

基礎量子化学

2014年4月～8月

7月11日 第13回

11章 分子構造

分子軌道法

11・6 ヒュッケル近似

ヘテロ原子を含む π 電子系

担当教員:

福井大学大学院工学研究科生物応用化学専攻教授

前田史郎

E-mail: smaeda@u-fukui.ac.jp

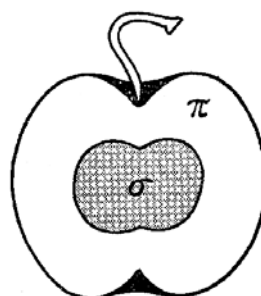
URL: <http://acbio2.acbio.u-fukui.ac.jp/phychem/maeda/kougi>

教科書:

アトキンス物理化学(第8版)、東京化学同人

10章 原子構造と原子スペクトル

11章 分子構造



1

7月4日

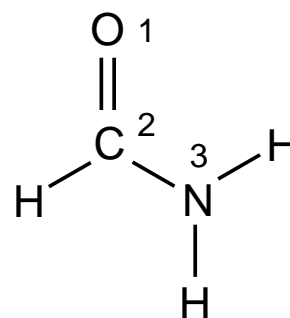
問題. ホルムアミドのヒュッケル分子軌道について次の問に答えよ.

(1) 永年方程式を書け. ただし, 原子には図のように番号を付け, 酸素原子および窒素原子に係わるパラメータはストライトウィーザーがまとめた値を用いる.

(2) ホルムアミドの分子軌道ダイヤグラムを描け.

(3) 3個の分子軌道 ϕ とその軌道エネルギー E は次の通りである. 各原子の電子密度と各結合の結合次数を求めよ.

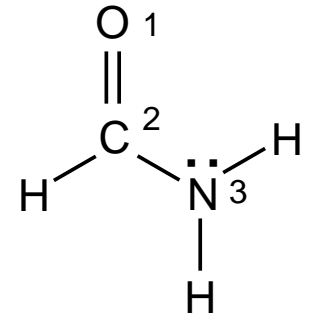
	$\chi[1]$	$\chi[2]$	$\chi[3]$	E
	O	C	N	
$\phi[1]$	0.502	0.499	0.706	$\alpha + 1.995\beta$
$\phi[2]$	0.724	0.206	-0.659	$\alpha + 1.283\beta$
$\phi[3]$	0.474	-0.842	0.259	$\alpha - 0.778\beta$



(4) ホルムアミドの共鳴構造式を描き, ホルムアルデヒドのヒュッケル分子軌道計算結果と比較して, 各原子上の電子密度と結合次数について議論せよ.

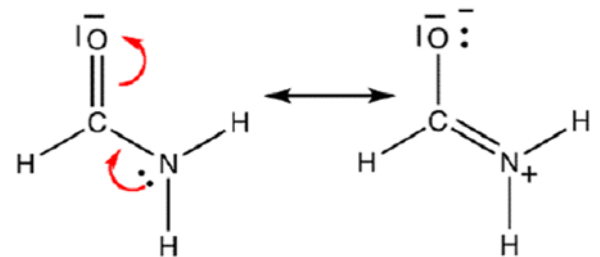
(0) まず最初に, π 電子系に参加している原子オービタル(原子軌道)の数と π 電子の数を決める必要がある.

ホルムアミドの共鳴構造式を書く. π 電子系には酸素原子, 炭素原子, 窒素原子が1個ずつ参加しているので, それぞれの原子から1個ずつの合計**3個の原子オービタル**が参加している. 永年行列式は3行3列である. そして, 酸素原子と炭素原子は1個ずつ, 窒素原子は2個の2p電子を π 共役電子系に提供している. **4 π 電子系**である. 各原子に番号を付けて永年方程式を書くと下のようになる.



永年方程式

$$\begin{array}{c} 1 \\ \text{O} \\ 2 \\ \text{C} \\ 3 \\ \text{N} \end{array} \begin{pmatrix} \alpha_{\text{O}} - E & \beta_{\text{C=O}} & 0 \\ \beta_{\text{C=O}} & \alpha_{\text{C}} - E & \beta_{\text{C-N}} \\ 0 & \beta_{\text{C-N}} & \alpha_{\text{N}} - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = 0$$



ホルムアミドの共鳴構造式

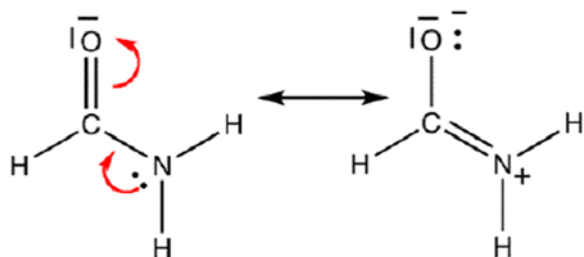
(1)永年方程式を書け. ただし, 原子には図のように番号を付け, 酸素原子および窒素原子に係わるパラメータはスライトウィーザーがまとめた値を用いる.

永年方程式を書くには, クーロン積分 α と共鳴積分 β を見積もる必要がある.

(1)クーロン積分 α ...ヘテロ原子が何個の電子を π 電子系に提供しているかを定める. 窒素原子の例では, ピリジンの窒素原子は1個, ピロールは2個の2p電子を π 電子系へ提供しているので, ピリジンは $N\cdot$, ピロールは $N\cdot$ のパラメータを用いる.

(2)共鳴積分 β 単結合なのか, 二重結合なのか, π 共役系の中の結合なのか, によって, b_{X-Y} は単結合, $b_{X=Y}$ は二重結合, b_{XY} は共役している分子内の結合の場合に用いる.

b_{X-Y} は単結合, $b_{X=Y}$ は二重結合, b_{XY} は共役している分子内の結合の場合の値である. 例: $b_{C-N}=0.8$ はピロール, $b_{CN}=1.0$ はピリジンの場合に用いる.



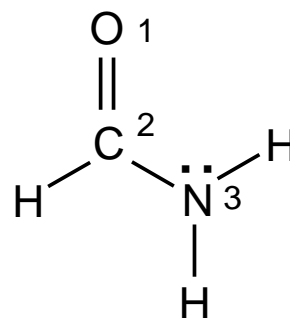
ホルムアミドの共鳴構造式
窒素原子は2個の電子を,
酸素原子は1個の電子を π
電子系に提供している. したがって, a_x にはNとOを選ぶ. b_{xy} には, C=OとC-Nを選ぶ.

表 6.2 ヘテロ原子のパラメータ

原子X	a_x	結合XY	b_{xy}
\dot{N}	0.5	CN	1.0
\ddot{N}	1.5	C-N	0.8
\dot{O}	1.0	C=O	1.0
\ddot{O}	2.0	C-O	0.8
F	3.0	N-O	0.7
Cl	2.0	C-F	0.7
Br	1.5	C-Cl	0.4
		C-Br	0.3

Streitwieser Jr., A. : Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, John Wiley & Sons, New York (1961)

$$\begin{array}{c}
 \begin{array}{ccc}
 1 & 2 & 3 \\
 O & C & N
 \end{array} \\
 \begin{array}{c}
 1 \ O \\
 2 \ C \\
 3 \ N
 \end{array}
 \begin{pmatrix}
 \alpha_O - E & \beta_{C=O} & 0 \\
 \beta_{C=O} & \alpha_C - E & \beta_{C-N} \\
 0 & \beta_{C-N} & \alpha_N - E
 \end{pmatrix}
 \begin{pmatrix}
 c_1 \\
 c_2 \\
 c_3
 \end{pmatrix} = 0
 \end{array}$$



酸素原子は1個, 窒素原子は2個の2p電子を π 共役電子系に提供している. O1はO \cdot を, N3はN \cdot を選ぶ. O1-C2の結合はカルボニル二重結合なのでC=O, C2-N3結合はC-N単結合なのでC-Nの値を選ぶ.

クーロン積分

$$O1: \alpha_O = \alpha + 1.0 \times \beta$$

$$C2: \alpha_C = \alpha$$

$$N3: \alpha_N = \alpha + 1.5 \times \beta$$

共鳴積分

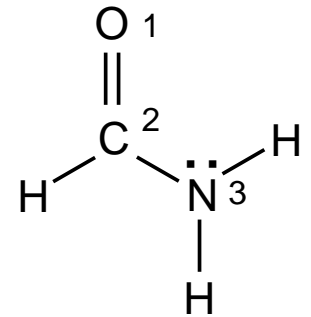
$$O1-C2: \beta_{C=O} = 1.0 \times \beta$$

$$C2-N3: \beta_{C-N} = 0.8 \times \beta$$

$$\text{永年方程式} \begin{pmatrix}
 \alpha + \beta - E & \beta & 0 \\
 \beta & \alpha - E & 0.800\beta \\
 0 & 0.800\beta & \alpha + 1.500\beta - E
 \end{pmatrix}
 \begin{pmatrix}
 c_1 \\
 c_2 \\
 c_3
 \end{pmatrix} = 0$$

$$\begin{pmatrix} \alpha + \beta - E & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - E & 0.800\beta \\ 0 & 0.800\beta & \alpha + 1.500\beta - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = 0$$

$$\begin{pmatrix} x+1 & 1 & 0 \\ 1 & x & 0.800 \\ 0 & 0.800 & x+1.500 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = 0$$

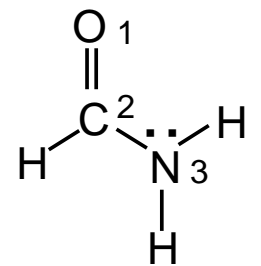
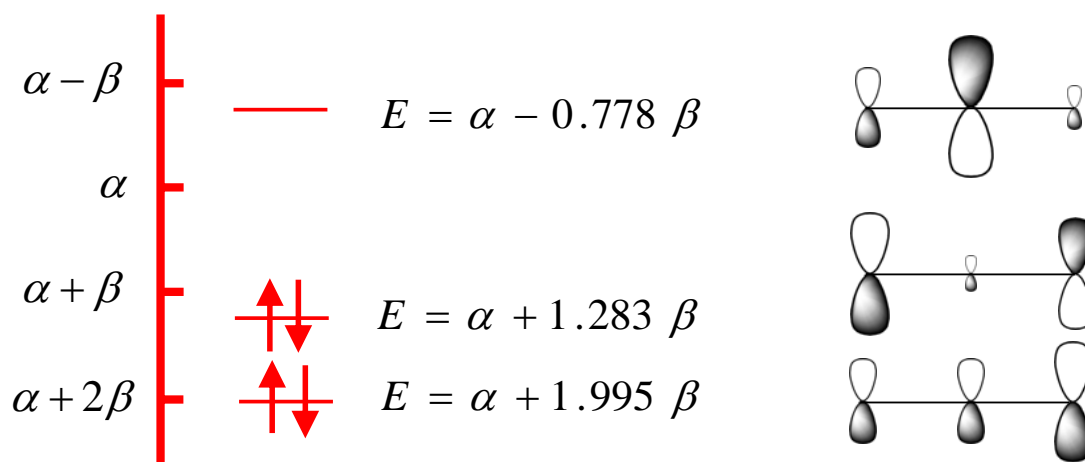


したがって、永年行列式は、

$$\begin{vmatrix} x+1 & 1 & 0 \\ 1 & x & 0.800 \\ 0 & 0.800 & x+1.500 \end{vmatrix} = 0$$

(2)ホルムアミドの分子軌道ダイヤグラムを描け。

C=O結合から2個、窒素原子N:から2個の電子が π 電子系に参加しているため、**4 π 電子系**である。



$$\begin{aligned} \text{全 } \pi \text{ 電子エネルギー } E_{\pi} &= 4\alpha + 2 \times (1.995 + 1.283)\beta \\ &= 4\alpha + 6.556\beta \end{aligned}$$

(3) 各原子の電子密度と各結合の結合次数を求めよ。

分子軌道係数	$\chi[1]$ O	$\chi[2]$ C	$\chi[3]$ N	E
$\phi[1]$	0.502	0.499	0.706	$\alpha + 1.995\beta$
$\phi[2]$	0.724	0.206	-0.659	$\alpha + 1.283\beta$
$\phi[3]$	0.474	-0.842	0.259	$\alpha - 0.778\beta$

$$\begin{aligned} \phi[1] &= c_{11}\chi[1] + c_{21}\chi[2] + c_{31}\chi[3] \\ \phi[2] &= c_{12}\chi[1] + c_{22}\chi[2] + c_{32}\chi[3] \\ \phi[3] &= c_{13}\chi[1] + c_{23}\chi[2] + c_{33}\chi[3] \end{aligned}$$

結合次数

$$P_{12} = \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_{\mu} c_{1\mu} c_{2\mu}$$

$$= n_1 c_{11} c_{21} + n_2 c_{12} c_{22}$$

$$= 2 \times 0.502 \times 0.499 + 2 \times 0.724 \times 0.206$$

$$= 0.799$$

$$P_{23} = \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_{\mu} c_{2\mu} c_{3\mu}$$

$$= n_1 c_{21} c_{31} + n_2 c_{22} c_{32}$$

$$= 2 \times 0.499 \times 0.706 + 2 \times 0.206 \times (-0.659)$$

$$= 0.433$$

電子密度

$$q_1 = \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_{\mu} c_{1\mu}^2 = n_1 c_{11}^2 + n_2 c_{12}^2$$

$$= 2 \times 0.502^2 + 2 \times 0.724^2$$

$$= 1.552$$

$$q_2 = \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_{\mu} c_{2\mu}^2 = n_1 c_{21}^2 + n_2 c_{22}^2$$

$$= 2 \times 0.499^2 + 2 \times 0.206^2$$

$$= 0.583$$

$$q_3 = \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_{\mu} c_{3\mu}^2 = n_1 c_{31}^2 + n_2 c_{32}^2$$

$$= 2 \times 0.706^2 + 2 \times 0.659^2$$

$$= 1.865$$

9

Simple Huckel Method Calculation

ヒュッケル分子軌道 計算出力例

Formamide

File of Result Data = Formamide

Number of Pi-orbitals = 3

Number of Electrons = 4

Lower Triangle of Huckel Secular Equation

```

1 2 3
1: 1.00
2: 1.00 0.00
3: 0.00 0.70 1.50
    
```

Orbital Energies and Molecular Orbitals

	1	2	3
-x	1.99498	1.28269	-0.77767
Occp	2.00	2.00	0.00
1	0.50189	0.72375	0.47359
2	0.49937	0.20460	-0.84188
3	0.70621	-0.65903	0.25874

Total Pi-Electron Energy = (3) x alpha + (6.55533) x beta

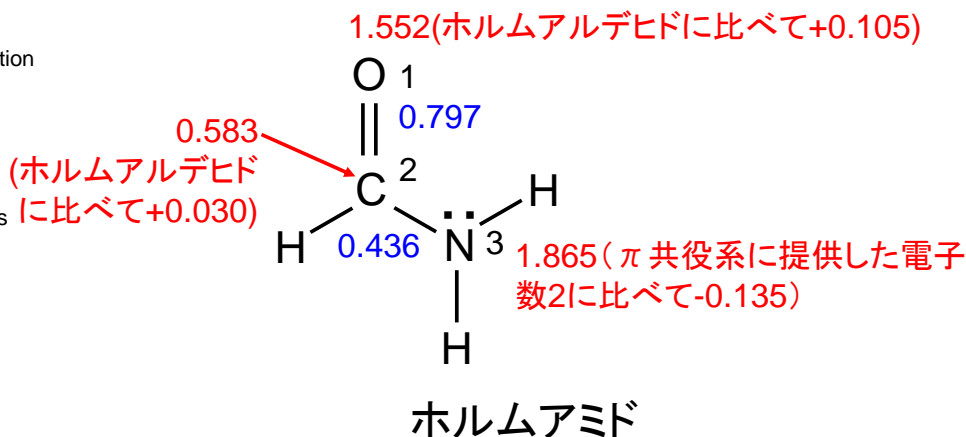
Resonance Energy = (4.55533) x beta

Electron Population on atom

atom	Population
1	1.55143
2	0.58246
3	1.86611

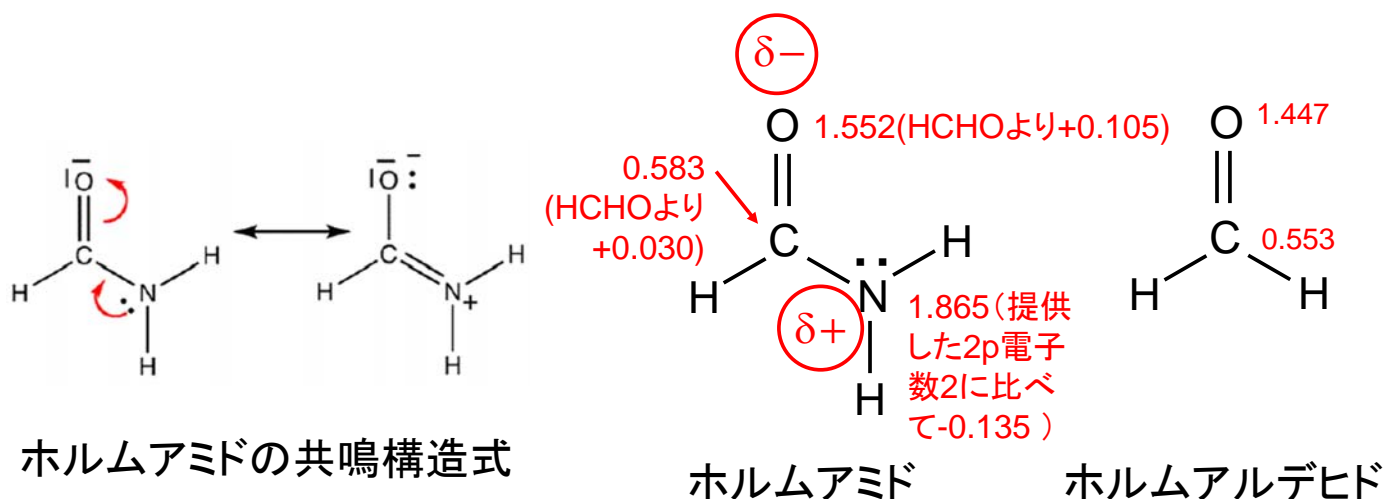
Bond-Order Matrix

2-1	0.79741	3-1	-0.24507	3-2	0.43565
-----	---------	-----	----------	-----	---------

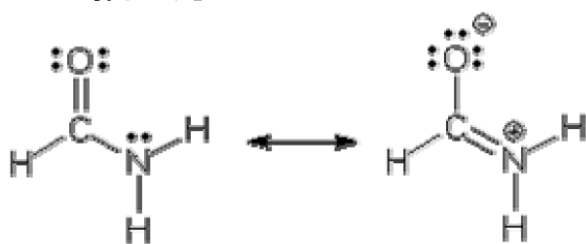


(4)ホルムアミドの共鳴構造式を描き,ホルムアルデヒドのヒュッケル分子軌道計算結果と比較して,各原子上の電子密度と結合次数について議論せよ.

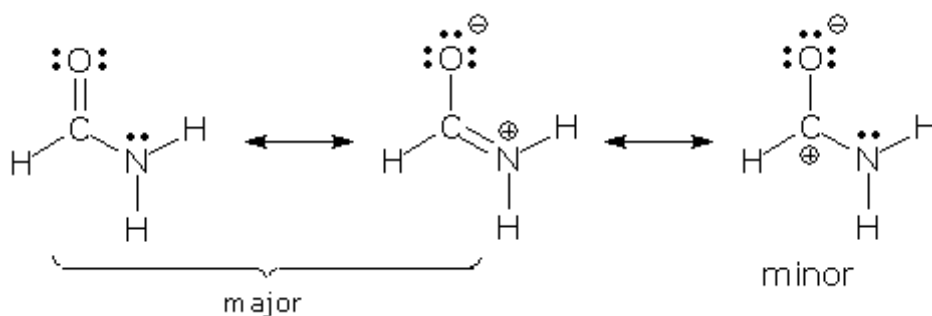
ホルムアルデヒドに比べると, N原子からC=Oへ π 電子が流れていて,特に酸素原子の電子密度が増えている。これは共鳴構造式と一致していて良く理解できる。



共鳴構造式の描き方



ホルムアミドの共鳴構造式 I



ホルムアミドの共鳴構造式 II

直鎖状ポリエンに対する一般式



直鎖状ポリエンの炭素原子の番号付け

ポリエンのヒュッケル分子軌道をエネルギーの低い順に番号を付ける

$$\phi_k = \sum_{r=1}^n c_{rk} \chi_r$$

$$\varepsilon_k = \alpha + x_k \beta$$

x_k と c_{rk} に対して次のような一般式が得られている。

$$x_k = 2 \cos\left(\frac{k\pi}{n+1}\right) \quad (k=1,2,\dots,n)$$

$$c_{rk} = \sqrt{\frac{2}{n+1}} \sin\left(\frac{kr\pi}{n+1}\right) \quad (k=1,2,\dots,n)$$

ブタジエンの場合

$$n = 4$$

$$x_k = 2 \cos\left(\frac{k\pi}{5}\right)$$

$$\varepsilon_k = \alpha + x_k \beta$$

$$x_4 = 2 \cos\left(\frac{4\pi}{5}\right) = -1.618$$

$$\varepsilon_4 = \alpha + x_4 \beta = \alpha - 1.618\beta$$

$$x_3 = 2 \cos\left(\frac{3\pi}{5}\right) = -0.618$$

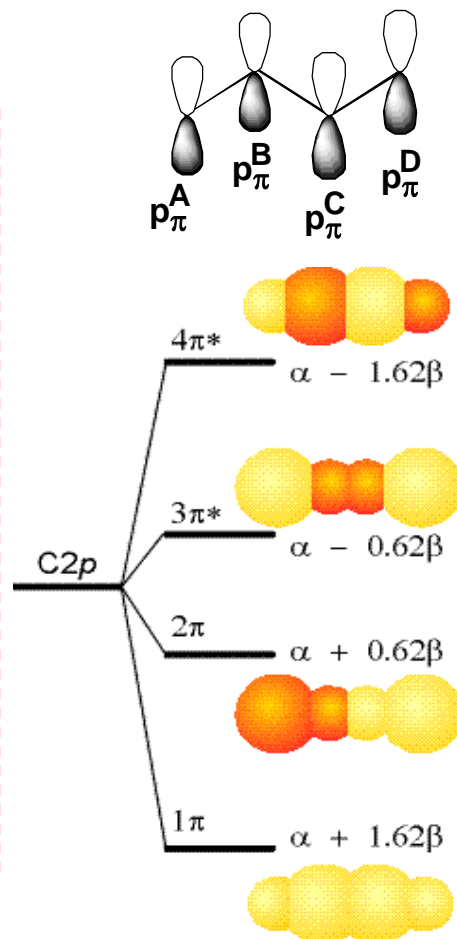
$$\varepsilon_3 = \alpha + x_3 \beta = \alpha - 0.618\beta$$

$$x_2 = 2 \cos\left(\frac{2\pi}{5}\right) = 0.618$$

$$\varepsilon_2 = \alpha + x_2 \beta = \alpha + 0.618\beta$$

$$x_1 = 2 \cos\left(\frac{\pi}{5}\right) = 1.618$$

$$\varepsilon_1 = \alpha + x_1 \beta = \alpha + 1.618\beta$$



環状ポリエンに対する一般式

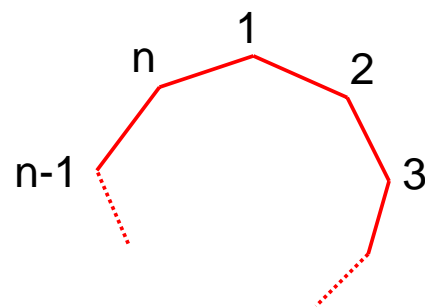
n 個の炭素からなる環状ポリエンについて
 ヒュッケル分子軌道とエネルギーの一般式
 が得られている。

軌道エネルギー $\varepsilon_k = \alpha + x_k \beta$ はエネルギーの
 高い順に

$$x_k = 2 \cos\left(\frac{2k\pi}{n}\right) \quad (k = 1, 2, \dots, n)$$

また, LCAO係数 c_{rk} は

$$\begin{aligned} c_{rk} &= \sqrt{\frac{2}{n}} \exp\left(ir \frac{2k\pi}{n}\right) \\ &= \sqrt{\frac{2}{n}} \left\{ \cos\left(\frac{2k\pi}{n} r\right) + i \sin\left(\frac{2k\pi}{n} r\right) \right\} \quad (k = 1, 2, \dots, n) \end{aligned}$$

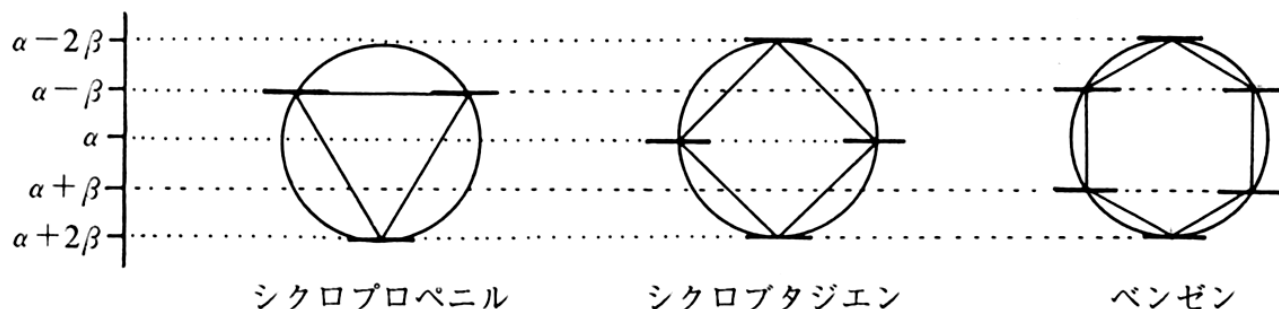


環状ポリエンの
番号付け

環状ポリエンに対する一般式

$$x_k = 2 \cos\left(\frac{2k\pi}{n}\right) \quad (k = 1, 2, \dots, n)$$

$$\begin{aligned} c_{rk} &= \sqrt{\frac{2}{n}} \exp\left(ir \frac{2k\pi}{n}\right) \\ &= \sqrt{\frac{2}{n}} \left\{ \cos\left(\frac{2k\pi}{n} r\right) + i \sin\left(\frac{2k\pi}{n} r\right) \right\} \quad (k = 1, 2, \dots, n) \end{aligned}$$



シクロプロペニル

シクロプタジエン

ベンゼン

図 6.19 環状ポリエンの HMO 軌道エネルギー
 円に内接させて各頂点の位置で軌道エネルギーがわかる。

シクロブタジエンの場合

$$n = 4$$

$$x_k = 2 \cos\left(\frac{2k\pi}{4}\right) \quad \varepsilon_k = \alpha + x_k \beta$$

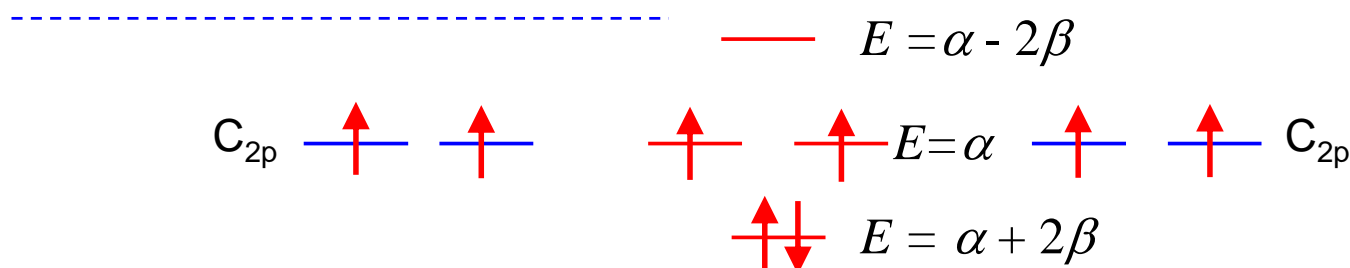
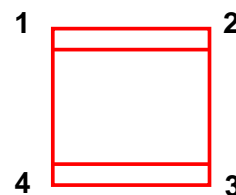
$$x_4 = 2 \cos\left(\frac{4\pi}{2}\right) = 2 \quad \varepsilon_4 = \alpha + x_4 \beta = \alpha + 2\beta$$

$$x_3 = 2 \cos\left(\frac{3\pi}{2}\right) = 0 \quad \varepsilon_3 = \alpha + x_3 \beta = \alpha$$

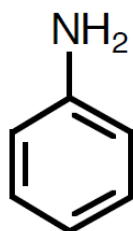
$$\varepsilon_2 = \alpha + x_2 \beta = \alpha - 2\beta$$

$$x_2 = 2 \cos\left(\frac{2\pi}{2}\right) = -2 \quad \varepsilon_1 = \alpha + x_1 \beta = \alpha$$

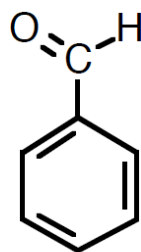
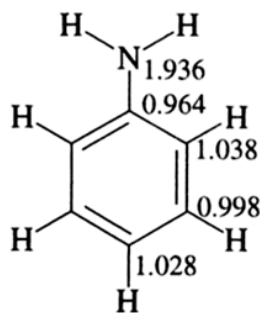
$$x_1 = 2 \cos\left(\frac{\pi}{2}\right) = 0$$



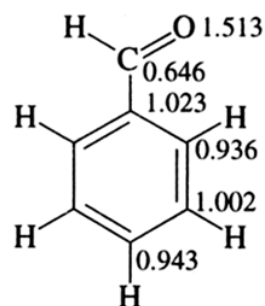
アニリンとベンズアルデヒドの電子密度と反応性



aniline



benzaldehyde



アミノ基は電子供与基であり、アニリンでは窒素原子からベンゼン環へと π 電子が流れるためオルト位とパラ位で電子密度が大きくなる。ニトロ化反応での NO_2^+ のような求電子試薬はアニリンのオルト位とパラ位で反応性が高い(オルト・パラ配向性)。

電子吸引基のベンズアルデヒドではカルボニル基が π 電子を引きつけるため、オルト位とパラ位の電子密度が小さくなり、相対的にメタ位の電子密度が大きくなる。ニトロ化反応の速度はアニリンに比べて格段に遅くなるが、反応はメタ位で起こる(メタ配向性)。

電子吸引基および電子供与基置換ベンゼンの共鳴構造式

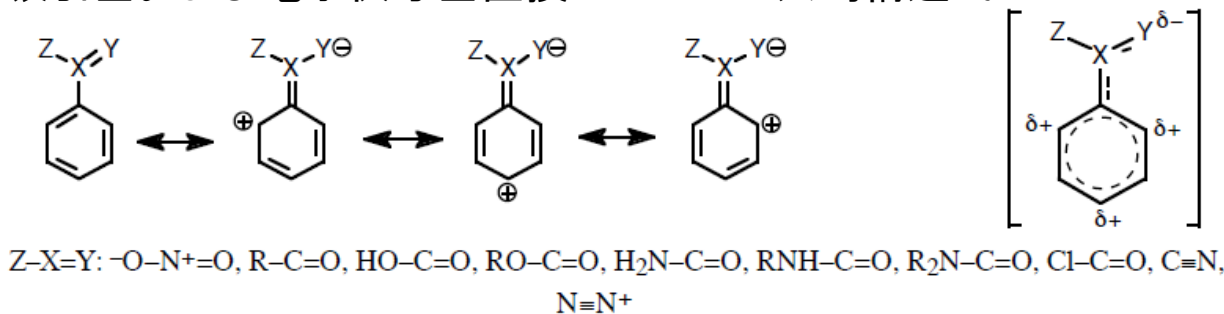


Figure 19.12 The resonance effects of an electron-withdrawing substituent on benzene are to decrease the overall electron density of the ring and to accumulate positive charge at the positions *ortho* and *para* to the substituent. These substituents deactivate the ring towards electrophilic aromatic substitution and when substitution occurs, it occurs preferentially *meta* to the substituent.

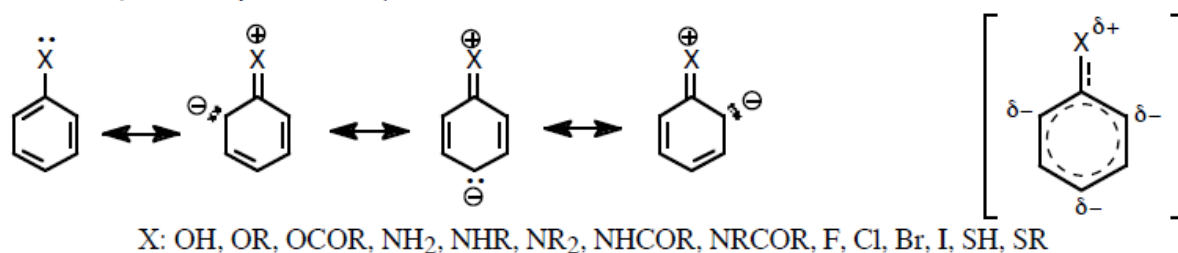
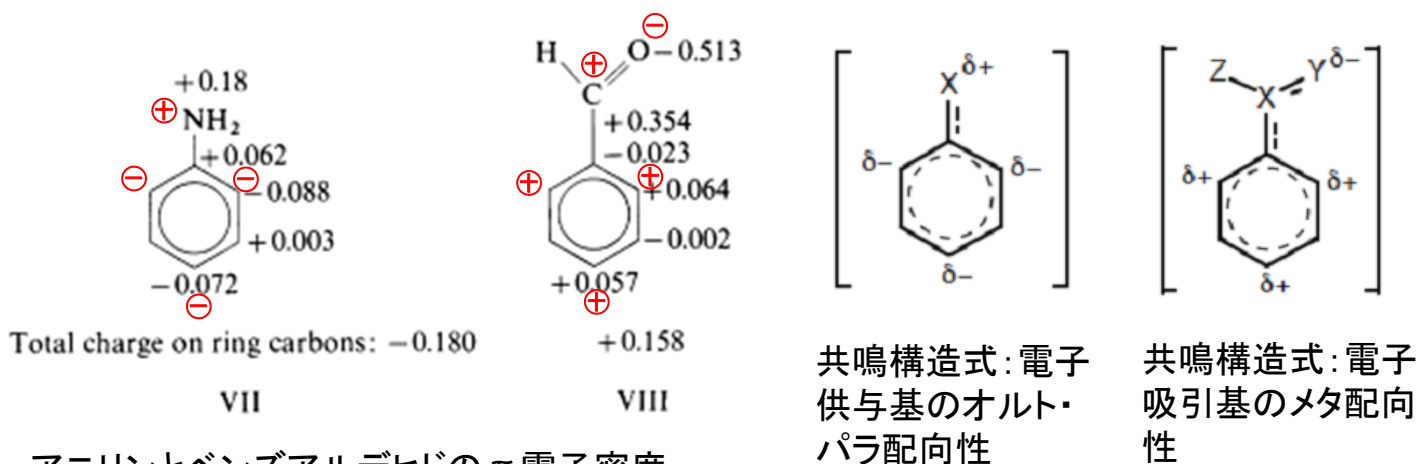


Figure 19.13 The resonance effects of an electron-releasing substituent on benzene are to increase the overall electron density of the ring and to accumulate negative charge at the positions *ortho* and *para* to the substituent. These substituents usually activate the ring towards electrophilic aromatic substitution and when substitution occurs, it occurs preferentially *ortho* and *para* to the substituent.

ウィスコンシン大CHEM323 <http://www.uwec.edu/lewisd/chem323/aromatics.pdf>



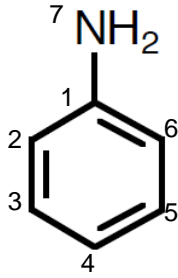
アニリンとベンズアルデヒドの π 電子密度

Keith Yates, "Hückel Molecular Orbital Theory", Elsevier (1978), pp221.

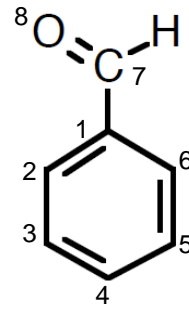
上の図は、ヒュッケル分子軌道法で計算したアニリンとベンズアルデヒドの π 電子密度を過剰(-)または不足(+)
電荷で表したものであり、共鳴構造式で表したときの δ^- および δ^+ と良く対応している。

アニリンとベンズアルデヒドの永年行列式

アニリン



$$\begin{array}{ccccccc|c}
 \text{C1} & \text{C2} & \text{C3} & \text{C4} & \text{C5} & \text{C6} & \text{N} & \\
 \hline
 x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0.8 & \\
 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & \\
 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & \\
 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & \\
 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & \\
 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 0 & \\
 0.8 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & x+1.5 & \\
 \hline
 & & & & & & & =0
 \end{array}$$



$$\begin{array}{ccccccc|c}
 \text{C1} & \text{C2} & \text{C3} & \text{C4} & \text{C5} & \text{C6} & \text{C7} & \text{O} & \\
 \hline
 x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & \\
 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \\
 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & \\
 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & \\
 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & \\
 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 0 & 0 & \\
 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & x & 1 & \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x+1 & \\
 \hline
 & & & & & & & & =0
 \end{array}$$

 Simple Huckel Method Calculation

Aniline

File of Result Data = Aniline

Number of Pi-orbitals = 7

Number of Electrons = 8

Lower Triangle of Huckel Secular
 Equation

1 2 3 4 5 6 7

1: 0.00

2: 1.00 0.00

3: 0.00 1.00 0.00

4: 0.00 0.00 1.00 0.00

5: 0.00 0.00 0.00 1.00 0.00

6: 1.00 0.00 0.00 0.00 1.00 0.00

7: 0.80 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 1.50

アニリンのHuckel MO計算

出力例

Total Pi-Electron Energy = (7) x alpha + (11.23255) x beta
 Resonance Energy = (5.23255) x beta

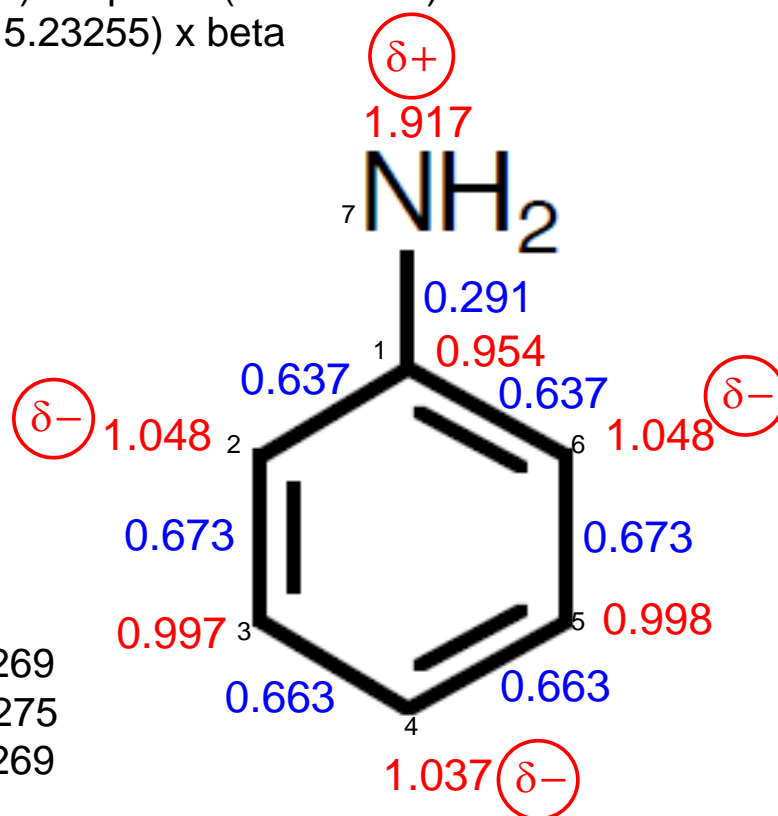
Electron Population on atom

atom Population

1	0.95378
2	1.04843
3	0.99773
4	1.03666
5	0.99773
6	1.04843
7	1.91724

Bond-Order Matrix

2- 1	0.63725	3- 2	0.67269
4- 3	0.66275	5- 4	0.66275
6- 1	0.63725	6- 5	0.67269
7- 1	0.29121		



π 電子密度と結合次数

7月11日 学生番号, 氏名

問題. ギ酸アニオンのヒュッケル分子軌道について次の問に答えよ.

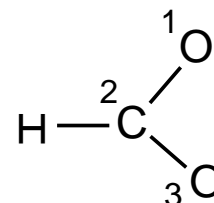
(1) 永年方程式を書け. ただし, 原子には図のように番号を付け, 酸素原子に対するパラメータは $\alpha_O = \alpha + (3/2)\beta$, $\beta_{CO} = (1/\sqrt{2})\beta$ とする.

(2) 3個の分子軌道 ϕ は次の通りである. 各軌道エネルギー E , および各原子の電子密度と各結合の結合次数を求めよ.

$$\phi_3 = \sqrt{\frac{1}{10}}\chi_1 - \sqrt{\frac{4}{5}}\chi_2 + \sqrt{\frac{1}{10}}\chi_3$$

$$\phi_2 = \sqrt{\frac{1}{2}}\chi_1 + 0.000\chi_2 - \sqrt{\frac{1}{2}}\chi_3$$

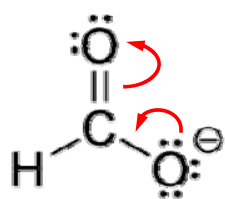
$$\phi_1 = \sqrt{\frac{2}{5}}\chi_1 + \sqrt{\frac{1}{5}}\chi_2 + \sqrt{\frac{2}{5}}\chi_3$$



ヒント: 永年行列式を展開すると $x^3 + 3x^2 + \frac{5}{4}x - \frac{3}{2} = (x+2)\left(x+\frac{3}{2}\right)\left(x-\frac{1}{2}\right)$

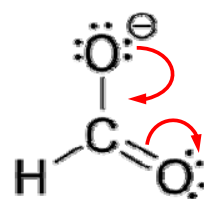
(3) ギ酸アニオンの分子軌道ダイヤグラムを描け.

π 電子系に参加している原子オービタルは3個, π 電子の数は4個.



A

ギ酸アニオンの共鳴構造式



B