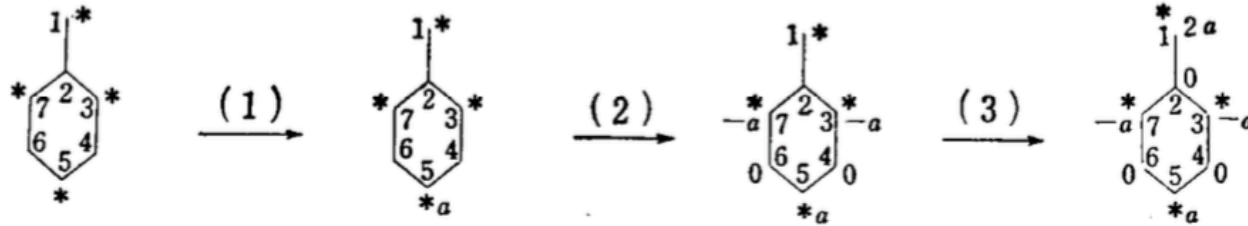


# NBMO method

(i) 星組原子の一つたとえば5を選び（なるべく側鎖位置から離れた位置を選べば計算が容易になる）その位置の原子軌道の係数を  $a$  とする。



(ii) 非星組原子と直接結合する星組原子の原子軌道の係数の和はゼロであるから、3, 7位置の係数は  $-a$  とおくことができる。

(iii) 2位置の係数は1, 3, 7位置の係数の和であり、これがゼロなるためには1位置の係数は  $2a$  でなければならない。以上から NBMO は

$$\psi = 2a\chi_1 - a\chi_3 + a\chi_5 - a\chi_7 \quad (2.58)$$

の形で与えられる。  $a$  は任意においたものであるから、この値を規格化の条件から決めなければならない。すなわち

$$\int \psi \psi d\tau = 1 \quad (2.59)$$

より

$$(2a)^2 + (-a)^2 + a^2 + (-a)^2 = 1 \quad (2.64)$$

これより  $a = \pm 1/\sqrt{7}$  が得られるが、ここで  $a = 1/\sqrt{7}$  をとると ( $a = -1/\sqrt{7}$  をとっても本質的には同じ)

$$\psi = 1/\sqrt{7} (2\chi_1 - \chi_3 + \chi_5 - \chi_7) \quad (2.65)$$

In alternant HCs (AHs)

$C_j$  at non-stared carbon atoms is 0, while  $C_j$  at stared carbon atoms is  $\neq 0$ .

i) Mark  $a$  at a carbon atom at the most distal stared one from a side-chain. For example, the coefficient  $C_5 = a$ .

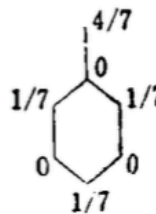
ii) Since  $\lambda = 0$ ,  $\lambda C_4 = C_3 + C_5 = 0$ . Therefore,  $C_3 = -a$ .

iii) Successively,  $C_7 = -a$  and  $C_1 = +2a$ .

iv) Normalization gives  $a = 1/\text{sqr}7$ .

Therefore, the spin density distribution is as follows:

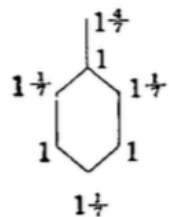
が得られる。したがって NBMO にある 1 個の電子の分布は



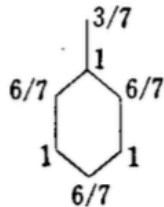
となる。

ところでベンジルアニオン, ベンジルカチ

オンの電子配置はベンジルラジカルのそれに対して NBMO に電子が 1 個多いか, 少ないかの関係にある。したがって “中性の偶交互炭化水素あるいは奇交互炭化水素のラジカルにおいてはすべての炭素原子位置の  $\pi$  電子密度は 1 である” という Coulson-Rushbrooke の定理によりベンジルラジカルの各位置の  $\pi$  電子密度が 1 になることと, 上に述べた NBMO にある電子の分布の値とから, ベンジルイオンの  $\pi$  電子密度は直ちに求められる。すなわちベンジルアニオンの  $\pi$  電子密度は下図のように NBMO にある 1 個の電子の分布に 1



ベンジルアニオンの  $\pi$  電子密度



ベンジルカチオンの  $\pi$  電子密度

を加えたものに等しく, 逆にベンジルカチオンでは 1 から NBMO の分布を引いたものになる。同じようにして, もっと大きな分子の  $\pi$  電子密度が算術的に容易に算出できる。

$$\rho_{i,\text{charge}} = \rho_{i,\text{electron}} - 1 = \rho_{i,\text{spin}}$$

$$\rho_{i,\text{charge}} = 1 - \rho_{i,\text{electron}} = \rho_{i,\text{spin}}$$

$$\text{In SOMO, } \rho_{i,\text{spin}} = C_i^2$$

“The  $\pi$  electron density at every carbon must be 1 in AHs.”

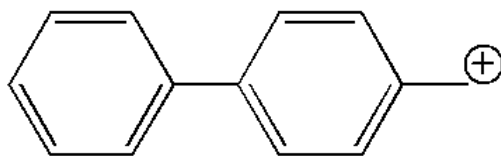
In the corresponding anion,

$$\rho_{i,\text{electron}} = 1 + \rho_{i,\text{spin}}$$

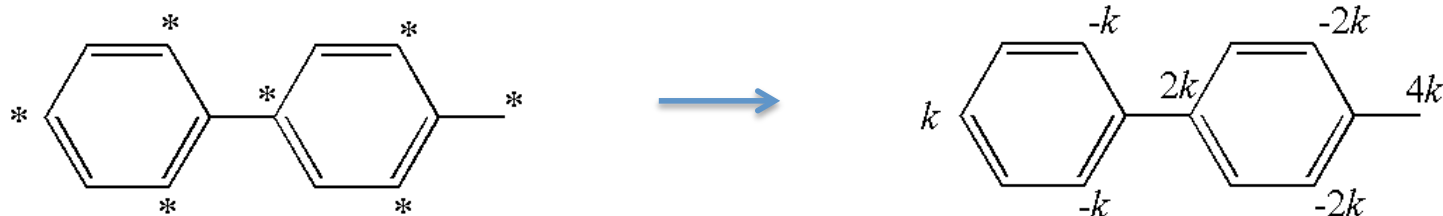
In the corresponding cation,

$$\rho_{i,\text{electron}} = 1 - \rho_{i,\text{spin}}$$

Quiz: In *p*-phenylbenzyl cation, calculate the charge distribution.



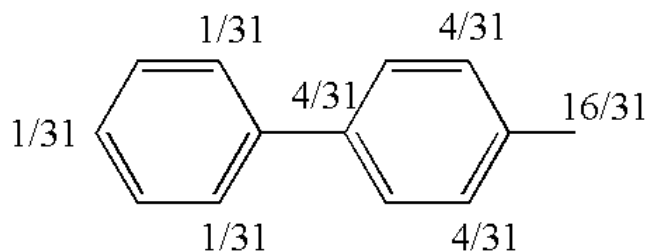
Think of the corresponding radical.



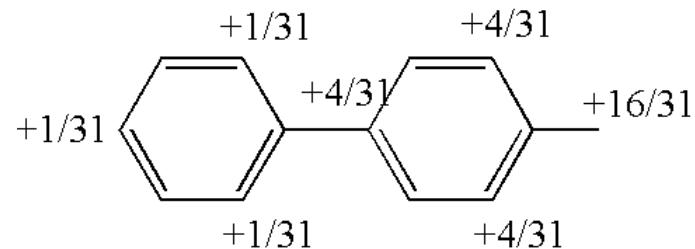
The coefficients in SOMO are calculated by means of NBMO method. Normalization leads to the spin distribution.

$$31 k^2 = 1 \rightarrow k = 1/\sqrt{31}$$

So, spins are:



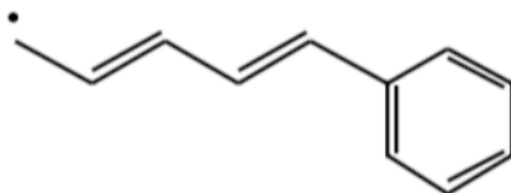
Removal of the electron on SOMO gives the hole distribution in the molecule.



# Quiz Today

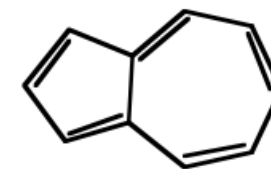
1-1) According to the NBMO method, calculate the spin density at each carbon atom in a  $C_{11}H_{11}^{\bullet}$  radical (see below).

1-2) Next, calculate the charge distribution in the corresponding cation ( $C_{11}H_{11}^{+}$ ).



2-1) Where do electrophiles ( $NO_2^+$  etc.) attack azulene?

2-2) How about for nucleophiles ( $NH_2^-$  etc.) ?



Azulene

Check your answers by running your Huckel.exe!