

番号 () 氏名 ()

[1] 次の文を読んで、以下の問 1~問 4 に答えよ。

表 1. ヘテロ原子のパラメータ

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

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

- (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。

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

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

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} 、2 個の $2p$ 電子を提供しているエーテル型酸素は \ddot{O} 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} 、2 個のピロールでは $N:$ (:は N の上) のパラメータを用いる。

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。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)。

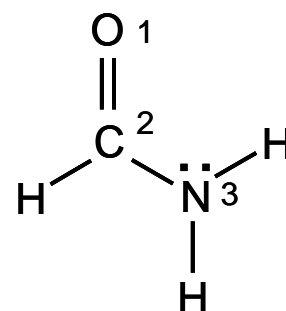


図 2. ホルムアミド

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 ホルムアミドの π 分子オービタル関数 ϕ_1 , ϕ_2 , ϕ_3 およびエネルギーを、それぞれ式(1)に示す。ここで、 χ_n は n 番目の原子の $2p$ 原子オービタルである。

$$\begin{cases} \phi_1 = c_{11}\chi_1 + c_{21}\chi_2 + c_{31}\chi_3 = 0.502\chi_1 + 0.499\chi_2 + 0.706\chi_3, & E_1 = \alpha + 1.995\beta \\ \phi_2 = c_{12}\chi_1 + c_{22}\chi_2 + c_{32}\chi_3 = 0.724\chi_1 + 0.206\chi_2 - 0.659\chi_3, & E_2 = \alpha + 1.283\beta \\ \phi_3 = c_{13}\chi_1 + c_{23}\chi_2 + c_{33}\chi_3 = 0.474\chi_1 - 0.842\chi_2 + 0.259\chi_3, & E_3 = \alpha - 0.778\beta \end{cases} \quad (1)$$

ホルムアミドの各原子の π 電子密度と結合次数を計算して、図2の中に書き入れよ。各原子上の π 電子密度および結合次数について、ホルムアミドの共鳴構造式に基づいて議論せよ。

$$\pi \text{電子密度} \quad q_a = \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_{\mu} c_{a\mu}^2$$

$$\text{結合次数} \quad p_{ab} = \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_{\mu} c_{a\mu} c_{b\mu}$$

図3. π 電子密度と結合次数. n は μ 番目のオービタルに入っている電子の数.

問4 ペプチド(アミド)結合のC-N回転障壁の大きさを見積もりなさい。C-N結合が 90° 回転して、分子全体での π 電子の非局在化が起こらず、孤立したC=O結合と窒素原子になった状態が最もエネルギーが高い状態である。このようにC-N結合が 90° 回転して1重結合になった状態でのホルムアミドのエネルギー準位は、 $E = \alpha - 0.618\beta$ 、 $E = \alpha + 1.5\beta$ 、 $E = \alpha + 1.618\beta$ である。 $\beta = -2.7 \text{ eV} = -260 \text{ kJ/mol}$ とする。

選択問題 [2A] あるいは [2B] のどちらか一方だけを選択して答えよ。選択する問題の番号を○印で囲みなさい。解答するのはどちらか一方だけです。両方解答してあった場合はゼロ点とします。

[2A] 次の問1および問2に答えよ。

問1. 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

問2. 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]

[2B] sp^3 混成オービタルに関する以下の問1および問2に答えよ。

問1 sp^3 混成オービタルとはどのようなものか説明せよ。

問2 メタン CH_4 、アンモニア NH_3 、水 H_2O の分子構造は中心原子である炭素原子、窒素原子、酸素原子が sp^3 混成オービタルをとっていると考えるとうまく説明できる。メタン CH_4 の結合角 $\angle H-C-H$ は正四面体角 109.5° であるが、アンモニア NH_3 の結合角 $\angle H-N-H$ は 107.8° 、水 H_2O の結合角 $\angle H-O-H$ は 104.5° と小さくなることを電子対の反発の考え方から説明せよ。