

基礎量子化学

2012年4月～8月

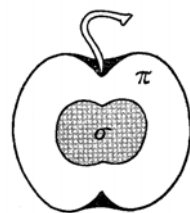
7月20日 第14回

11章 分子構造

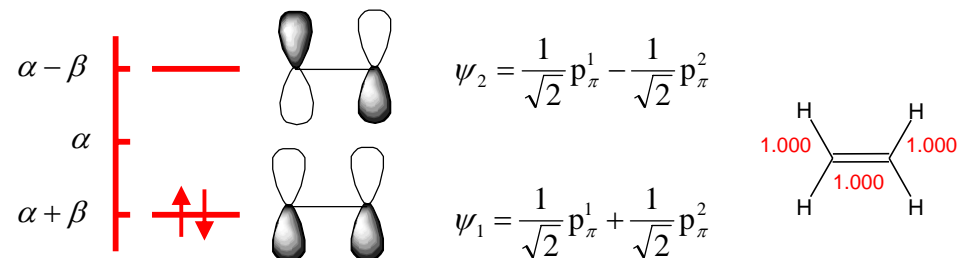
分子軌道法

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

電子密度

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

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

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

全 π 電子エネルギー = $2\alpha + 2\beta$

7月13日 学生番号, 氏名

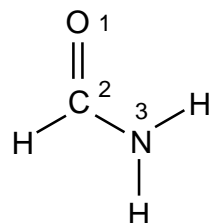
問題. ホルムアミドのヒュッケル分子軌道について次の問に答えよ.

(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.

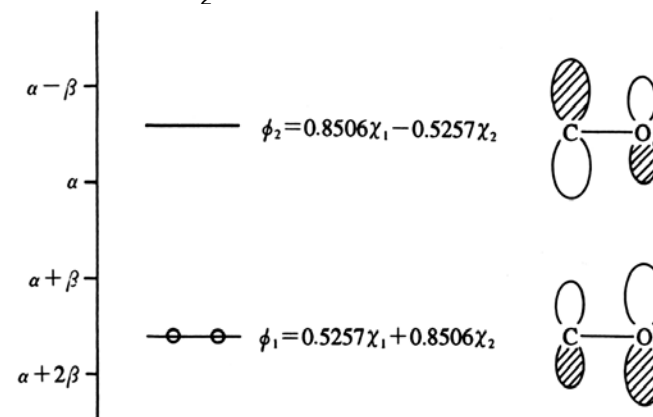
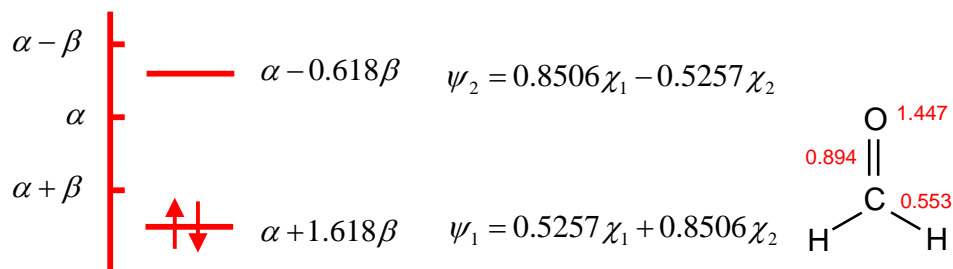


図 6.27 ホルムアルデヒドの分子軌道ダイヤグラム



結合次数 電子密度

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

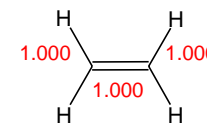
$$q_1 = \sum_{\mu=1}^1 2c_{1\mu}^2 = 2c_{11}^2 = 2 \times (0.5257)^2 = 0.5527$$

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

全 π 電子エネルギー = $2\alpha + 3.236\beta$

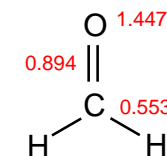
孤立したC=C二重結合

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))

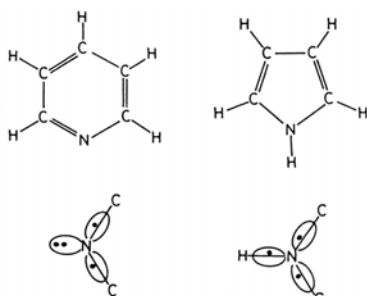


孤立したC=O二重結合

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.

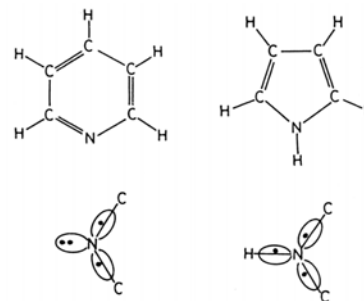


図 6.25 ピリジンとピロールの σ 系への電子供給状況

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

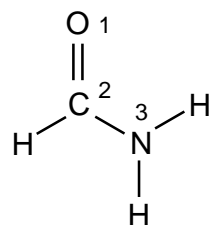
問題. ホルムアミドのヒュッケル分子軌道について次の問に答えよ.

(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

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

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

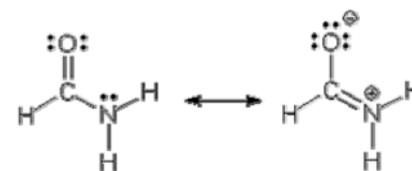
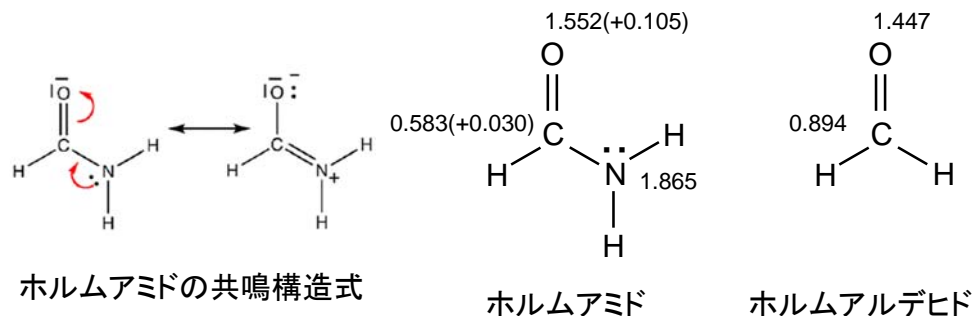
$$\begin{pmatrix} x+1 & 1 & 0 \\ 1 & x & 0.700 \\ 0 & 0.700 & x+1.500 \end{pmatrix} = 0$$

(2)分子軌道ダイヤグラム 板書

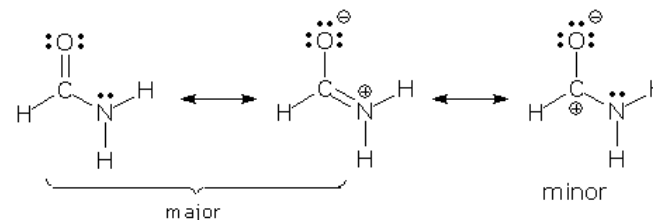
(3)各原子の電子密度と各結合の結合次数 板書

(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間に答えよ.

(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.

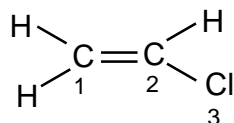
(2) 3個の分子軌道 ϕ とその軌道エネルギー E は次の通りである. 各原子の電子密度と各結合の結合次数を求めよ.

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

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

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

(3) 塩化ビニルの分子軌道ダイヤグラムを描け.



三次方程式

$$ax^3 + bx^2 + cx + d = 0$$

a	1	(a≠0)
b	2	
c	-1.137	
d	-2	

計算 クリア グラフ 保存・呼出 6桁

No.	解
x1=	-2.08532
x2=	-0.9376
x3=	1.02292

<http://keisan.casio.jp/> カシオ計算機のサイトを利用

クーブマン定理(Koopmans Theorem)

電子が占有された被占軌道(HOMO)から電子を1個取り除くのに必要なエネルギー、すなわちイオン化エネルギーは軌道エネルギーの符号を変えたものに等しい。これはKoopmansの定理として知られている。空軌道(LUMO)の軌道エネルギーは外から飛来してきた電子がその軌道に捕捉された時に感じるポテンシャル(原子核と2n個の電子の作るポテンシャル)であり、電子親和力の符号を変えたものに相当する。