

基礎現代化学期末試験問題（菅原担当）

以下の問題1～4の問題文を読み、下線部について設問に答えよ。

問題1

水素原子の核の静電ポテンシャルに捕捉された電子は、粒子としての性質と共に、波としての性質を併せもっている。そのために、核の周りを廻っていても、正電荷をもつ核に引き込まれることはなく、飛び飛びのエネルギーをもって運動することができる。量子化されたエネルギーに対応した電子の波動関数は、厳密には Schrodinger の波動方程式により求められ、主量子数 (n)、方位量子数 (l)、磁気量子数 (m)により規定されることがわかった。ある主量子数 n に対しては、 n^2 個の縮重した軌道が存在するが、軌道の形は、動径（並進）方向と方位（回転）方向の節面の数で整理することができる。なお、電子の状態を一義的に記述するには、さらにスピン量子数 (s) を定義する必要がある。

多電子原子では、他の電子が及ぼす遮蔽効果により、主量子数は同じで方位量子数 (l)の異なる軌道の縮重が解ける。それらの軌道は、エネルギーの低い方から順に、電子により占有される。なお、磁気量子数 (m) に関しては、まだ軌道は縮重しており、電子が詰まる際には、フント則 が成り立つ。以上の原理の下に、多電子原子の電子配置 が決まり、周期律表を成り立たせている原子の周期性が現れてくる。

設問1 波動としての性質を併せ持つことを示す実験事実を一つ挙げよ（1行程度）

設問2 ボーアは、原子核の周囲を電子が円軌道を描いて運行していると考えた。ボーア半径を以下の筋道で求めよ。

(i) 電子は円軌道の中心にあるプロトンから大きさ $e^2/4\pi\epsilon_0 r^2$ のクーロン引力を受けるが、これは等速円運動の遠心力 $m v^2/r$ とつり合っている。

$$\frac{m v^2}{r} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad \dots(1)\text{式}$$

(ii) 半径 r の円周上を一定の速さ v で等速円運動をしている質量 m の電子の角運動量 $m r v$ は、量子化されている ($n=1, 2, 3, \dots$)。

$$m r v = n \left(\frac{h}{2\pi} \right) \quad \dots(2)\text{式}$$

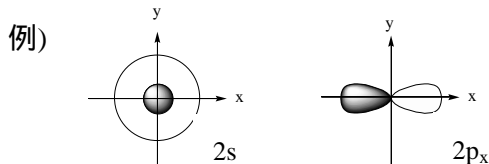
(iii) 両式より m, r を消去し、 v を m, r を用いずに表せ（ボーア軌道は $n=1$ とする）。また、その v を(2)式に代入して、ボーア半径 r を求めよ。なお計算には、以下の数値を用いよ。

$$h = 6.6 \times 10^{-34} \text{ Js}, \quad e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}, \quad \epsilon_0 = 8.9 \times 10^{-12} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}$$

$$c = 3.0 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}, \quad m = 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$$

設問3 水素原子の電子のエネルギーが、離散的であることを示す実験結果を一つ挙げよ（1行程度）

設問4 1) 主量子数 $n=3$ について方位量子数の異なる軌道を書き下せ。2) さらにそれらの軌道の形を、例に倣い節を含めて略記せよ。なお方位量子数 (l) の異なる軌道については、1つずつ記せばよい。

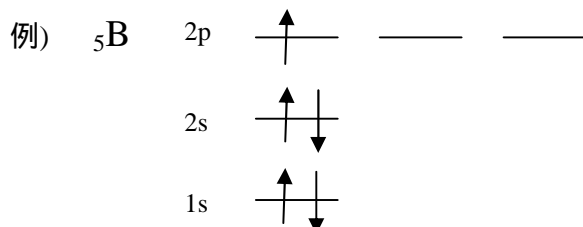


設問 5 下記の表は、原子軌道を動径（並進）方向と方位（回転）方向の節面の数により整理したものである。この表を完成せよ。

n	軌道	動径節	方位節	節の合計
1	1s	0	0	0
2	2s 2p	1	0	1
3				

設問 6 遮蔽効果を主量子数 $n=2$ の場合について説明せよ（1行程度）

設問 7 1) フント則を 50 字程度で説明せよ。2) 原子番号 7 の窒素原子について、例に倣って、スピンのも含めた全ての電子の軌道占有状態を示せ。



問題 2

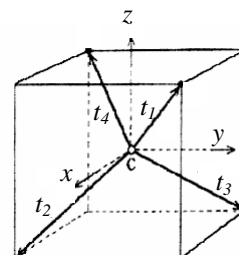
炭素化合物の分子構造は、アセチレンのような直線型、ベンゼンのような平面型、メタンのような正四面体型など多様である。Linus Pauling は、炭素化合物の立体構造を説明するために、混成軌道の概念を提唱した。彼の考え方によると、炭素原子の s 軌道と p 軌道が予め混り合うことで、結合に関与する炭素上の電子の存在確率(分布)に方向性が生じ、他の水素原子や炭素原子が、その方向から結合形成することで分子ができるとする。混成軌道の考え方は、配位数(注目している炭素原子と直接結合している原子数)と、炭素化合物の分子構造との関連 を理解する上で大変有用である。また、酸素や窒素のようなヘテロ原子を含む有機化合物の立体構造も予想することが出来る。

メタンの誘導体が正四面体構造であることの証拠の一つに、「四つの異なる置換基を持つメタン誘導体には、鏡像異性体(光学異性体) が存在する」という事実がある。光学異性体の一方のみが生理活性をもつ、あるいはそれぞれの光学異性体が異なる生理活性をもつ例は数多く知られており、生命科学との接点としても興味深い。また、分子の構造は化学反応性とも深い関わりがある。例えば、メタン誘導体の求核置換反応において、反応中心の炭素の立体配置が反転する 場合があり、反応機構を分子レベルで知る上での手懸かりとなる。

設問 1 sp^3 混成軌道の方向を表すベクトル($t_1 \sim t_4$)を s 軌道と p_x, p_y, p_z 軌道の線形結合で書き下せ。(規格、直交化の作業をする必要はない)

例 $t_0 = s + a p_x + b p_y + c p_z$

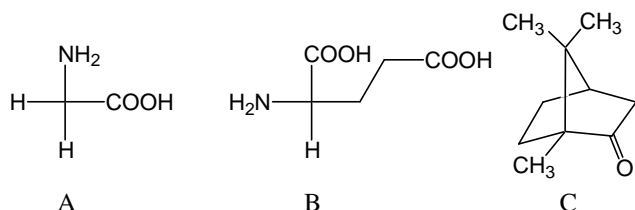
a, b, c は、 $-1, 0, +1$ の内のいずれかの値



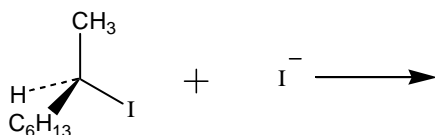
設問2 配位数 (2, 3, 4) と混成軌道 (sp^3 , sp^2 , sp) の対応関係を記せ。

設問3 CH_3NH_2 の立体構造を孤立電子対も含め混成軌道で表せ。

設問4 以下の化合物について、鏡像異性体 (光学異性体) が存在するものを記号で答えよ。



設問5 下線部 A に相当する下記の反応について、生成物の構造式を画け。



問題3

有機分子の分子構造や電子構造と機能の関連について考えてみたい。エチレン、1,3-ブタジエンやベンゼンは二重結合をもつ平面型の分子で、炭素—炭素および炭素—水素の結合角はほぼ 120 度に保たれている。二重結合はシグマ結合とパイ結合 という二種の化学結合から成り立っており、シグマ結合は分子骨格を形成し、パイ結合は、分子の反応性や光学的性質、電気・磁氣的性質とも深く関わっている。例えば、一重結合と二重結合が交互に連結した共役二重結合では、共役長が延びると可視光を吸収し、色がつくようになる。一方、共役鎖が途中でとぎれているパイ共役系の中には、pHの変化や紫外線照射により共役長が伸張し、着色するが、外部からの刺激を取り除くと、元の色に戻るという可逆的な色の変化を起こす化合物もある。これらの化合物はセンサーや記録材料として注目されている。

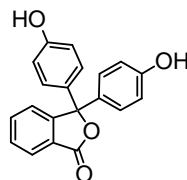
設問1 1) これらの化合物の二重結合に關与する炭素原子の混成軌道を記せ。2) 1,3-ブタジエンの構造を混成軌道で略記せよ。上から見た図と横から見た図に分けて、分かり易く描くこと。

設問2 シグマ結合とパイ結合の結合性軌道の対象性を、結合軸に關する対称性、結合している原子間を結ぶ線分の midpoint に關する対称性で分類せよ (表を作成すること)。

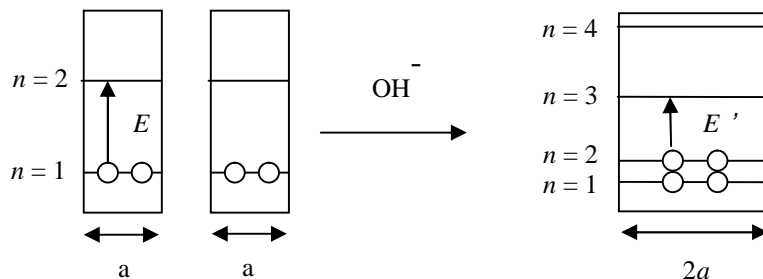
設問3 講義で出てきた共役二重結合をもつ化合物の中で、電気または磁氣的性質を示すものがあれば説明せよ (一行程度)。

設問4

1) 共役長が延びると可視光を吸収し色がつくようになる化合物の例として、フェノールフタレインの開環体の構造式を書け。



2) 二つの一次元箱形ポテンシャル (長さ a 、電子数 2 個) の $E (n = 1 - 2)$ と、一つの一次元箱形ポテンシャル (長さ $2a$ 、電子数 4 個) の $E' (n = 2 - 3)$ を比較し両者の比を求めることで、共役長が延びると最高被占軌道と最低空軌道のエネルギー差が減少することを説明せよ。



なお、一次元箱形ポテンシャルモデルの軌道エネルギーは、 $E = \frac{n^2 h^2}{8ml^2}$ (l : 箱の長さ) で表されるとする。

設問 5 下線部と関連し、フォトクロミズムについて知るところを具体的に記せ (100 字程度)。

問題 4

ステアリン酸のエタノール溶液を水に垂らすと、水面に一定の面積をもった薄膜が出来る。これはステアリン酸が水面で1分子膜を形成したためである。また、両親媒性分子の水中における会合体形成においては、疎水性相互作用が重要な役割を担っている。水中で両親媒性分子は疎水性相互作用により凝集し、ミセルやベシクル と呼ばれる会合体を形成する。

このように分子は様々な分子間力で自己集合化して、構造体を形成する。分子間力には、静電相互作用、ファンデルヴァールス力、水素結合、電荷移動相互作用などがある。中でもポリペプチドのアミド基間の水素結合は、ポリペプチド鎖の構造形成に与っている。また、DNA の塩基対の認識も、多点水素結合によりもたらされたものである。

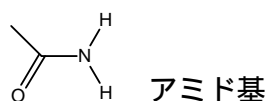
分子間での選択的な複合体形成により、特異な機能が発現する場合もある。クラウンエーテルには、水中のアルカリ金属イオンを効率よく捕捉し、有機溶媒層に移す働きがある。実際クラウンエーテルとアルカリ金属イオンとの複合体形成の平衡定数は、鎖状の参照化合物と比較して4桁も大きい。この機能には、バリノマイシンなどの抗生物質が示す機能との相同性が認められており、興味深い。クラウンエーテルの機能を発見したペダーセンはクラム、レーンと共にノーベル賞を受賞した。

設問 1 体積濃度 0.2% のオレイン酸のエタノール溶液を水面にスポイトで一滴たらしたところ、オレイン酸が水面に広がり、面積 202 cm^2 の1分子膜が出来た。オレイン酸の1分子の長さを求めなさい。なお、このスポイト 37 滴で、丁度 1 ml になるとする。

設問 2 水中で両親媒性分子が疎水性相互作用でベシクルと呼ばれる袋状の会合体を形成する過程を 200 字程度で説明せよ。

設問 3 オレイン酸薄膜内のアルキル基の間に働くファンデルヴァールス力の原因を、100 字程度で分かり易く説明せよ。

設問 4 二つの逆平行に向かい合ったアミド基を描き、その間の水素結合を点線で記入せよ。



設問 5 クラウンエーテルの複合体形成の平衡定数が鎖状のポリエーテルとくらべ、著しく大きい。理由を考察せよ(100 字程度)。