

# スペクトル実験

## 注意事項

ここに記載されている問題は、以下のテキストを参考に作成しています。著作権保護の問題があるので授業の学習用としてのみ使用し、第三者に再配布しないでください。また無断転載・掲載、商用利用は絶対にしないで下さい。本資料の内容は、教育段階に見合う正確さを確保するよう留意して作られていますが、その完全性を保証するものではありません。

「計算科学実験」 堀 憲次/山崎玲子 著(丸善株式会社)

「分子軌道法でみる有機反応」-MOPAC 演習-  
田辺和俊/堀 憲次 編(丸善株式会社)

「計算有機化学実験」  
園田高明/友田修司/堀 憲次/平山俊一/千住孝俊 共訳(アイネック学術出版)

# 実験 振動解析

## 実験 1 基準振動.

Table 1

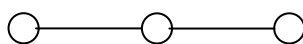
molecules	Experimental				Calculation			
	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	$\nu_4$	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	$\nu_4$
CO <sub>2</sub>	1333	667	2349					
CS <sub>2</sub>	658	397	1535					
HCN	2097	712	3311					
SCN <sup>-</sup>	743	470	2066					
H <sub>2</sub> O	3657	1595	3756	—				—
H <sub>2</sub> S	2615	1183	2626	—				—
NO <sub>2</sub>	1318	750	1618	—				—

問 1 Table 1 の分子の基準振動数を計算し、実測値と比較せよ。

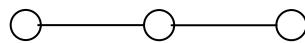
- ①構造の最適化【PM3 EF PRECISE】 SCN<sup>-</sup>の場合【PM3 EF CHARGE=-1 PRECISE】
- ②振動解析【PM3 FORCE】

問 2 直線分子(CO<sub>2</sub>・CS<sub>2</sub>・HCN・SCN<sup>-</sup>)と二等辺三角形分子(H<sub>2</sub>O・H<sub>2</sub>S・NO<sub>2</sub>)の基準振動ベクトルを図示せよ。また、直線分子について各振動が赤外活性・ラマン活性のいずれか指摘せよ。

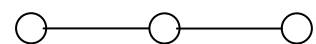
【直線分子】



$\nu_1$

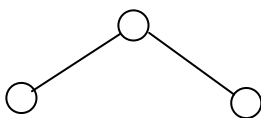


$\nu_2$

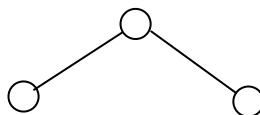


$\nu_3$

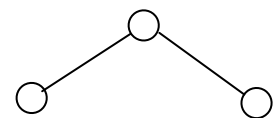
【二等辺三角形分子】



$\nu_1$



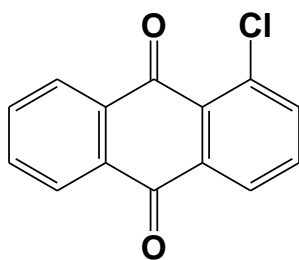
$\nu_2$



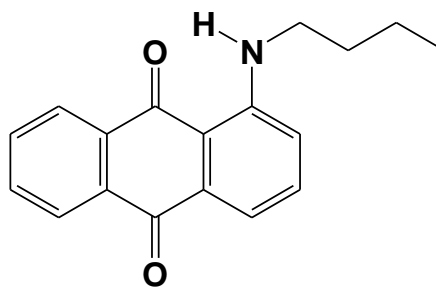
$\nu_3$

# 実験 アントラキノン系色素の UV スペクトル

1-クロロアントラキノンと1-アミノアントラキノンの発色メカニズムを明らかにする。



1-クロロアントラキノン



1-ブチルアミノアントラキ

問1 1-クロロアントラキノン, 1-ブチルアミノアントラキノンの構造を最適化し, 最も長波長側に現れると思われる吸収帯の波長を予想せよ.

【キーワード: AM1 EF PRECISE VECTORS】

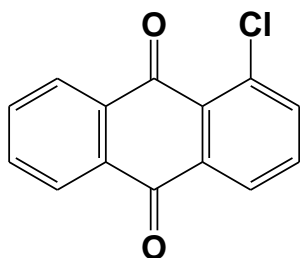
問2 1-クロロアントラキノン, 1-ブチルアミノアントラキノンの最適化された構造を使って, MOS-F で吸収スペクトルを計算せよ.

【キーワード: INDO/S ECharge CI(15 15)】

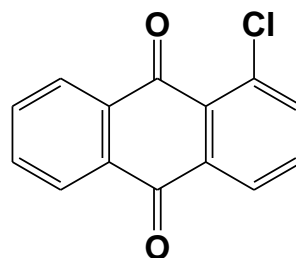
Table 1

compounds	$\lambda_{\max}$ /nm	
	Exp.	Calc.
		AM1 MOS-F/CI
1-chloroanthraquinone	330	
1-butylaminoanthraquinone	500	

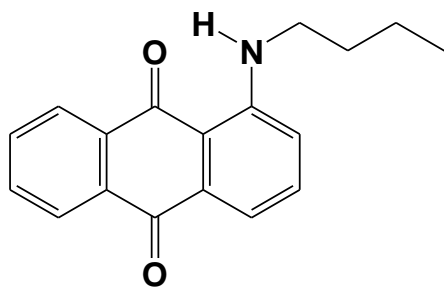
問3 1-クロロアントラキノン, 1-アミノアントラキノンの水素原子以外の重原子について HOMO および LUMO の LCAO 軌道係数を求めよ.



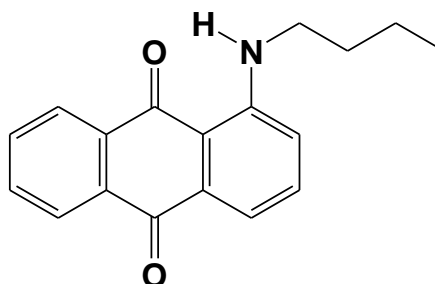
HOMO の軌道係数



LUMO の軌道係数

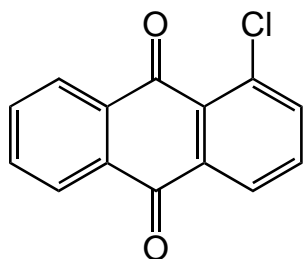


HOMO の軌道係数

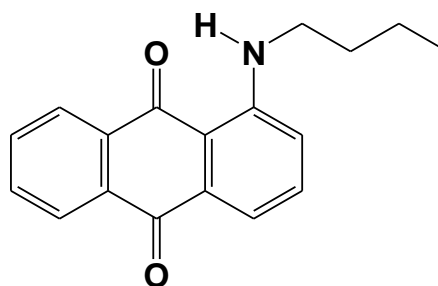


LUMO の軌道係数

問 4 1-クロロアントラキノン, 1-ブチルアミノアントラキノンの HOMO→LUMO への一電子遷移にともなう各原子(水素原子以外)上の電子密度変化を計算せよ.



電子密度変化(HOMO→LUMO)



電子密度変化(HOMO→LUMO)