

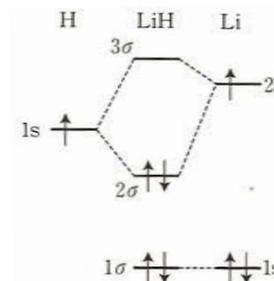
量子化学 1 : 第 1 2 回

■ 後半 (第 8 回~第 1 3 回) のスケジュール

| | |
|----|------------------|
| 8 | 分子軌道と変分原理 |
| 9 | 永年方程式・水素分子のエネルギー |
| 10 | 水素分子の波動関数・結合次数 |
| 11 | 異核 2 原子分子 |
| 12 | 電子密度・電荷密度・共役分子系 |
| 13 | 期末テスト |

異核 2 原子分子の例 : LiH (水素化リチウム分子)

H 原子の 1s 軌道と Li 原子の 2s 軌道が相互作用することで 2σ と 3σ 結合が形成される

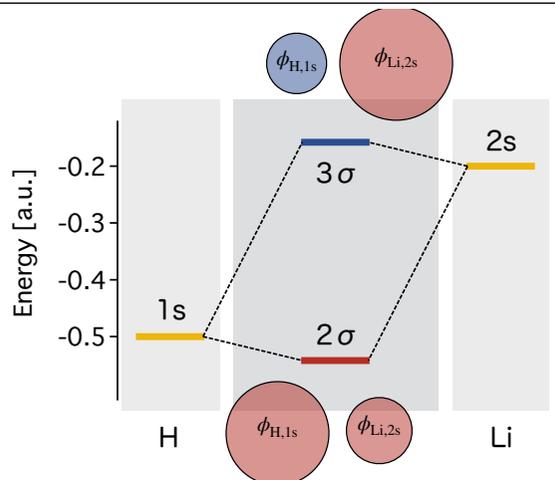


異核二原子分子の軌道エネルギーは

$$E = \frac{(\alpha_1 + \alpha_2) \pm \sqrt{(\alpha_1 - \alpha_2)^2 + 4\beta^2}}{2}$$

分子軌道は

$$\Psi = \frac{\beta}{\sqrt{\beta^2 + (E - \alpha_1)^2}} \phi_1 + \frac{E - \alpha_1}{\sqrt{\beta^2 + (E - \alpha_1)^2}} \phi_2$$



電子密度 と 部分電荷

Q) 電子密度とは?

A) 分子軌道の展開係数の値 C を二乗して、その軌道を占有する電子数 n を掛けて足した値

$$Q_u = \sum_{i=1}^{\text{occ}} n_i (C_u^{(i)})^2$$

Q) 水素化リチウムの電子密度は?

A) 水素化リチウム分子の場合は、電子が占有する 1σ と 2σ 軌道は下記のように書ける。

$$\Psi_{1\sigma} = \phi_{\text{Li},1s}$$

$$\Psi_{2\sigma} = C_{\text{H},1s} \phi_{\text{H},1s} + C_{\text{Li},2s} \phi_{\text{Li},2s}$$

したがって電子密度の値は

$$\rho_{\text{H}} = 2C_{\text{H},1s}^2, \quad \rho_{\text{Li}} = \underbrace{2 \times 1}_{\text{Li},1s} + 2C_{\text{Li},2s}^2$$

Q) 部分電荷とは?

A) 原子核の正電荷を Z , 同じ原子核上の電子密度を ρ とすると、部分電荷 δ は下記となる。

$$\delta = Z - \rho$$

例) 水素化リチウムの場合, H と Li の部分電荷は

$$\delta_{\text{H}} = Z_{\text{H}} - \rho_{\text{H}}$$

$$\delta_{\text{Li}} = Z_{\text{Li}} - \rho_{\text{Li}}$$

もちろん, $Z_{\text{H}} = +1$, $Z_{\text{Li}} = +3$ である。

演習 (8)

水素化リチウム分子について、H 原子および Li 原子の電子密度と部分電荷の値を答えよ。

10

Q) 異核二原子分子の分極とは？

A) 化学結合を形成する2つの原子の電子密度が異なる

場合、正あるいは負の電荷を持つ部分が生じる



11

「量子化学2」では何を学ぶ？

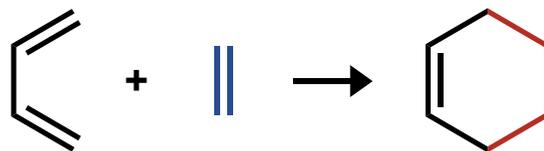
コンピューター化学



化学反応を予測する

Diels-Alder反応とは？

共役ジエンにアルケンが付加して6員環構造を生成する [4+2] 環化付加反応



共役ジエン
(4)

アルケン
(2)

6員環構造

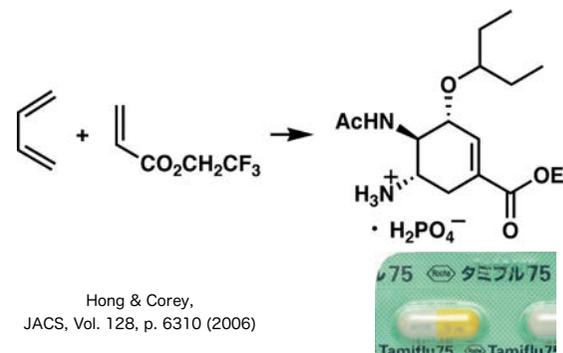
1,3-ブタジエン

エチレン

シクロヘキセン

Diels-Alder反応 を利用すると…

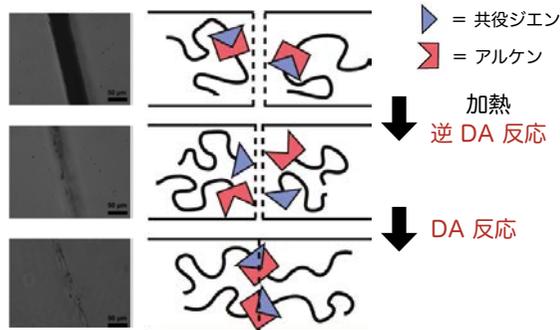
インフルエンザ治療薬を合成できる



Hong & Corey,
JACS, Vol. 128, p. 6310 (2006)

Diels-Alder反応 を利用すると…

自己修復するポリマー材料を設計できる



量子化学計算とは？

シュレディンガー方程式をコンピュータを用いてまあま厳密に解き、定量的な精度で研究開発の実際的な問題解決ができる

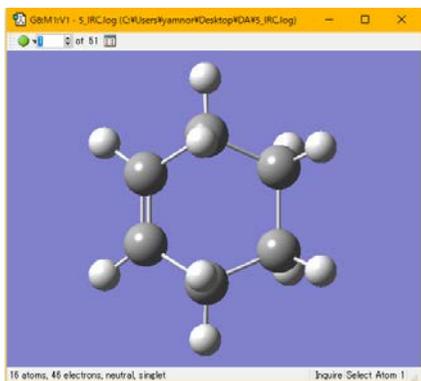


量子化学計算 をお手軽に体験できるよ！

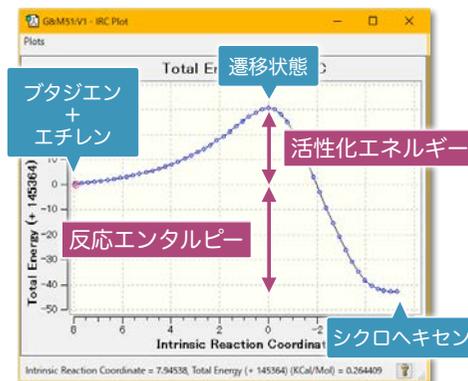
➔ MolCalc (<https://molcalc.org>)



Diels-Alder反応をシミュレーション

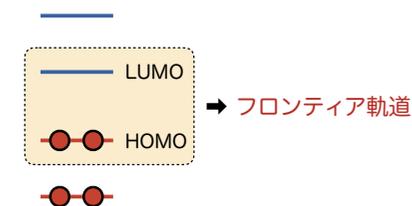


Diels-Alder反応のエネルギー変化



Q) 化学反応の主役を果たすのはどのような軌道か？

A) エネルギー的に最も不安定な占有軌道 (HOMO) と最も安定な非占有軌道 (LUMO) である



21

Q) フロンティア軌道に基づく、
化学反応を予測することができるのでは？

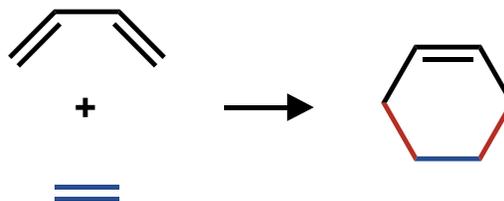
A) できる → フロンティア軌道理論



福井謙一 (1918~1998)
1981年にノーベル化学賞を受賞

22

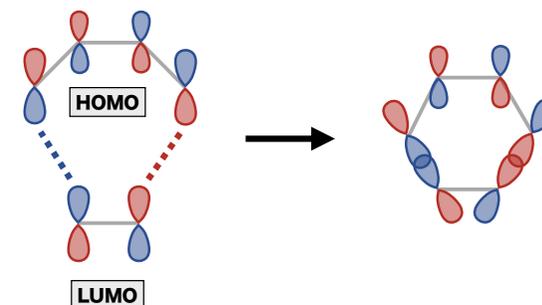
Q) Diels-Alder反応をフロンティア軌道論で考えると？



23

Q) Diels-Alder反応をフロンティア軌道論で考えると？

A) ブタジエンのHOMOとエチレンのLUMOが相互作用することで、環化(結合形成)が起こる

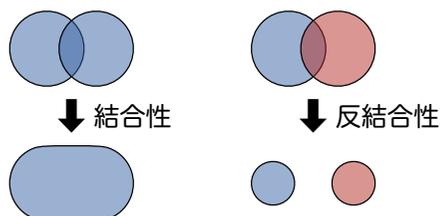


24

軌道相互作用：法則①

軌道の位相が揃っていると「結合性」の相互作用となる

- 相互作用する部分には「化学結合ができる」
- 生成する化合物が「より安定になる」

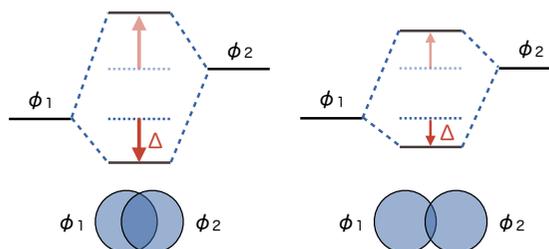


25

軌道相互作用：法則②

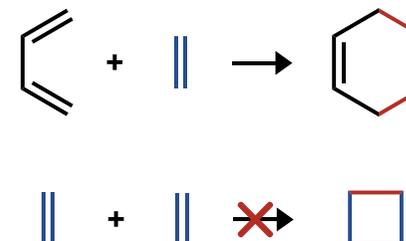
2つの分子軌道の重なりが大きいほど相互作用は強い

- 占有軌道の「安定化量 (Δ) が大きくなる」
- 生成する化合物が「より安定になる」



26

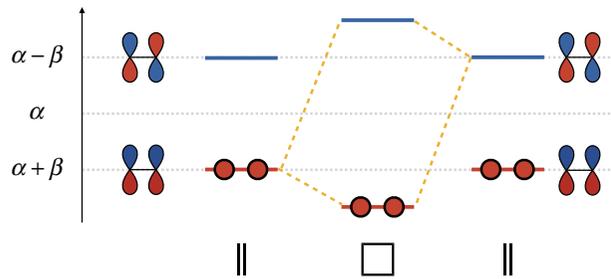
問① エチレンとブタジエンでは環化反応が起こるが、
エチレン同士では反応が起こらない。なぜか？



27

問①のヒント

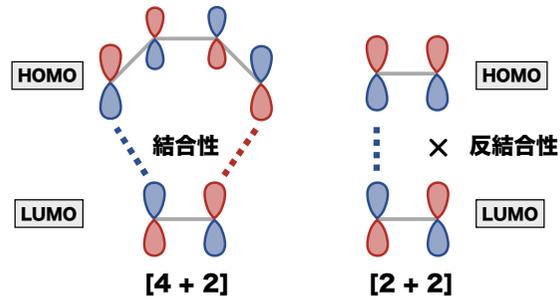
2つのエチレンのHOMOとLUMOの位相はそろっているのだろうか？ → 軌道相互作用の「法則①」



28

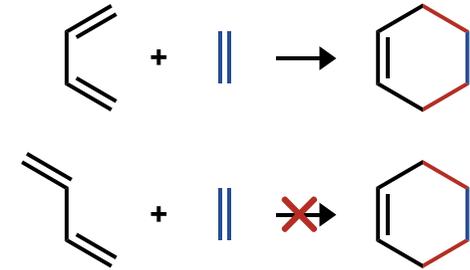
問①の解答

エチレン同士の場合、HOMO と LUMO の位相がそろわない → 結合を形成しない（法則①）



29

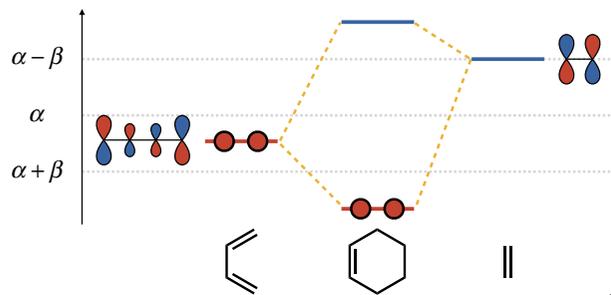
問② Diels-Alder 反応が起こるとき、ブタジエンはシス型である必要がある。なぜか？



30

問②のヒント

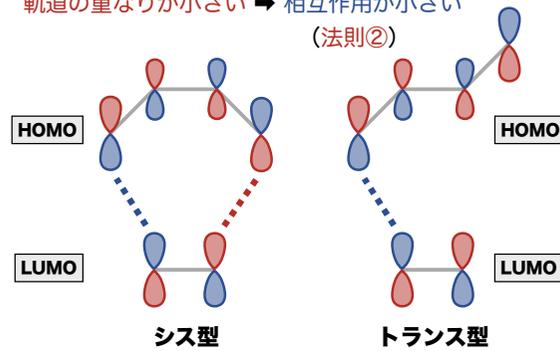
ブタジエンのシス型とトランス型では、軌道の重なりはどう違う？ → 軌道相互作用の「法則②」



31

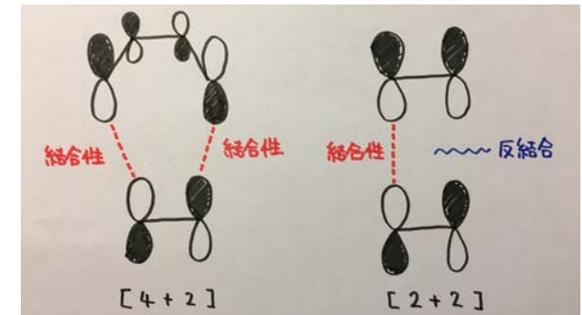
問②の解答

トランス型の場合、HOMO と LUMO の軌道の重なりが小さい → 相互作用が小さい（法則②）



32

できる化学者は「図」や「模型」で考えて、量子化学計算で理論的に検証する！



33