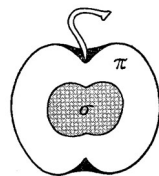


# 基礎量子化学 2015年4月~8月 118M講義室

6月26日 第11回 11章 分子構造

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

1

6月19日

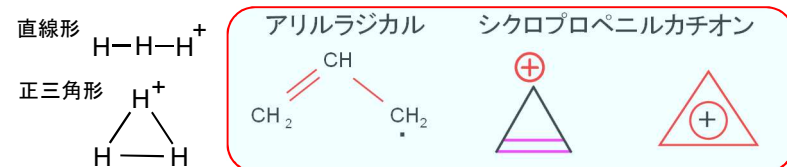
分子イオンH<sub>3</sub><sup>+</sup>の分子オービタルを、共役π結合を含む系と同じように1sオービタルのLCAO-MOを用いて書くことができる。

(1)H<sub>3</sub><sup>+</sup>には直線形と正三角形の2つの構造が考えられる。ヒュッケル近似を適用してそれらのMOエネルギーを計算し、エネルギー準位図を描け。どちらの構造が安定か、その根拠とともに答えよ。

(2)次のスライドに示したMO係数を用いて、結合次数と電子密度を計算せよ。

ヒント: 直線形H<sub>3</sub><sup>+</sup>の永年方程式はアリルラジカルと同じであり、正三角形H<sub>3</sub><sup>+</sup>の永年方程式はシクロプロペニルカチオンと同じである。

また、 $x^3 - 3x + 2 = (x+2)(x-1)^2$  である。



2

## 分子軌道係数

直線型H<sub>3</sub><sup>+</sup>

	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>
	χ[1]	χ[2]	χ[3]
φ[1]	0.500	0.707	0.500
φ[2]	0.707	0.000	-0.707
φ[3]	-0.500	0.707	-0.500

結合次数

$$p_{ab} = \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_{\mu} c_{a\mu} c_{b\mu}$$

三角形型H<sub>3</sub><sup>+</sup>

	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>
	χ[1]	χ[2]	χ[3]
φ[1]	0.577	0.577	0.577
φ[2]	0.000	0.707	-0.707
φ[3]	0.816	-0.408	-0.408

電子密度

$$q_a = \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_{\mu} c_{a\mu}^2$$

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

## [解答例]

(1)直線型H<sub>3</sub><sup>+</sup>にヒュッケル近似を適用する。永年方程式はアリル系の場合と同じである。ここで、電子数は2個である。

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad \text{H}-\text{H}-\text{H}^+$$

各要素をβで割って、(α-E)/β=xとおくと、

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

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = (x^3 - 2x) = x(x^2 - 2)$$

4

$x(x^2 - 2) = 0$   
 $\therefore x = 0, x = \pm\sqrt{2}$   
 $(\alpha - E)/\beta = x$  であるから

$$\begin{cases} E = \alpha \\ \frac{(\alpha - E)}{\beta} = \pm\sqrt{2}, \quad \therefore E = \alpha \pm \sqrt{2}\beta \end{cases}$$

$H_{1s}$   $\uparrow$   $\uparrow$

$E = \alpha - \sqrt{2}\beta$  LUMO  
 $E = \alpha$   
 $E = \alpha + \sqrt{2}\beta$  HOMO

全電子エネルギー $E(\text{linear})$ は、 $E_{\text{total}}(\text{linear}) = 2\alpha + 2\sqrt{2}\beta$

5

(2) 正三角形型 $H_3^+$ にヒュッケル近似を適用する。永年方程式はシクロプロペンル系の場合と同じである。ここで、電子数は2個である。

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

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

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

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 1 \\ 1 & x & 1 \\ 1 & 1 & x \end{vmatrix} = (x^3 + 2) - (x + 2x) = x^3 - 3x + 2$$

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

6

$(x + 2)(x - 1)^2 = 0$   
 $\therefore x = -2, x = 1$  (重根)

$(\alpha - E)/\beta = x$  であるから

$$\begin{cases} \frac{(\alpha - E)}{\beta} = 1, \quad \therefore E = \alpha - \beta \\ \frac{(\alpha - E)}{\beta} = -2, \quad \therefore E = \alpha + 2\beta \end{cases}$$

$H_{1s}$   $\uparrow$   $\uparrow$

$E = \alpha - \beta$  LUMO  
 $E = \alpha + 2\beta$  HOMO

全電子エネルギー $E(\text{triangle})$ は、 $E_{\text{total}}(\text{triangle}) = 2\alpha + 4\beta$

7

	永年方程式	エネルギー固有値	全電子エネルギー
直線型 $H_3^+$	$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$	$E = \alpha - \sqrt{2}\beta$ $E = \alpha$ $E = \alpha + \sqrt{2}\beta$	$E_{\text{total}} = 2\alpha + 2\sqrt{2}\beta$
正三角形型 $H_3^+$	$\begin{vmatrix} x & 1 & 1 \\ 1 & x & 1 \\ 1 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$	$E = \alpha - \beta$ $E = \alpha + 2\beta$	$E_{\text{total}} = 2\alpha + 4\beta$

8

直線型  $H_3^+$                       正三角形型  $H_3^+$

全エネルギー             $2\alpha + 2\sqrt{2}\beta$      $2\alpha + 4\beta$

安定化エネルギー       $2\sqrt{2}\beta$              $4\beta$

$\beta < 0$ であるから,

$E_{total}(\text{triangle}) < E_{total}(\text{linear})$

したがって、正三角形型  $H_3^+$  の方が全エネルギーが低くて、安定であると考えられる。

UCSC (University of California, Santa Cruz)  
 Department of Chemistry and Biochemistry  
 Chemistry 163A Quantum Mechanics and Spectroscopy  
 Fall 2006  
 Problem Set #9

3) use Hückel mo theory to determine whether the linear state  $H-H-H^+$  or the triangular state  $H_3^+$  of  $H_3^+$  is more stable.

ヒュッケルMO理論を用いて、直線型と三角形型の  $H_3^+$  のどちらがより安定化決定しなさい。

3) For  $H_3^+$  (linear):  $\begin{vmatrix} \alpha-E & \beta & \beta \\ \beta & \alpha-E & \beta \\ \beta & \beta & \alpha-E \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow \begin{vmatrix} x & 1 & 1 \\ 1 & x & 1 \\ 1 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow x^3 - 3x + 2 = 0$   
 $x = 1, 1, -2$   
 $E = \alpha + 2\beta, \alpha - \beta, \alpha - \beta$   
 $E_{H_3^+} = 2\alpha + 4\beta$

For  $H_3^+$  (equilateral):  $\begin{vmatrix} \alpha-E & \beta & 0 \\ \beta & \alpha-E & \beta \\ 0 & \beta & \alpha-E \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow \begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow x^3 - 2x = 0$   
 $x = 0, \pm\sqrt{2}$   
 $E = \alpha + \sqrt{2}\beta, \alpha, \alpha - \sqrt{2}\beta$   
 $E_{H_3^+} = 2\alpha + 2\sqrt{2}\beta$

The triangular geometry is more stable since  $2\alpha + 4\beta < 2\alpha + 2\sqrt{2}\beta$  ( $\beta$  is negative!).

$2\alpha + 4\beta < 2\alpha + 2\sqrt{2}\beta$ であるから、三角形型がより安定である( $\beta$ は負である)。

ミシガン大学CHEM461 量子化学

9. The species  $H_3$  occurs as an intermediate in the hydrogen exchange reaction

$H_2 + H \rightleftharpoons H_3 \rightleftharpoons H + H_2$

Chemistry 461/570  
 Spring Term 2002  
 Professor S. M. Blinder [sblinder@umich.edu](mailto:sblinder@umich.edu)

Is  $H_3$  a linear or a triangular molecule? For both the linear and equilateral triangular configurations, apply a variant of the Hückel theory based on hydrogen 1s orbitals (rather than carbon 2p) to predict which has the lower energy. Also predict the shapes of the ions  $H_3^+$  and  $H_3^-$ .

9. For linear  $H_3$ , the secular equation is

$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = x^3 - 2x = 0$

with roots  $x = 0, \pm\sqrt{2}$ . Thus the three MO energies are  $\alpha - \sqrt{2}\beta, \alpha, \alpha + \sqrt{2}\beta$ . The energy of the three-electron ground state is  $3\alpha + 2\sqrt{2}\beta \approx 3\alpha + 2.828\beta$ .

For triangular  $H_3$ ,

$\begin{vmatrix} x & 1 & 1 \\ 1 & x & 1 \\ 1 & 1 & x \end{vmatrix} = x^3 - 3x + 2 = 0$

One obvious root is  $x = 1$ . Division of  $x^3 - 3x + 2$  by  $x - 1$  gives  $x^2 + x - 2$ , with roots  $x = 1$  and  $-2$ . The three MO's are  $\alpha + 2\beta, \alpha - \beta, \alpha - \beta$ . The energy of the ground state is  $3\alpha + 3\beta$ .

Apparently the triangular form of  $H_3$  has a slightly lower energy.

<http://www.umich.edu/~chem461/Ex11.pdf>

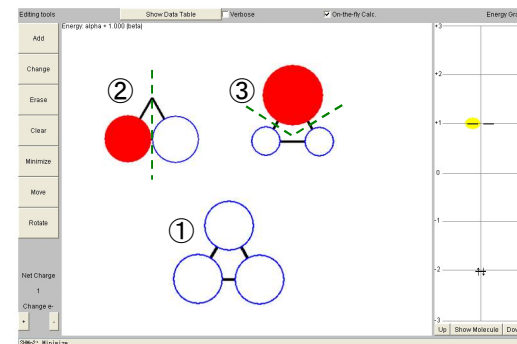
$H_3^+$  as the benchmark for rigorous *ab initio* theory

Christopher P. Morong<sup>\*1</sup>, Jennifer L. Gottfried<sup>2</sup>, Takeshi Oka

Departments of Chemistry, Astronomy & Astrophysics, The Enrico Fermi Institute, University of Chicago, Chicago, IL 60637, USA

$H_3^+$  is the simplest polyatomic molecule and hence serves as the benchmark for rigorous *ab initio* theory. With two electrons like  $H_2$ , but with three protons instead of two, namely, with three inter-nuclear coordinates rather than one, the rigorous treatment for  $H_3^+$  is much more demanding than for  $H_2$ . After its discovery by J.J. Thomson in 1911 [8], the divalent nature of bonding was a mystery to authors of early theoretical papers including illustrious names such as Bohr [9], Massey [10], Hirschfelder [11–15], and Eyring [12,13]. With Lennard-Jones's suggestion, Coulson [16] applied the molecular orbital method to  $H_3^+$  and concluded that its equilibrium structure is an equilateral triangle although the calculation was severely criticized [12]. These pioneering papers were followed by a great many theoretical works especially after the advent of modern computers (see Oka [17], McNab [18] and Anderson [19] for review).

正三角形型  $H_3^+$  のMO係数を計算する。分子が正三角形であるので、対称性から係数の予測が付く。結合性オービタルはノードがないので、係数は全て同じ値と符号を持つ①。反結合性オービタル(1)は、どれかの係数がゼロとすると、他の2つは同じ値で反対符号の②。反結合性オービタル(2)は、1つが他の2倍の値で、他と符号が異なる③である。



SHMOによる計算結果を下に示す。対称性からの予測と一致する。

	$C_1$	$C_2$	$C_3$
$\chi[1]$	$\chi[1]$	$\chi[2]$	$\chi[3]$
① $\phi[1]$	0.577	0.577	0.577
② $\phi[2]$	0.000	0.707	-0.707
③ $\phi[3]$	0.816	-0.408	-0.408

結合次数と電子密度

SHMO2 Data Table  
triangular  $H_3^+$

Number of Electrons = 2 Net Charge = 1

LUMO = (2) alpha + 1.000 [beta] HOMO = (1) alpha - 2.000 [beta]

Lowest Ionization Energy (Koopmans' Theorem) = 14.60 eV

Lowest Excitation Energy = -5.310 eV

Orbital Energies / Coefficients Table

Orbital energies in units of [beta] relative to alpha

Energy	1	2	3
# Symbol	-2.000	1.000	1.000
1 C	-0.577	0.000	0.816
2 C	-0.577	0.707	-0.408
3 C	-0.577	-0.707	-0.408

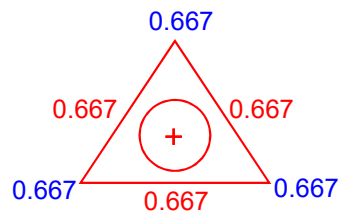
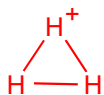
Population Tables

Atoms

#	Symbol	hX	Electron Pop.	Net Charge
1	C	0.00	0.667	0.333
2	C	0.00	0.667	0.333
3	C	0.00	0.667	0.333

Bonds

i	j	X-Y	kXY	Bond Order
1	2	C-C	-1.000	0.667
2	3	C-C	-1.000	0.667
3	1	C-C	-1.000	0.667



正三角形型  $H_3^+$  の各結合の結合次数

結合次数

EX

	$C_1$	$C_2$	$C_3$
$\chi[1]$	$\chi[1]$	$\chi[2]$	$\chi[3]$
$\phi[1]$	0.577	0.577	0.577
$\phi[2]$	0.000	0.707	-0.707
$\phi[3]$	0.816	-0.408	-0.408

$$\phi[1] = c_{11}\chi[1] + c_{21}\chi[2] + c_{31}\chi[3]$$

$$\phi[2] = c_{12}\chi[1] + c_{22}\chi[2] + c_{32}\chi[3]$$

$$\phi[3] = c_{13}\chi[1] + c_{23}\chi[2] + c_{33}\chi[3]$$

$$p_{ab} = \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_{\mu} c_{a\mu} c_{b\mu}$$

$$p_{12} = 2c_{11}c_{21} \quad \mu=1, a=1, b=2, n_1=2$$

$$= 2 \times 0.5774 \times 0.5774$$

$$= 0.6668$$

$$\mu=2,3, n_2=n_3=0 \quad E = \alpha - \beta \quad \text{LUMO}$$

$$p_{23} = 2c_{21}c_{31} \quad \mu=1, a=2, b=3, n_1=2$$

$$= 2 \times 0.5774 \times 0.5774$$

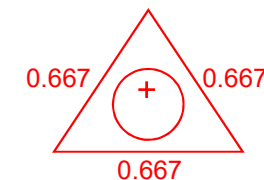
$$= 0.6668$$

$$\mu=1, n_1=2 \quad E = \alpha + 2\beta \quad \text{HOMO}$$

$$p_{31} = 2c_{31}c_{11} \quad \mu=1, a=3, b=1, n_1=2$$

$$= 2 \times 0.5774 \times 0.5774$$

$$= 0.6668$$



正三角形型H<sub>3</sub><sup>+</sup>の各炭素原子の電子密度

	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	
	χ[1]	χ[2]	χ[3]	
φ[1]	0.577	0.577	0.577	φ[1] = c <sub>11</sub> χ[1] + c <sub>21</sub> χ[2] + c <sub>31</sub> χ[3]
φ[2]	0.000	0.707	-0.707	φ[2] = c <sub>12</sub> χ[1] + c <sub>22</sub> χ[2] + c <sub>32</sub> χ[3]
φ[3]	0.816	-0.408	-0.408	φ[3] = c <sub>13</sub> χ[1] + c <sub>23</sub> χ[2] + c <sub>33</sub> χ[3]

電子密度

$$q_a = \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_{\mu} c_{a\mu}^2$$

$q_1 = 2c_{11}^2 \quad \mu=1, a=1, n_1=2 \quad \mu=2,3, n_2=n_3=0 \quad E = \alpha - \beta \quad \text{LUMO}$   
 $= 2 \times 0.5774^2 = 0.6668$

$q_2 = 2c_{21}^2 \quad \mu=1, a=2, n_1=2 \quad \mu=1, n_1=2 \quad E = \alpha + 2\beta \quad \text{HOMO}$   
 $= 2 \times 0.5774^2 = 0.6668$

$q_3 = 2c_{31}^2 \quad \mu=1, a=3, n_1=2$   
 $= 2 \times 0.5774^2 = 0.6668$

EX

17

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H<sub>2</sub>C=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

○Huckel MO法におけるヘテロ原子の取り扱い

ピリジンやフェノールなど多くの共役化合物は、炭素以外の原子(ヘテロ原子)を含んでいる。このような系に対しては、クーロン積分および共鳴積分と呼ばれる経験的なパラメータαおよびβの値を、結果が実測値に合うよう適当に定めることによって対応することができる。

クーロン積分は、

$$\alpha_x = \alpha_c + a_x \beta_{C-C}$$

の形で与えられ、原子の電気陰性度などから決められる。

ヘテロ原子との間の共鳴積分は次のような形で与えられ、結合の強さなどに対応させて選ばれる。

$$\beta_{xy} = b_{xy} \beta_{CC}$$

パラメータの値は必ずしも一義的ではない。

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。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。α<sub>x</sub>はクーロン積分、b<sub>xy</sub>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 <sub>x</sub>	結合XY	b <sub>xy</sub>
Ṅ	0.5	CN	1.0
Ṅ	1.5	C-N	0.8
Ȯ	1.0	C=O	1.0
Ȯ	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

$$\alpha_x = \alpha + a_x \cdot \beta$$

ピリジンのN原子の場合

$$\alpha_N = \alpha + a_N \times \beta = \alpha + 0.5\beta$$

Streitwieser Jr., A. : Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, John Wiley & Sons, New York (1961)

クーロン積分  $\alpha_X = \alpha + a_X \cdot \beta$   
 プ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	$b_{xy}$
N	0.5	CN	1.0
N	1.5	C-N	0.8
O	1.0	C=O	1.0
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

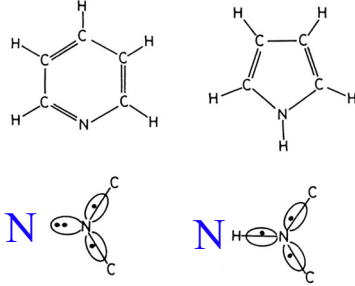


図 6.25 プリジンとピロールの  $\sigma$  系への電子供給状況

Streitwieser Jr., A.: Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, John Wiley & Sons, New York (1961)

プリジンの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  $\sigma$  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  $\pi$  電子系に供給される。したがって、N・と表す。プリジンは  $6\pi$  電子系である。一方、ピロールでは2個の  $2p$  電子が  $\pi$  電子系に供給される。したがって、N:と表す。ピロールも  $6\pi$  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。

$$\beta_{XY} = b_{XY} \times \beta$$

カルボニル型は O  
 エーテル型は O

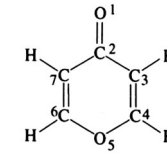


図 6.26 カルボニル型酸素とエーテル型酸素を含む分子

表 6.2 ヘテロ原子のパラメータ

原子X	$a_x$	結合XY	$b_{xy}$
N	0.5	CN	1.0
N	1.5	C-N	0.8
O	1.0	C=O	1.0
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

O1	C2	C3	C4	O5	C6	C7
$x+1$	1	0	0	0	0	0
1	$x$	1	0	0	0	0
	0	1	$x$	1	0	0
	0	0	1	$x$	0.8	0
	0	0	0	0.8	$x+2$	0.8
	0	0	0	0	0	$x$
	0	1	0	0	0	1

Streitwieser Jr., A.: Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, John Wiley & Sons, New York (1961)

O<sub>4</sub>はカルボニル型, O<sub>5</sub>はエーテル型酸素である。

ホルムアルデヒド

$$\begin{vmatrix} C & O \\ C & \alpha - E & \beta_{C=O} \\ O & \beta_{C=O} & \alpha_O - E \end{vmatrix} = 0$$

$$\alpha_O = \alpha + a_O \beta = \alpha + \beta$$

$$\beta_{C=O} = b_{C=O} \beta = \beta$$

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

$$\frac{\alpha - E}{\beta} = x$$

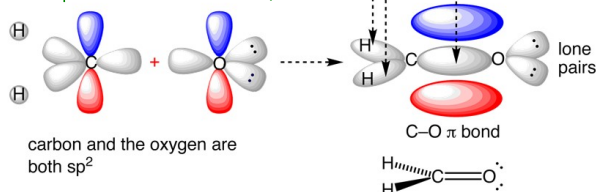
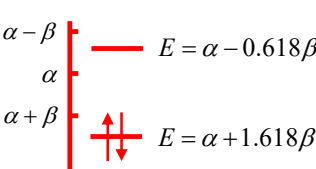
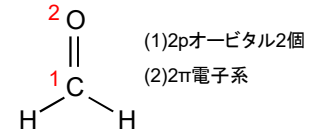
$$\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x+1 \end{vmatrix} = 0$$

$$x(x+1) - 1 = 0$$

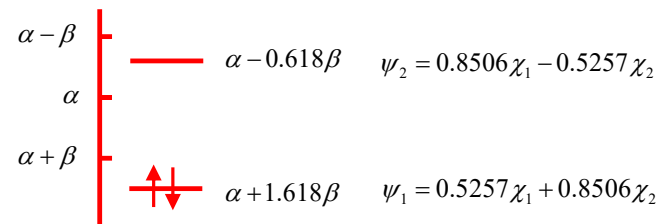
$$x^2 + x - 1 = 0$$

$$x = \frac{-1 \pm \sqrt{1+4}}{2} = \frac{-1 \pm \sqrt{5}}{2} = \pm 1.618$$

$$E_{\pm} = \alpha - \beta x = \begin{cases} \alpha + 1.618\beta \\ \alpha - 1.618\beta \end{cases}$$



ホルムアルデヒド



結合次数

電子密度

$$p_{12} = 2c_{11}c_{21} = 2 \times 0.5257 \times 0.8506 = 0.8943$$

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

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

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

エチレン

$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} p_\pi^1 - \frac{1}{\sqrt{2}} p_\pi^2$   
 $\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} p_\pi^1 + \frac{1}{\sqrt{2}} p_\pi^2$

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:  $2\alpha + 2\beta$

(1) 2pオービタル2個  
 (2) 2π電子系

結合次数:  $p_{12} = 2c_{11}c_{21} = 2 \times \frac{1}{\sqrt{2}} \times \frac{1}{\sqrt{2}} = 1.000$   
 電子密度:  $q_1 = \sum_{\mu=1}^1 2c_{1\mu}^2 = 2c_{11}^2 = 2 \times \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 = 1.000$   
 $q_2 = \sum_{\mu=1}^1 2c_{2\mu}^2 = 2c_{21}^2 = 2 \times \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 = 1.000$

全π電子エネルギー =  $2\alpha + 2\beta$

孤立したC=C二重結合

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

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))

π電子の45%が酸素原子上に移動している。

6月26日 学生番号 氏名

問題. アクリルアルデヒド(アクロレイン)のヒュッケル分子軌道法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) 4個の分子軌道 $\phi[n]$ とその軌道エネルギー $E$ を下に示す. アクリルアルデヒドの分子軌道ダイヤグラムを描け.

(3) 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.