

表：エチレンの問題

問1 クーロン積分、共鳴積分

問2 (a) クーロン積分 α は全て等しい (b) 共鳴積分 β はすべて等しい (c) 隣り合っていない AO 同士の共鳴積分はゼロ (d) 重なり積分 S をゼロ

問3、4、5 松林著「化学結合の基礎」、p.200にある取り扱いに準じる。ただし、 $S = 0$ としてよい。

問6 $2\alpha + 2\beta$

表：直線と三角の H_3^+ の問題

問1 H_{11}, H_{22}, H_{33}

問2 H_{12}, H_{23}

問3 H_{12}, H_{23}, H_{31}

問4
$$\begin{pmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} x & 1 & 1 \\ 1 & x & 1 \\ 1 & 1 & x \end{pmatrix}$$

問5 たすきがけ法による、三次方程式化、3つの解を得る。

$$E = \alpha - x\beta \text{ の形になる。 (A) } x = 1.414, 0, -1.414; \text{ (B) } x = -2, 1, 1$$

問6 (A) 全 $E = 2\alpha + 2.828\beta$ (B) 全 $E = 2\alpha + 4\beta$ よって、(B) が安定 (準位図を描いて電子を配置)

問7 (A) 全 $E = 3\alpha + 2.828\beta$ (B) 全 $E = 3\alpha + 3\beta$ よって、(B) が安定

裏【1】アリルアニオンの問題 ぜひ、 ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3 のローブの絵を描いて考えてみて下さい

(1) π 電子数 4、占有軌道は (下から) 2個

(2) π 電子密度 端 : $1.500 (2C_{11}^2 + 2C_{21}^2)$ 、中 : $1.000 (2C_{21}^2 + 2C_{22}^2)$

(3) π 結合次数 端中間 : $0.707 (2C_{11}C_{12} + 2C_{21}C_{22})$ 、端端間 : $-0.500 (2C_{11}C_{13} + 2C_{21}C_{23})$

(4) 求電子試薬に対する反応性指数 : 端 : $1.000 (2C_{21}^2)$ 、中 : $0.000 (2C_{22}^2)$

(これは HOMO だけの π 電子密度を計算することに等しい。Frontier orbital 論の一つの利用方法)

裏問2 エチレンとブタジエンの問題 ぜひ、 $\phi_1, \phi_2, \phi_3, \phi_4$ のローブの絵を描いて考えてみて下さい

(a)
$$\begin{pmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{pmatrix}, \text{ (b) } c^2 + d^2 + d^2 + c^2 = 2(c^2 + d^2) = 1$$

(c) ブタジエンの全エネルギーからエチレンの全エネルギーの2倍を差し引く。 0.472β

(d) 炭素1に対しても、2に対しても、 $2c^2 + 2d^2$ となり、(b) から1となる。

(e) 炭素1-2間 : $2cd + 2dc = 4cd$ 、炭素2-3間 : $2(d^2 - c^2)$

(f) (エチレンの LUMO と ブタジエンの HOMO の対称性が一致することを示せば良い)

裏【2】

(順に) 増え、減る、上昇、膨張、小さく、大きく (EA の符号の定め方による)、求電子試薬、高め、活性化、下降、不活性化、向上する

考え方 : 核からのクーロン引力が電子の軌道の安定化をもたらす、他の電子からの斥力が不安定化をもたらす。ある分子に対して、陰イオンにしたり、電子供与基を結合することにより、HOMO も LUMO も軌道準位が引き上げられる傾向があり、求電子試薬との反応性が向上する。陽イオンにしたり電子求引基を結合すると、逆に HOMO も LUMO も下がる。求核試薬との反応性が向上する。