

【1】 右下はアリルアニオン ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2^-$) の単純 Hückel 計算の出力の一部である。以下の量を算出せよ。考え方の過程がわかるようにすること。

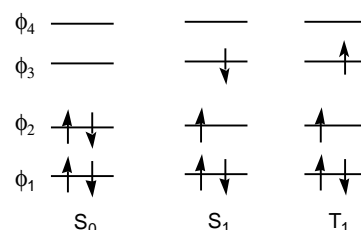
- (1) 電子数と占有分子軌道の数
- (2) 炭素 1 (端) と 2 (中) における 電子密度
- (3) 炭素 1 - 2 間と炭素 1 - 3 間の 結合次数
- (4) 炭素 1 (端) と 2 (中) の求電子反応指数
(求電子試薬に対する反応性の意味)

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】(1) 拡張 Hückel 法 (n の価電子系も取り入れた Hückel 法) に比べると、おなじ価電子近似でありながら、現在流布している MNDO-PM3 や -AM1 法の精度は格段に高められている。全電子波動関数においてはどのような工夫がなされたか、ハミルトニアンにはどのような演算子が追加されたか、説明せよ。

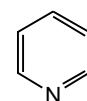
(2) 議論を簡単にするために 電子近似 (Pariser-Parr-Pople の取り扱い、PPP 法) で考えよう。基底ブタジエン (S_0 、右下図参照) の全電子エネルギーは、この取り扱いによって導かれた結果によれば、 $E = 2I_1 + 2I_2 + J_{11} + J_{22} + 4J_{12}$ と表現される。これらの項に与えられている一般的な意味を記せ。

(3) ブタジエンの励起状態として、 S_1 と T_1 を考える。(1) の取り扱いによって導かれた結果に従うと、 T_1 が S_1 に比べて安定であることが説明できる。それぞれの全電子エネルギーを(2)に例示されている書式に従って記せ。 S_1 と T_1 のエネルギー差は何に相当するかを述べよ。



【3】ピリジンの半経験的分子軌道計算の結果の一例として、MOPAC97 からの計算結果出力の一部を下に示した。構造は計算により最適化され、分子の対称性は計算により予測されたものである。xx 部分 (順に設問 (1) ~ (4) とする) を答えよ。

FINAL HEAT OF FORMATION =	31.96885	KCAL =	133.75767	KJ				
TOTAL ENERGY =	XXXX.XXXXX	EV						
ELECTRONIC ENERGY =	-3339.85905	EV						
CORE-CORE REPULSION =	2424.52710	EV						
POINT GROUP :	XXX							
IONIZATION POTENTIAL =	X.XXXXX	EV						
NO. OF FILLED LEVELS =	XX							
EIGENVALUES								
	-39.95342	-33.12709	-31.48571	-24.11379	-24.01787	-17.98508	-16.69291	-16.58628
	-14.42906	-14.35908	-13.93962	-12.54431	-10.71779	-10.64549	-9.93230	0.13850
	0.27822	2.79123	3.51728	3.75849	3.84117	3.97369	4.02543	4.50347
	4.72573	5.05241	5.18547	5.64708	6.82542			



pyridine
 $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$

【4】 SF_6 は正八面体型構造をとることがわかっている。この S 原子は価電子を 12 個持つので超原子価化合物と呼ばれている。しかしながら分子軌道法によれば、非結合性軌道に 4 電子を配置していて、結合性電子の数はちゃんと 8 個となるという。配位子 F の n 軌道の幾つかをグループ化する考え方 (配位子群軌道 LGO という) により、どのように説明することができるか。S の s と p 軌道を用いて配位子場理論と類似の MO 法を適用すること。なお、 d^2sp^3 や sp^3d^2 というような混成という語のみにより説明することは本設問の答案として適当ではないし、d 軌道を開与させることも本答案では不要である。