

基礎量子化学

2012年4月～8月

7月20日 第14回

11章 分子構造

分子軌道法

11・6 ヒュッケル近似

担当教員:

福井大学大学院工学研究科生物応用化学専攻教授

前田史郎

E-mail: smaeda@u-fukui.ac.jp

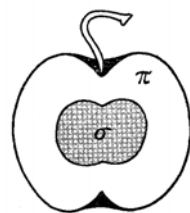
URL: http://acbio2.acbio.u-fukui.ac.jp/phychem/maeda/kougi

教科書:

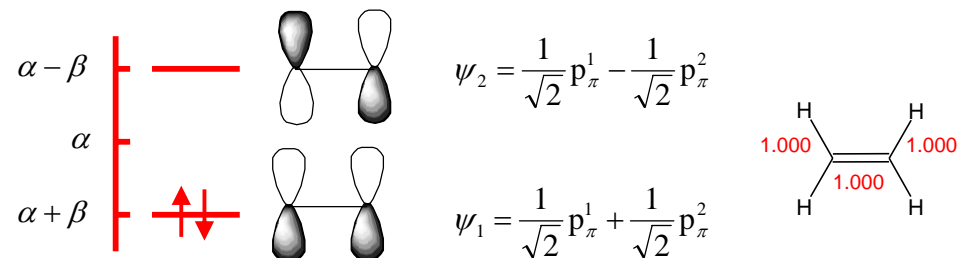
アトキンス物理化学(第8版)、東京化学同人

10章 原子構造と原子スペクトル

11章 分子構造



1



結合次数

$$p_{12} = 2c_{11}c_{21} = 2 \times \frac{1}{\sqrt{2}} \times \frac{1}{\sqrt{2}} = 1.000$$

電子密度

$$q_1 = \sum_{\mu=1}^1 2c_{1\mu}^2 = 2c_{11}^2 = 2 \times \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 = 1.000$$

$$q_2 = \sum_{\mu=1}^1 2c_{2\mu}^2 = 2c_{21}^2 = 2 \times \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 = 1.000$$

全 π 電子エネルギー = $2\alpha + 2\beta$

7月13日 学生番号, 氏名

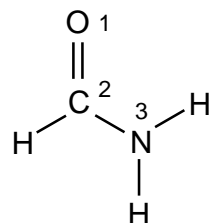
問題. ホルムアミドのヒュッケル分子軌道について次の問に答えよ.

(1) 永年方程式を書け. ただし, 原子には図のように番号を付け, 酸素原子に対するパラメータは $\alpha_O = \alpha + \beta$, $\beta_{CO} = \beta$, 窒素原子に対するパラメータは $\alpha_N = \alpha + 1.500\beta$, $\beta_{CN} = 0.700\beta$ とする.

(2) ホルムアミドの分子軌道ダイヤグラムを描け.

(3) 3個の分子軌道 ϕ とその軌道エネルギー E は次の通りである. 各原子の電子密度と各結合の結合次数を求めよ.

	$\phi[1]$	$\phi[2]$	$\phi[3]$
$\chi[1]$ O	0.502	0.724	0.474
$\chi[2]$ C	0.499	0.206	-0.842
$\chi[3]$ N	0.706	-0.659	0.259
$E(\alpha + b\beta)$	1.995	1.283	-0.778



(4) ホルムアミドの共鳴構造式を描き, ホルムアルデヒドのヒュッケル分子軌道計算結果と比較して, 各原子上の電子密度と結合次数について議論せよ.

ヘテロ原子を含む π 電子系

窒素原子Nや酸素原子Oにも2pオービタルがあり, 炭素原子Cと π 結合を作る.

ホルムアルデヒド $H_2C=O$ の分子軌道ダイヤグラムを図に示す.

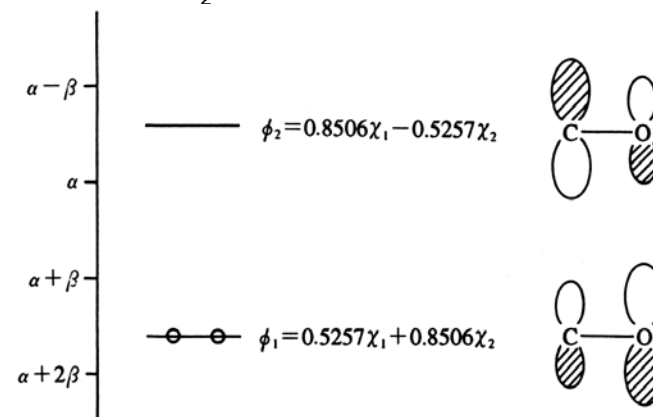
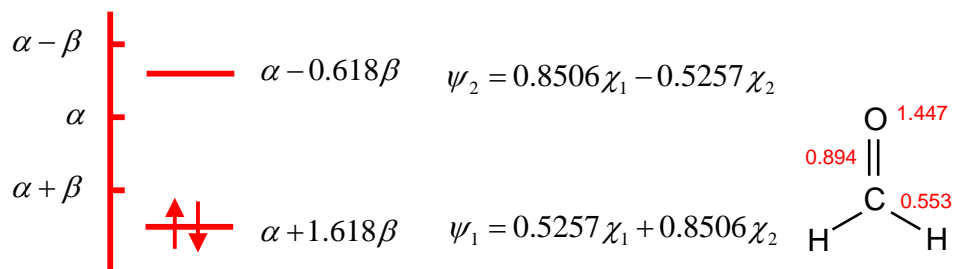


図 6.27 ホルムアルデヒドの分子軌道ダイヤグラム



結合次数 電子密度

$$p_{12} = 2c_{11}c_{21} = 2 \times 0.5257 \times 0.8506 = 0.8943$$

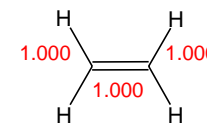
$$q_1 = \sum_{\mu=1}^1 2c_{1\mu}^2 = 2c_{11}^2 = 2 \times (0.5257)^2 = 0.5527$$

$$q_2 = \sum_{\mu=1}^1 2c_{2\mu}^2 = 2c_{21}^2 = 2 \times (0.8506)^2 = 1.447$$

全 π 電子エネルギー = $2\alpha + 3.236\beta$

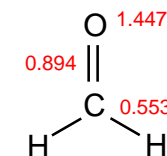
孤立したC=C二重結合

各炭素原子上の電子密度: 1.000
 結合次数 : 1.000
 全 π 電子エネルギー : $2\alpha + 2\beta$
 (E(C=C))

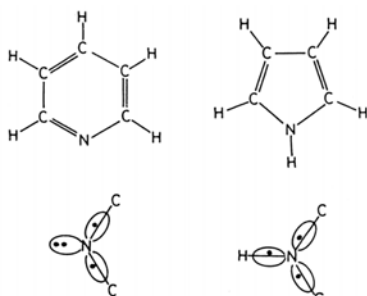


孤立したC=O二重結合

酸素原子上の電子密度: 1.447
 炭素原子上の電子密度: 0.553
 結合次数 : 0.894
 全 π 電子エネルギー : $2\alpha + 3.236\beta$
 (E(C=O))



ピリジンとピロールを例にとる.



σ 電子4個, π 電子1個 σ 電子3個, π 電子2個
 図 6.25 ピリジンとピロールの σ 系への電子供給状況

ピリジンのN原子は sp^2 混成をしていて, 2個の sp^2 混成軌道が隣接する炭素原子と σ 結合を形成する. 残りの sp^2 混成軌道には孤立電子対が入る. 残りの1個の2p電子が π 電子系に供給される. ピリジンは6 π 電子系である. したがって, N $^+$ と表わす. 一方, ピロールでは2個の2p電子が π 電子系に供給される. したがって, N $^-$ と表わす. ピロールも6 π 電子系である.

表 6.2 ヘテロ原子のパラメータ

原子X	a_x	結合XY	b_{xy}
\dot{N}	0.5	CN	1.0
\dot{N}	1.5	C-N	0.8
\dot{O}	1.0	C=O	1.0
\ddot{O}	2.0	C-O	0.8
F	3.0	N-O	0.7
Cl	2.0	C-F	0.7
Br	1.5	C-Cl	0.4
		C-Br	0.3

Streitwieser Jr., A.: Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, John Wiley & Sons, New York (1961)

b_{X-Y} は単結合, $b_{X=Y}$ は二重結合, b_{XY} は共役している分子内の結合の場合の値である.

例: $b_{C-N}=0.8$ はピロール, $b_{CN}=1.0$ はピリジンの場合に用いる.

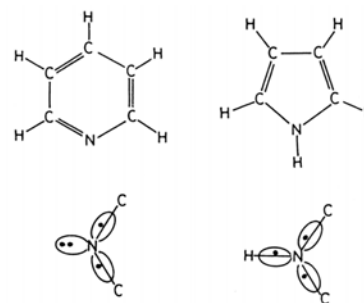


図 6.25 ピリジンとピロールの σ 系への電子供給状況

表 6.2 ヘテロ原子のパラメータ

原子X	a_x	結合XY	b_{xy}
\dot{N}	0.5	CN	1.0
\dot{N}	1.5	C-N	0.8
\dot{O}	1.0	C=O	1.0
\ddot{O}	2.0	C-O	0.8
F	3.0	N-O	0.7
Cl	2.0	C-F	0.7
Br	1.5	C-Cl	0.4
		C-Br	0.3

Streitwieser Jr., A.: Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, John Wiley & Sons, New York (1961)

7月13日 学生番号, 氏名

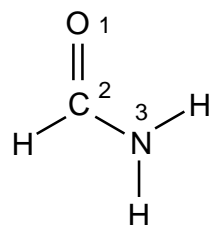
問題. ホルムアミドのヒュッケル分子軌道について次の問に答えよ.

(1)永年方程式を書け. ただし, 原子には図のように番号を付け, 酸素原子に対するパラメータは $\alpha_O = \alpha + \beta$, $\beta_{CO} = \beta$, 窒素原子に対するパラメータは $\alpha_N = \alpha + 1.500\beta$, $\beta_{CN} = 0.700\beta$ とする.

(2)ホルムアミドの分子軌道ダイヤグラムを描け.

(3)3個の分子軌道 ϕ とその軌道エネルギー E は次の通りである. 各原子の電子密度と各結合の結合次数を求めよ.

	$\phi[1]$	$\phi[2]$	$\phi[3]$
$\chi[1]$ O	0.502	0.724	0.474
$\chi[2]$ C	0.499	0.206	-0.842
$\chi[3]$ N	0.706	-0.659	0.259
$E(\alpha + b\beta)$	1.995	1.283	-0.778



(4)ホルムアミドの共鳴構造式を描き, ホルムアルデヒドのヒュッケル分子軌道計算結果と比較して, 各原子上の電子密度と結合次数について議論せよ.

(1)永年方程式

$$\begin{matrix} 1 & 2 & 3 \\ \text{O} & \text{C} & \text{N} \end{matrix} \begin{pmatrix} \alpha_O - E & \beta_{CO} & 0 \\ \beta_{CO} & \alpha_C - E & \beta_{CN} \\ 0 & \beta_{CN} & \alpha_N - E \end{pmatrix} = 0$$

$$\begin{pmatrix} \alpha + \beta - E & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - E & 0.700\beta \\ 0 & 0.700\beta & \alpha + 1.500\beta - E \end{pmatrix} = 0$$

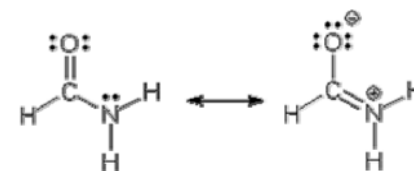
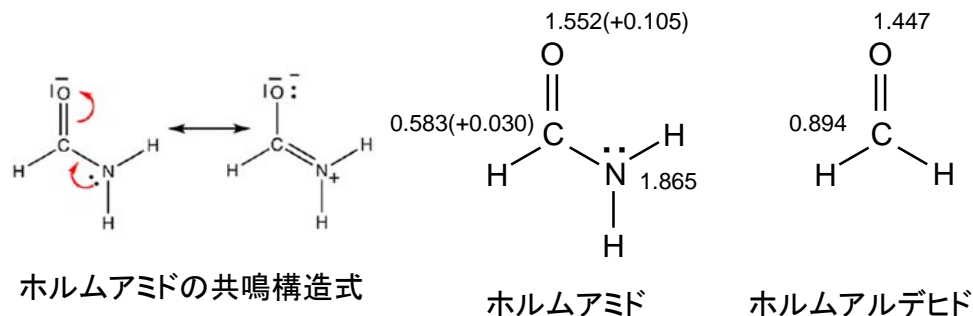
$$\begin{pmatrix} x+1 & 1 & 0 \\ 1 & x & 0.700 \\ 0 & 0.700 & x+1.500 \end{pmatrix} = 0$$

(2)分子軌道ダイヤグラム 板書

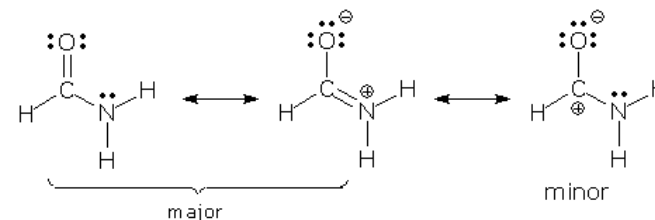
(3)各原子の電子密度と各結合の結合次数 板書

(4)ホルムアミドの共鳴構造式を描き, ホルムアルデヒドのヒュッケル分子軌道計算結果と比較して, 各原子上の電子密度と結合次数について議論せよ.

ホルムアルデヒドに比べると, N原子からC=Oへ π 電子が流れていて, 特に酸素原子の電子密度が増えている。これは共鳴構造式と一致していて良く理解できる。



ホルムアミドの共鳴構造式 I



ホルムアミドの共鳴構造式 II

7月20日 学生番号, 氏名

問題. 塩化ビニルのヒュッケル分子軌道について次の問に答えよ.

(1) 永年方程式を書け. ただし, 原子には図のように番号を付け, 塩素原子に対するパラメータは $\alpha_{\text{Cl}} = \alpha + 2.000\beta$, $\beta_{\text{C-Cl}} = 0.370\beta$ とする.

(2) 3個の分子軌道 ϕ とその軌道エネルギー E は次の通りである. 各原子の電子密度と各結合の結合次数を求めよ.

$$\phi_3 = 0.696\chi_1 - 0.712\chi_2 + 0.087\chi_3, \quad E_3 = \alpha - 1.023\beta$$

$$\phi_2 = 0.710\chi_1 + 0.665\chi_2 - 0.232\chi_3, \quad E_2 = \alpha + 0.938\beta$$

$$\phi_1 = 0.107\chi_1 + 0.223\chi_2 + 0.968\chi_3, \quad E_1 = \alpha + 2.085\beta$$

(3) 塩化ビニルの分子軌道ダイヤグラムを描け.

