

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  $\pi$  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。

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。ここで、原子 X のクーロン積分  $\alpha_X$  は式(1)、結合 XY の共鳴積分  $\beta_{XY}$  は式(2)で与えられる。 $\alpha$  は炭素原子のクーロン積分、 $\beta$  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

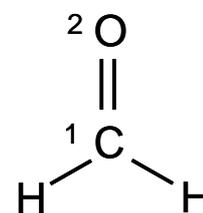


図1. ホルムアルデヒド

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  $\alpha$ 、C-C 結合の共鳴積分は  $\beta$  である。したがって、炭素原子1のクーロン積分  $\alpha_1$  は  $\alpha$  である。酸素原子は電子を1つしか  $\pi$  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  $\alpha_X$  としては  $\dot{O}$  の値 1.0 を選べば良い。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 を選べば良い。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。

(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  $\pi$  分子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。

(4) ホルムアルデヒドの  $\pi$  分子オービタル関数  $\phi_1$  と  $\phi_2$  を式(3)に示す ( $\chi_1, \chi_2$  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)。

$$\begin{aligned}\phi_1 &= c_{11}\chi_1 + c_{21}\chi_2 = 0.526\chi_1 + 0.851\chi_2 \\ \phi_2 &= c_{12}\chi_1 + c_{22}\chi_2 = 0.851\chi_1 - 0.526\chi_2\end{aligned}\quad (3)$$

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 1 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。

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

**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)。

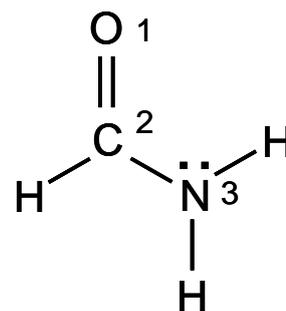


図 2. ホルムアミド

(2) ホルムアミドの共鳴構造式を書け。

(3) ホルムアミドの $\pi$ 分子オービタル関数 $\phi_1$ ,  $\phi_2$ ,  $\phi_3$ および各エネルギーを式(4)に示す( $\chi_1$ ,  $\chi_2$ ,  $\chi_3$ 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 $\pi$ 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 $\pi$ 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, ホルムアミドの共鳴構造式に基づいて説明せよ。

(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ヤグラムを描け。

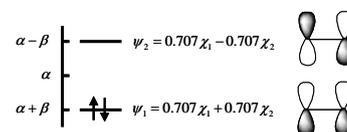


図3. エチレンの分子軌道ダイヤグラム

[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。

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  $109.5^\circ$ であるが, アンモニア  $NH_3$  の結合角 $\angle H-N-H$  は  $107.8^\circ$ , 水  $H_2O$  の結合角 $\angle H-O-H$  は  $104.5^\circ$ 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。

[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	②
$l$	③	④
$m_l$	⑤	⑥
$m_s$	⑦	⑧

[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]

[MO 法]