

基礎量子化学

2013年4月～8月

7月5日 第12回

11章 分子構造

分子軌道法

11・5 異核二原子分子

多原子分子系の分子オービタル

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

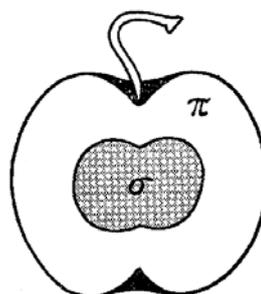
URL: <http://acbio2.acbio.u-fukui.ac.jp/phychem/maeda/kougi>

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

6月28日

問題1. 直線型 H_3^+ の分子軌道係数を計算せよ. 対称性から係数を予測して計算を簡略にしても良い.

参考: 直線型 H_3^+ の分子軌道係数

		$\phi[1]$	$\phi[2]$	$\phi[3]$
$\chi[1]$	C	0.500	0.707	-0.500
$\chi[2]$	C	0.707	0.000	0.707
$\chi[3]$	C	0.500	-0.707	-0.500

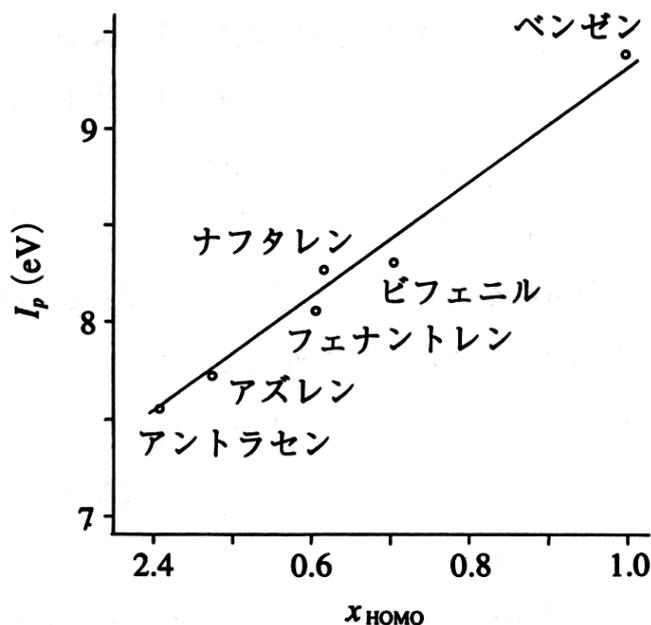


図 6.20 イオン化エネルギーと HOMO エネルギーとの関係

分子のイオン化エネルギーは電子が放出される分子軌道のエネルギーの深さで決まる。したがって、第1イオン化エネルギーは分子のHOMOエネルギーの符号を変えた値

$$I = -E_{\text{HOMO}} = -(\alpha + \chi_{\text{HOMO}} \beta)$$

となる。

ヒュッケル法ではエネルギーは α と β で表されており具体的なエネルギー値は得られないが、イオン化エネルギーの実験値とをプロットすることで、 α と β を実験から決めたことになる。

図6.20の直線の傾きと切片から、クーロン積分 $\alpha = -6.5\text{eV}$ 、共鳴積分 $\beta = -2.7\text{eV}$ が得られる。

基礎量子化学, 菊池修著, 朝倉書店

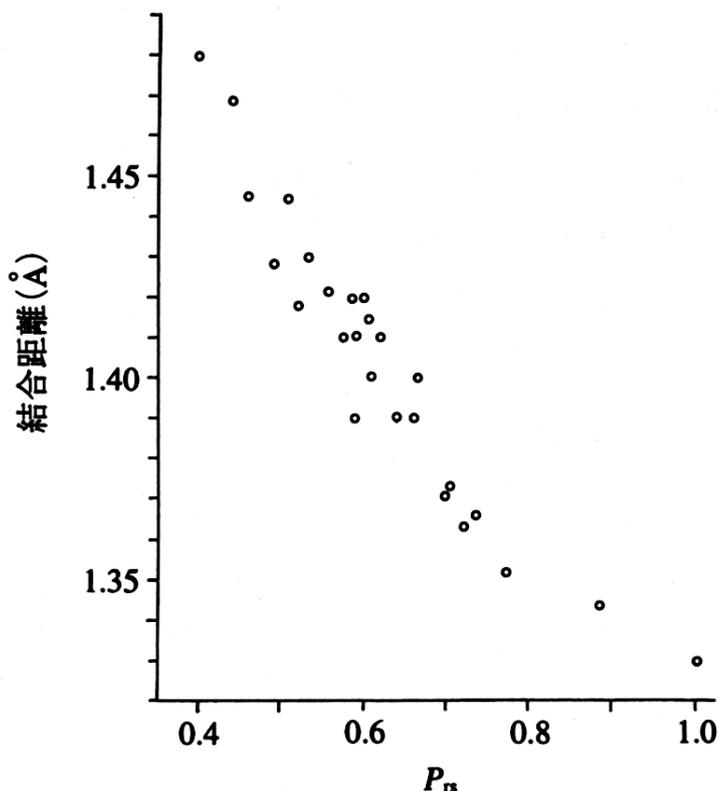


図 6.24 結合次数と結合距離

エチレン, ブタジエン, ヘキサトリエン, ベンゼン, ナフタレン, アントラセン, フェナントレンの炭素原子間結合次数と原子間距離の関係を図6.24に示す。結合次数が増加するにつれて原子間距離が短くなっている。ヒュッケル分子軌道法(HMO)で計算した結合次数と結合距離の間にはっきりと相関がある。

基礎量子化学, 菊池修著, 朝倉書店

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H₂C=Oの分子軌道ダイアグラムを図に示す。

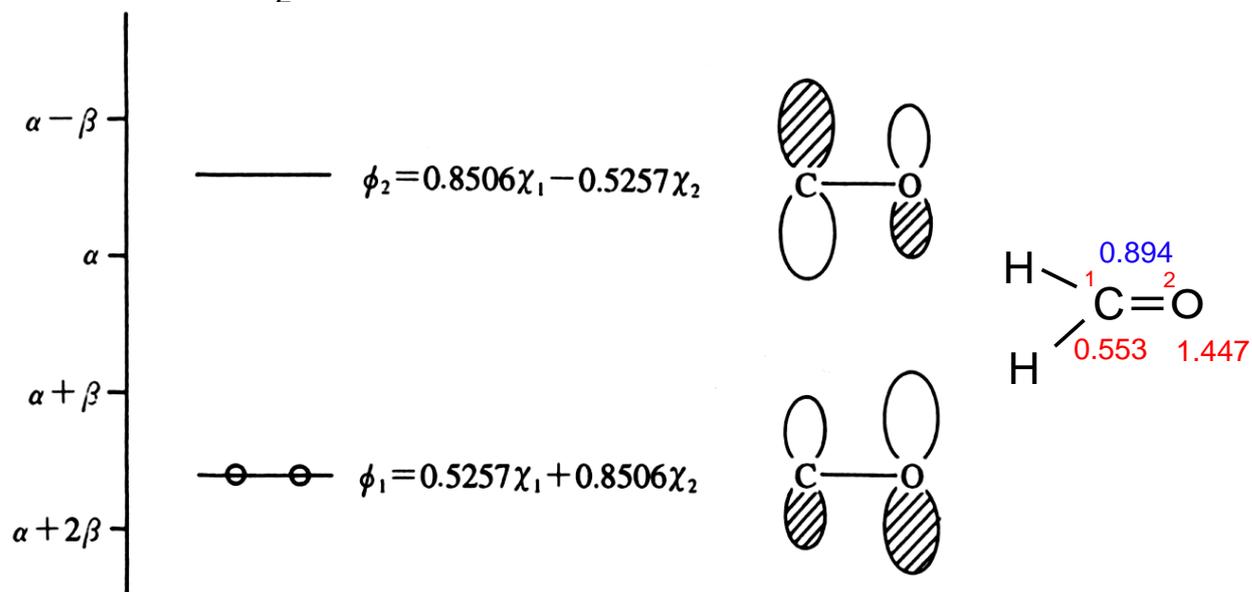


図 6.27 ホルムアルデヒドの分子軌道ダイアグラム

ヘテロ原子に対してさまざまなパラメータセットが提案されている。ストライトウィーザーがまとめた値を下の表に示す。 a_x はクーロン積分、 b_{xy} は共鳴積分を表している。クーロン積分のN原子とO原子については、π電子系に供給される電子数によって2種類ある。共鳴積分についても原子間の結合様式によって値が異なっている。

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
\ddot{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)

クーロン積分 a_x

ピリジンとピロールを例にとる.

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
\ddot{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)

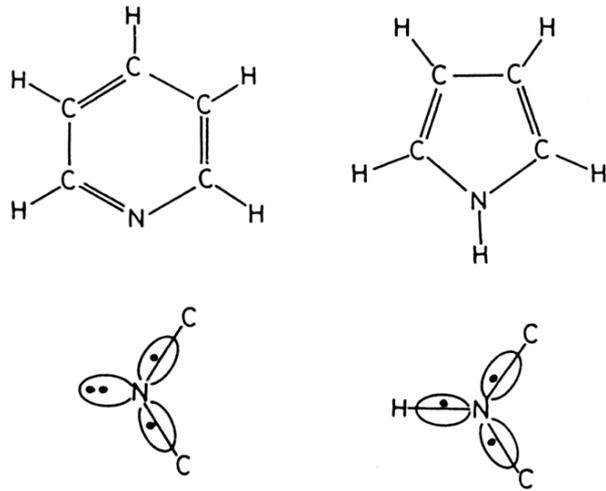


図 6.25 ピリジンとピロールの σ 系への電子供給状況

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。したがって、 $N\cdot$ と表す。ピロールは6 π 電子系である。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、 $N:$ と表す。ピロールも6 π 電子系である。

共鳴積分 b_{xy}

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。

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
\ddot{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)

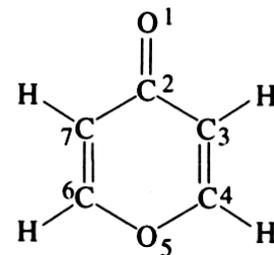
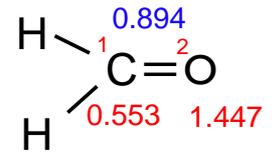
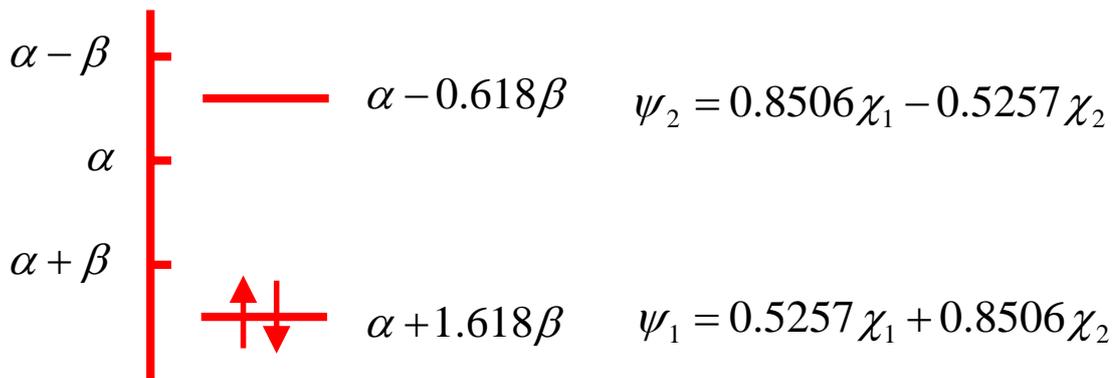


図 6.26 カルボニル型酸素とエーテル型酸素を含む分子

$$\begin{vmatrix}
 1-x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 1 & -x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\
 0 & 1 & -x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 1 & -x & 0.8 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0.8 & 2-x & 0.8 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0.8 & -x & 1 & 0 \\
 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & -x & 0
 \end{vmatrix} = 0$$

O_1 はカルボニル型, O_5 はエーテル型酸素である。

ホルムアルデヒド



結合次数

電子密度

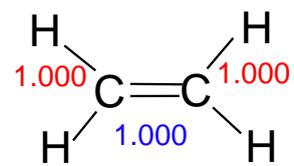
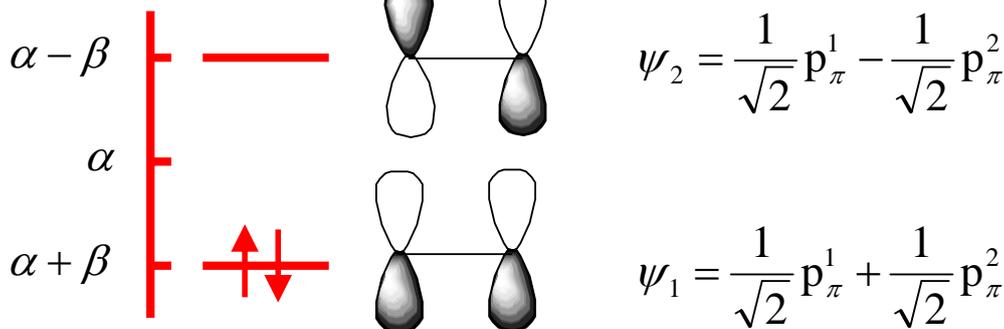
$$\begin{aligned}
 p_{12} &= 2c_{11}c_{21} \\
 &= 2 \times 0.5257 \times 0.8506 \\
 &= 0.8943
 \end{aligned}$$

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

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

$$\text{全 } \pi \text{ 電子エネルギー} = 2\alpha + 3.236\beta$$

エチレン



結合次数

電子密度

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

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

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

$$\text{全 } \pi \text{ 電子エネルギー} = 2\alpha + 2\beta$$

孤立したC=C二重結合と孤立したC=O二重結合

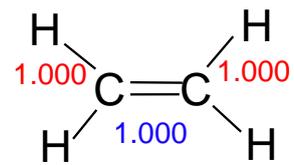
孤立したC=C二重結合(エチレン)

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(ホルムアルデヒド)

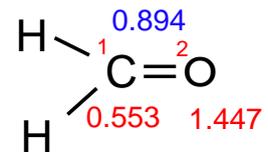
酸素原子上の電子密度: 1.447

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 : $2\alpha + 3.236\beta$

($E(C=O)$)

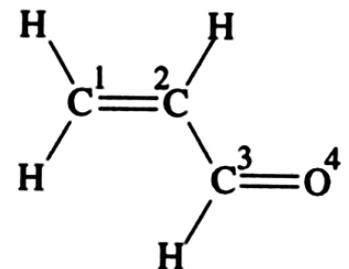


7月5日 学生番号, 氏名

問題. アクリルアルデヒ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ストライトウィーザーがまとめた値を用いる.
- (2) アクリルアルデヒドの分子軌道ダイヤグラムを描け.
- (3) 4個の分子軌道 $\phi[n]$ 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.

	$\chi[1]$	$\chi[2]$	$\chi[3]$	$\chi[4]$	E
	C	C	C	O	
$\phi[1]$	0.228	0.429	0.577	0.657	$\alpha + 1.879\beta$
$\phi[2]$	0.577	0.577	0.000	-0.577	$\alpha + 1.000\beta$
$\phi[3]$	0.657	-0.228	-0.577	0.429	$\alpha - 0.347\beta$
$\phi[4]$	0.429	-0.657	0.577	-0.228	$\alpha - 1.532\beta$



アクリルアルデヒド

- (4) C=C結合とC=O結合との共役による安定化エネルギーを計算して, エチレン, ホルムアルデヒドの結果と比較して議論せよ.