

番号 ( ) 氏名 ( )

[1] 次の文を読んで、以下の問1～問3に答えよ。

表1. ヘテロ原子のパラメータ

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。

原子X	$\alpha_x$	結合XY	$b_{xy}$
$\dot{\text{N}}$	0.5	CN	1.0
$\ddot{\text{N}}$	1.5	C-N	0.8
$\dot{\text{O}}$	1.0	C=O	1.0
$\ddot{\text{O}}$	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

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  $S_{jj} = 1$ , 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。

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。スライトウィーザーがまとめたパラメータを表1に示す。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  $\alpha$  および  $\beta$  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  $\beta_{xy} = b_{xy} \beta_{c-c}$  の形で与えられ、結合の強さなどに対応させて選ばれる。ここで、 $\alpha_c$  は炭素原子のクーロン積分、 $\beta_{c-c}$  は炭素原子同士の結合の共鳴積分であり、通常は、それぞれ  $\alpha$  と  $\beta$  と書く。酸素原子の場合、共役系に 1 個の  $2p$  電子を提供しているカルボニル型酸素は  $\dot{\text{O}}$ , 2 個の  $2p$  電子を提供しているエーテル型酸素は  $\ddot{\text{O}}$  のパラメータを用いる。窒素原子の場合も同様に、ピリジンでは  $\dot{\text{N}}$ , ピロールでは  $\ddot{\text{N}}$  のパラメータを用いる。

問1 ホルムアルデヒドおよびホルムアミドの分子構造式と各原子の番号を、それぞれ図1および図2に示す。ホルムアルデヒドおよびホルムアミドの永年行列式を書け。

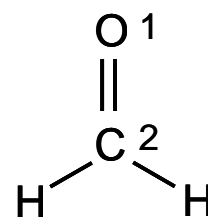


図1. ホルムアルデヒド

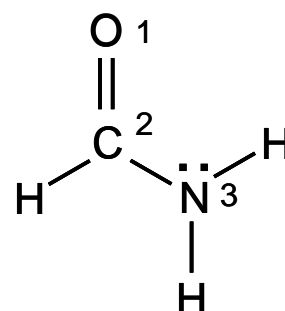


図2. ホルムアミド

問2 ホルムアルデヒドおよびホルムアミドの共鳴構造式を書け。非共有電子対を明示し、電子の動きを矢印で示せ。

問3 ホルムアルデヒドの $\pi$ 分子オービタル関数 $\phi_1$ と $\phi_2$ と、ホルムアミドの $\pi$ 分子オービタル関数 $\phi_1$ 、 $\phi_2$ 、 $\phi_3$ を、それぞれ式(1)および式(2)に示す。ここで、 $\chi_n$ は $n$ 番目の原子の $2p$ 原子オービタルである。

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

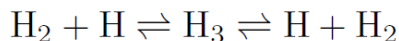
$$\begin{cases} \phi_1 = 0.502\chi_1 + 0.499\chi_2 + 0.706\chi_3 \\ \phi_2 = 0.724\chi_1 + 0.206\chi_2 - 0.659\chi_3 \\ \phi_3 = 0.474\chi_1 - 0.842\chi_2 + 0.259\chi_3 \end{cases} \quad (2)$$

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

ホルムアルデヒドおよびホルムアミドの各原子の $\pi$ 電子密度を計算して、それぞれ図1および図2の中に書き入れよ。また、酸素原子1の $\pi$ 電子密度はどちらの分子の方が大きいか、またそれはなぜか、ホルムアルデヒドおよびホルムアミドの共鳴構造式に基づいて説明せよ。

[2] ミシガン大学の量子化学の授業資料の一部である次の文を読み、問1および問2に答えよ。

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



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  $3\alpha + 3\beta$ .

問1 上の文で、 で囲った部分を日本語に訳せ。

注: species 化学種, intermediate 中間体, equilateral 等辺, configuration 配置, variant 変形,

問2  $\text{H}_3$  の安定な分子構造はどのような形であるか。また、それはなぜか理由を説明せよ。

[3] 原子価結合法 (VB 法) と分子軌道法 (MO 法) について説明せよ。具体的な例を挙げて、VB 法と MO 法の違いが分かるように説明せよ。

[VB 法 : 英語の \_\_\_\_\_ method の略]

[MO 法 : 英語の \_\_\_\_\_ method の略]