

番号 () 氏名 ()

[1] 次の文を読んで、以下の問1および問2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 π 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。

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 α および共鳴積分 β 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。ここで、原子 X のクーロン積分 α_X は式(1)、結合 XY の共鳴積分 β_{XY} は式(2)で与えられる。 α は炭素原子のクーロン積分、 β は炭素-炭素結合 C-C の共鳴積分である。

$$\alpha_X = \alpha + a_X \times \beta \quad (1)$$

$$\beta_{XY} = b_{XY} \times \beta \quad (2)$$

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	C-N	0.8
\ddot{N}	1.5	C=O	1.0
\dot{O}	1.0	C-O	0.8
\ddot{O}	2.0	N-O	0.7
F	3.0	C-F	0.7
Cl	2.0	C-Cl	0.4
Br	1.5	C-Br	0.3

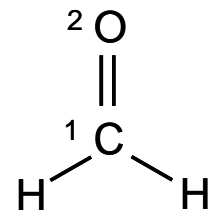


図1. ホルムアルデヒド

問1 ホルムアルデヒド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1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 α 、C-C 結合の共鳴積分は β である。したがって、炭素原子1のクーロン積分 α_1 は α である。酸素原子は電子を1つしか π 結合に提供していないので酸素原子2のクーロン積分のパラメータ α_X としては \dot{O} の値 1.0 を選ばば良い。炭素原子1と酸素原子2の結合は C=O 結合であるから共鳴積分のパラメータ b_{XY} としては C=O の値 1.0 を選ばば良い。これら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 $\beta_2 = 1.0 \times \beta$

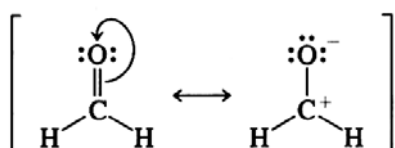
(1) ホルムアルデヒドの永年行列式を書け。

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha + \beta - E \end{vmatrix} = 0$$

各要素を β で割り
 $x = (\alpha - E)/\beta$ とおくと、

$$\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x + 1 \end{vmatrix} = 0$$

(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 π オービタルのエネルギーおよび、全 π 電子エネルギーを計算せよ。なお、 $\sqrt{5} = 2.236$ である。

$$\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x+1 \end{vmatrix} = 0 \quad \begin{aligned} E &= \alpha - \beta x \\ x &= 0.618, \quad -1.618 \end{aligned}$$

$$x^2 + x - 1 = 0$$

$$x = \frac{-1 \pm \sqrt{1+4}}{2} \quad E = \begin{cases} \alpha - 0.618\beta \\ \alpha + 1.618\beta \end{cases}$$

$$x = \begin{cases} 0.618 \\ -1.618 \end{cases}$$

$$\sqrt{5} = 2.236 \quad \text{全 } \pi \text{ 電子エネルギー} = 2 \times (\alpha + 1.618\beta) = 2\alpha + 3.236\beta$$

(4) ホルムアルデヒドの π 分子オービタル関数 ϕ_1 と ϕ_2 を式(3)に示す (χ_1, χ_2 はそれぞれ炭素原子 1 および酸素原子 2 の 2p 原子オービタルである)。

$$\phi_1 = c_{11}\chi_1 + c_{21}\chi_2 = 0.526\chi_1 + 0.851\chi_2 \quad (3)$$

$$\phi_2 = c_{12}\chi_1 + c_{22}\chi_2 = 0.851\chi_1 - 0.526\chi_2$$

炭素原子 1 および酸素原子 2 の π 電子密度を計算して図 1 の分子構造式に記入せよ。 π 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。

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

$$\begin{aligned} q_1 &= \sum_{\mu=1}^1 2c_{1\mu}^2 = 2c_{11}^2 & q_2 &= \sum_{\mu=1}^1 2c_{2\mu}^2 = 2c_{21}^2 \\ &= 2 \times (0.5257)^2 & &= 2 \times (0.8506)^2 \\ &= 0.5527 & &= 1.447 \end{aligned}$$

π 電子密度は炭素原子で 0.55, 酸素原子で 1.45 であり、酸素原子上に π 電子が多く集まっている。共鳴構造式で酸素原子上に負電荷が集まるのと一致する。

問2 図2にホルムアミドの分子構造式と各原子の番号を示す。ホルムアミ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。

(1) ホルムアミドの永年行列式を書け (解く必要はない)。

$$\begin{vmatrix} \alpha + \beta - E & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - E & 0.8\beta \\ 0 & 0.8\beta & \alpha + 1.5\beta - E \end{vmatrix} = 0$$

各要素を β で割り、 $x = (\alpha - E)/\beta$ とおくと、

$$\begin{vmatrix} x+1 & 1 & 0 \\ 1 & x & 0.8 \\ 0 & 0.8 & x+1.5 \end{vmatrix} = 0$$

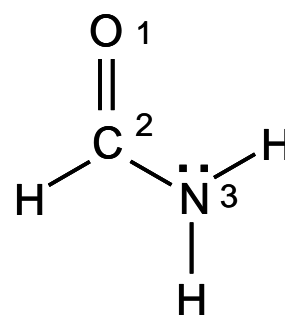
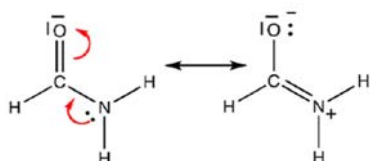


図2. ホルムアミド

(2) ホルムアミドの共鳴構造式を書け。



(3) ホルムアミドの π 分子オービタル関数 ϕ_1 , ϕ_2 , ϕ_3 および各エネルギーを式(4)に示す (χ_1 , χ_2 , χ_3 はそれぞれ酸素原子1, 炭素原子2および窒素原子3の2p原子オービタルである)。

$$\begin{aligned}\phi_1 &= c_{11}\chi_1 + c_{21}\chi_2 + c_{31}\chi_3 = 0.502\chi_1 + 0.499\chi_2 + 0.706\chi_3, & E_1 &= \alpha + 1.995\beta \\ \phi_2 &= c_{12}\chi_1 + c_{22}\chi_2 + c_{32}\chi_3 = 0.724\chi_1 + 0.206\chi_2 - 0.659\chi_3, & E_2 &= \alpha + 1.283\beta \\ \phi_3 &= c_{13}\chi_1 + c_{23}\chi_2 + c_{33}\chi_3 = 0.474\chi_1 - 0.842\chi_2 + 0.259\chi_3, & E_3 &= \alpha - 0.778\beta\end{aligned}\quad (4)$$

酸素原子1, 炭素原子2および窒素原子3の π 電子密度を計算して, 図2の分子構造式に記入せよ。ホルムアルデヒドとホルムアミドの π 電子密度を比べると, 酸素原子の π 電子密度はどちらの分子の方が大きい, またそれはなぜか, ホルムアミドの共鳴構造式に基づいて説明せよ。

$$\begin{aligned}q_1 &= \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_{\mu} c_{1\mu}^2 = n_1 c_{11}^2 + n_2 c_{12}^2 & q_2 &= \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_{\mu} c_{2\mu}^2 = n_1 c_{21}^2 + n_2 c_{22}^2 & q_3 &= \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_{\mu} c_{3\mu}^2 = n_1 c_{31}^2 + n_2 c_{32}^2 \\ &= 2 \times 0.502^2 + 2 \times 0.724^2 & &= 2 \times 0.499^2 + 2 \times 0.206^2 & &= 2 \times 0.706^2 + 2 \times 0.659^2 \\ &= 1.552 & &= 0.583 & &= 1.865\end{aligned}$$

ホルムアルデヒドよりもホルムアミドの方が酸素原子の π 電子密度が大きい。ホルムアミドでは, 共鳴構造式に示されているように, N原子からもC=Oへ π 電子が流れているので酸素原子の電子密度が増えている。

(4) 図3に示したエチレンの例にならって, ホルムアミドの分子軌道ダイアグラムを描け。

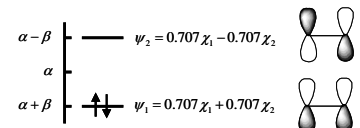
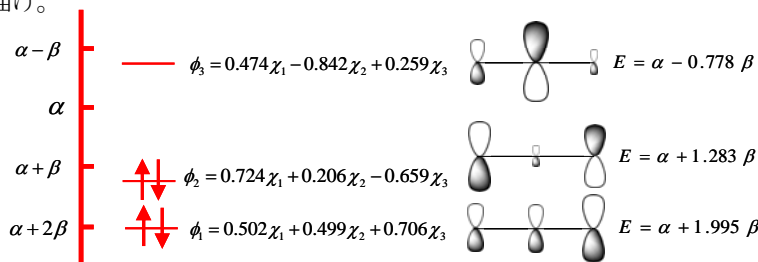


図3. エチレンの分子軌道ダイアグラム

[2] sp^3 混成オービタルに関する以下の問1および問2に答えよ。

問1 sp^3 混成オービタルとはどのようなものか説明せよ。

炭素原子の価電子は $2s^2 2p^2$ であり, 2つの結合を作るはずであるが, 実際は4つの結合を作る。これは, $2s$ 電子の1つが $2p_z$ へ昇位したと考えれば, $2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ となって, 4つの結合を説明できる。しかし, この説明では, 3つの $C2p-H1s$ 結合と1つの $C2s-H1s$ 結合ができることになるが, 実際には4つの $C-H$ 結合は等価である。そこで, 1つの $C2s$ オービタルと3つの $C2p$ オービタルから4つの等価な sp^3 混成オービタルが作られると考える。これらの sp^3 混成オービタルは炭素原子が中心にある正四面体の頂点方向を向いている。

問2 メタン CH_4 , アンモニア NH_3 , 水 H_2O の分子構造は中心原子である炭素原子, 窒素原子, 酸素原子が sp^3 混成オービタルをとっていると考えるとうまく説明できる。メタン CH_4 の結合角 $\angle H-C-H$ は正四面体角 109.5° であるが, アンモニア NH_3 の結合角 $\angle H-N-H$ は 107.8° , 水 H_2O の結合角 $\angle H-O-H$ は 104.5° と小さくなることを電子対の反発の考え方から説明せよ。

メタンでは, 結合電子対(bonded pair; bp)の反発のために, 電子対が互いに最も遠ざかるような配置, すなわち正四面体の頂点方向に向かうので, 結合角 $\angle H-C-H$ は正四面体角 109.5° である。アンモニアでは非共有電子対(lone pair; lp)が1つ, 水ではlpが2つある。電子対の反発は $bp-bp < bp-lp < lp-lp$ の順に強くなるので, アンモニアでは正四面体角よりも少し小さくなって $\angle H-N-H$ は 107.8° , 水ではさらに小さくなって $\angle H-O-H$ は 104.5° となる。

[3] 次の文を読み、表2の空欄①～⑧にあてはまる適当な数値または文字式を記入せよ。

水素型原子の1電子波動関数 $\Psi(r, \theta, \varphi)$ は、次式のように3つの量子数 n, l, m_l で定義される。

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = NR_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

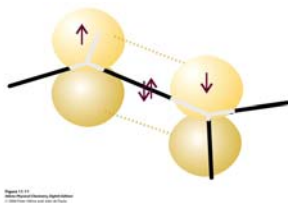
ここで、 N は規格化定数、 Y は球面調和関数 $Y_{l,m}(\theta, \varphi) = \Theta_{l,m}(\theta)\Phi_m(\varphi)$ である。3つの量子数の名称と取り得る値は表2の通りである。また、表には4番目の量子数 m_s も示してある。

表2. 量子数 n, l, m_l, m_s の名称と取り得る値

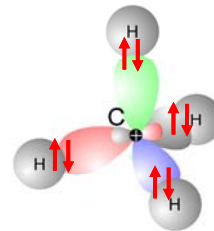
記号	名称	取り得る値
n	① 主量子数	② 1, 2, 3, ...
l	③ 方位 (角運動量) 量子数	④ 0, 1, ..., $n-1$
m_l	⑤ 磁気量子数	⑥ $-l, -l+1, \dots, l-1, l$
m_s	⑦ スピン量子数	⑧ $+1/2, -1/2$

[4] 原子価結合法 (VB法) と分子軌道法 (MO法) について簡単に説明せよ。

[VB法] VB法では、原子が孤立した状態をほぼ保ちながら、互いに相互作用をおよぼしていると考え、それぞれの原子に局在した波動関数の重ね合わせで化学結合を考える。スピン対形成、 σ 結合・ π 結合や混成の考え方が生まれた。

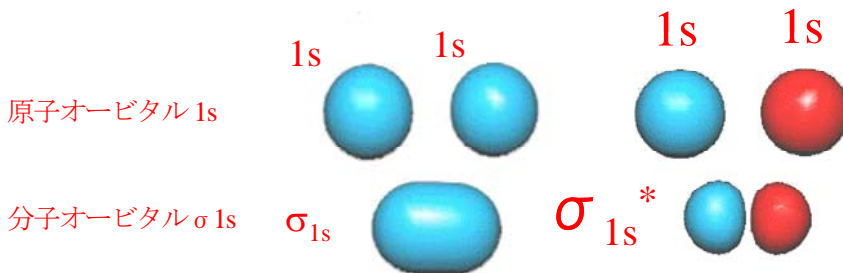


エチレン C_2H_4 の sp^2
混成オービタル. 5つの σ 結合と1つの π 結合.



メタン CH_4 の sp^3
混成オービタル
4つの等価な σ 結合

[MO法] MO法は、原子における原子オービタル(AO)の概念を分子に拡張したものである。分子オービタルにおいては、電子は特定の結合に局在しているのではなく、分子全体にわたって広がっている。MOは分子を構成している原子のAOの1次結合で表す (LCAO-MO)。



水素分子 H_2 の
結合性分子オービタル σ_{1s} と
反結合性分子オービタル σ_{1s}^*