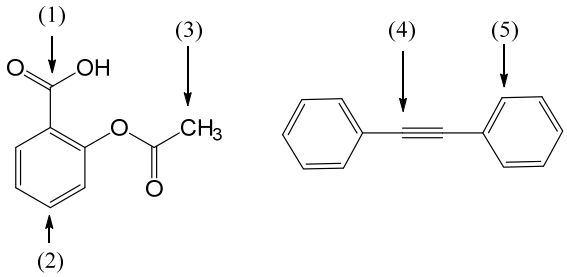
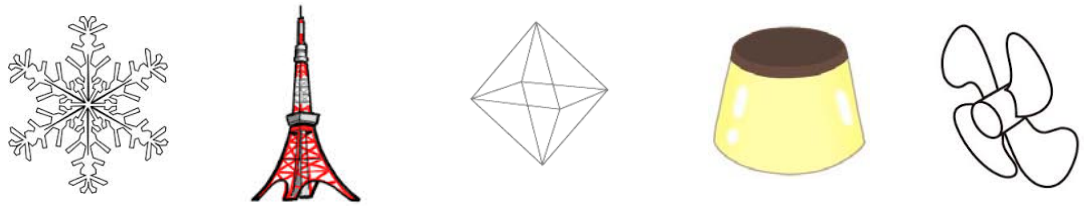
物理化学(材)第一 期末試験問題 2015 年 8 月

1 つぎの化合物のなかの炭素(1)～(5)は sp^3, sp^2, sp 混成のうちのどれをもつか。

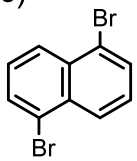


2 次の物体および分子の対称性を表す点群は何か，シェーンフリース記号で答えよ。

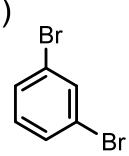
(1) 雪の結晶　(2) 東京タワー　(3) ダイヤモンドの原石　(4) プリン　(5) プロペラ



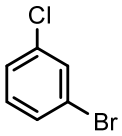
(6)



(7)



(8)



(9) CCl_4　(10) CO_2

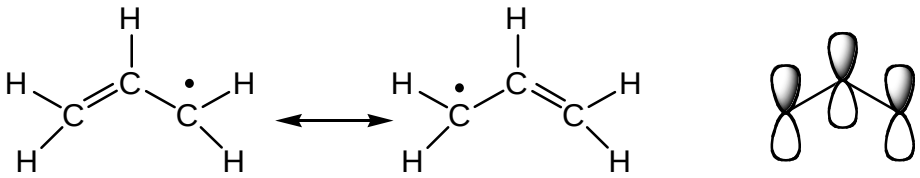
3 つぎの A～O 内に適当な言葉または数字を入れて文章を完成せよ。

(1) 周期表の横一列の元素は、原子価電子の入る原子軌道によって、例えば C, N, O は 2p 元素，Si, P, S は[　A　]元素，Cr, Mn, Fe は[　B　]元素などと呼ばれる。

(2) 水素分子 H_2 の分子軌道には，2 つの水素原子の 1s 軌道を χ_A，χ_B として，$\chi_A+\chi_B$ で表される[　C　]軌道と，$\chi_A-\chi_B$ で表される[　D　]軌道がある。[　C　]軌道には[　E　]個の電子が入り，[　D　]軌道には[　F　]個の電子が入る。

(3) 酸素分子 O_2 の分子軌道について考える。結合軸方向を z 方向として，$2p_z$ 軌道から[　G　]結合が, $2p_x$, $2p_y$ 軌道から[　H　]結合ができる。後者のうち[　C　]軌道には[　I　]個の電子が入り，[　D　]軌道には[　J　]個の電子が入るため, [　G　]結合と合わせて結合次数は[　K　]となる。また, [　J　]個の電子スピンが平行となるため, 酸素分子は[　L　]磁性となる。これに対して窒素分子では [　D　]軌道には[　M　]個の電子が入るため, 結合次数は[　N　]となり，窒素分子は[　O　]磁性となる。

4　アリル(allyl)ラジカル C_3H_5 は下図のようにプロペンの二重結合の隣の炭素にラジカルが発生したものであり、ラジカルは二重結合と共役して分子全体に非局在化している。この分子の分子軌道をπ電子のみを考えたヒュッケル法で考える。3 つの炭素それぞれの上に上下に伸びたπ性の 2p 軌道χを考え、クーロン積分を $\alpha = \int \chi_1 H \chi_1 d\tau$ 、結合した炭素間の共鳴積分を $\beta = \int \chi_1 H \chi_2 d\tau$ とし、重なり積分 $S = \int \chi_1 \chi_2 d\tau$ はゼロとする。



(1)　π軌道のエネルギーを求める3×3の永年方程式を書け。

(2)　この永年方程式を解いてエネルギーレベルを求め、図示せよ。

(3)　アリルラジカルはこれに 3 個のπ電子が入ったことに相当する。結合エネルギーを求め、二重結合 1 個(エチレン)の結合エネルギー 2β と比較せよ。

(4)　ラジカルがカチオン(2 個のπ電子が入った場合)やアニオン(4個のπ電子が入った場合)になった場合の結合エネルギーを求め、これらの状態の安定性を比較せよ。

5　下の図はブタジエンのπ軌道と、その対称性を表す点群 C_{2h} の指標表である。π軌道を下から順に ψ_1～ψ_4とする。以下の問いに答えよ。

(1)　分子軌道 ψ_2, ψ_3 はそれぞれ何と呼ばれるか。(ローマ字 4 文字)

(2)　つぎの全空間での積分のなかで、対称性によりゼロになるものはどれか。

(a)　$\int \psi_3 x \psi_2 d\tau$　　(b)　$\int \psi_3 y \psi_2 d\tau$　　(c)　$\int \psi_3 z \psi_2 d\tau$

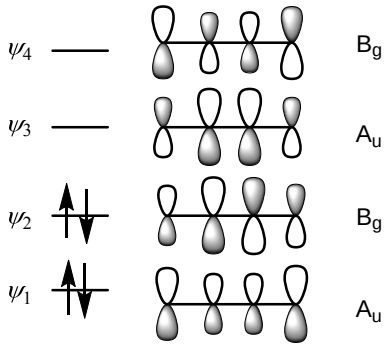
(3)　ψ_2 から ψ_3 への遷移は許容か禁制か。

(4)　つぎの遷移のうち、許容遷移はどれか。

(a) $\psi_2 \rightarrow \psi_4$　　(b) $\psi_1 \rightarrow \psi_3$　　(c) $\psi_1 \rightarrow \psi_4$

(5)　ブタジエンが無色であるのはなぜか。どのような分子が色をもつか説明せよ。

C_{2h}	E	C_2	σ_h	i	
A_g	1	1	1	1	
A_u	1	1	−1	−1	z
B_g	1	−1	−1	1	
B_u	1	−1	1	−1	x, y



解答　平均点　71.7　（100 点満点に換算）

1　(1) sp^2 (2) sp^2 (3) sp^3 (4) sp (5) sp^2

2　(1) D_{6h}　(2)C_{4v} (3)　O_h (4) $C_{\infty v}$ (5) C_4　(6)C_{2h} (7) C_{2v} (8) C_s　(9) T_d　(10)$D_{\infty h}$

3　(1) A 3p　B 3d　(2) C 結合　D 反結合　　E 2　　F 0

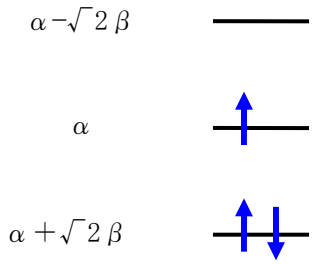
(3)　G σ　　H π　　I 4　　J 2　　K 2　L 常　M 0　N　　3　0　　反

4

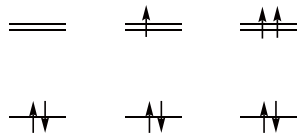
(1)

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

(2)



(3)　2(α＋√2β)＋α−3α＝2√2β　だから 2β より　α−β



も大きく非局在化を起こして安定化している。

(4)　　アニオン　2(α＋√2β)＋2α−4α＝2√2β

　　カチオン　2(α＋√2β)−2α＝2√2β

だからラジカル、アニオン、カチオンは、すべて安定性は同じ。（この近似の範囲内では。）

5

(1)　HOMO, LUMO　　(2) (c)　　(3) 許容　(4) (c)

(5) 最もエネルギーが小さく波長の長い HOMO→LUMO 遷移が可視光のエネルギーよりも大きいため無色となる。分子が色をもつためには可視光を吸収する必要があり、 HOMO→LUMO 遷移が可視光域に入ることが必要である。このためにはある程度大きなπ系をもつことが必要である。（実際の色素では、強い吸収を実現し鮮やかな色を出すため、発色団・助色団などと呼ばれる電子求引基・電子供与基が付いていることが多い。）