

【1】 以下はアリル ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\cdot$) の Hückel 計算の出力の一部である。
以下の量を、算出する方法の説明を添えて、答えよ。

- (1) 炭素 1 と 2 における 電子密度
- (2) 炭素 1-2 間と炭素 1-3 間の 結合次数
- (3) 炭素 1 と 2 におけるスピン密度

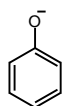
Orbital Energies and LCAO Coefficients		
1.4142	0.0000	-1.4142
0.5000	0.7071	-0.5000
0.7071	0.0000	0.7071
0.5000	-0.7071	-0.5000

【2】 2、3 行程度で説明せよ。

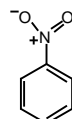
- (1) Hund 則
- (2) Koopmans の定理
- (3) Coulson-Rushbrooke 則
- (4) Slater 行列
- (5) SCF 法
- (6) B3LYP/6-31+G**//HF/6-31G

【3】 次の括弧の中の適切なものを選べ。

分子中の電子は、核や他の電子からのクーロン場の中で軌道運動する。もし分子中に電子をひとつ余分に注入した場合を考えると、電子-電子間のクーロン反発が(増え、減)るか、有効核荷電が(増える、減る)と考えられる。どちらにしても、軌道のエネルギー準位は(上昇、下降)し、軌道の大きさは(収縮、膨張)する。それは分子の IP を(大きく、小さく)し、EA を(大きく、小さく)する傾向がある。特に HOMO に注目した場合には、その基質分子に対する(求電子、求核、ラジカル)試薬との反応性に著しい影響を与える。実例を挙げるならば、ベンゼンに対して、電子供与基を持ったフェノラートアニオンを想定すると、HOMO は(高め、低め)られて、ベンゼン環が、いわゆる(活性化、不活性化)をうけた、といわれる。一方、分子中の電子を一つ引き抜いた場合を考えると、上に述べた効果はすべて逆となり、軌道のエネルギー順位は(上昇、下降)する。例えば、ニトロベンゼンなどを考えると、ベンゼン環は(活性化、不活性化)されたとみなされる。芳香族求電子置換反応の反応活性に対する影響はフェノラートの場合とは完全に逆である。さらにこの場合、ベンゼンに比べて芳香族**求核**置換反応の反応活性は(向上する、低下する、変わらない)。



フェノラートアニオン



ニトロベンゼン

【4】 NBMO 法を用いて、次の分子におけるスピン密度分布を計算せよ。

