

# 基礎量子化学

2016年4月～8月

7月15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

前田史郎

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

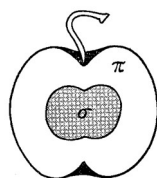
URL: http://acbio2.acbio.u-fukui.ac.jp/phychem/maeda/kougi

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3日

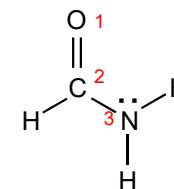
問題. ホルムアミドのヒュッケル分子軌道について次の問に答えよ.

(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プウィーザーがまとめた値を用いる.

(2) 3個の分子軌道φとその軌道エネルギーEは下表の通りである. ホルムアミドの分子軌道ダイヤグラムを描け.

(3) 各原子の電子密度と各結合の結合次数を求めよ.

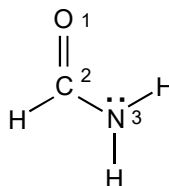
	$\chi[1]$	$\chi[2]$	$\chi[3]$	$E$
O	0.502	0.499	0.706	$\alpha + 1.995\beta$
C	0.724	0.206	-0.659	$\alpha + 1.283\beta$
N	0.474	-0.842	0.259	$\alpha - 0.778\beta$



(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.

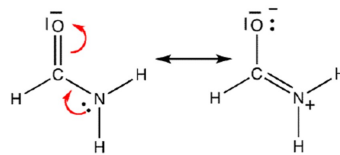
(0) まず最初に, π電子系に参加している原子オービタル(原子軌道)の数とπ電子の数を決める必要がある.

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. **4π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

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



ホルムアミドの共鳴構造式

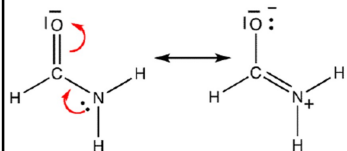
(1) 永年方程式を書け. ただし, 原子には図のように番号を付け, 酸素原子および窒素原子に係わるパラメータはストライプウィーザーがまとめた値を用いる.

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ため, ピリジンは**N**, ピロールは**N:**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

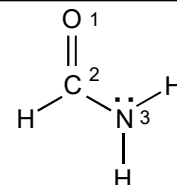
がって,  $a_x$ にはN:とO•を選ぶ.  $b_{xy}$ には, C=OとC-Nを選ぶ.

表 6.2 ヘテロ原子のパラメータ

原子X	$a_x$	結合XY	$b_{xy}$
N	0.5	CN	1.0
N	1.5	C-N	0.8
O	1.0	C=O	1.0
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)

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



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•を, N3はN: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

$$\text{O1: } \alpha_O = \alpha + 1.0 \times \beta = \alpha + \beta$$

$$\text{C2: } \alpha_C = \alpha$$

$$\text{N3: } \alpha_N = \alpha + 1.5 \times \beta = \alpha + 1.5\beta$$

共鳴積分

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

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

永年方程式

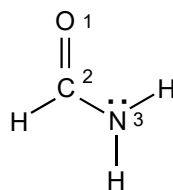
$$\begin{pmatrix} \alpha + \beta - E & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - E & 0.8\beta \\ 0 & 0.8\beta & \alpha + 1.5\beta - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = 0$$

$$\begin{pmatrix} \alpha + \beta - E & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - E & 0.8\beta \\ 0 & 0.8\beta & \alpha + 1.5\beta - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = 0$$

$$\begin{pmatrix} x+1 & 1 & 0 \\ 1 & x & 0.8 \\ 0 & 0.8 & x+1.5 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = 0$$

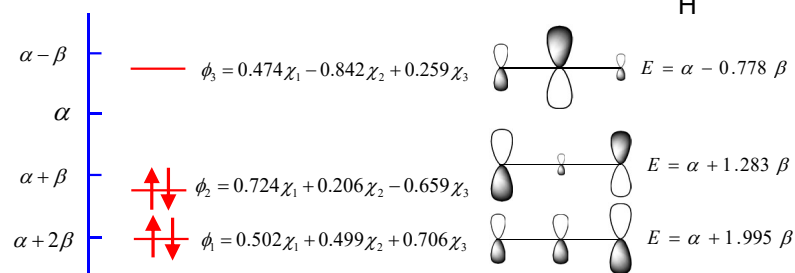
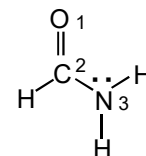
したがって, 永年行列式は,

$$\begin{vmatrix} x+1 & 1 & 0 \\ 1 & x & 0.8 \\ 0 & 0.8 & x+1.5 \end{vmatrix} = 0$$



(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, 4π電子系である.



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

$$= 4\alpha + 6.556\beta$$

(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	$\alpha-0.778\beta$

結合次数	電子密度
$P_{12} = \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_{\mu} c_{1\mu} c_{2\mu}$	$q_1 = \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_{\mu} c_{1\mu}^2 = n_1 c_{11}^2 + n_2 c_{12}^2$
$= n_1 c_{11} c_{21} + n_2 c_{12} c_{22}$	$= 2 \times 0.502^2 + 2 \times 0.724^2$
$= 2 \times 0.502 \times 0.499 + 2 \times 0.724 \times 0.206$	$= 1.552$
$= 0.799$	$q_2 = \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_{\mu} c_{2\mu}^2 = n_1 c_{21}^2 + n_2 c_{22}^2$
$P_{23} = \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_{\mu} c_{2\mu} c_{3\mu}$	$= 2 \times 0.499^2 + 2 \times 0.206^2$
$= n_1 c_{21} c_{31} + n_2 c_{22} c_{32}$	$= 0.583$
$= 2 \times 0.499 \times 0.706 + 2 \times 0.206 \times (-0.659)$	$q_3 = \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_{\mu} c_{3\mu}^2 = n_1 c_{31}^2 + n_2 c_{32}^2$
$= 0.433$	$= 2 \times 0.706^2 + 2 \times 0.659^2$
	$= 1.865$

9

### ヒュッケル分子軌道計算出力例

Simple Huckel Method Calculation

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

ホルムアミド

ホルムアルデヒド

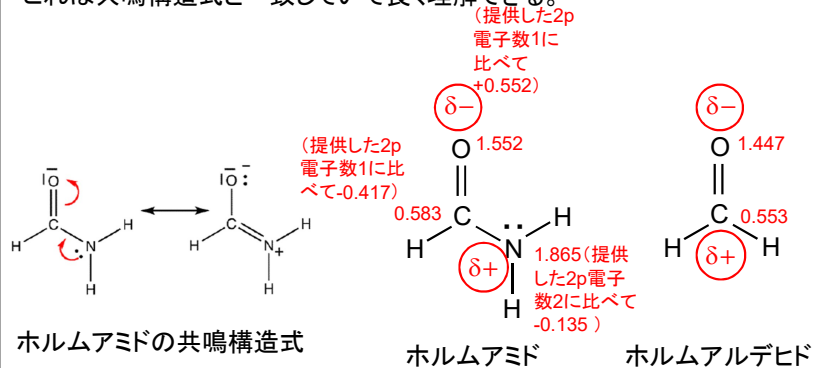
( $\pi$ 共役系に提供した電子数1に比べて+0.552, ホルムアルデヒドに比べて+0.105)

( $\pi$ 共役系に提供した電子数1に比べて-0.417, ホルムアルデヒドに比べて+0.030)

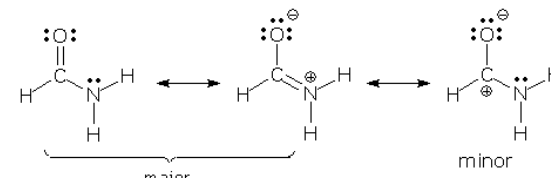
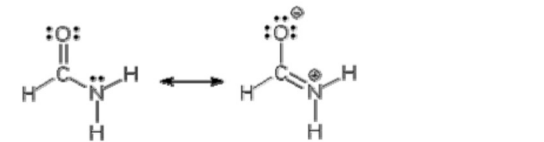
C-N結合は $\pi$ 結合性が高く、1.4重結合であり自由に回転できない。

(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、C原子からだけでなく、N原子からもC=O $\rightarrow$  $\pi$ 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。



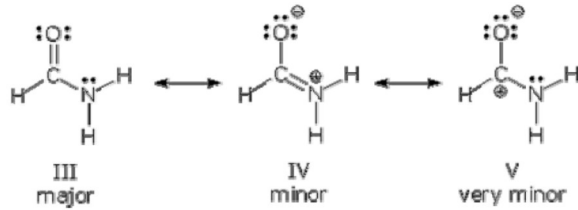
共鳴構造式の描き方



<http://academic.reed.edu/chemistry/roco/resonance/index.html>

C-N結合は $\pi$ 結合性が高く、1.4重結合であり自由に回転できない。

3つの極限構造の寄与を明白に示したい場合は、Ⅲのように書くこともある。

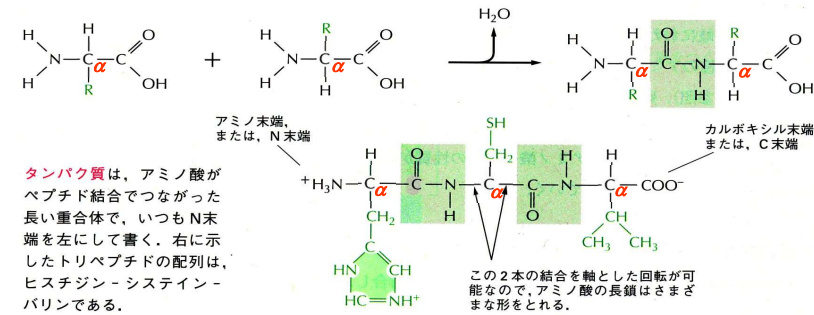


ホルムアミドの共鳴構造式Ⅲ

### ペプチド結合

アミノ酸は、ペプチド結合とよばれるアミド結合でつながっている。

ペプチド結合：灰色で囲んだ部分の4個の原子はしっかりと平面構造をとるため、C-N結合のまわりの回転はできない。

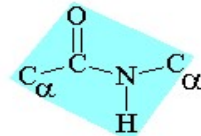


タンパク質は、アミノ酸がペプチド結合でつながった長い重合体で、いつもN末端を左にして書く。右に示したトリペプチドの配列は、ヒスチジン-システイン-パリンである。

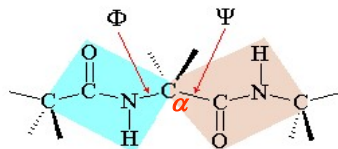
この2本の結合を軸とした回転が可能なので、アミノ酸の長鎖はさまざまな形をとれる。

### ○ペプチド結合のコンフォーメーション

ペプチド結合のC-N結合は部分的な二重結合性を持ち、ペプチド結合に関与する6つの原子は平面上にある。



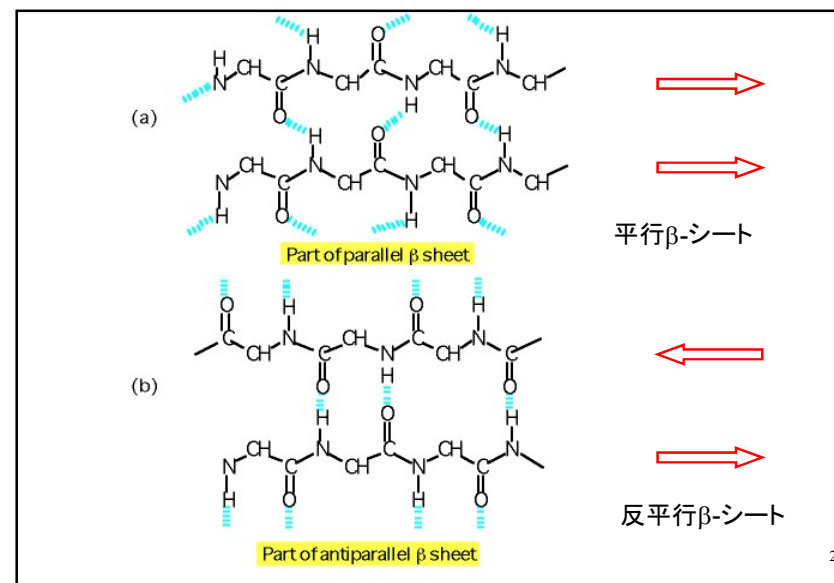
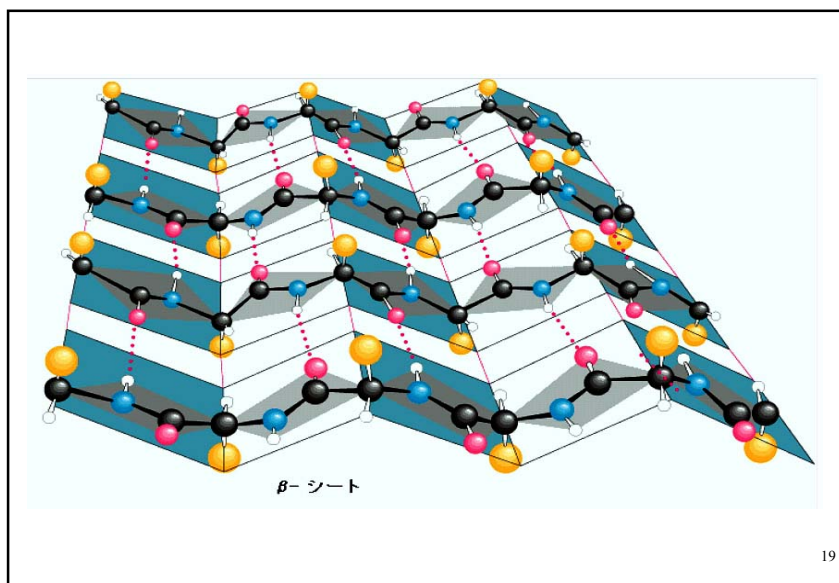
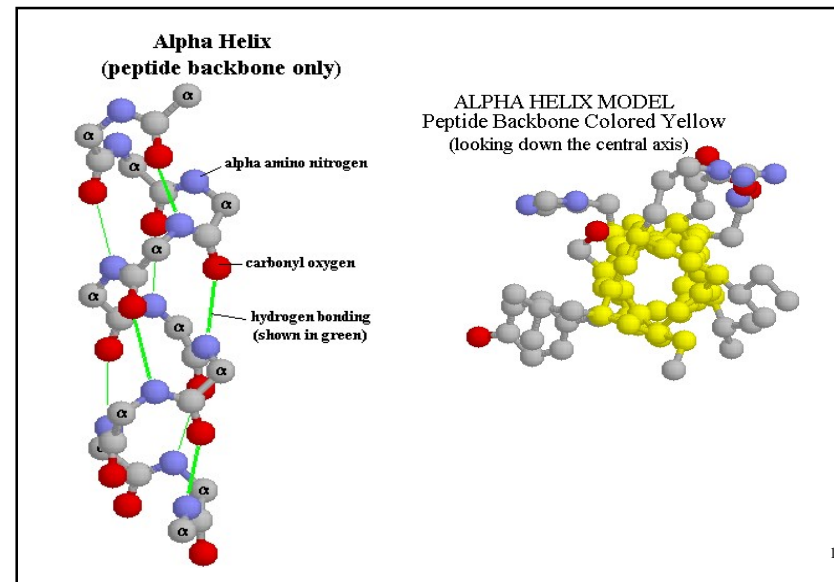
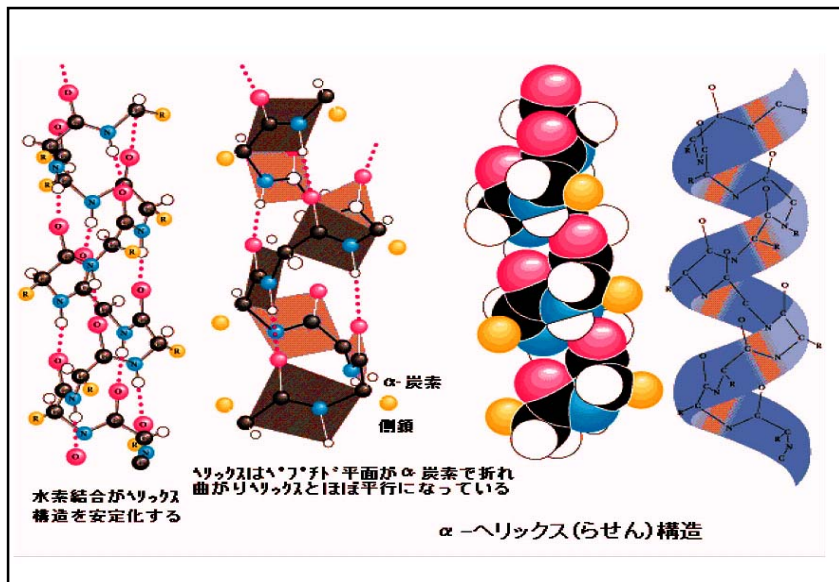
そして、ポリペプチド鎖の骨格にあたる部分のコンフォーメーションは、ペプチド平面がα炭素のところで折れ曲がった構造をとっており、それぞれN-C<sub>α</sub>およびC<sub>α</sub>-CO結合の回転角である、Φ(ふあい)とΨ(ぶさい)で表わせる。



### ○タンパク質の高次構造

タンパク質は一定の立体的な形をとってその機能を現す。タンパク質の鎖は、水素結合によって、α-らせん(α-ヘリックス)およびβ-シートと呼ばれる空間形態をとることが多い。

α-ヘリックス構造をとるタンパク質には分子全体の形が球状をした水溶性のものが多く、卵白グロブリンなどがその例である。一方、β-シートの鎖は伸びきったジグザグ形をしており、分子全体の形が繊維状で水に溶けにくいものが多い。毛や皮膚などにあるケラチン、結合組織にあるコラーゲン、絹フィブロインなどがその例である。



**Primary protein structure**  
is sequence of a chain of amino acids  
Amino Acids

**Secondary protein structure**  
occurs when the sequence of amino acids are linked by hydrogen bonds  
Pleated sheet Alpha helix

**Tertiary protein structure**  
occurs when certain attractions are present between alpha helices and pleated sheets.  
Pleated sheet Alpha helix

**Quaternary protein structure**  
is a protein consisting of more than one amino acid chain.

一次構造: アミノ酸の配列

二次構造:  $\alpha$ -ヘリックス,  $\beta$ -シートなど

三次構造: 立体構造

四次構造: 複数のポリペプチド鎖の組み合わせ構造

21

Total charge on ring carbons:  $-0.180$  (VII)  $+0.158$  (VIII)

アニリンとベンズアルデヒドの $\pi$ 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 $\pi$ 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 $\delta^-$ および $\delta^+$ と良く対応している。

共鳴構造式: 電子供与基のオルト・パラ配向性

共鳴構造式: 電子吸引基のメタ配向性

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

Z-X=Y:  $-\text{O}-\text{N}^+=\text{O}$ ,  $\text{R}-\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{HO}-\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{RO}-\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{N}-\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{RNH}-\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{R}_2\text{N}-\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{Cl}-\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{N}$ ,  $\text{N}=\text{N}^+$

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.

X: OH, OR, OCOR,  $\text{NH}_2$ , NHR,  $\text{NR}_2$ , NHCOR, NRCOR, F, Cl, Br, I, SH, SR

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.

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

アニリンとベンズアルデヒドの永年行列式

アニリン  ${}^7\text{NH}_2$

ベンズアルデヒド  ${}^8\text{O}=\text{C}_7-\text{H}$

C1	C2	C3	C4	C5	C6	N	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	O
x	1	0	0	0	1	0.8	x	1	0	0	0	1	1	0
1	x	1	0	0	0	0	1	x	1	0	0	0	0	0
0	1	x	1	0	0	0	0	1	x	1	0	0	0	0
0	0	1	x	1	0	0	0	0	1	x	1	0	0	0
0	0	0	1	x	1	0	0	0	0	1	x	1	0	0
1	0	0	0	1	x	0	1	0	0	0	1	x	0	0
0.8	0	0	0	0	0	x+1.5	1	0	0	0	0	0	x	1
							0	0	0	0	0	0	1	x+1

= 0

Simple Huckel Method Calculation

アニリンのHuckel MO計算  
出力例

Aniline

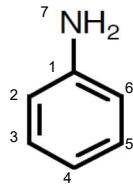
File of Result Data = Aniline

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						

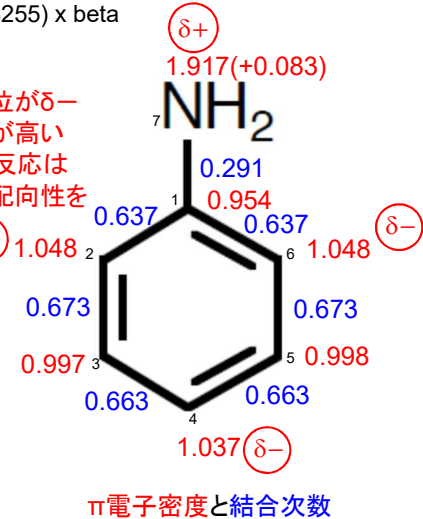


Total Pi-Electron Energy = ( 7 ) x alpha + ( 11.23255 ) x beta  
Resonance Energy = ( 5.23255 ) x beta

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
合計	8.00000

オルト・パラ位がδ-  
で電子密度が高い  
求電子置換反応は  
オルト・パラ配向性を  
示す。



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		

Simple Huckel Method Calculation

ベンズアルデヒドのHuckel MO計算  
出力例

Benzaldehyde

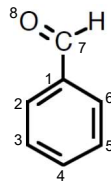
File of Result Data = benzaldehyde.txt

Number of Pi-orbitals = 8

Number of Electrons = 8

Lower Triangle of Huckel Secular Equation

1	2	3	4	5	6	7	8
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							
7:1.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 1.00 0.00							
8:0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 1.00 0.00							



Orbital Energies and Molecular Orbitals

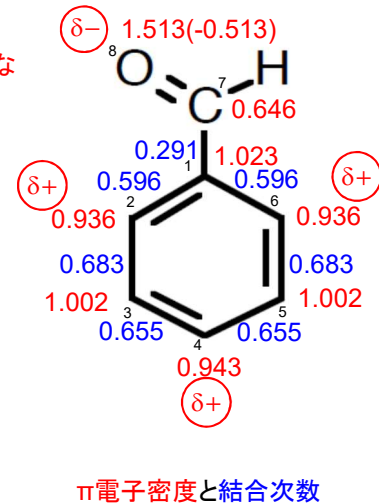
-x	1	2	3	4	5	6	7	8
Occp	2.18291	1.66735	1.00000	1.00000	-0.38589	-1.00000	-1.34168	-2.12269
1	-0.50638	0.07163	-0.50000	0.00000	0.20538	0.00000	-0.43126	0.51018
2	-0.36340	-0.15235	-0.25000	-0.50000	-0.34555	0.50000	0.05355	-0.39995
3	-0.28688	-0.32564	0.25000	-0.50000	-0.07203	-0.50000	0.35941	0.33880
4	-0.26285	-0.39061	0.50000	0.00000	0.37334	0.00000	-0.53577	-0.31922
5	-0.28688	-0.32564	0.25000	0.50000	-0.07203	0.50000	0.35941	0.33880
6	-0.36340	-0.15235	-0.25000	0.50000	-0.34555	-0.50000	0.05355	-0.39995
7	-0.37859	0.42412	0.00000	0.00000	0.61184	0.00000	0.47151	-0.28304
8	-0.32005	0.63553	0.50000	0.00000	-0.44148	0.00000	-0.20136	0.09064

Total Pi-Electron Energy = ( 8 ) x alpha + ( 11.70052 ) x beta  
Resonance Energy = ( 3.70052 ) x beta

Electron Population on atom

atom	Population
1	1.02311
2	0.93554
3	1.00169
4	0.94333
5	1.00169
6	0.93554
7	0.64642
8	1.51267

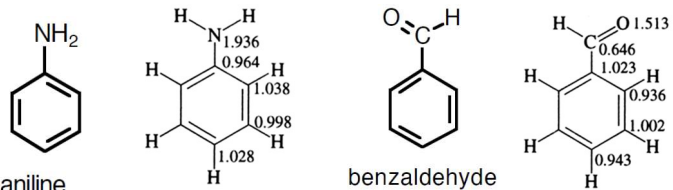
オルト・パラ位がδ+な  
ので相対的にメタ位  
の電子密度が高い。  
求電子置換反応は  
メタ配向性を示す。



Bond-Order Matrix

2-1	0.59621	3-1	-0.00610	3-2	0.68273
4-1	-0.28975	4-2	0.06005	4-3	0.65521
5-1	-0.00610	5-2	-0.31727	5-3	0.00169
5-4	0.65521	6-1	0.59621	6-2	-0.06446
6-3	-0.31727	6-4	0.06005	6-5	0.68273
7-1	0.44418	7-2	0.14593	7-3	-0.05900
7-4	-0.13231	7-5	0.14593	7-6	0.14593
8-1	-0.08482	8-2	-0.21103	8-3	0.01972
8-4	0.17175	8-5	0.01972	8-6	-0.21103
8-7	0.78143				

アニリンとベンズアルデヒドの電子密度と反応性



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<sub>2</sub><sup>+</sup>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)。

7月15日 学生番号, 氏名

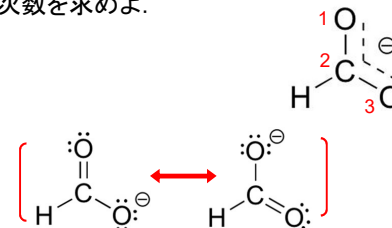
問題. ギ酸アニオンのヒュッケル分子軌道について次の問に答えよ。  
 (1)永年方程式を書け。ただし、原子には図のように番号を付け、酸素原子に対するパラメータは $\alpha_O = \alpha + (3/2)\beta$ ,  $\beta_{CO} = (1/\sqrt{2})\beta$ とする。

(2)3個の分子軌道 $\phi$ 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。

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

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

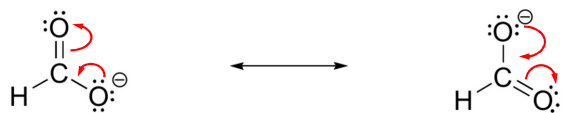
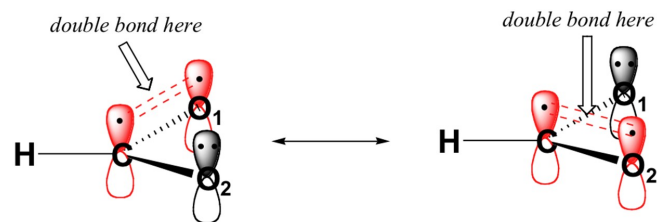
$$\phi_1 = \sqrt{\frac{2}{5}}\chi_1 + \sqrt{\frac{1}{5}}\chi_2 + \sqrt{\frac{2}{5}}\chi_3$$



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

(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

[http://chemwiki.ucdavis.edu/Organic\\_Chemistry/Organic\\_Chemistry\\_With\\_a\\_Biological\\_Emphasis/Chapter\\_2%3A\\_Introduction\\_to\\_organic\\_structure\\_and\\_bonding\\_II/Section\\_2.2%3A3A\\_Resonance](http://chemwiki.ucdavis.edu/Organic_Chemistry/Organic_Chemistry_With_a_Biological_Emphasis/Chapter_2%3A_Introduction_to_organic_structure_and_bonding_II/Section_2.2%3A3A_Resonance)