

番号 ( ) 氏名 ( )

[1] 次の文を読んで、以下の問1~問4に答えよ。

Hückel (ヒュッケル) が 1931 年に提唱した一組の近似 (ヒュッケル近似) を使うことによって、炭素原子の鎖に沿って単結合と二重結合が交互につながっている共役分子の  $\pi$  分子オービタルのエネルギーや分子オービタル関数(MO)を計算することができる。これをヒュッケル分子軌道法(HMO 法)という。ヒュッケル近似は次に示す5項目からなる。

- ヒュッケル近似：
- ①  $H_{jj} = \alpha$ , 全ての  $j$  に対するクーロン積分をパラメータ  $\alpha$  とする。
  - ②  $H_{jk} = \beta$ , 結合を作っている原子  $j$  と  $k$  の間の共鳴積分をパラメータ  $\beta$  とする。
  - ③  $H_{jk} = 0$ , 結合を作っていない原子  $j$  と  $k$  の間の共鳴積分を 0 とする。
  - ④  $S_{ij} = 1$ , 原子オービタル(AO)が規格化されていれば 1 である。
  - ⑤  $S_{jk} = 0$ , 異なる原子  $j$  と  $k$  の間の重なり積分を 0 とする。

表1. 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

また、ヘテロ原子を含む場合も同じように計算できるが、クーロン積分  $\alpha$  および共鳴積分  $\beta$  のパラメータとして、それぞれのヘテロ原子に適したパラメータを用いる。ストライトウィーザーがまとめたパラメータを表1に示す。

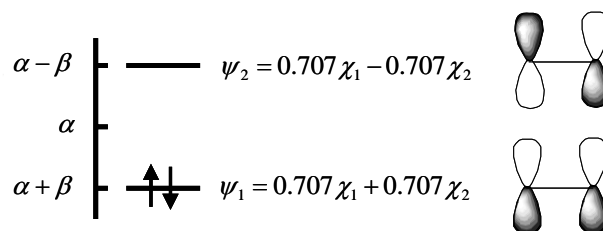


図1. エチレンの分子軌道ダイアグラム

問1  $\pi$  電子近似とは、どのようなことか説明せよ。

問2 エチレンの分子軌道ダイアグラムを図1に示す。

(1) エチレンの永年行列式を書け。

(2) 永年行列式を解いて、エチレンの各  $\pi$  オービタルのエネルギーおよび全  $\pi$  電子エネルギーを計算せよ。

(全  $\pi$  電子エネルギーは  $2\alpha + 2\beta$  である。)

問3 ホルムアルデヒドもエチレンと同じようにヒュッケル分子軌道法を適用してエネルギーや分子オービタル関数を求めることができる。ただし、ヘテロ原子である酸素原子を含むので、表1に示したパラメータを用いる必要がある。図2に示すように、炭素原子を1、酸素原子を2とする。炭素原子の場合のクーロン積分は $\alpha$ 、共鳴積分は $\beta$ である。炭素原子1のクーロン積分 $\alpha_1$ は $\alpha$ である。一方、ヘテロ原子である酸素原子2のクーロン積分 $\alpha_2$ と、C=O結合である酸素原子2の共鳴積分 $\beta_{CO}$ は、表1の数値を用いると次のように書ける。

クーロン積分 炭素原子1  $\alpha_1 = \alpha$

クーロン積分 酸素原子2  $\alpha_2 = \alpha + 1.0 \times \beta$

共鳴積分  $\beta_{CO} = 1.0 \times \beta$

(1) ホルムアルデヒドの永年行列式を書け。

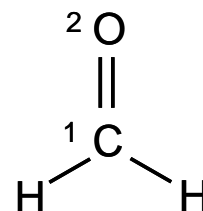


図2. ホルムアルデヒド

(2) ホルムアルデヒドの共鳴構造式を書け。

(3) 永年行列式を解いて、ホルムアルデヒドの各 $\pi$ オービタルのエネルギーおよび、全 $\pi$ 電子エネルギーを計算せよ。なお、 $\sqrt{5} = 2.236$  である。(全 $\pi$ 電子エネルギーは $2\alpha + 3.236\beta$ である。)

(4) ホルムアルデヒドの $\pi$ オービタル関数 $\phi_1$ と $\phi_2$ を式(1)に示す( $\chi_1$ ,  $\chi_2$ は原子軌道である)。

$$\begin{aligned} \phi_2 &= 0.851\chi_1 - 0.526\chi_2 \\ \phi_1 &= 0.526\chi_1 + 0.851\chi_2 \end{aligned} \quad (1)$$

炭素原子1および酸素原子2の $\pi$ 電子密度を計算して図2の分子構造式に記入せよ。 $\pi$ 電子密度はどちらの原子の方が大きいのか、またそれはなぜか、ホルムアルデヒドの共鳴構造式に基づいて説明せよ。

[電子密度  $q_a = \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_{\mu} c_{a\mu}^2$  ]

問4 図3にアクリルアルデヒド（アクロレイン）の分子構造式と各原子の番号を示す。アクリルアルデヒドもホルムアルデヒドと同じように表1のヘテロ原子のパラメータを適用してヒュッケル分子軌道法を用いてエネルギー等を計算できる。

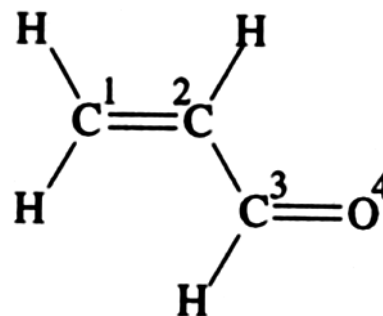


図3. アクリルアルデヒド

(1) アクリルアルデヒドの永年行列式を書け（解く必要はない）。

(2) アクリルアルデヒドの共鳴構造式を書け。

(3) アクリルアルデヒドの $\pi$ オービタル関数 $\phi_1, \phi_2, \phi_3, \phi_4$ および各エネルギーを式(2)に示す。

$$\begin{aligned}
 \phi_4 &= 0.429\chi_1 - 0.657\chi_2 + 0.577\chi_3 - 0.228\chi_4, & E &= \alpha - 1.532\beta \\
 \phi_3 &= 0.657\chi_1 - 0.228\chi_2 - 0.577\chi_3 + 0.429\chi_4, & E &= \alpha - 0.347\beta \\
 \phi_2 &= 0.577\chi_1 + 0.577\chi_2 + 0.000\chi_3 - 0.577\chi_4, & E &= \alpha + 1.000\beta \\
 \phi_1 &= 0.228\chi_1 + 0.429\chi_2 + 0.577\chi_3 + 0.657\chi_4, & E &= \alpha + 1.879\beta
 \end{aligned}
 \tag{2}$$

各原子の $\pi$ 電子密度と各結合の結合次数を計算して、図3の分子構造式に記入せよ。ホルムアルデヒドとアクリルアルデヒドの $\pi$ 電子密度を比べると、酸素原子の $\pi$ 電子密度はどちらの分子の方が大きいのか、またそれはなぜか、アクリルアルデヒドの共鳴構造式に基づいて説明せよ。また、結合次数からどのようなことが言えるか。

$$\left[ \text{電子密度 } q_a = \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_{\mu} c_{a\mu}^2 \right] \quad \left[ \text{結合次数 } p_{ab} = \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_{\mu} c_{a\mu} c_{b\mu} \right]$$

(4) C=C 結合と C=O 結合との共役によるアクリルアルデヒドの非局在化エネルギーを計算せよ。孤立したC=C結合とC=O結合の $\pi$ 電子エネルギーは、それぞれエチレンとホルムアルデヒドの $\pi$ 電子エネルギーと考えることができる。

