January 30, 2006

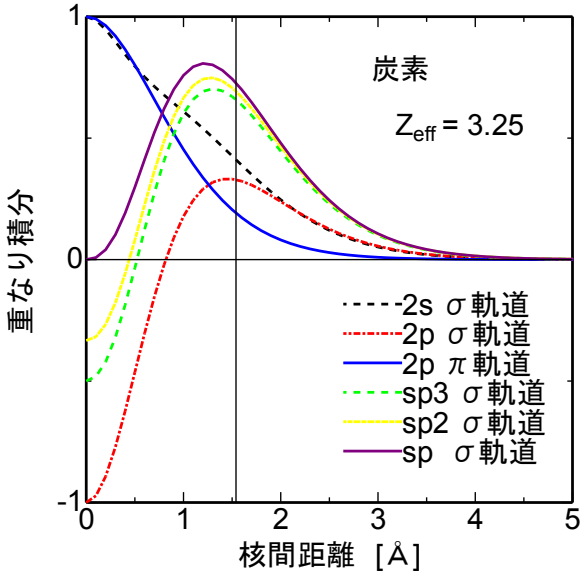
化学第二 講義プリント　１２－Ａ	担当　真島

・期末試験は2月6日（月）13:20～14:50　W331講義室です。
・出題範囲は、中間試験以降（第7回～第12回）
・目盛りのついた定規を持参してください。

演習問題の略解

略解１１－１　炭素－炭素原子間の共有結合を形成する重なり積分

解答は右図



・ポイント1　核間距離が0の時、重なり積分が＋1となる軌道は、
　①2s-2s 軌道間のσ結合、③2p-2p 軌道間のπ結合
・ポイント2　核間距離が0の時、重なり積分が－1となる軌道は、 ②2p-2p 軌道間のσ結合
・ポイント3　重なり積分が大きい→エネルギーの安定化が大きい→結合距離が短くなるという流れで考える
　ヒントを参考にすると、重なり積分のピーク値が大きい順に、 ⑤sp-sp 軌道間のσ結合、④sp2-sp2 軌道間のσ結合の重なり積分、③sp3-sp3 軌道間のσ結合となる。

【前回のヒント】 エタンのC-C結合距離は1.54Å、エチレンC=Cの結合距離は、1.34Å、
　　アセチレン C≡C の結合距離は、1.21Å。

略解１１－２　炭素原子Cが形成する sp^3、sp^2、sp 各混成軌道の特徴

	軌道の構造の特徴	sp^n 軌道の数	残った 2p 軌道の数	軌道間角度
sp^3 混成軌道	正四面体構造	4	0	109.47° 109 度 28 分
sp^2 混成軌道	平面構造	3	1	120°
sp 混成軌道	直線構造	2	2	180°

ポイント

・2つの軌道の結合とは

　2つの波動関数が接近して混ざり合うと、二つの分子軌道が形成される。ひとつは2つの原子のエネルギー和よりも安定な波動関数の位相の揃った結合性軌道、もう一つは2つの原子のエネルギー和よりも不安定な波動関数の位相が逆転した反結合性軌道となる。結合が形成されるかどうかは、二つの原子のエネルギー和よりも結合した際のエネルギーが安定になるかどうかで決まる。

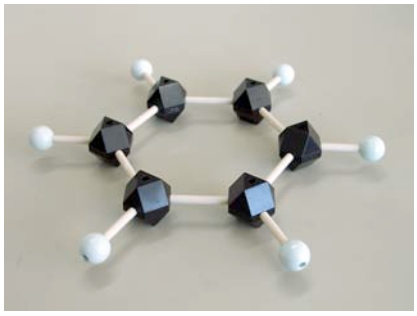
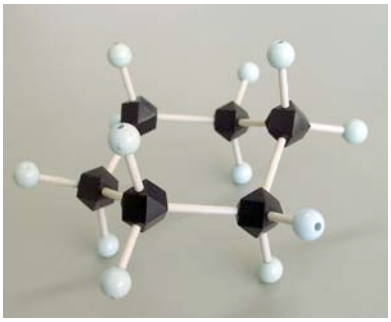
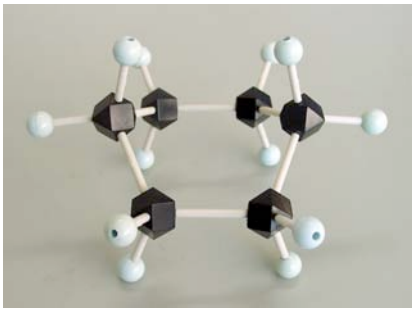
化学第二 講義プリント　１２－B	担当　**真島**

略解11－3－1　sp^3混成軌道によるC-C結合とsp^2混成軌道によるC=C結合の結合軸回りの回転の可否

sp^3混成軌道によるC-C結合軸まわりの回転
⇒重なり積分不変
⇒エネルギー不変
⇒回転自由
sp^2混成軌道によるC=C結合軸回りの回転
⇒2p軌道の重なり積分は$\theta=0°$と180°で最大となる
⇒エネルギーは$\theta=0°$と180°で極小
⇒回転にはエネルギーが必要

・sp2混成軌道にはトランス型とシス型の構造異性体が存在する
・回転させるには、π軌道の電子をπ^*軌道に励起する
例　アゾベンゼンの光異性化反応を利用した分子スイッチ

略解11－3－2　ベンゼンとシクロヘキサンの立体構造

左から順に、ベンゼン、シクロヘキサン（椅子型）、シクロヘキサン（舟型）
・ベンゼンは、sp^2混成軌道からなるので、平面構造
・シクロヘキサンは、sp3混成軌道からなるので、立体構造で、異性体がある。

略解１１－４　ポリアセチレンの２種類の構造異性体の構造

次のページ参照。

・ポイント
トランス型ポリアセチレンの方がシス型ポリアセチレンよりも安定であると考えられるのに、実際のポリアセチレンでは、トランス型とシス型が混ざった状態で存在する

一般にポリアセチレンは、アセチレンを重合することによって合成しますが、合成条件によってトランス型とシス型の比率は変わります。両者が混ざって存在するのは、両者共に安定状態にあり、重合する際に、sp2混成軌道のどちら側に結合手が来るかという点に自由度があるからです。トランス型のみを含むポリマー薄膜を形成する方法としては、フィルムを加熱延伸する方法があります。

化学第二 講義プリント 12-C

略解 11-4 ポリアセチレンの異性体

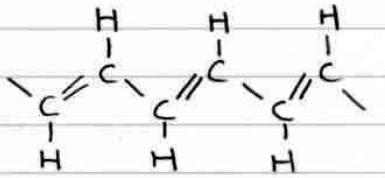
アセチレン

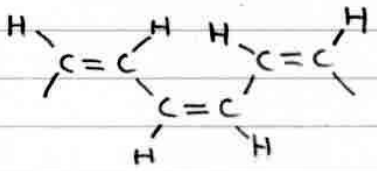
$$n(HC\equiv CH) \xrightarrow{\text{触媒}} -(CH=CH)_n-$$

	sp混成	sp^2混成
結合角	180°	120° (ジグザグ構造)

トランス型ポリアセチレン　　シス型ポリアセチレン

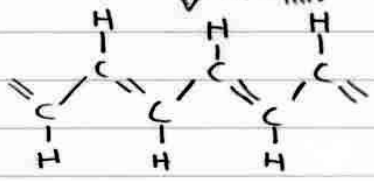
A



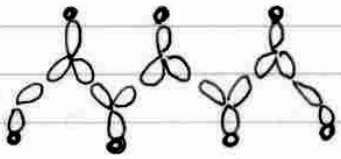


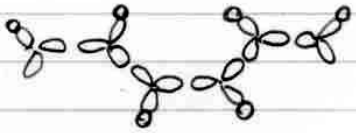
⇕ 共鳴

B

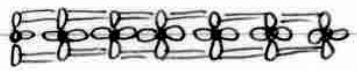


上面





側面



π電子雲

・トランスポリアセチレンでは、A状態とB状態が共鳴し、π電子雲が直線的に重なる ⇒ 一次元電気伝導性を示す

・シス型ポリアセチレンでは、π電子雲の重なりが小さく共鳴しない
⇒ 一次元電気伝導性は示さない

化学第二 講義プリント　１２－D	担当 **真島**

演習12の問と略解

12. 炭素原子Cが形成するπ電子の性質とフロンティア軌道について次の問に答えよ。

12－1 トランス型ポリアセチレン$(CH)_n$上のπ電子はポリアセチレン上に非局在化するという。この電子の非局在化とはどのような状態であるか説明せよ。

略解　π結合が共鳴し、ポリアセチレン上にπ電子雲が広がること. このようにπ電子雲が広がると、電子は複数の炭素原子上に広がり自由に動けるようになる。これを電子の非局在化という。

12－2 白川英樹先生は導電性高分子に関する研究において 2002 年にノーベル賞を受賞した。この研究には二つの Break through があったと考えられる。一つはトランス型ポリアセチレンの合成手法、もう一つはヨウ素ドープである。ところで、一般に電流 I [A/cm^2]は、$I = ne\mu E$ で表される。ただし、n [個/cm^3]はキャリア濃度、e [C]は単位電荷、μ [cm^2/Vs]は移動度、E [V/cm]は電界強度である。それでは、高分子に電流が良く流れるようになった理由を二つの Break through という観点から、電流の式 $I = ne\mu E$ と関連させて説明しなさい。

略解　下記は 1982 年に白川先生が高分子学会賞を受賞した際の業績の説明です。下記1と3が二つのこの設問に対応する Break through です。

昭和 57 年度高分子学会賞

ポリアセチレンに関する研究　　白川　英樹氏　筑波大学物質工学系・教授（工学博士）

白川英樹氏は、昭和 41 年東京工業大学大学院博士課程を終了後、一貫してアセチレンの重合およびポリアセチレンに関する研究を進めることによりいくつかの注目すべき成果をあげた。合成の分野では濃度の高い均一系触媒の界面でアセチレンを重合することによりフィルム状ポリアセチレンの合成方法を確立し、構造、物性の分野では、このポリアセチレンフィルムを試料として分子構造、固体構造、および電気的性質を明らかにした。とりわけ、ポリアセチレンに電子受容体や電子供与体を加えることにより電気伝導度が著しく増加し、p 型または n 型の半導体から金属的伝導体へと転移することを見いだした研究は国際的に高く評価されている。以下に同氏の業績の概略を述べる。

1. フィルム状ポリアセチレンの合成に関する研究

アセチレンを濃厚な均一系チーグラー・ナッタ型触媒で重合すると、気−液界面でのみ重合が起こり薄膜状のポリアセチレンが生成する。重合条件を変えることによりその厚さを 10-5 から 0.5cm の範囲で調整することが可能なため、各種の性質の測定が精度よく容易に行えるようになり、この分野における研究の進展に大きく寄与した。また、シス型フィルムの機械的延伸やシス−トランス異性化を伴う加熱延伸により一軸配向フィルム調製方法を開発し、ポリアセチレンが一次元電導体としての性質を示すことを明らかにした。

2. 分子構造、固体構造に関する研究

赤外およびラマン散乱スペクトルからポリアセチレンの立体構造には熱力学的に安定なトランス型と低温重合時に生成するシス型（シス−トランソイド）の立体異性があることを明らかにした。重水素化アセチレンとアセチレンの共重合体における C-H（C-D）面外変角振動の実測値と計算値との比較からアセチレンの三重結合はシス開鎖してシス型の共役鎖を生成するが、加熱によりトランス型へ不可逆的に異性化することを明らかにした。ポリアセチレンの巨視的形態は重合条件によって変化するが、微視的には太さ 200Åの直径を有するフィブリルから成り、このフィブリルのからみ合いの程度が巨視的形態を決定していることを見いだした。

3. 導電性の発現に関する研究

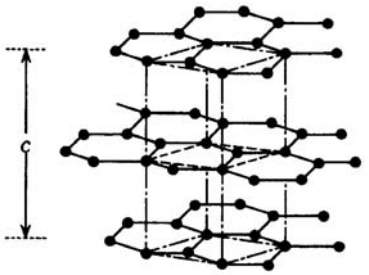
ポリアセチレンに電子受容体や電子供与体を加えると著しく電気伝導度が増加し、金属的導電体へと変化する。ラマン散乱、光電子分光、メスバウアー分光などから電子受容体として加えた臭素やヨウ素はポリアセチレン中で Br3−、I3−、I5−などのアニオンとなっていることから、ポリアセチレンのπ電子が部分的に移動することにより導電性が発現することを明かにした。このような電荷移動に基づく導電性の発現は多環芳香族−ハロゲン錯体や TTF-TCNQ など電荷移動錯体などで知られていたが、共役高分子化合物では初めてである。

以上の研究成果は高分子化合物が電気的性質において絶縁体としてでなく、半導体から金属的導電体となることを示した点、高分子科学の分野に限らず、固体物理やその他の分野に与えた影響は大きく、高分子学会賞に値すると認められた。

「高分子」32 巻 5 月号（1983 年）より抜粋

12－3グラファイトは右に示すような構造をしている。では、何故グラファイトでは面内では電気伝導性があり、層間では電気伝導性を示さないのか理由を述べなさい。

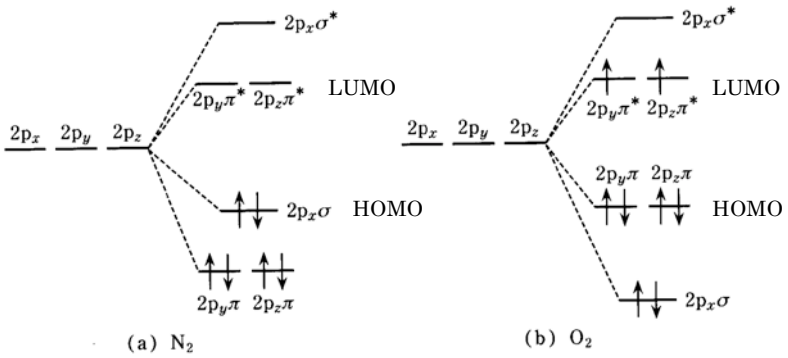
略解　　グラファイトは層状物質であり、層を形成する面は sp^2 混成軌道で結合している。この層内では、π結合が共役し、π電子雲が層に平行に広がるため導電性がある。一方、層間をつなぐ結合はファンデルワールス力（分子間力）に起因している。このファンデルワールス結合は、波動関数の重なりが小さいため、導電性を示さない。



グラファイトの面方向の導電率は、面と垂直方向の導電率と比較すると 10^4 倍大きい(導電率の異方性)。

化学第二 講義プリント　１２－E	担当 **真島**

12－4 下の図は窒素原子 N および N_2 分子と酸素原子 O および O_2 分子の最外殻 2p 軌道を横棒で、軌道の電子占有状態を矢印であらわしている。図中に窒素分子と酸素分子の最高被占準位（Highest Occupied Molecular Orbital; HOMO（ホモ））と最低被占準位（Lowest Unoccupied Molecular Orbital; LUMO（ルモ））を丸印で囲み、該当する軌道に HOMO と LUMO の文字を書き入れなさい。



12－5 酸素においては HOMO から LUMO への直接の電子遷移（励起）は起こりやすいが（許容遷移）、窒素においては HOMO から LUMO への直接の電子遷移（励起）は起こりにくい（禁制遷移）。この理由を、上記の図を参考にして理由を述べよ

略解 酸素においては HOMO から LUMO への直接の電子遷移（励起）は起こりやすいが（許容遷移）、窒素においては HOMO から LUMO への直接の電子遷移（励起）は起こりにくい（禁制遷移）。この理由を、上記の図を参考にして理由を述べよ

	HOMO 軌道	LUMO 軌道	励起による電子遷移
窒素	2pσ軌道	2pπ*軌道	σ－π*遷移
酸素	2pπ軌道	2pπ*軌道	π－π*遷移

上記の表に示したように、HOMO－LUMO 遷移は、窒素の場合σ－π*遷移であり、酸素の場合π－π*遷移である。同じ軌道の結合性軌道から反結合性軌道間の遷移は、波動関数の符号が両者で異なるだけで、電子の励起は起きやすいため、HOMO－LUMO 遷移は酸素においては起きやすく、窒素においては起きにくい。