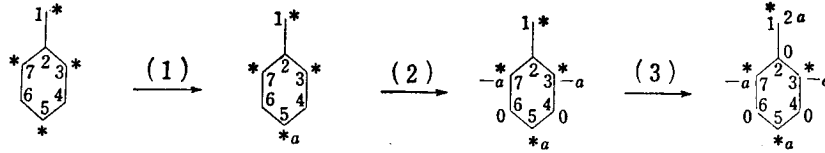


NBMO 法

(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

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

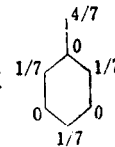
より

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

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)

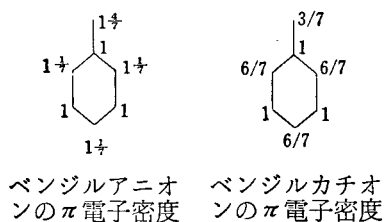
$$\psi = 1/\sqrt{7} (2\chi_1 - \chi_3 + \chi_5 - \chi_7) \quad (2.65)$$

が得られる. したがって NBMO にある1個の電子の分布は



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 π 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 π 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 π 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 π 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



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 π 電子密度が算術的に容易に算出できる.