

# 基礎量子化学

2014年4月～8月

7月18日 第14回

## 11章 分子構造

### 分子軌道法

#### 11・6 ヒュッケル近似

#### ヘテロ原子を含む $\pi$ 電子系

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

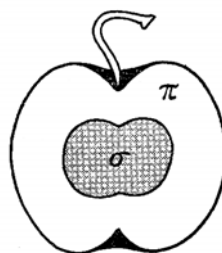
URL: <http://acbio2.acbio.u-fukui.ac.jp/phychem/maeda/kougi>

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

7月11日

問題. ギ酸アニオンのヒュッケル分子軌道について次の問に答えよ.

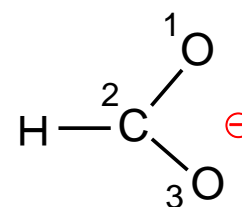
(1) 永年方程式を書け. ただし, 原子には図のように番号を付け, 酸素原子に対するパラメータは  $\alpha_O = \alpha + (3/2)\beta$ ,  $\beta_{CO} = (1/\sqrt{2})\beta$  とする.

(2) 3個の分子軌道  $\phi$  は次の通りである. 各軌道エネルギー  $E$ , および各原子の電子密度と各結合の結合次数を求めよ.

$$\phi_3 = \sqrt{\frac{1}{10}}\chi_1 - \sqrt{\frac{4}{5}}\chi_2 + \sqrt{\frac{1}{10}}\chi_3$$

$$\phi_2 = \sqrt{\frac{1}{2}}\chi_1 + 0.000\chi_2 - \sqrt{\frac{1}{2}}\chi_3$$

$$\phi_1 = \sqrt{\frac{2}{5}}\chi_1 + \sqrt{\frac{1}{5}}\chi_2 + \sqrt{\frac{2}{5}}\chi_3$$

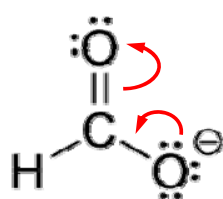
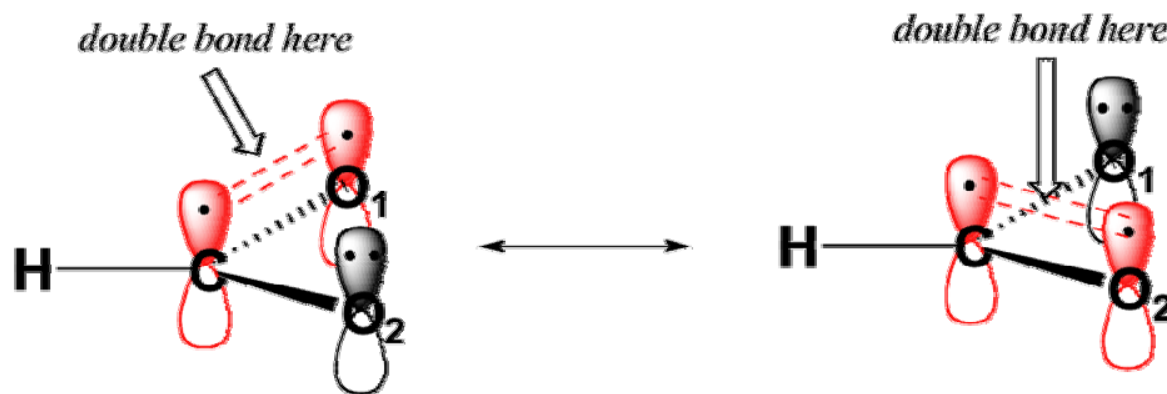


ギ酸アニオン

ヒント:  $x^3 + 3x^2 + \frac{5}{4}x - \frac{3}{2} = (x+2)\left(x + \frac{3}{2}\right)\left(x - \frac{1}{2}\right)$  である.

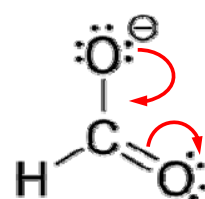
(3) ギ酸アニオンの分子軌道ダイヤグラムを描け.

$\pi$  電子系に参加している原子オービタルは3個,  $\pi$  電子の数は4個.



A

ギ酸アニオンの共鳴構造式

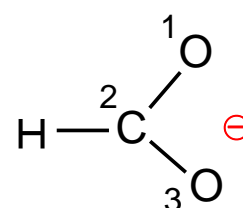


B

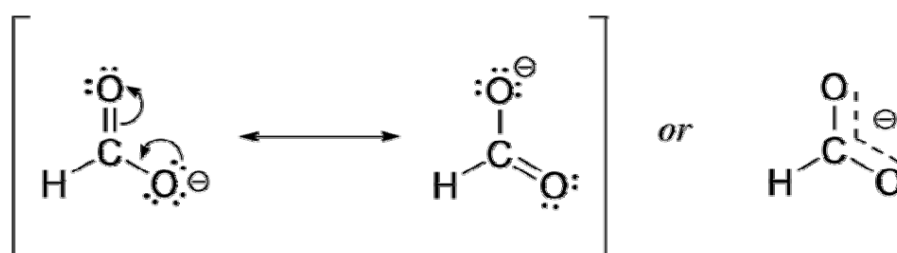
[http://chemwiki.ucdavis.edu/Organic\\_Chemistry/Organic\\_Chemistry\\_With\\_a\\_Biological\\_Emphasis/Chapter\\_\\_2%3A\\_A\\_Introduction\\_to\\_organic\\_structure\\_and\\_bonding\\_II/Section\\_2.2%3A\\_Resonance](http://chemwiki.ucdavis.edu/Organic_Chemistry/Organic_Chemistry_With_a_Biological_Emphasis/Chapter__2%3A_A_Introduction_to_organic_structure_and_bonding_II/Section_2.2%3A_Resonance)

(0) まず最初に,  $\pi$  電子系に参加している原子オービタル(原子軌道)の数と  $\pi$  電子の数を決める必要がある.

$$\begin{matrix} & 1 & 2 & 3 \\ & \text{O} & \text{C} & \text{O} \\ \begin{matrix} 1 \text{ O} \\ 2 \text{ C} \\ 3 \text{ O} \end{matrix} & \begin{pmatrix} \alpha_{\text{O}} - E & \beta_{\text{CO}} & 0 \\ \beta_{\text{CO}} & \alpha_{\text{C}} - E & \beta_{\text{CO}} \\ 0 & \beta_{\text{CO}} & \alpha_{\text{O}} - E \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = 0 \end{matrix}$$



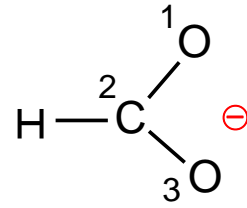
酸素原子O1は1個, 炭素原子C2は1個の2p電子を, 酸素原子O2は2個の  $\pi$  共役電子系に提供している. したがって, 4  $\pi$  電子系である. 酸素原子に対するパラメータは  $\alpha_{\text{O}} = \alpha + (3/2)\beta$ ,  $\beta_{\text{CO}} = (1/\sqrt{2})\beta$  とする.



ギ酸アニオンの共鳴構造式

(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  $\alpha_O = \alpha + (3/2)\beta$ ,  $\beta_{CO} = (1/\sqrt{2})\beta$  とする.

$$\begin{pmatrix} \alpha + \frac{3}{2}\beta - E & \frac{1}{\sqrt{2}}\beta & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}}\beta & \alpha - E & \frac{1}{\sqrt{2}}\beta \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}}\beta & \alpha + \frac{3}{2}\beta - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = 0$$



$x = \frac{\alpha - E}{\beta}$  とすると,

したがって, 永年行列式は,

$$\begin{pmatrix} x + \frac{3}{2} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & x & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & x + \frac{3}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = 0$$

$$\begin{vmatrix} x + \frac{3}{2} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & x & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & x + \frac{3}{2} \end{vmatrix} = 0$$

永年行列式を展開する.

$$\begin{vmatrix} x + \frac{3}{2} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & x & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & x + \frac{3}{2} \end{vmatrix} = \left(x + \frac{3}{2}\right) \begin{vmatrix} x & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & x + \frac{3}{2} \end{vmatrix} + \frac{1}{\sqrt{2}} \times (-1)^{(1+2)} \begin{vmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & x + \frac{3}{2} \end{vmatrix}$$

$$= \left(x + \frac{3}{2}\right) \times \left(x^2 + \frac{3}{2}x + \frac{1}{2}\right) - \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{1}{\sqrt{2}}x + \frac{1}{\sqrt{2}} \times \frac{3}{2}\right)$$

$$= x^3 + 3x^2 + 1.25x - 1.5$$

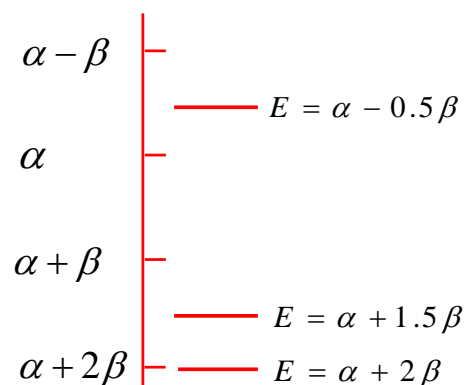
$$= (x + 2)(x + 1.5)(x - 0.5)$$

$$= 0$$

$$\therefore x = -2, -1.5, 0.5$$

したがって,

$$E = \alpha + 2\beta, \alpha + 1.5\beta, \alpha - 0.5\beta$$

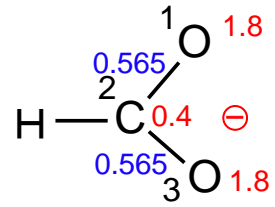


(2) 各原子の電子密度と各結合の結合次数を求めよ。

分子軌道係数

	$\chi[1]$	$\chi[2]$	$\chi[3]$	$E$
	O	C	O	
$\phi[1]$	0.632	0.447	0.632	$\alpha + 2\beta$
$\phi[2]$	0.707	0.000	-0.707	$\alpha + 1.5\beta$
$\phi[3]$	0.316	-0.894	0.316	$\alpha - 0.5\beta$

$$\begin{aligned} \phi[1] &= c_{11}\chi[1] + c_{21}\chi[2] + c_{31}\chi[3] \\ \phi[2] &= c_{12}\chi[1] + c_{22}\chi[2] + c_{32}\chi[3] \\ \phi[3] &= c_{13}\chi[1] + c_{23}\chi[2] + c_{33}\chi[3] \end{aligned}$$



結合次数

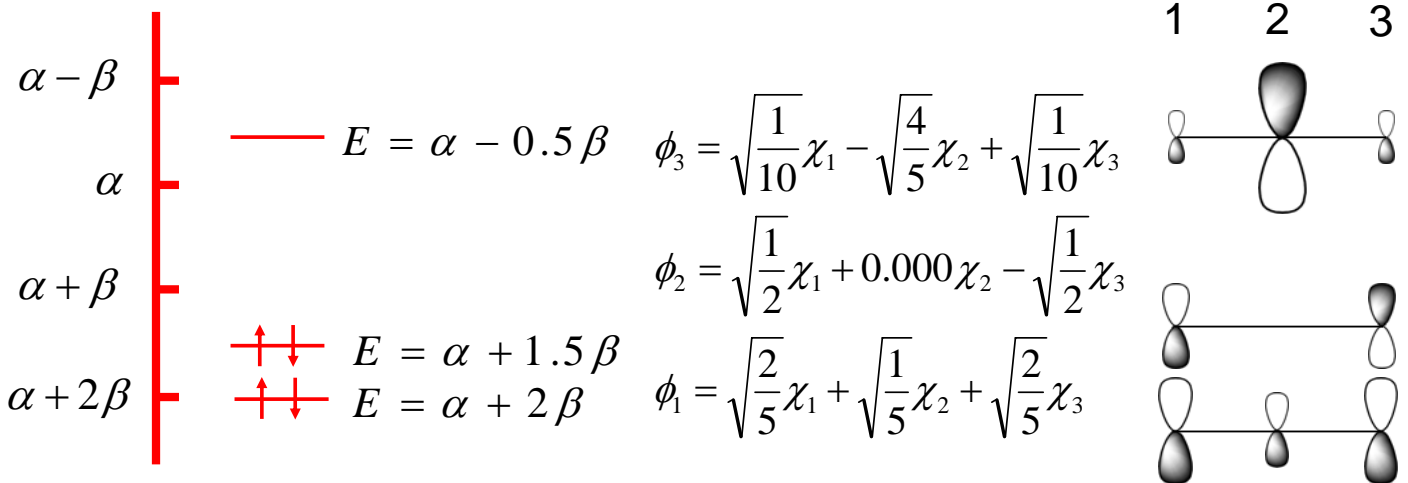
$$\begin{aligned} P_{12} &= \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_{\mu} c_{1\mu} c_{2\mu} \\ &= n_1 c_{11} c_{21} + n_2 c_{12} c_{22} \\ &= 2 \times 0.632 \times 0.447 + 2 \times 0.707 \times 0 \\ &= 0.565 \\ P_{23} &= \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_{\mu} c_{2\mu} c_{3\mu} \\ &= n_1 c_{21} c_{31} + n_2 c_{22} c_{32} \\ &= 2 \times 0.447 \times 0.632 + 2 \times 0 \times (-0.707) \\ &= 0.565 \end{aligned}$$

電子密度

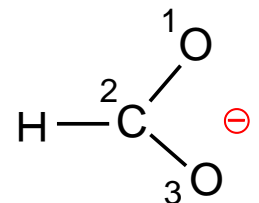
$$\begin{aligned} q_1 &= \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_{\mu} c_{1\mu}^2 = n_1 c_{11}^2 + n_2 c_{12}^2 \\ &= 2 \times 0.632^2 + 2 \times 0.707^2 \\ &= 1.8 \\ q_2 &= \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_{\mu} c_{2\mu}^2 = n_1 c_{21}^2 + n_2 c_{22}^2 \\ &= 2 \times 0.447^2 + 2 \times 0^2 \\ &= 0.4 \\ q_3 &= \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_{\mu} c_{3\mu}^2 = n_1 c_{31}^2 + n_2 c_{32}^2 \\ &= 2 \times 0.632^2 + 2 \times (-0.707)^2 \\ &= 1.8 \end{aligned}$$

7

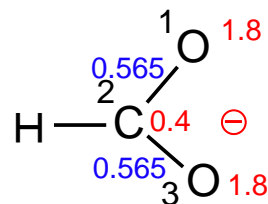
(3) ギ酸アニオンの分子軌道ダイアグラムを描け。4π電子系である。



全π電子エネルギー  $E_{\pi} = 4\alpha + 2 \times (2 + 1.5)\beta$   
 $= 4\alpha + 7\beta$



HCOO-  
 File of Result Data = HCOO-  
 Number of Pi-orbitals = 3  
 Number of Electrons = 4  
 Lower Triangle of Huckel Secular Equation  
 1 2 3  
 1: 1.50  
 2: 0.71 0.00  
 3: 0.00 0.71 1.50



Orbital Energies and Molecular Orbitals

-x	1	2	3
Occp	2.00	2.00	0.00
1	0.63247	0.70711	0.31620
2	0.44718	0.00000	-0.89444
3	0.63247	-0.70711	0.31620

ギ酸アニオン

Total Pi-Electron Energy = ( 3 ) x alpha + ( 6.99976 ) x beta  
 Resonance Energy = ( 4.99976 ) x beta

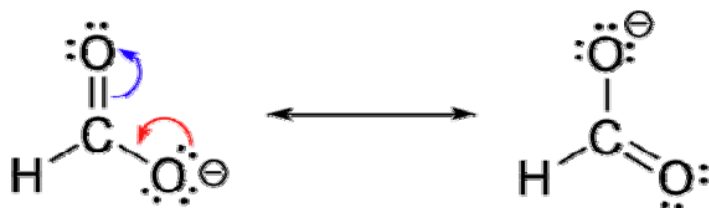
Electron Population on atom

atom	Population
1	1.80003
2	0.39994
3	1.80003

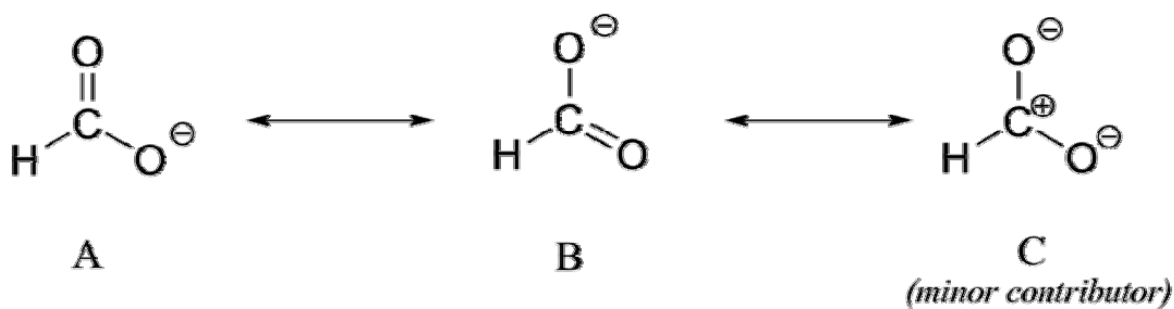
Bond-Order Matrix

2- 1	0.56565	3- 1	-0.19997	3- 2	0.56565
------	---------	------	----------	------	---------

## 共鳴構造式の描き方



ギ酸アニオンの共鳴構造式 I



ギ酸アニオンの共鳴構造式 II