

量子化学2 演習プリント (1)

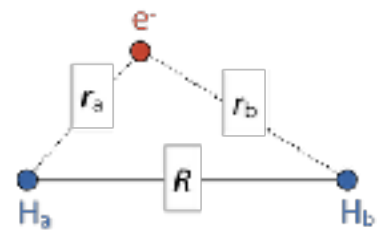
学生番号： _____ 氏名： _____

問題

水素分子イオンのシュレディンガー方程式の解き方について、下記の問いに答えよ。

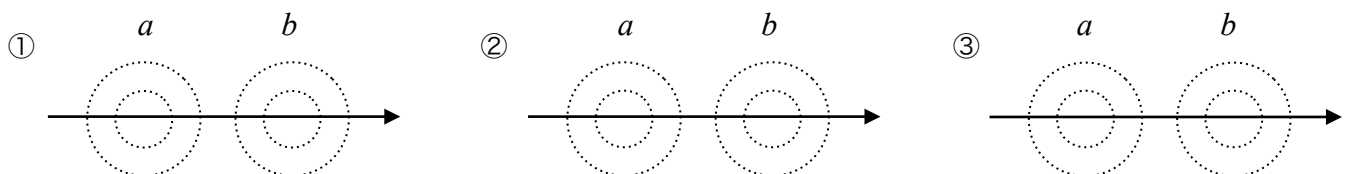
問1) 水素原子 1s 軌道 ϕ を表す式を書け。

問2) 右図のような2個の陽子 H_a, H_b および1個の電子 e^- から構成される水素分子イオン (H_2^+) を表すハミルトニアンを書け。



問3) 水素分子イオン (H_2^+) の波動関数 Ψ について、水素原子の 1s 軌道をもとにした2つの基底関数 ϕ_a と ϕ_b の線形結合として表せ。ただし、基底関数 ϕ_a と ϕ_b に対応する展開係数は C_a と C_b とする。

問4) 問3の波動関数 Ψ について、展開係数を ① $C_a = 1, C_b = 1$, ② $C_a = 0.5, C_b = 1$, ③ $C_a = 1, C_b = -1$ としたときの描像について、下図を用いて分かりやすく示せ。ただし、半径の大きな円は $C = 1$ 、小さな円は $C = 0.5$ に対応し、係数 C の値が正であれば円を斜線で塗り、負であれば円を黒く塗りつぶすこと。



量子化学2 演習プリント (2)

学生番号： _____ 氏名： _____

問題

任意の分子軌道 ψ を2つの原子軌道 ϕ_1 と ϕ_2 を用いて $\psi = C_1\phi_1 + C_2\phi_2$ と表した場合を考える。係数 C_1 と C_2 を変化させたときのエネルギーの値は、次の式 (1) のように表すことができる。ただし、この式 (1) 中にある積分の値は、それぞれ、 $H_{11} = H_{22} = -0.484$, $H_{12} = -0.378$, $S = 0.503$ とする。

$$\epsilon = \frac{C_1^2 H_{11} + C_2^2 H_{22} + 2C_1 C_2 H_{12}}{C_1^2 + C_2^2 + 2C_1 C_2 S} \quad \dots\dots (1)$$

問1) 係数の値を $(C_1, C_2) = (-1.0, 1.0), (-0.5, 1.0), (0.5, 1.0), (1.0, 1.0)$ として式 (1) を解いたときのエネルギーの値 ϵ をそれぞれ求めよ。

① $(C_1, C_2) = (-1.0, 1.0)$

② $(C_1, C_2) = (-0.5, 1.0)$

③ $(C_1, C_2) = (0.5, 1.0)$

④ $(C_1, C_2) = (1.0, 1.0)$

問2) 問1の結果から、4つの係数の組 $(C_1, C_2) = (-1.0, 1.0), (-0.5, 1.0), (0.5, 1.0), (1.0, 1.0)$ のうち、真の波動関数に最も近いものはどの係数だと推測できるか。最も適切なものを一つ選べ。

問3) 永年方程式を解いて得られたエネルギーの値は、次のように表すことができる。

$$\epsilon = \frac{(H_{11} + H_{22} - 2H_{12}S) \pm \sqrt{(H_{11} + H_{22} - 2H_{12}S)^2 - 4(1 - S^2)(H_{11}H_{22} - H_{12}^2)}}{2(1 - S^2)} \quad (2)$$

この式 (2) を解いて得られる2つのエネルギーの値を求めよ。ただし、2つのエネルギーの値は $\epsilon_0 < \epsilon_1$ という関係があるとする。また、式 (2) 中の積分の値は、式 (1) 中の積分の値と同じであるとする。

① ϵ_0 の値

② ϵ_1 の値

量子化学2 演習プリント (3)

学生番号： _____ 氏名： _____

問題

変分原理にしたがってシュレディンガー方程式 $H\psi = \epsilon\psi$ を解くための手順を以下に示す。空欄部分に最も適切な変数式や数値を記入せよ。

エネルギー ϵ を表す式は

$$\epsilon = \frac{C_1^2 H_{11} + C_2^2 H_{22} + 2C_1 C_2 H_{12}}{C_1^2 + C_2^2 + 2C_1 C_2 S} \quad \dots (1)$$

である。このエネルギーの値 ϵ が展開係数 C_1 と C_2 を変化させたときに極小値となる条件は

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial C_1} = \boxed{}, \quad \frac{\partial \epsilon}{\partial C_2} = \boxed{} \quad \dots (2)$$

と表すことができる。したがって、式 (1) を変形すると

$$\epsilon \times \left(\boxed{} \right) = C_1^2 H_{11} + C_2^2 H_{22} + 2C_1 C_2 H_{12}$$

この式を C_1 および C_2 で偏微分すると

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial C_1} \times (C_1^2 + C_2^2 + 2C_1 C_2 S) + \epsilon \left(\boxed{} \right) = 2C_1 H_{11} + 2C_2 H_{12}$$

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial C_2} \times (C_1^2 + C_2^2 + 2C_1 C_2 S) + \epsilon (2C_2 + 2C_1 S) = \boxed{}$$

が得られる。式 (2) で示す極小値の条件から、上の式は

$$\boxed{\phantom{2C_1 H_{11} + 2C_2 H_{12}}} = \boxed{}$$

$$\boxed{} = \boxed{}$$

となる。この2つの式を整理すると、次の連立方程式が得られる。

$$\begin{cases} C_1 (H_{11} - \epsilon) + C_2 (H_{12} - \epsilon S) = 0 \\ C_1 \left(\boxed{\phantom{2C_1 H_{11} + 2C_2 H_{12}}} \right) + C_2 \left(\boxed{} \right) = 0 \end{cases}$$

この連立方程式を永年方程式と呼ぶ。

量子化学2 演習プリント (4)

学生番号： _____ 氏名： _____

問題

2つの原子軌道 ϕ_1 と ϕ_2 を用いて $\psi = C_1\phi_1 + C_2\phi_2$ と表した分子軌道 ψ に対して、シュレディンガー方程式 $H\psi = \epsilon\psi$ から導出した永年行列式を出発点として、エネルギー ϵ の値を求めるための手順を以下に示す。空欄部分に最も適切な変数式・数値・語句を記入せよ。

この場合の永年行列式は

$$\begin{vmatrix} H_{11} - \epsilon & H_{12} - \epsilon S \\ H_{12} - \epsilon S & H_{22} - \epsilon \end{vmatrix} = 0$$

と書ける。この行列式を展開すると

$$\left(\boxed{} \right) \left(\boxed{} \right) - (H_{12} - \epsilon S)^2 = 0$$

となる。上の式を ϵ について整理すると

$$\underbrace{\left(\boxed{} \right)}_a \epsilon^2 - \underbrace{\left(\boxed{} \right)}_b \epsilon + \underbrace{(H_{11}H_{22} - H_{12}^2)}_c = 0$$

と変形できる。二次方程式の解法を思い出し、上の式の各項 (a, b, c) を代入すると

$$\begin{aligned} \epsilon &= \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \\ &= \frac{\boxed{} \pm \sqrt{\left(\boxed{} \right)^2 - 4 \left(\boxed{} \right) (H_{11}H_{22} - H_{12}^2)}}{2 \left(\boxed{} \right)} \end{aligned}$$

となる。ここで得られる ϵ の2つの解 ($\epsilon_0 < \epsilon_1$) が分子軌道 ψ に対するエネルギーである。2つのうち、

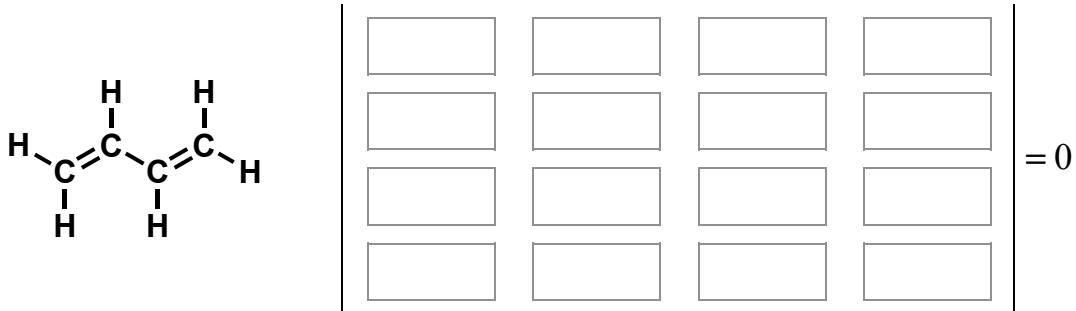
より値の小さい (エネルギーの低い) ϵ_0 に対応する状態 ψ_0 を $\boxed{}$ と呼び、より値の大きい

(エネルギーの低い) ϵ_1 に対応する状態 ψ_1 を $\boxed{}$ と呼ぶ。

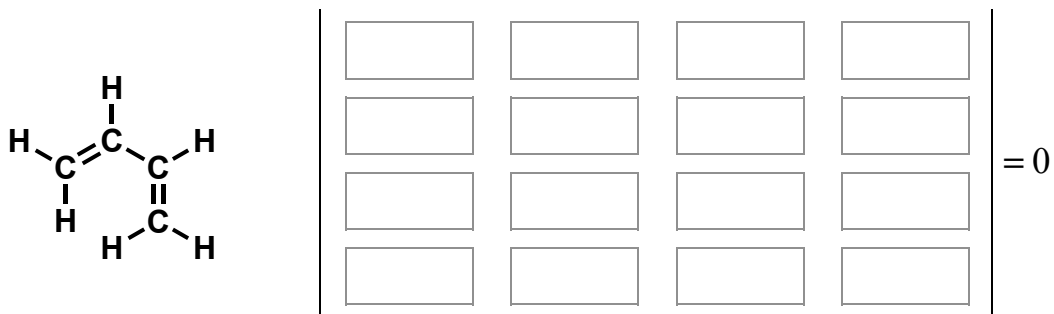
問題

図に示す分子について、ヒュッケル近似に基づき 永年行列式 を書け (α , β , ϵ などを用いる)。

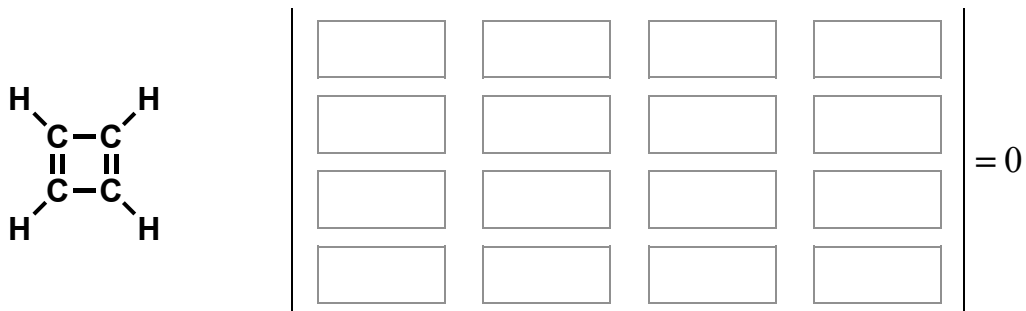
問1)



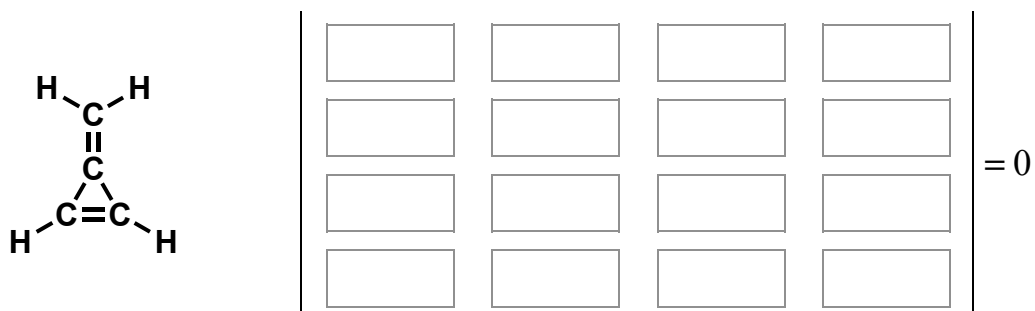
問2)



問3)



問4)



量子化学2 演習プリント (6)

学籍番号： _____ 氏名： _____

問題

エチレン $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ の π 電子状態について、ヒュッケル法の解に基づき次の問いに答えよ。波動関数には π 電子軌道を線形結合したもの $\Psi_i = \sum C_p^{(i)} \phi_p$ を用いて、 $\langle \phi_p | \mathbf{H} | \phi_p \rangle = H_{pp} = \alpha$ 、 $\langle \phi_p | \mathbf{H} | \phi_q \rangle = H_{pq} = \beta$ とする。また、軌道エネルギーの大小関係は $\varepsilon_1 < \varepsilon_2$ とし、対応する波動関数は Ψ_1, Ψ_2 とする。

問1) この分子に対する永年行列式を書け。

問2) π 軌道エネルギー ε_1 の値を答えよ。

問3) 問2に対する規格化された波動関数 Ψ_1 を表す式を答えよ。

問4) π 軌道エネルギー ε_2 の値を答えよ。

問5) 問4に対する規格化された波動関数 Ψ_2 を表す式を答えよ。

問6) 基底状態であるときの全 π 電子エネルギーの値を答えよ。

問7) 1電子励起状態であるときの全 π 電子エネルギーの値を答えよ。

問8) $\pi\pi^*$ 遷移エネルギーの値を答えよ。

問題

ブタジエン $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ の π 電子状態について、ヒュッケル近似に基づく解法を以下に示す。空欄部分に最も適切な変数・式・数値を記入せよ。ただし、波動関数には π 電子軌道を線形結合したものの

$$\Psi_i = \sum_p C_p^{(i)} \varphi_p \text{ を用いて, } \langle \varphi_p | \mathbf{H} | \varphi_p \rangle = H_{pp} = \alpha, \langle \varphi_p | \mathbf{H} | \varphi_q \rangle = H_{pq} = \beta \text{ とする.}$$

この場合の永年行列式は α と β を用いて

$$\begin{vmatrix} \square & \square & \square & \square \\ \square & \square & \square & \square \\ \square & \square & \square & \square \\ \square & \square & \square & \square \end{vmatrix} = 0$$

と書ける。行列式を β で割り、 $x = (\alpha - \epsilon) / \beta$ とおくと

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

となる。この 4×4 行列式を余因子展開すると

$$\square \times \begin{vmatrix} \square & \square & \square \\ \square & \square & \square \\ \square & \square & \square \end{vmatrix} - \square \times \begin{vmatrix} \square & \square & \square \\ \square & \square & \square \\ \square & \square & \square \end{vmatrix} + \underbrace{0 \times \begin{vmatrix} \square & \square & \square \\ \square & \square & \square \\ \square & \square & \square \end{vmatrix}}_0 - \underbrace{0 \times \begin{vmatrix} \square & \square & \square \\ \square & \square & \square \\ \square & \square & \square \end{vmatrix}}_0 = 0$$

となる。余因子が0となる項を除いて、 3×3 行列式をさらに展開すると

$$\begin{aligned} & \square^2 \times \begin{vmatrix} \square & \square \\ \square & \square \end{vmatrix} - \square \times \begin{vmatrix} \square & \square \\ \square & \square \end{vmatrix} + \underbrace{0 \times \begin{vmatrix} \square & \square \\ \square & \square \end{vmatrix}}_0 \\ & - \square \times \begin{vmatrix} \square & \square \\ \square & \square \end{vmatrix} + \underbrace{\square \times \begin{vmatrix} \square & \square \\ \square & \square \end{vmatrix}}_0 - \underbrace{0 \times \begin{vmatrix} \square & \square \\ \square & \square \end{vmatrix}}_0 = 0 \end{aligned}$$

となる。この行列式の値を計算すると

$$\square = 0 \quad \dots \text{式 (1)}$$

式(1)は x についての4次方程式だが、 $X = x^2$ とおくと2次方程式として簡単に解ける。

$$\underbrace{\quad}_{a} X^2 + \underbrace{\quad}_{b} X + \underbrace{\quad}_{c} = 0$$

$$X = \frac{-\left(\underbrace{\quad}_{b}\right) \pm \sqrt{\left(\underbrace{\quad}_{b}\right)^2 - 4 \times \underbrace{\quad}_{a} \times \underbrace{\quad}_{c}}}{2 \times \underbrace{\quad}_{a}} = \boxed{\quad}$$

$$x = \boxed{\quad}$$

したがって、 π 軌道エネルギー $\varepsilon_i = \alpha - x_i \beta$ は、 $\varepsilon_1 < \varepsilon_2 < \varepsilon_3 < \varepsilon_4$ とすると

$$\varepsilon_1 = \boxed{\quad}$$

$$\varepsilon_2 = \boxed{\quad}$$

$$\varepsilon_3 = \boxed{\quad}$$

$$\varepsilon_4 = \boxed{\quad}$$

以上から、ブタジエンの場合、基底状態であるときの全 π 電子エネルギー E_0 の値は

$$E_0 = \boxed{\quad}$$

また、1電子励起状態であるときの全 π 電子エネルギー E_1 の値は

$$E_1 = \boxed{\quad}$$

さらに、ブタジエンの場合、 $\pi\pi^*$ 遷移エネルギー $\Delta E_{\pi\pi^*}$ は

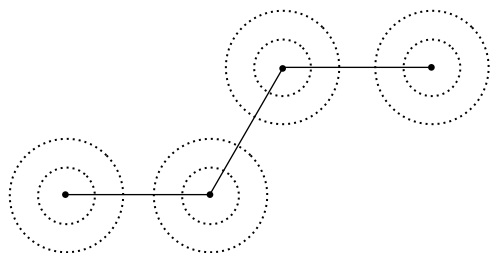
$$\Delta E_{\pi\pi^*} = \boxed{\quad}$$

となる。したがって、エチレンの $\pi\pi^*$ 遷移エネルギー $\Delta E_{\pi\pi^*}$ の値 $\Delta E_{\pi\pi^*} = \boxed{\quad}$ と比較して、

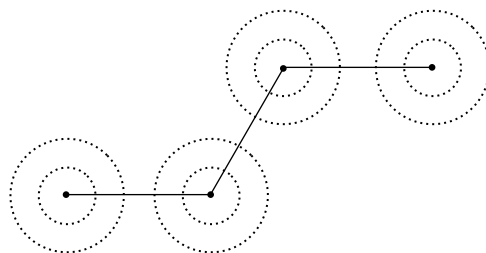
ブタジエン $\pi\pi^*$ 遷移エネルギーの値は $\boxed{\quad}$ (選択肢：大きく・小さく) になっている。

問3) 問2の波動関数 Ψ_i を下図を用いて模式的に表せ。ただし、図中の半径の大きな方の円は展開係数 C_i の値が大きい場合、半径の小さな方の円は展開係数 C_i の値が小さい場合に対応し、展開係数 C_i の値が正であれば円を斜線で塗り、負であれば円を黒く塗りつぶすこと。

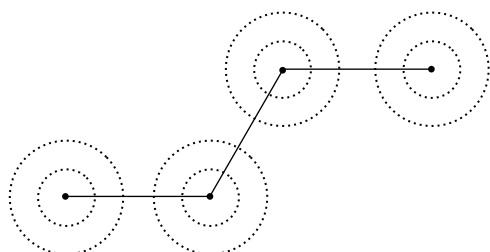
① Ψ_1 の模式図



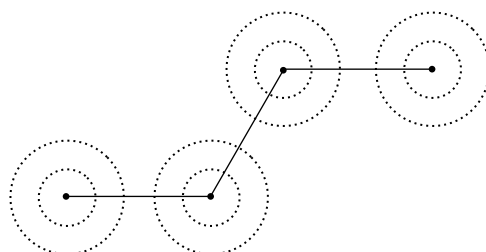
② Ψ_2 の模式図



③ Ψ_3 の模式図

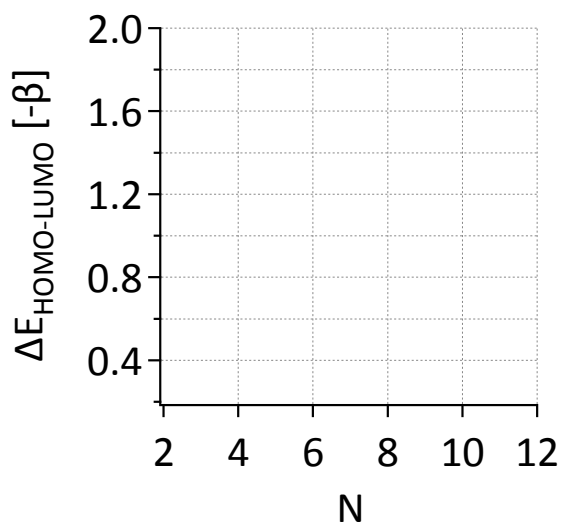


④ Ψ_4 の模式図



問4) N 個の炭素原子を持つポリエンについて $N=2, 4, 6, 8, 10, 12$ の場合の HOMO-LUMO エネルギー差 (ΔE) を求めて、下の表とグラフに結果をまとめよ。

N	ϵ_{HOMO}	ϵ_{LUMO}	ΔE
2			
4			
6			
8			
10			
12			



問題

ブタジエン $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ の π 電子状態について次の問いに答えよ。ただし、ヒュッケル法を使って求めた π 電子波動関数 Ψ_i ($i = 1\sim 4$) と π 軌道エネルギー ε_i を以下とする:

$$\begin{cases} \Psi_1 = 0.3717\varphi_1 + 0.6015\varphi_2 + 0.6015\varphi_3 + 0.3717\varphi_4, & \varepsilon_1 = \alpha + 1.6180\beta \\ \Psi_2 = 0.6015\varphi_1 + 0.3717\varphi_2 - 0.3717\varphi_3 - 0.6015\varphi_4, & \varepsilon_2 = \alpha + 0.6180\beta \\ \Psi_3 = 0.6015\varphi_1 - 0.3717\varphi_2 - 0.3717\varphi_3 + 0.6015\varphi_4, & \varepsilon_3 = \alpha - 0.6180\beta \\ \Psi_4 = 0.3717\varphi_1 - 0.6015\varphi_2 + 0.6015\varphi_3 - 0.3717\varphi_4, & \varepsilon_4 = \alpha - 1.6180\beta \end{cases}$$

問1) ブタジエンの3つの π 結合の結合次数 P_{uv} の値を答えよ。

$$P_{12} =$$

$$P_{23} =$$

$$P_{34} =$$

問2) 下記の文章中の括弧で示す部分について、適切な語句を選べ

問1の結果から、ブタジエンの2番目と3番目の炭素間を繋ぐ結合は、基底状態では、他の結合に比べて距離が (長く ・ 短く) になっていると予想できる。

問3) $\pi\pi^*$ 励起したブタジエンの3つの π 結合の結合次数 P_{uv} の値を答えよ。

$$P_{12} =$$

$$P_{23} =$$

$$P_{34} =$$

問4) 下記の文章中の括弧で示す部分について、適切な語句を選べ

問3の結果から、ブタジエンの2番目と3番目の炭素間を繋ぐ結合は、励起状態では、基底状態に比べて距離が (長く ・ 短く) になっていると予想できる。

問5) ブタジエンカチオン $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2]^+$ の3つの π 結合の結合次数 P_{uv} の値を答えよ。

$$P_{12} =$$

$$P_{23} =$$

$$P_{34} =$$

問6) ブタジエンカチオン $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2]^+$ の4つの炭素原子上の π 電子密度 Q_u の値を答えよ。

$$Q_1 =$$

$$Q_2 =$$

$$Q_3 =$$

$$Q_4 =$$

問7) ブタジエンカチオン $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2]^+$ の化学的性質について書かれた下記文章を読み、問5と問6の結果から、内容が正しければ「正」、誤りであれば「誤」を丸で囲め。

- a. 負（マイナス）の電荷を帯びた原子や分子が近づいたときには、1番目の炭素原子よりも2番目の炭素原子の方に強く引きつけられる。

【 正 ・ 誤 】

- b. 正（プラス）の電荷を帯びた原子や分子が近づいたときは、3番目の炭素原子よりも4番目の炭素原子の方に強く引きつけられる。

【 正 ・ 誤 】

- c. 1番目と2番目の炭素間を繋ぐ結合は、中性状態に比べて長くなる。

【 正 ・ 誤 】

- d. 2番目と3番目の炭素間を繋ぐ結合も、中性状態に比べて長くなる。

【 正 ・ 誤 】

問題

ベンゼン C_6H_6 の π 電子状態について以下の問いに答えよ。ただし、解を求める際にはヒュッケル近似に基づくWebアプリ (<http://m.hulis.free.fr/hulis.html>) を用いても良い。空欄部分には最も適切な変数・式・数値などを記入せよ。また、 π 電子状態の波動関数は炭素の各 p_z 軌道 φ を線形結合したものの

$$\Psi_i = \sum_p C_p^{(i)} \varphi_p \text{ を用いる。積分値は } \langle \varphi_p | \mathbf{H} | \varphi_p \rangle = H_{pp} = \alpha, \langle \varphi_p | \mathbf{H} | \varphi_q \rangle = H_{pq} = \beta \text{ とする。}$$

問1) π 軌道エネルギー ε_i の値を答えよ。ただし、 $\varepsilon_1 < \varepsilon_2 < \varepsilon_3 < \varepsilon_4 < \varepsilon_5 < \varepsilon_6$ とする。

$$\varepsilon_1 = \boxed{}$$

$$\varepsilon_2 = \boxed{}$$

$$\varepsilon_3 = \boxed{}$$

$$\varepsilon_4 = \boxed{}$$

$$\varepsilon_5 = \boxed{}$$

$$\varepsilon_6 = \boxed{}$$

問2) 問1) に対する規格化された波動関数 Ψ_i を表す式を答えよ。

$$\Psi_1 = \boxed{} \varphi_1 + \boxed{} \varphi_2 + \boxed{} \varphi_3 + \boxed{} \varphi_4 + \boxed{} \varphi_5 + \boxed{} \varphi_6$$

$$\Psi_2 = \boxed{} \varphi_1 + \boxed{} \varphi_2 + \boxed{} \varphi_3 + \boxed{} \varphi_4 + \boxed{} \varphi_5 + \boxed{} \varphi_6$$

$$\Psi_3 = \boxed{} \varphi_1 + \boxed{} \varphi_2 + \boxed{} \varphi_3 + \boxed{} \varphi_4 + \boxed{} \varphi_5 + \boxed{} \varphi_6$$

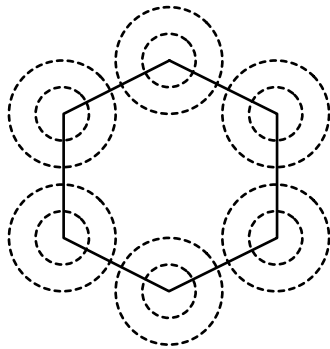
$$\Psi_4 = \boxed{} \varphi_1 + \boxed{} \varphi_2 + \boxed{} \varphi_3 + \boxed{} \varphi_4 + \boxed{} \varphi_5 + \boxed{} \varphi_6$$

$$\Psi_5 = \boxed{} \varphi_1 + \boxed{} \varphi_2 + \boxed{} \varphi_3 + \boxed{} \varphi_4 + \boxed{} \varphi_5 + \boxed{} \varphi_6$$

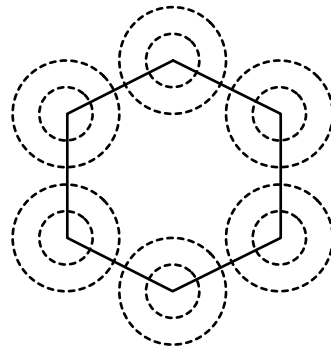
$$\Psi_6 = \boxed{} \varphi_1 + \boxed{} \varphi_2 + \boxed{} \varphi_3 + \boxed{} \varphi_4 + \boxed{} \varphi_5 + \boxed{} \varphi_6$$

問3) 問2の波動関数 Ψ_i を下図を用いて模式的に表せ。ただし、図中の半径の大きな方の円は展開係数 C_i の値が大きい場合、半径の小さな方の円は展開係数 C_i の値が小さい場合に対応し、展開係数 C_i の値が正であれば円を斜線で塗り、負であれば円を黒く塗りつぶすこと。

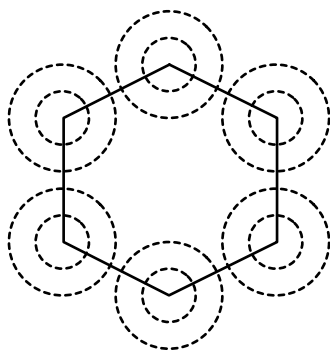
① Ψ_1 の模式図



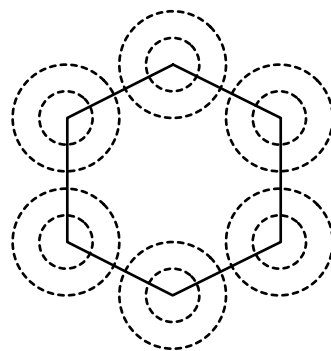
② Ψ_2 の模式図



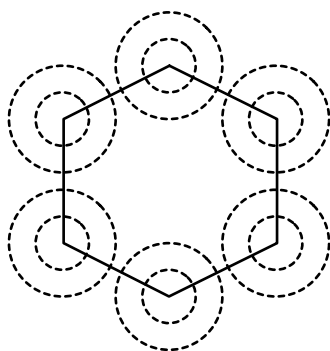
③ Ψ_3 の模式図



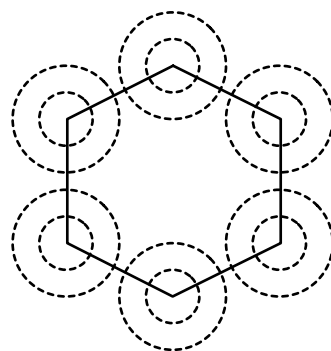
④ Ψ_4 の模式図



⑤ Ψ_5 の模式図

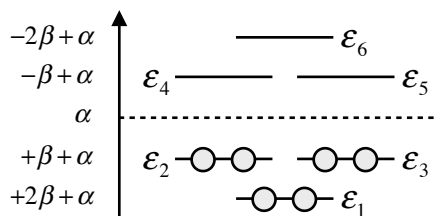


⑥ Ψ_6 の模式図

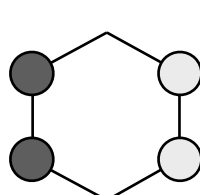


問題

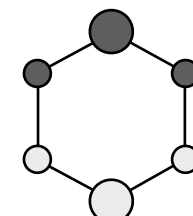
ベンゼン C_6H_6 の π 電子状態について、次の問いに答えよ。ただし、ヒュッケル法を使って求めた π 電子波動関数 Ψ_i ($i = 1 \sim 6$) に対応するエネルギー準位は下図 (a) とする。また、 Ψ_2 と Ψ_3 を模式的に表した図を (b) および (c) とする。



(a) π 軌道エネルギー準位図

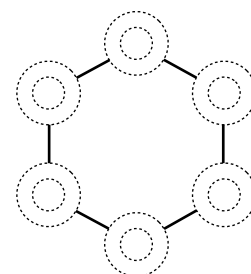


(b) Ψ_2 の模式図

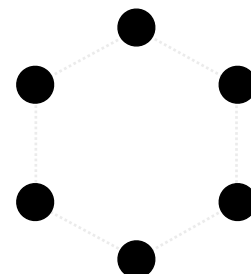


(c) Ψ_3 の模式図

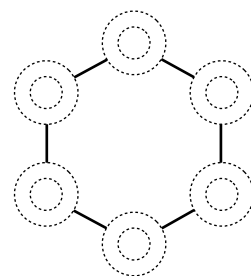
問1) Ψ_2 に対応する π 軌道から電子が1個脱離してベンゼンカチオン $C_6H_6^+$ となったときの電子密度の分布を右図に模式的に示せ。ただし、電子密度は2つの異なる値を持つ。このうち、大きな値を持つ部分は「外側の円」を塗りつぶし、小さな値を持つ部分は「内側の円」を塗りつぶすこと。



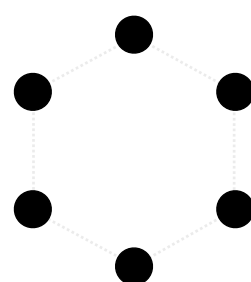
問2) 問1と同様に、 Ψ_2 に対する π 軌道から電子が1個だけ脱離してベンゼンカチオン $C_6H_6^+$ となったときの結合次数を右図に模式的に示せ。ただし、結合次数は2つの異なる値を持つ。このうち、大きな値を持つ結合の場合は原子を示す黒丸間を「直線」でつなぎ、小さな値を持つ結合の場合は黒丸間を「点線」でつなぐこと。



問3) Ψ_3 に対応する π 軌道から電子が1個脱離してベンゼンカチオン $C_6H_6^+$ となったときの電子密度の分布を右図に模式的に示せ。ただし、電子密度は2つの異なる値を持つ。また、模式的な表し方は問1と同様とする。

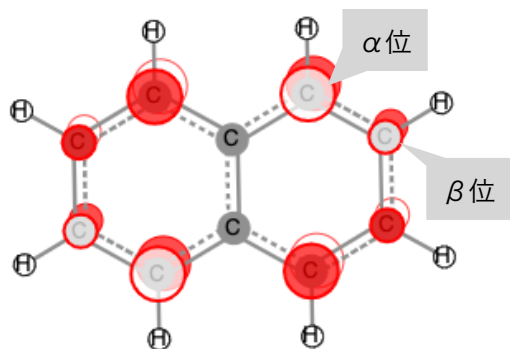


問4) 問3と同様に、 Ψ_3 に対する π 軌道から電子が1個だけ脱離してベンゼンカチオン $C_6H_6^+$ となったときの結合次数を右図に模式的に示せ。ただし、結合次数は2つの異なる値を持つ。また、模式的な表し方は問2と同様とする。

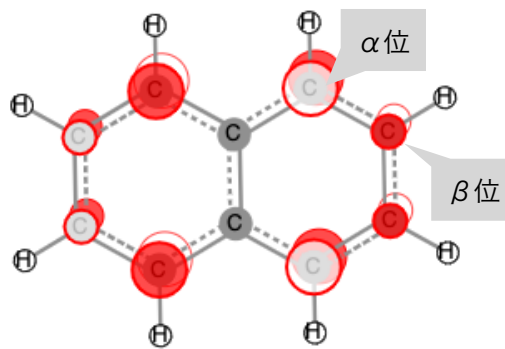


問題

ナフタレンについて、分子の反応性を示すフロンティア電子密度に関する下記の問いに答えよ。ただし、この分子の α 位の最高被占有軌道 (HOMO) の展開係数は $C_{\alpha}^{(\text{HOMO})} = 0.43$ 、最低空軌道 (LUMO) の展開係数は $C_{\alpha}^{(\text{LUMO})} = 0.43$ である。また、 β 位については、HOMO の展開係数は $C_{\beta}^{(\text{HOMO})} = 0.26$ 、LUMO の展開係数は $C_{\beta}^{(\text{LUMO})} = -0.26$ である。



ナフタレンのHOMO



ナフタレンのLUMO

問1)

ナフタレンで求電子置換反応が起こる場合について、 α 位のフロンティア電子密度 $F_{\alpha}^{(E)}$ の値を求めよ。

問2)

ナフタレンで求電子置換反応が起こる場合について、 β 位のフロンティア電子密度 $F_{\beta}^{(E)}$ の値を求めよ。

問3)

問1と問2の結果から、ナフタレンで求電子置換反応が起こる場合の説明として最も適切なものはどれか。次の選択肢の中から1つ選び、() の中に○印を記せ。

- () 反応は α 位で優先的に起こると予想される。
- () 反応は β 位で優先的に起こると予想される。
- () 反応は α 位と β 位で同程度に起こると予想される。

問4)

ナフタレンで**求核置換**反応が起こる場合について、 α 位のフロンティア電子密度 $F_{\alpha}^{(N)}$ の値を求めよ。

問5)

ナフタレンで**求核置換**反応が起こる場合について、 β 位のフロンティア電子密度 $F_{\beta}^{(N)}$ の値を求めよ。

問6)

問4と問5の結果から、ナフタレンで**求核置換**反応が起こる場合の説明として最も適切なものはどれか。次の選択肢の中から1つ選び、()の中に○印を記せ。

- () 反応は α 位で優先的に起こると予想される。
- () 反応は β 位で優先的に起こると予想される。
- () 反応は α 位と β 位で同程度に起こると予想される。

問7)

ナフタレンで**ラジカル**的**反応**が起こる場合について、 α 位のフロンティア電子密度 $F_{\alpha}^{(R)}$ の値を求めよ。

問8)

ナフタレンで**ラジカル**的**反応**が起こる場合について、 β 位のフロンティア電子密度 $F_{\beta}^{(R)}$ の値を求めよ。

問9)

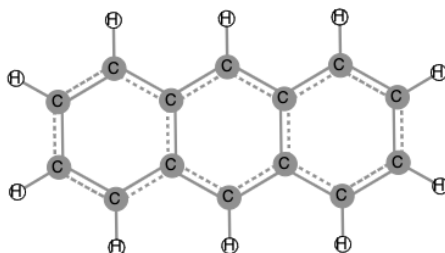
問7と問8の結果から、ナフタレンで**ラジカル**的**反応**が起こる場合の説明として最も適切なものはどれか。次の選択肢の中から1つ選び、()の中に○印を記せ。

- () 反応は α 位で優先的に起こると予想される。
- () 反応は β 位で優先的に起こると予想される。
- () 反応は α 位と β 位で同程度に起こると予想される。

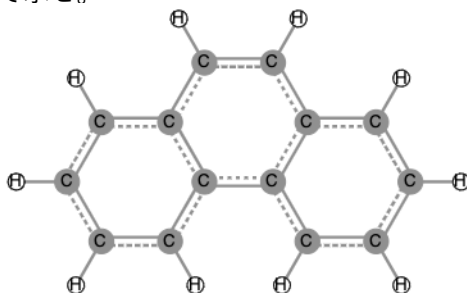
問題

芳香族分子の反応性について、以下の問いに答えよ。問いについて考えるときには、まずはヒュッケル近似に基づくWebアプリ (<http://m.hulis.free.fr/hulis.html>) を用いて電子状態を計算し、得られた分子軌道を図として読み解くことで、分子の反応性をロジカルに分析すること。

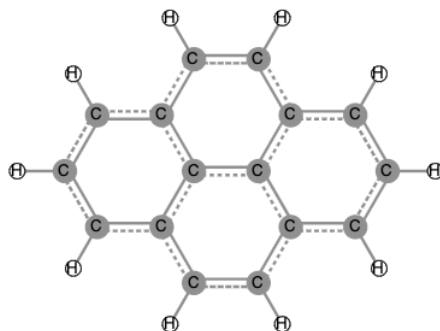
問1) アントラセンの中で**求電子置換反応**が起こりやすいと予測される部位はどこか。次に示す図を使って、適切な部位を丸印で示せ。



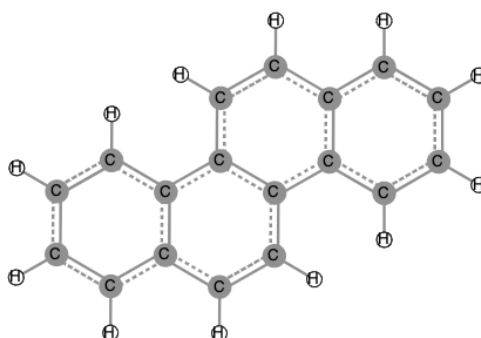
問2) フェナントレンの中で**求電子置換反応**が起こりやすいと予測される部位はどこか。次に示す図を使って、適切な部位を丸印で示せ。



問3) ピレンの中で**求電子置換反応**が起こりやすいと予測される部位はどこか。次に示す図を使って、適切な部位を丸印で示せ。



問4) クリセンの中で**求電子置換反応**が起こりやすいと予測される部位はどこか。次に示す図を使って、適切な部位を丸印で示せ。



量子化学2 演習プリント (14)

学籍番号：_____ 氏名：_____

問題

Diels-Alder 反応に関して、下記の問題に答えよ。

問1) エチレン同士では Diels-Alder 反応のような環化反応が起こるか。反応が起こるか起こらないかを答えた後、その理由について述べよ。

問2) trans-ブタジエンとエチレンの間では Diels-Alder 反応のような環化反応が起こるか。反応が起こるか起こらないかを答えた後、その理由について述べよ。

問3) cis-ブタジエンとエチレンの間で起こる Diels-Alder 反応に関して、エチレンに電子求引基であるシアノ基を導入すると、この反応はどのように変化するか。どのように変化するかを答えた後、その理由についても述べよ。