

番号 () 氏名 ()

[1] 次の文を読んで、以下の問1～問4に答えよ。

Hückel (ヒュッケル) が 1931 年に提唱した一組の近似 (ヒュッケル近似) を使うことによって、炭素原子の鎖に沿って単結合と二重結合が交互につながっている共役分子の π 分子オービタルのエネルギーや分子オービタル関数(MO)を計算することができる。これをヒュッケル分子軌道法(HMO 法)という。ヒュッケル近似を適用すると、永年行列式の

- (1) すべての対角要素： $\alpha - E$
- (2) 隣接する原子間の非対角要素： β
- (3) その他の全ての要素：0

である。ブタジエンの永年行列式を図1に示す。

また、ヘテロ原子を含む場合も同じように計算できるが、クーロン積分 α および共鳴積分 β のパラメータとして、それぞれのヘテロ原子に適したパラメータを用いる。ストライトウィーザーがまとめたパラメータを表1に示す。ピリ

ジンやフェノールなど多くの共役化合物は、炭素以外の原子 (ヘテロ原子) を含んでいる。このような系に対しては、クーロン積分および共鳴積分と呼ばれる経験的なパラメータ α および β の値を、結果が実測値に合うよう適当に定めることによって対応することができる。クーロン積分は $\alpha_X = \alpha_C + a_X \beta_{C-C}$ の形で与えられ、原子の電気陰性度などから決められる。ヘテロ原子との間の共鳴積分は $\beta_{XY} = b_{XY} \beta_{C-C}$ の形で与えられ、結合の強さなどに対応させて選ばれる。ここで、 α_C は炭素原子のクーロン積分、 β_{CC} は炭素原子同士の結合の共鳴積分であり、通常は、それぞれ α と β と書く。酸素原子の場合、共役系に1個の $2p$ 電子を提供しているカルボニル型酸素は \dot{O} (つまり、 $\alpha_O = \alpha + \beta$)、2個の $2p$ 電子を提供しているエーテル型酸素は \ddot{O} ($\alpha_O = \alpha + 2\beta$) のパラメータを用いる。窒素原子の場合も同様に、1個の $2p$ 電子を提供しているピリジンでは \dot{N} ($\alpha_N = \alpha + 0.5\beta$)、2個のピロールでは N ($\alpha_N = \alpha + 1.5\beta$) のパラメータを用いる。

表1. 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

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

図1. ヒュッケル近似を適用したブタジエンの永年行列式

問1 ホルムアミドの分子構造式と各原子の番号を図2に示す。表1のパラメータを用いてホルムアミドの永年行列式を書け (永年行列式を解いてエネルギーを求める必要はありません)。

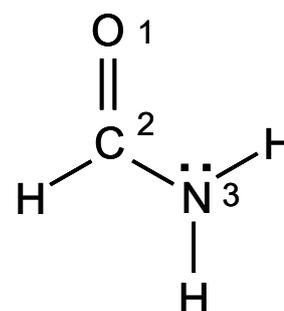


図2. ホルムアミドの分子構造

問2 ホルムアミドの共鳴構造式を書け。非共有電子対を明示し、電子の動き

を矢印で示せ.

問3 図3にヒュッケル分子軌道法を用いて計算したホルムアミドの π 電子密度と π 結合次数を示す。

(1) 各原子上の π 電子密度および π 結合次数について、ホルムアミドの共鳴構造式に基づいて議論せよ。

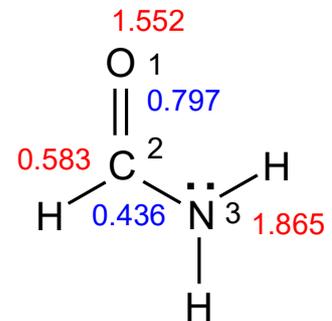


図 3. ホルムアミドの電子密度と結合次数

(2) 図2のホルムアミドの分子構造式ではC-N結合は単結合で示されている。単結合は自由に回転できるので、ホルムアミドは様々なコンフォメーションを取り得るように思えるが、ホルムアミドは平面構造である。ホルムアミドが平面構造をとっている理由を説明せよ。

問4 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。タンパク質はアミノ酸がペプチド結合で連なった鎖状の構造をしており、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。タンパク質を構成するポリペプチド鎖の骨格にあたる部分のコンフォメーションは α -炭素 ($C\alpha$) のところで折れ曲がった構造をとっており、それぞれN- $C\alpha$ および $C\alpha$ -CO結合の回転角である角度 Φ (ふあい) と角度 Ψ (ぶさい) で表わせる。ポリペプチド鎖の骨格にあたる部分のコンフォメーションを図示して角度 Φ および角度 Ψ がどの部分の回転角度であるか示せ。

[2] 次の文を読み、表 2 の空欄①～⑧にあてはまる適当な数値または文字式を記入せよ。

水素型原子の 1 電子波動関数 $\Psi(r\theta\varphi)$ は、次式のように 3 つの量子数 n , l , m_l で定義される。

$$\Psi(r\theta\varphi) = NR_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta\varphi)$$

ここで、 N は規格化定数、 Y は球面調和関数 $Y_{l,m}(\theta\varphi) = \Theta_{l,m}(\theta)\Phi_m(\varphi)$ である。3 つの量子数の名称と取り得る値は表 2 の通りである。また、表には 4 番目の量子数 m_s も示してある。

表 2. 量子数 n , l , m_l , m_s の名称と取り得る値

記号	名称	取り得る値
n	①	②
l	③	④
m_l	⑤	⑥
m_s	⑦	⑧

[3] 原子価結合法 (VB 法) と分子軌道法 (MO 法) について説明せよ。具体的な例を挙げて, VB 法と MO 法の違いが分かるように説明せよ。

[VB 法 : 英語の _____method の略]

[MO 法 : 英語の _____method の略]