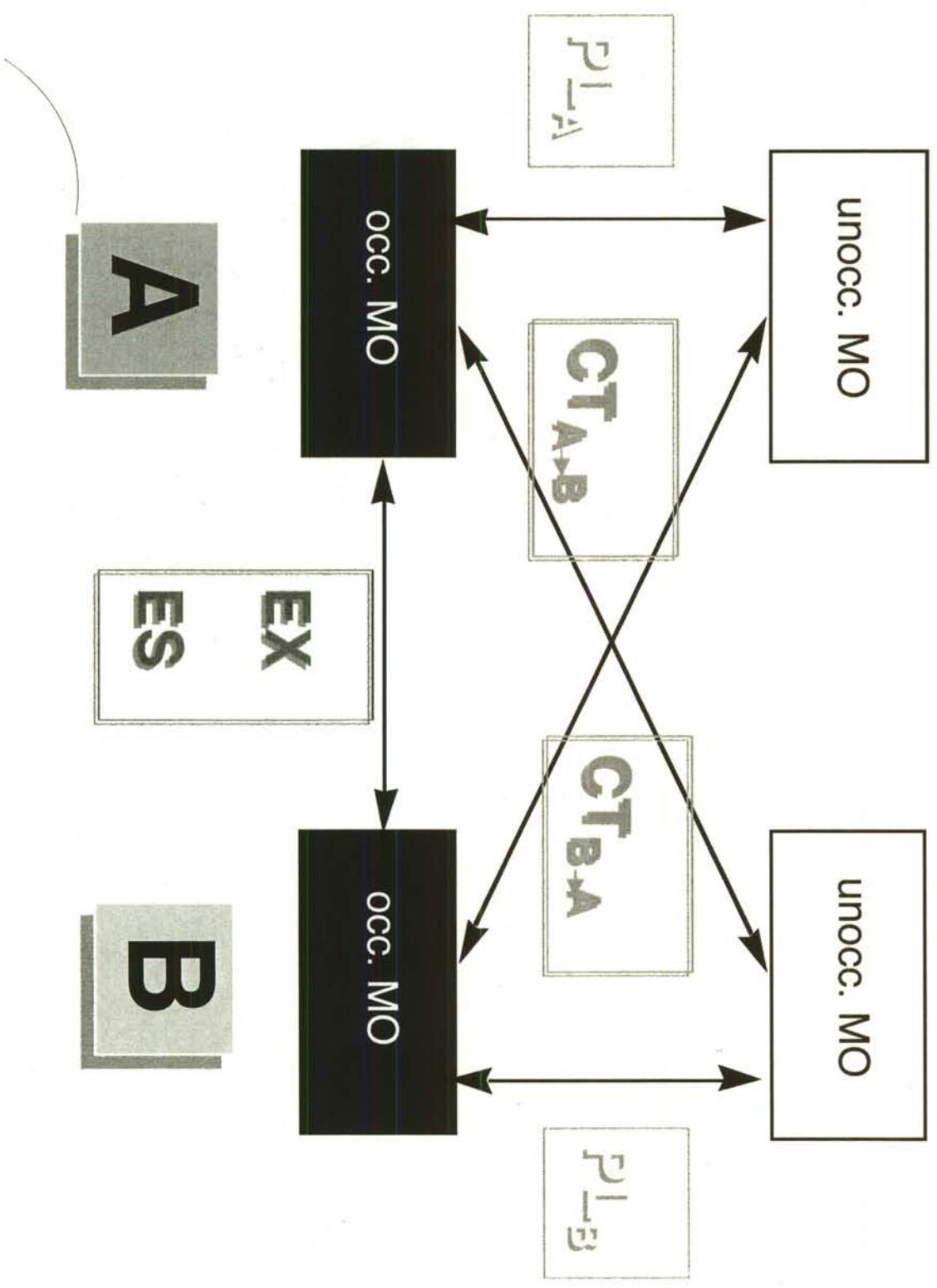
表 . AH_3 系分子の構造

価電子数	構造
	planar pyramidal
4	BeH_3^+
5	BeH_3
6	$BeH_3^-, BH_3, AlH_3,$ CH_3^+
7	BH_3^-, CH_3, NH_3^+ AlH_3^-, SiH_3, PH_3^+
8	$CH_3^-, OH_3^+, SiH_3^-,$ PH_3, NH_3

Which structure is more favorable in energy?



Orbital interaction scheme



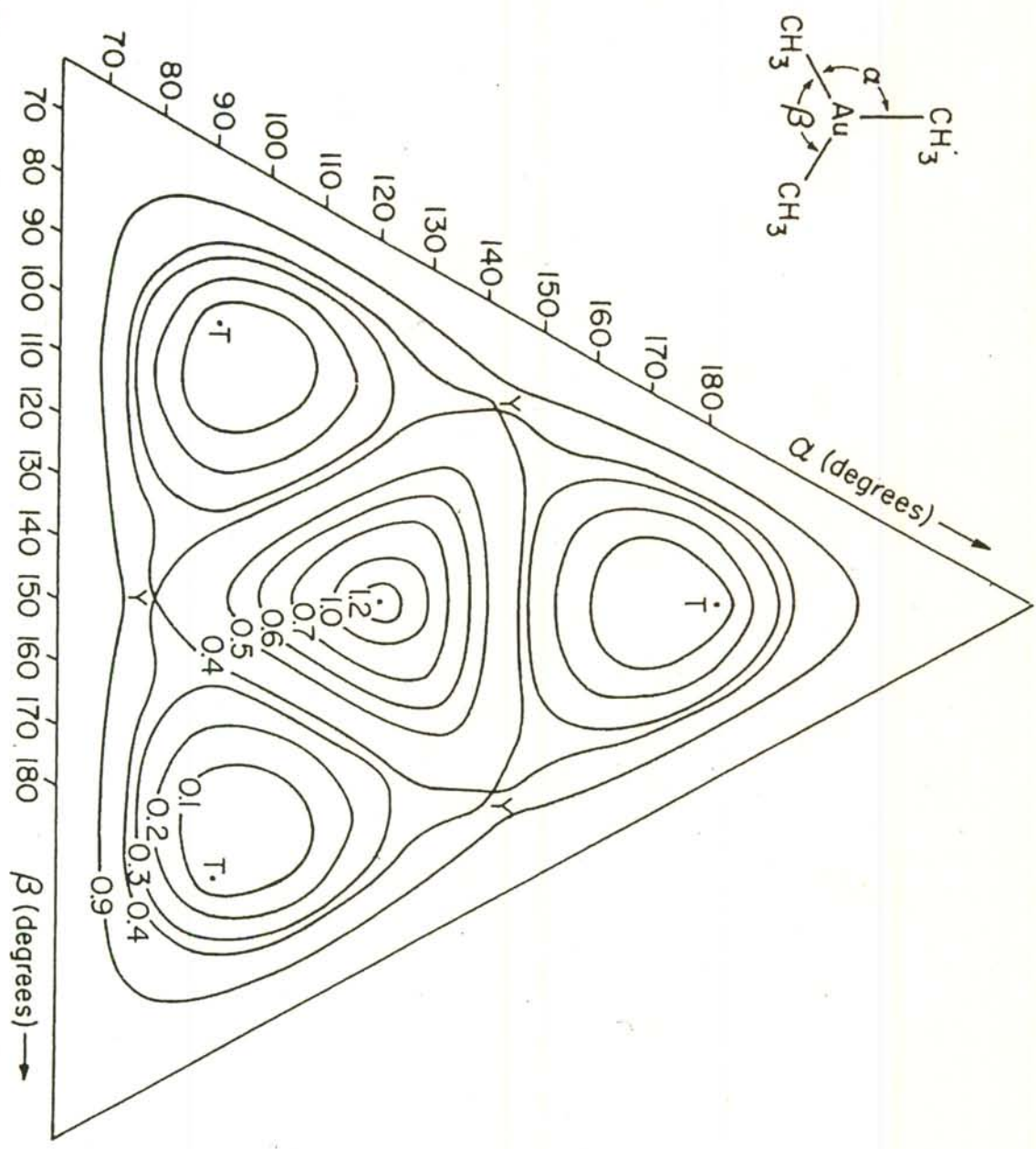
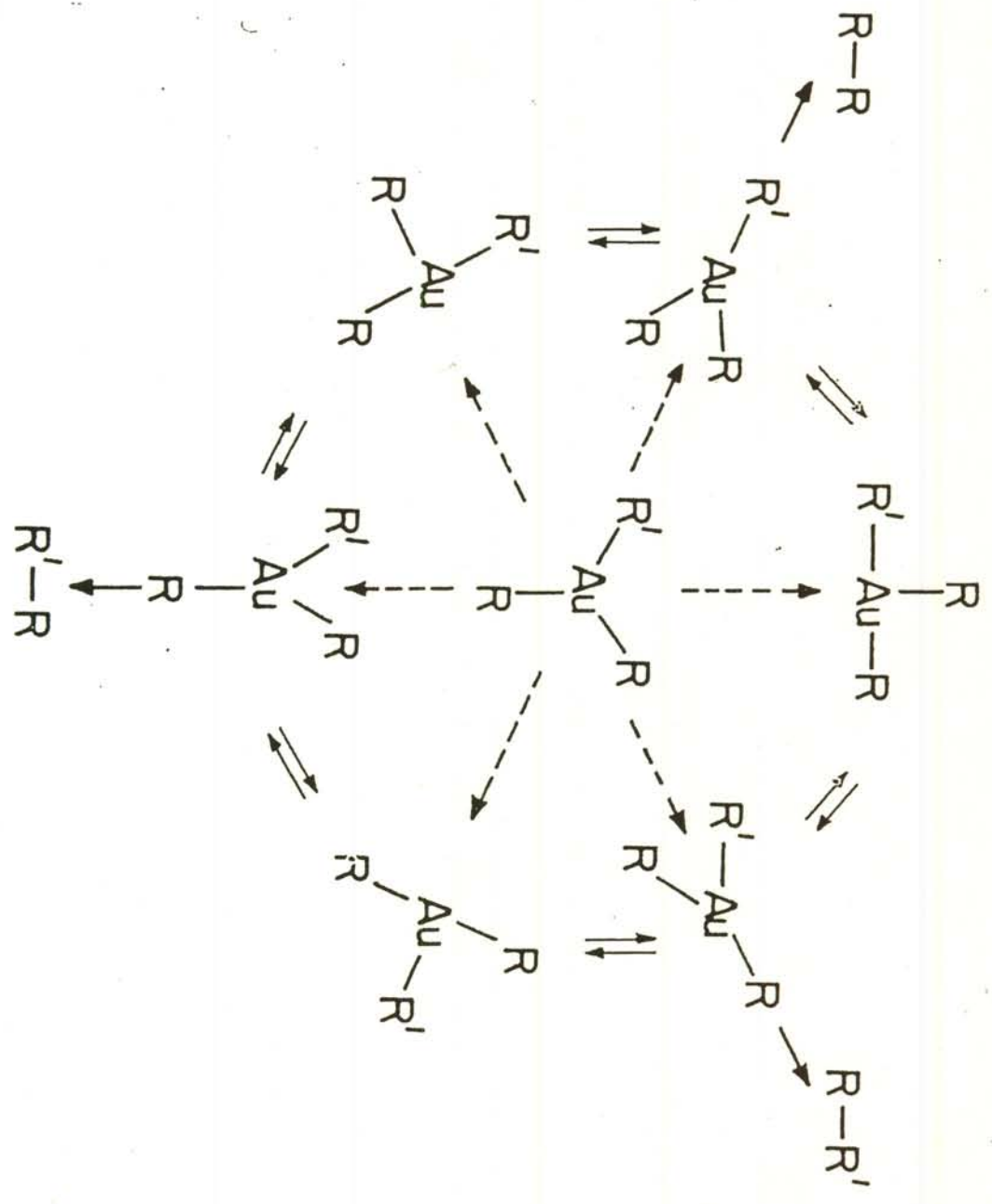


Figure 4. Computed surface for variation of the two C-Au-C angles, α and β , in trimethylgold. The energies are in electron volts relative to the T configuration.

Scheme IV



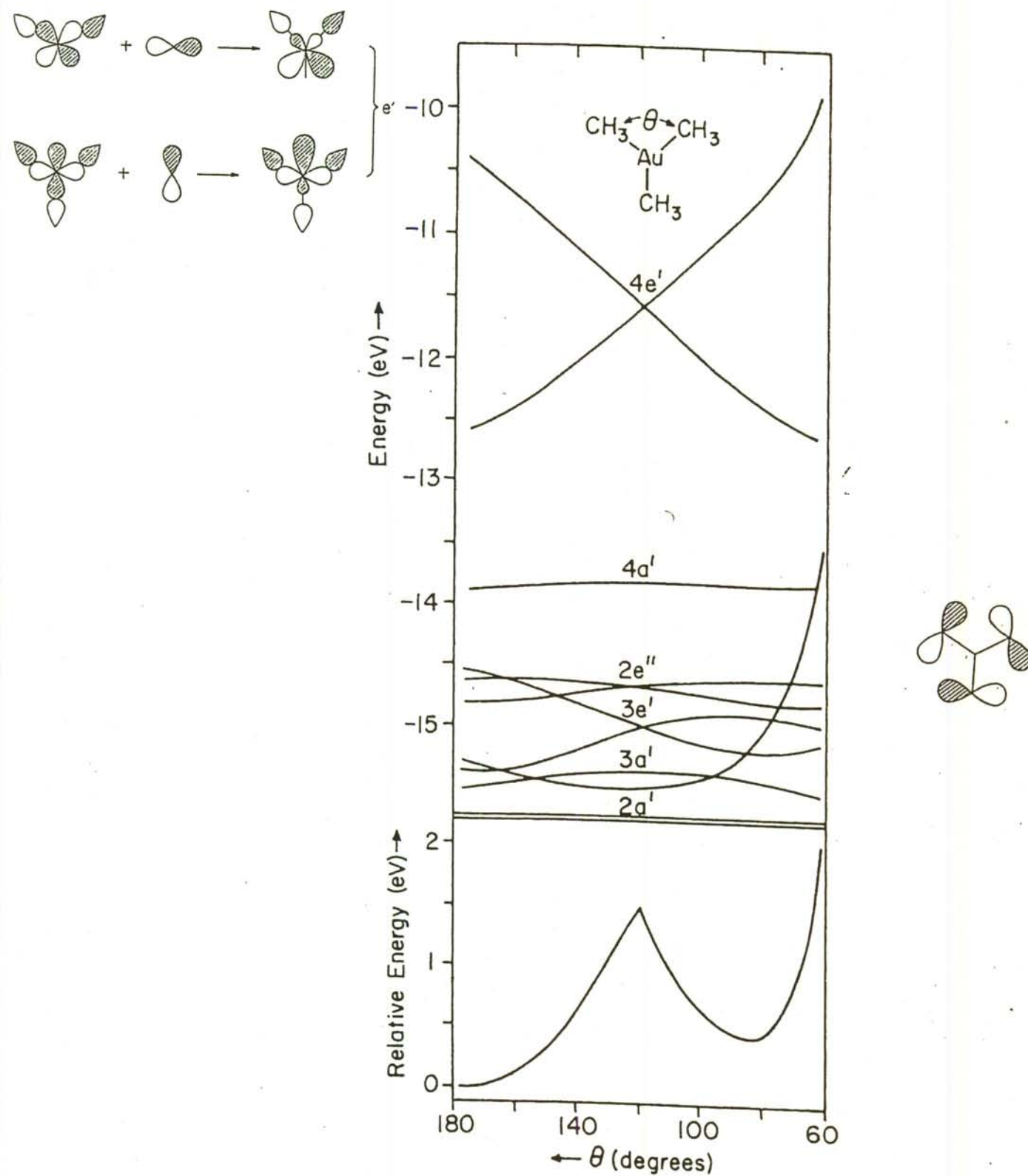
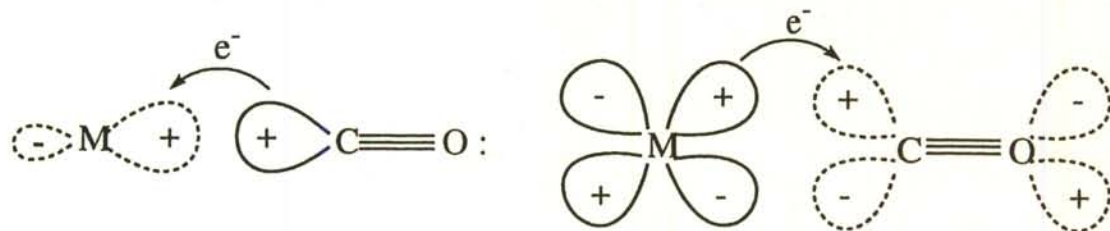
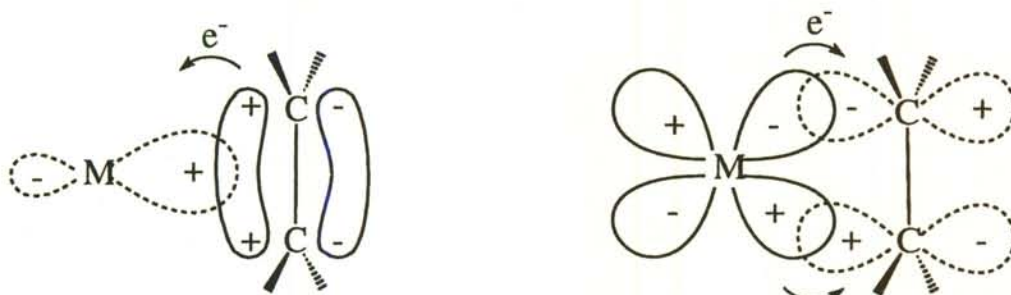
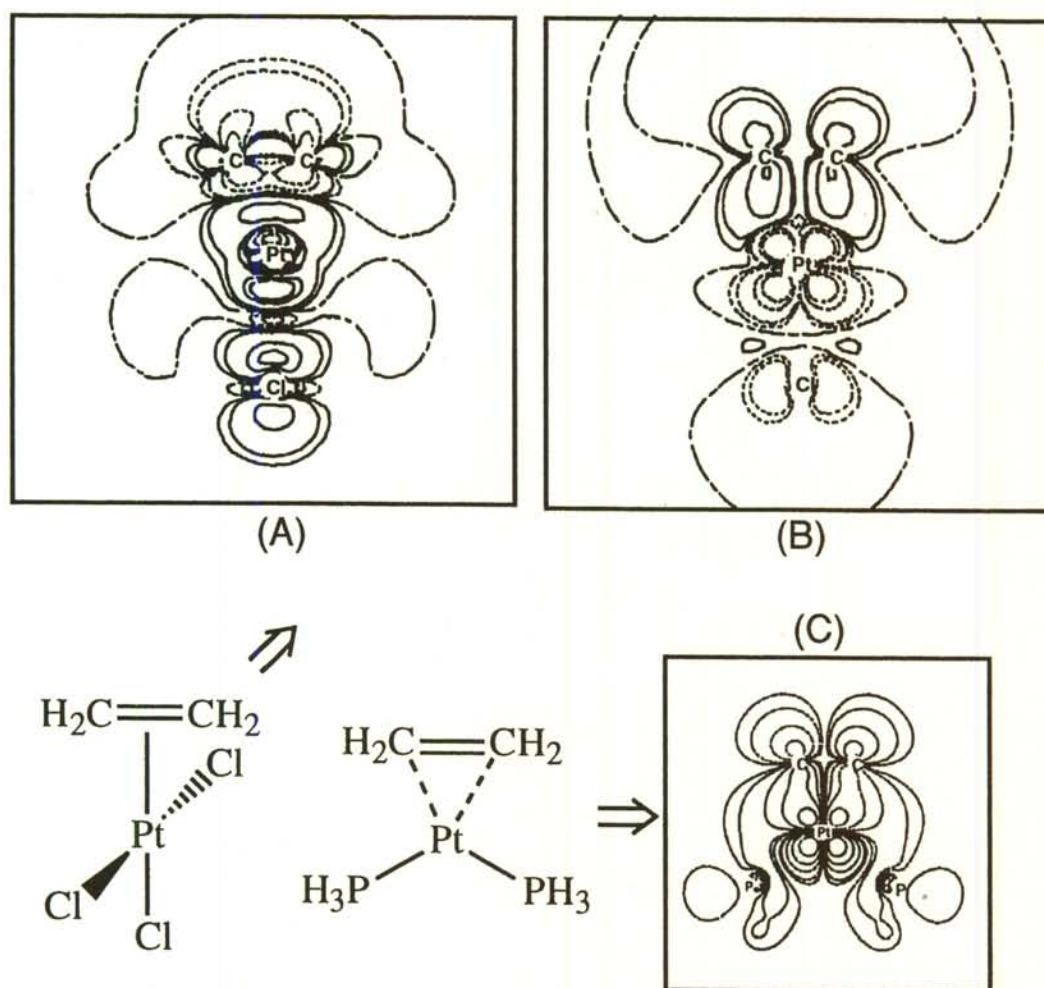


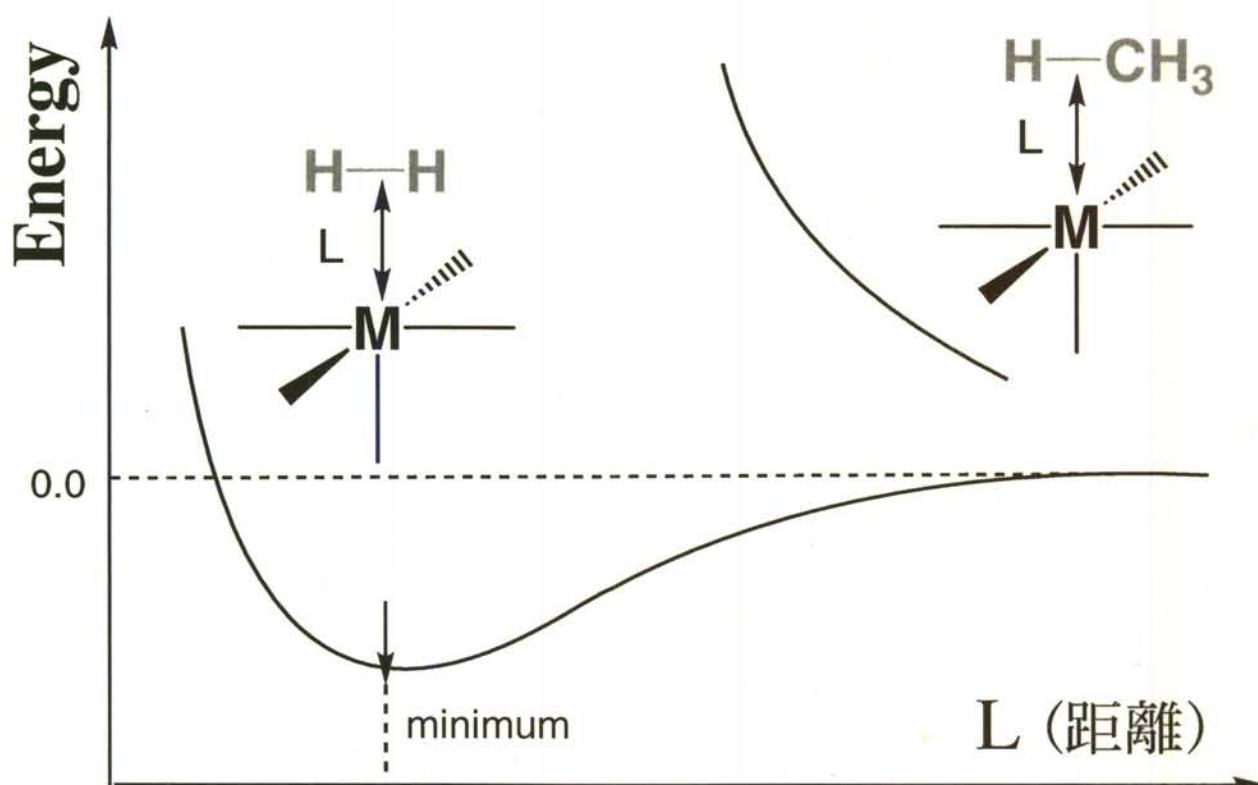
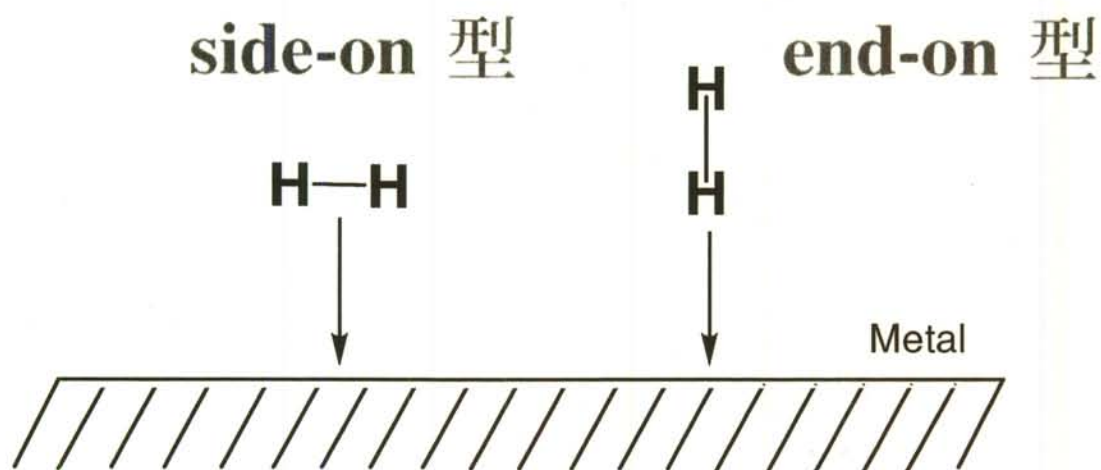
Figure 3. Top: A Walsh diagram for the valence levels of $\text{Au}(\text{CH}_3)_3$ as a function of the distortion angle θ . Bottom: Total energy for $\text{Au}(\text{CH}_3)_3$ as a function of θ .

σ - 供与相互作用 π - 逆供与相互作用

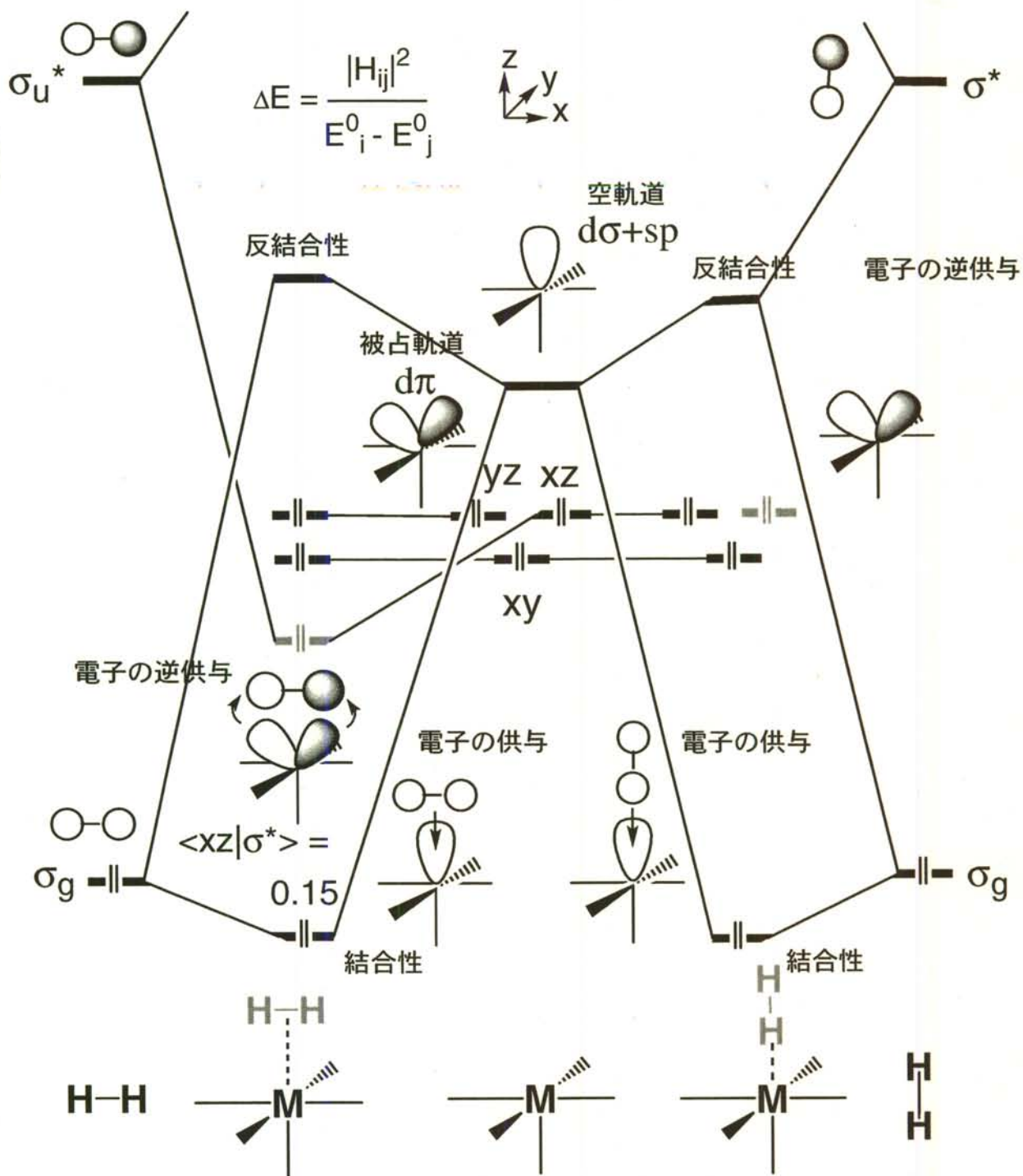
(a) M-CO 結合

(b) M-C₂H₄ 結合図 6.9 デュワー-チャット-ダンカンソンによる σ -供与, π -逆供与相互作用の模式図図 6.10 $[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$ における σ -供与性および π -逆供与性相互作用による電子密度変化 (A, B), また $\text{Pt}(\text{PH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)$ での逆供与性相互作用 (C) の MO

分子はどのように吸着するのか？



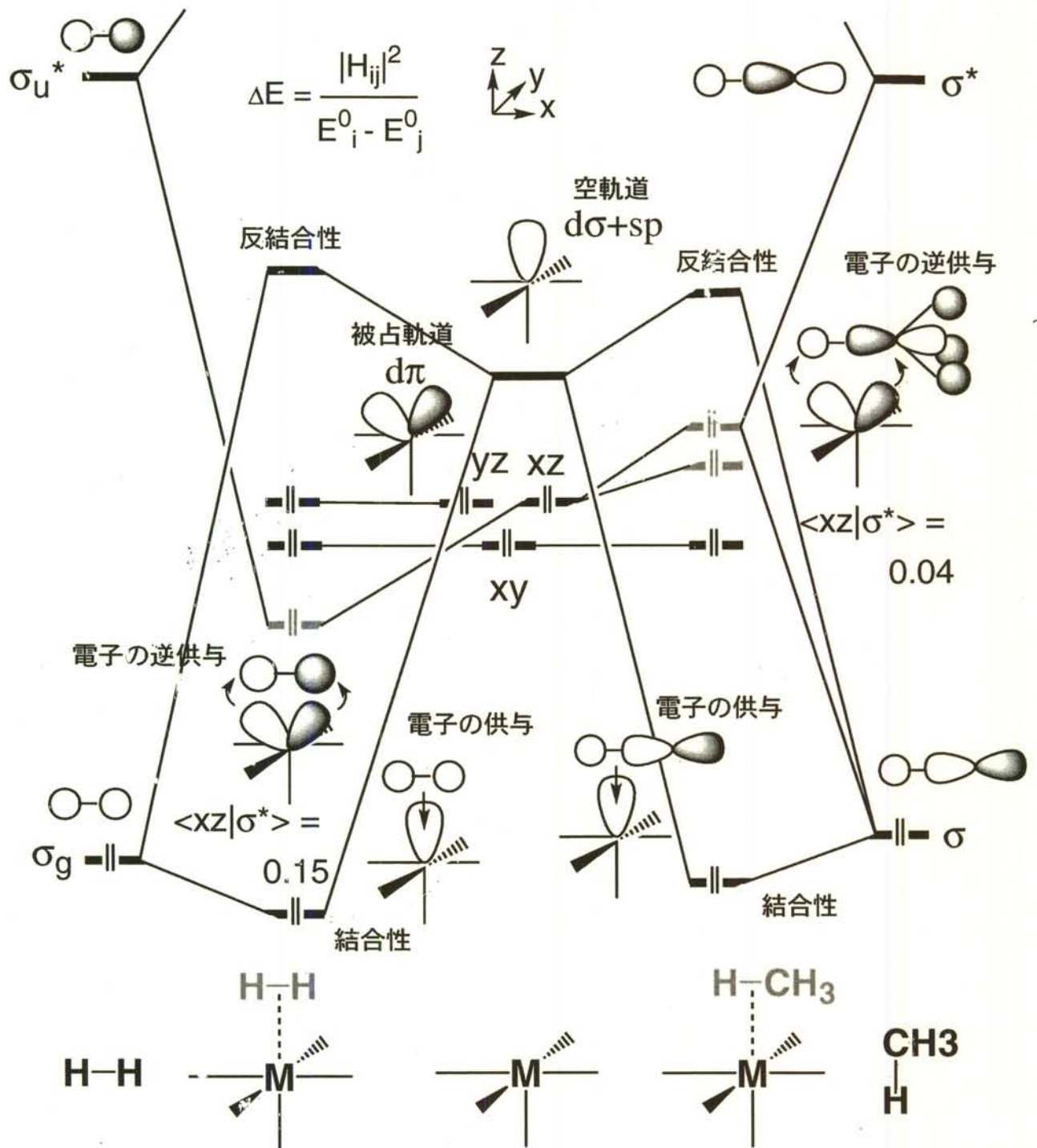
軌道相互作用ダイアグラム



2006

J.-Y. Saillard, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 454 (1984).

軌道相互作用ダイアグラム



2006
 J.-Y. Saillard, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 451 (1984).

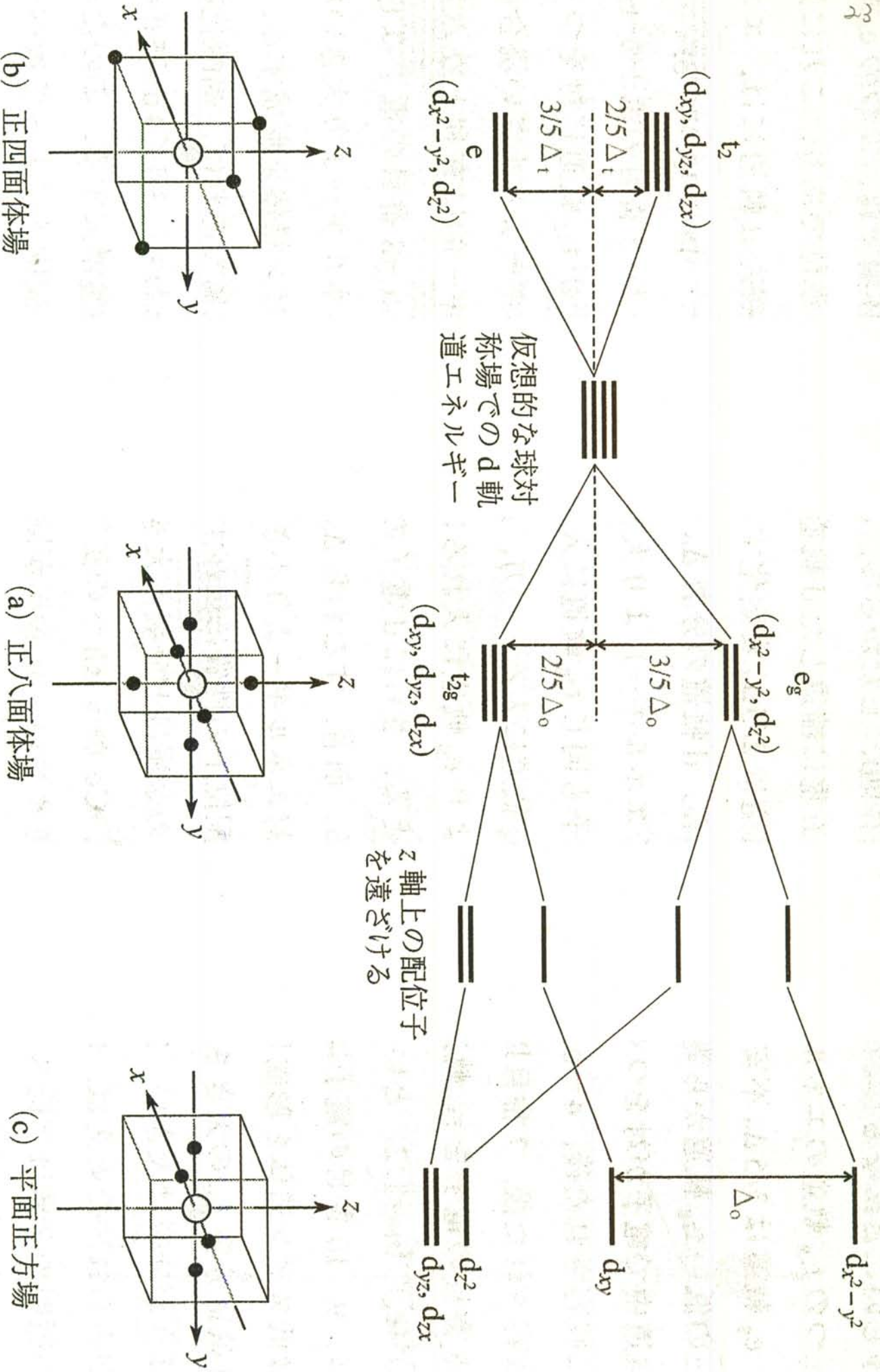


図 9・1 結晶場中の d 軌道の分裂. ● は点電荷.

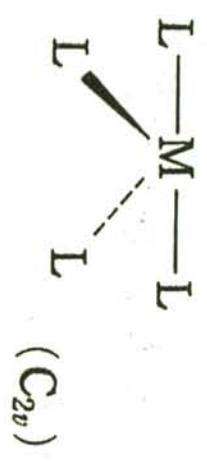
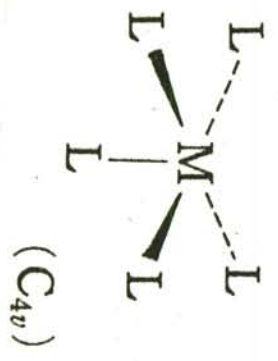
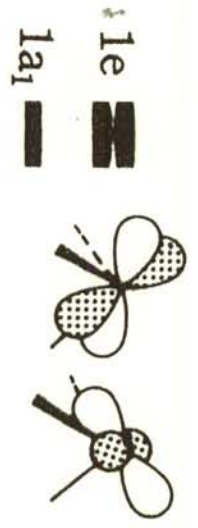
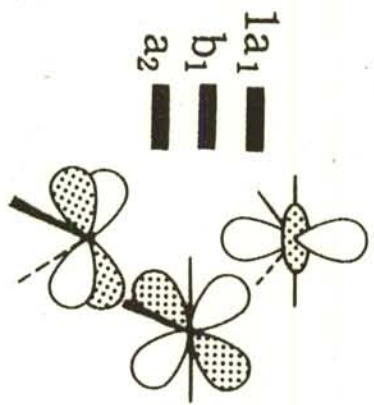
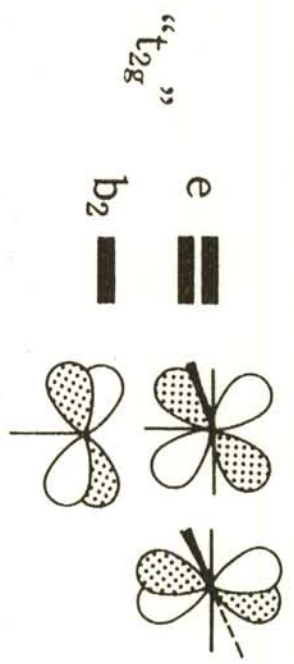
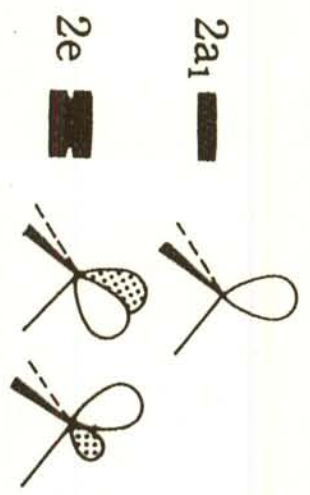
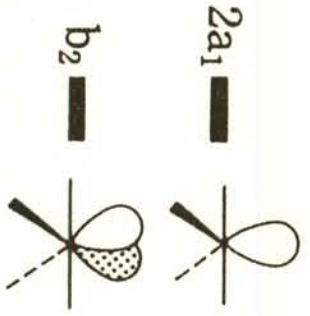
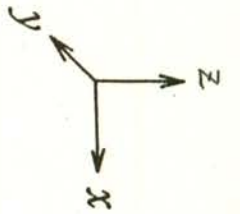


図 8.2 $ML_n (n=5, 4, 3)$ のフロントィア軌道

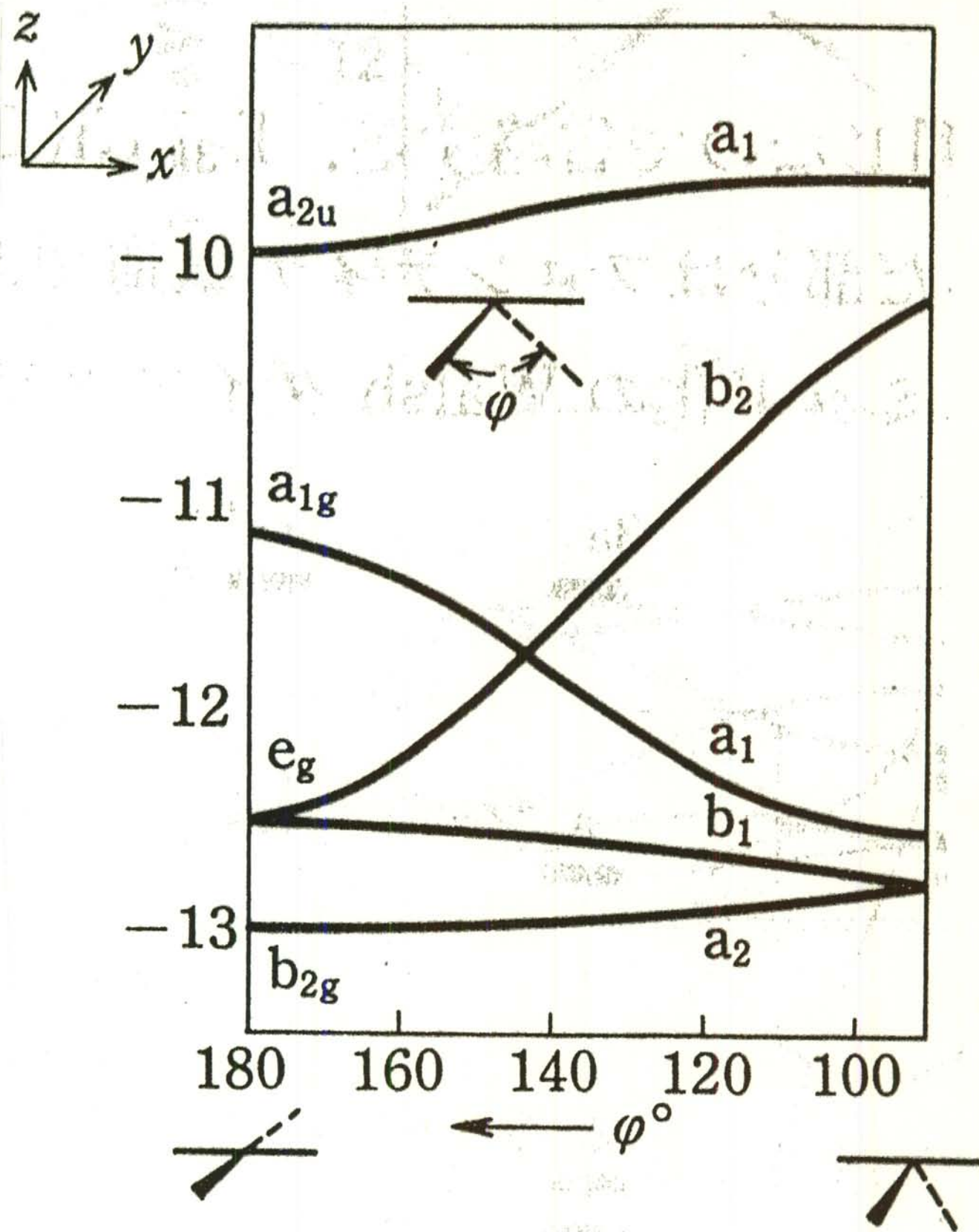


図 8.13 $D_{4h} M(CO)_4$ の C_{2v} 変形の Walsh ダイアグラム

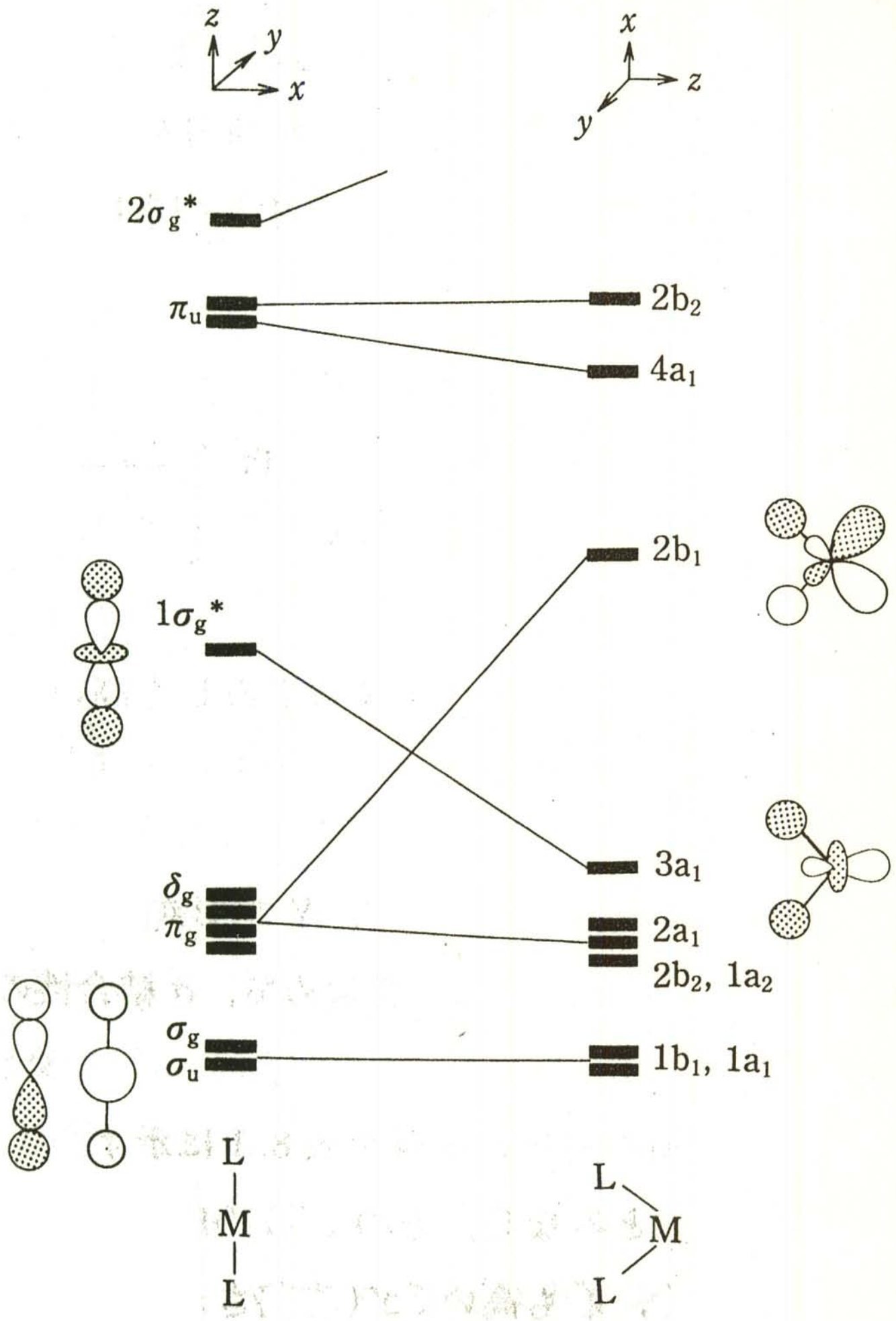
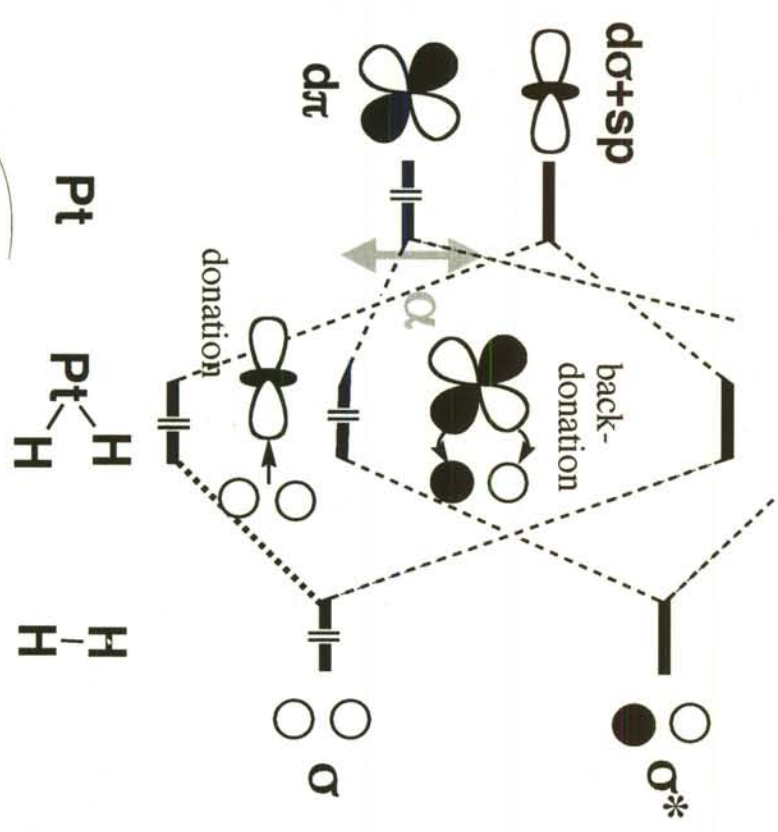
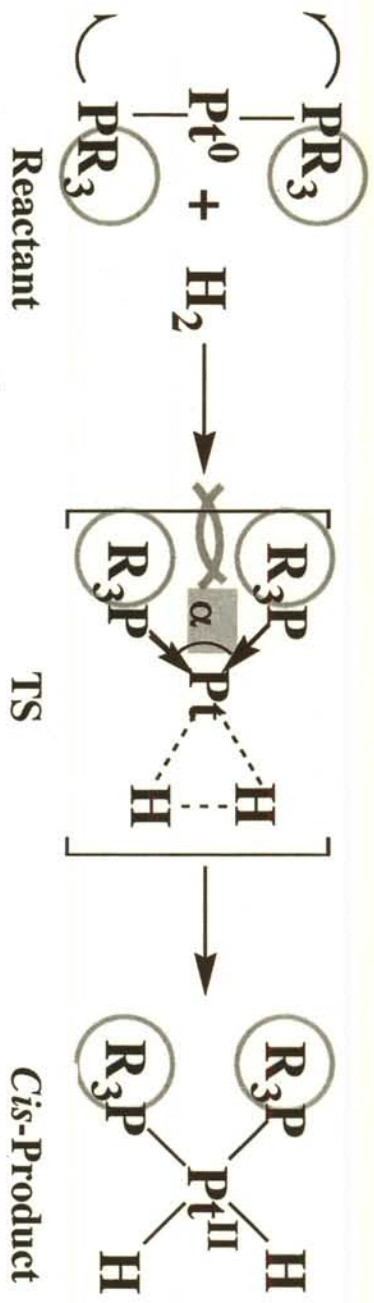


図 8.7 ML_2 の定性的 Walsh ダイアグラム

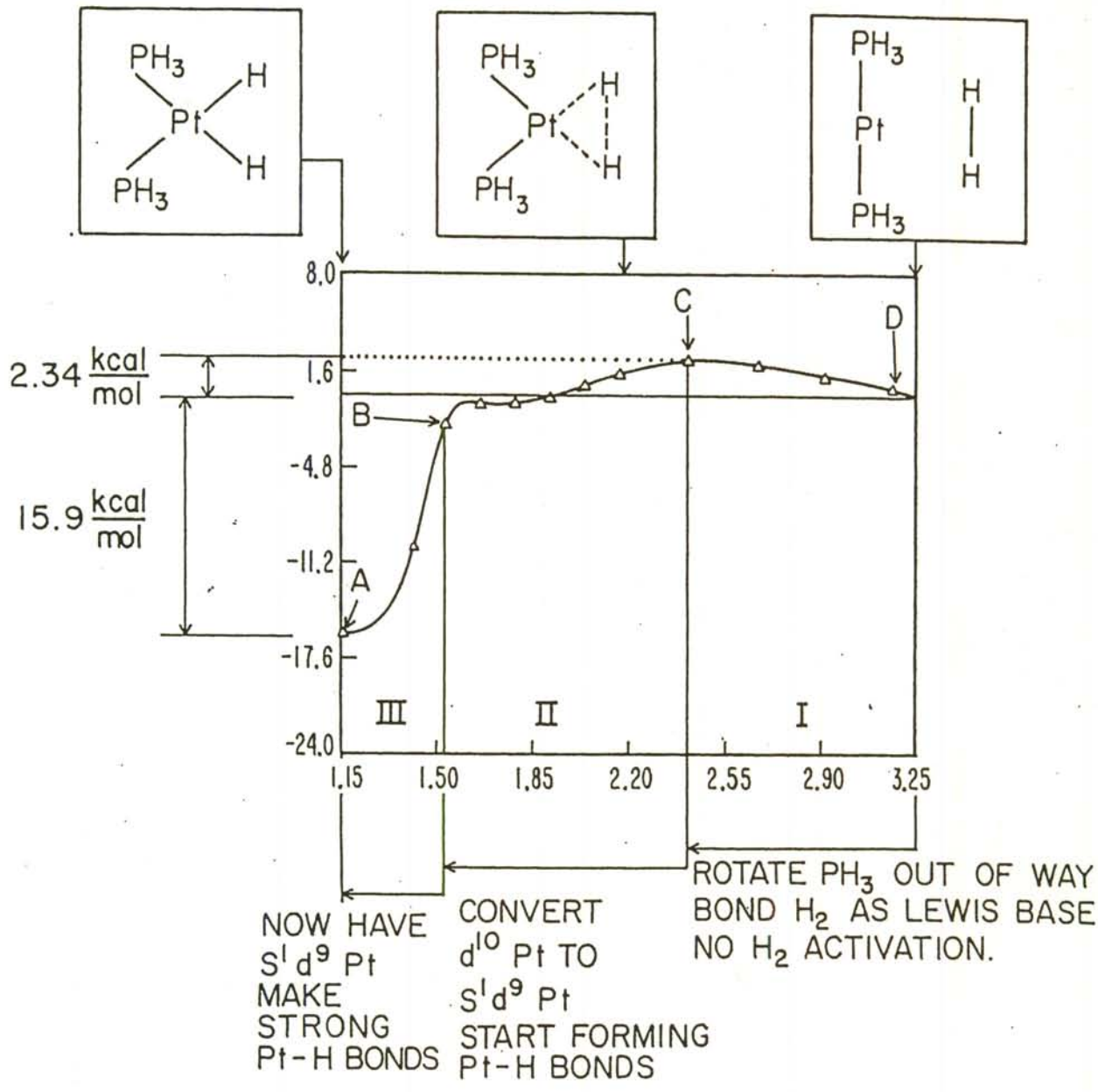
H₂ 分子のPt(PR₃)₂錯体への酸化付加反応



Experimental results

- R = *i*-Pr, *c*-C₆H₁₁ (active)
- t*-Bu (inactive)

軌道相関図

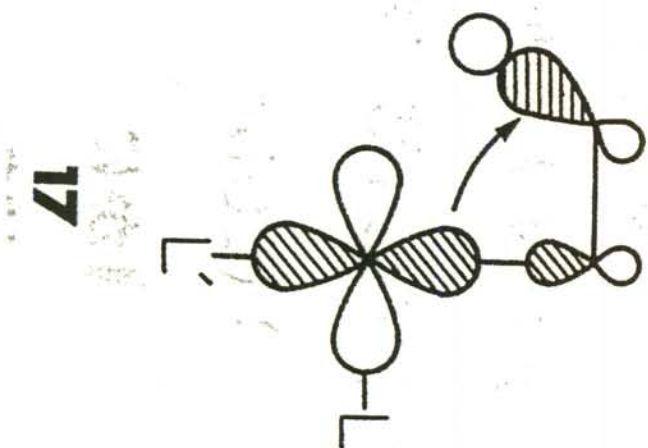
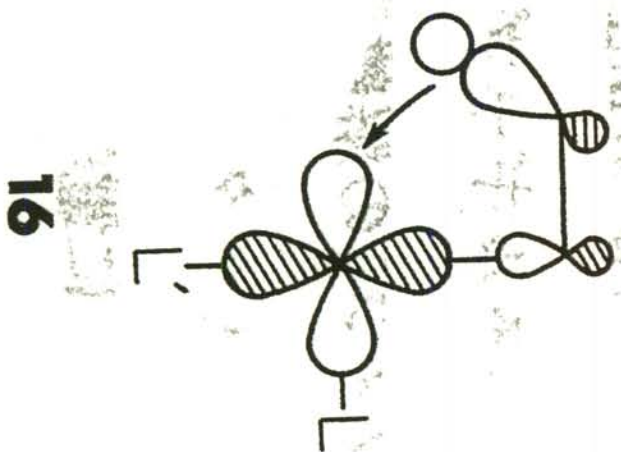
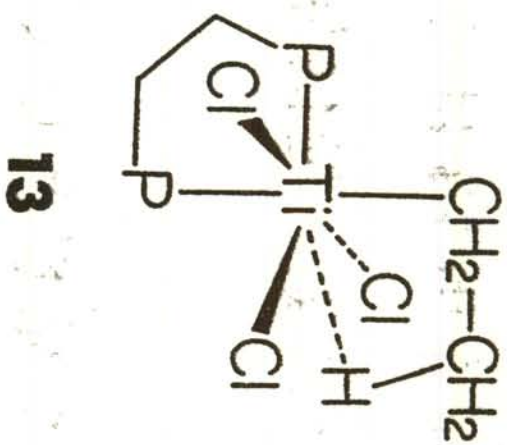
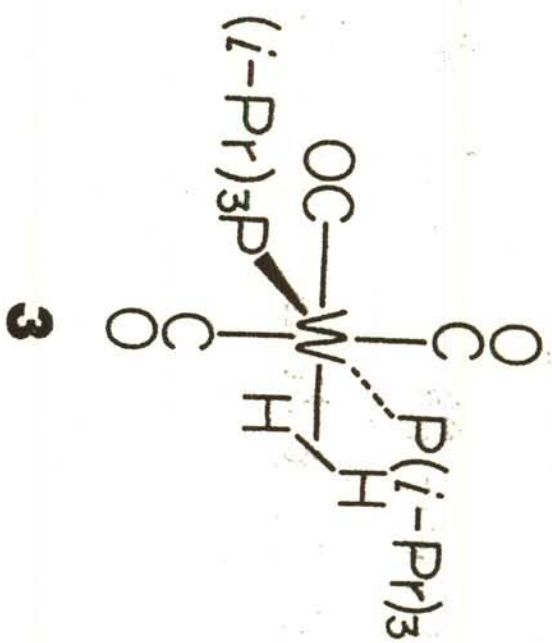


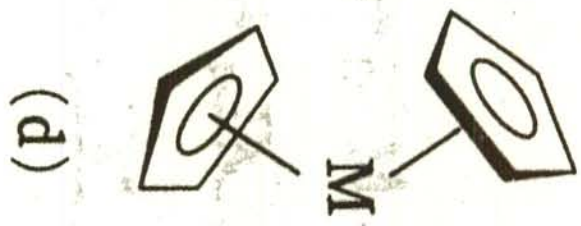
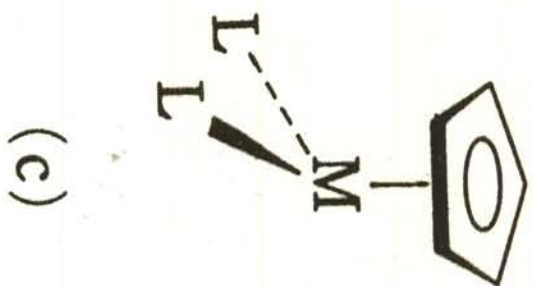
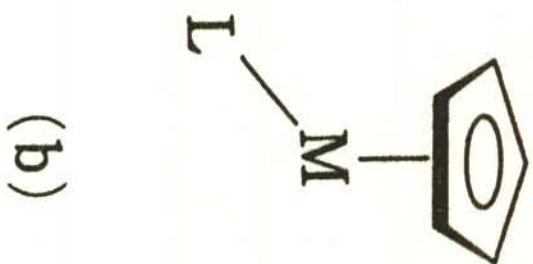
$H_3 P-Pt-PH_3$	100°	111°	153°	176°	180°
H-H	1.93 \AA	1.10 \AA	0.74 \AA	0.73 \AA	0.74 \AA
Pt-H	1.50 \AA	1.66 \AA	2.45 \AA	3.19 \AA	∞

Figure 2. Potential energy curve along the reaction coordinate.

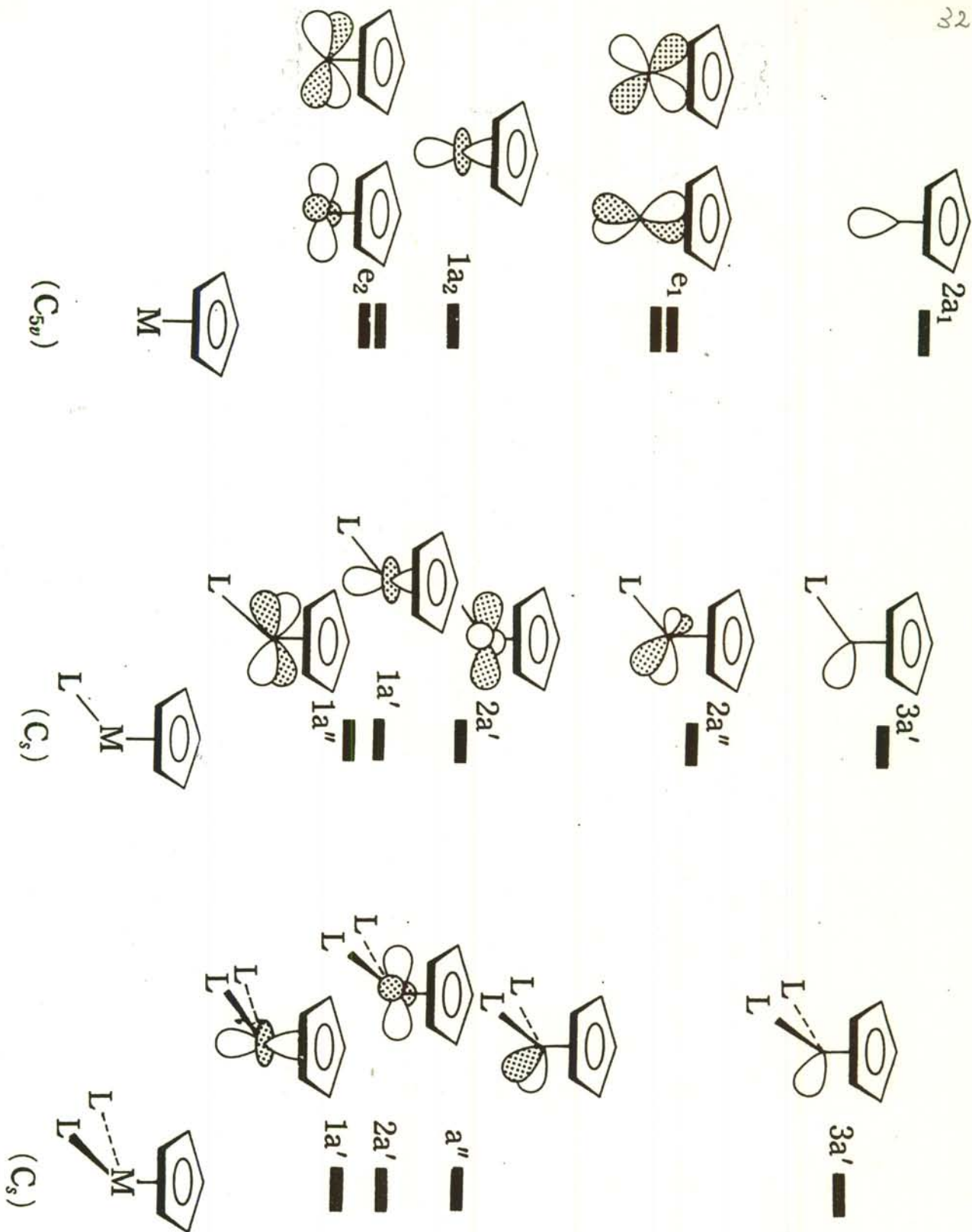
元素の周期表

	1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8	1B	2B	3B	4B	5B	6B	7B	0		
1	H ¹															He ²		
2	Li ³	Be ⁴														Ne ¹⁰		
3	Na ¹¹	Mg ¹²														Ar ¹⁸		
4	K ¹⁹	Ca ²⁰	Sc ²¹	Ti ²²	V ²³	Cr ²⁴	Mn ²⁵	Fe ²⁶	Co ²⁷	Ni ²⁸	Cu ²⁹	Zn ³⁰	Ga ³¹	Ge ³²	As ³³	Se ³⁴	Br ³⁵	Kr ³⁶
5	Rb ³⁷	Sr ³⁸	Y ³⁹	Zr ⁴⁰	Nb ⁴¹	Mo ⁴²	Tc ⁴³	Ru ⁴⁴	Rh ⁴⁵	Pd ⁴⁶	Ag ⁴⁷	Cd ⁴⁸	In ⁴⁹	Sn ⁵⁰	Sb ⁵¹	Te ⁵²	I ⁵³	Xe ⁵⁴
6	Cs ⁵⁵	Ba ⁵⁶	L ⁵⁷	Hf ⁷²	Ta ⁷³	W ⁷⁴	Re ⁷⁵	Os ⁷⁶	Ir ⁷⁷	Pt ⁷⁸	Au ⁷⁹	Hg ⁸⁰	Tl ⁸¹	Pb ⁸²	Bi ⁸³	Po ⁸⁴	At ⁸⁵	Rn ⁸⁶
7	Fr ⁸⁷	Ra ⁸⁸	A ⁸⁹															
	L ⁵⁷	La ⁵⁷	Ce ⁵⁸	Pr ⁵⁹	Nd ⁶⁰	Pm ⁶¹	Sm ⁶²	Eu ⁶³	Gd ⁶⁴	Tb ⁶⁵	Dy ⁶⁶	Ho ⁶⁷	Er ⁶⁸	Tm ⁶⁹	Yb ⁷⁰	Lu ⁷¹		





4



$d^6 C_{3v} ML_3 \leftrightarrow d^6 C_{5v} CpM$
 $d^6 C_{2v} ML_4 \leftrightarrow d^6 C_s CpML$
 $d^6 C_{4v} ML_5 \leftrightarrow d^6 C_s CpML_2$
 $d^8 C_{2v} ML_2 \leftrightarrow d^6 C_s CpML$

図 8.6 CpML_n (n=0, 1, 2) フラグメント軌道

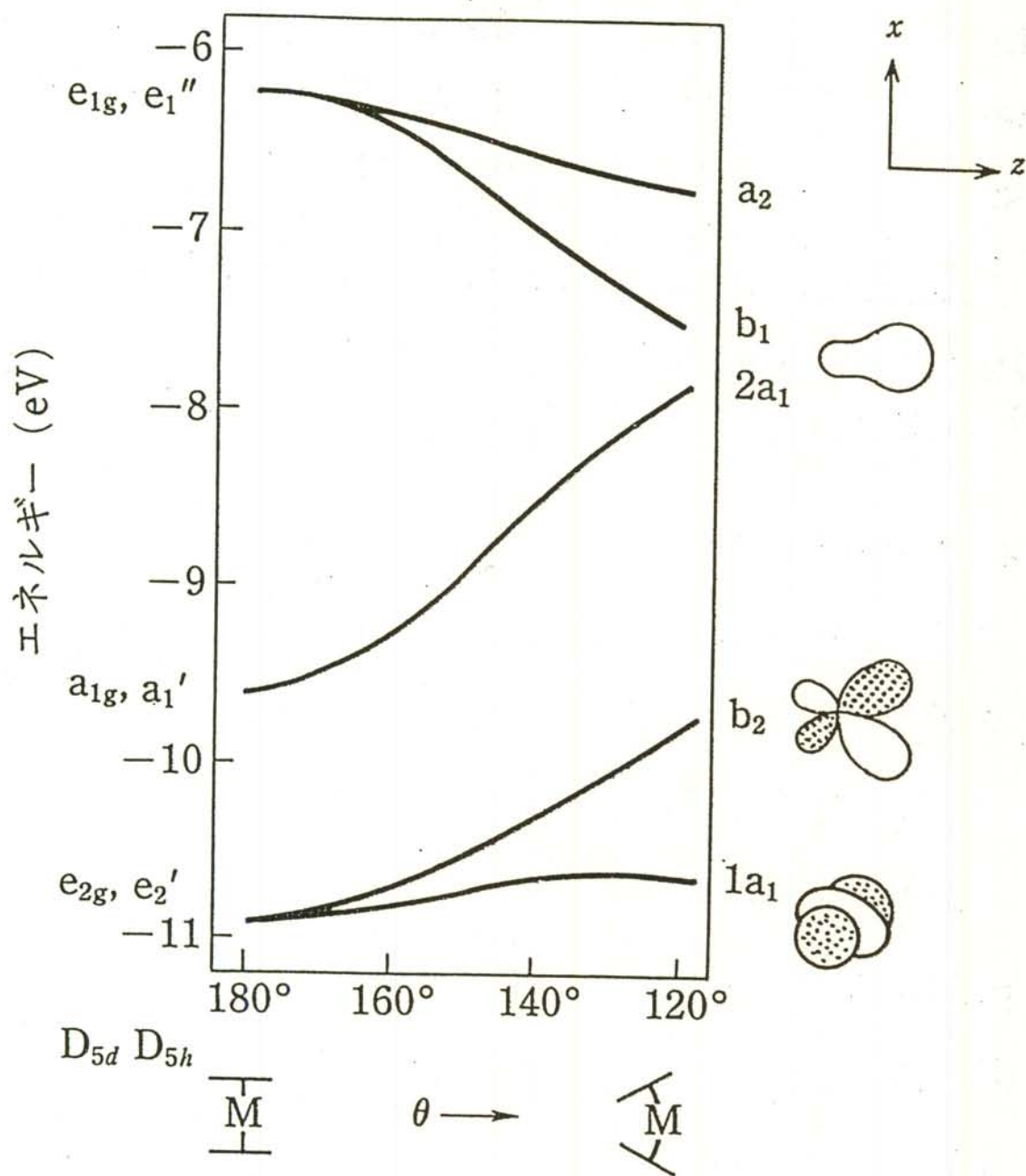
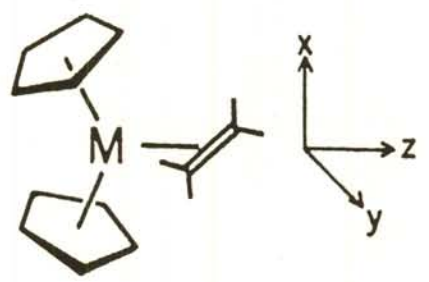


図 9.16 Cp_2M の Cp 環の二面角 θ° の変化に伴う Walsh ダイアグラム

[J. W. Lauher, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 1730 (1976) より]

16



Cp₂M

Ethylene

