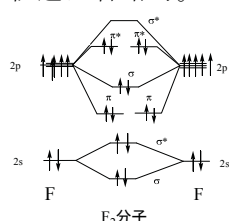


1. 次の分子・イオンについて、ルイス構造式を描け。形式電荷等は省略しないこと。分子は、表示の順に線状に結合している。

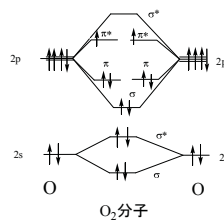
最外殻の電子数はそれぞれ H: 1, C: 4, N: 5, O: 6 個である。

- 1) HOCN (シアン酸)  $\text{H}:\ddot{\text{O}}:\text{C}::\text{N}:$      $\text{H}:\ddot{\text{O}}^+::\text{C}::\text{N}^-:$   
 2) HOOH (過酸化水素)  $\text{H}:\ddot{\text{O}}:\ddot{\text{O}}:\text{H}$   
 3) OCO (二酸化炭素)  $:\ddot{\text{O}}::\text{C}::\ddot{\text{O}}:$   
 4) HNNN (アジ化水素)  $\text{H}:\ddot{\text{N}}::\ddot{\text{N}}::\ddot{\text{N}}^-$      $\text{H}:\ddot{\text{N}}^+::\ddot{\text{N}}::\ddot{\text{N}}^+$     ( $\text{H}:\ddot{\text{N}}::\ddot{\text{N}}::\ddot{\text{N}}$ )  
 5)  $\text{ONO}^+$  (ニトロニウムイオン)  $:\ddot{\text{O}}::\ddot{\text{N}}^+::\ddot{\text{O}}:$     ( $:\ddot{\text{O}}::\ddot{\text{N}}::\ddot{\text{O}}^+$ )

2. 次の水素分子を例にならってフッ素分子 ( $\text{F}_2$ ) と酸素分子 ( $\text{O}_2$ ) の分子軌道の基底状態の電子配置と結合次数をそれぞれ示せ。また、酸素分子が磁性をもつ理由を簡潔に説明せよ。但し 1s 軌道は省略可。



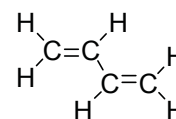
結合電子数 = 8,  
 反結合電子数 = 6  
 結合次数 =  $(8 - 6) / 2 = 1$



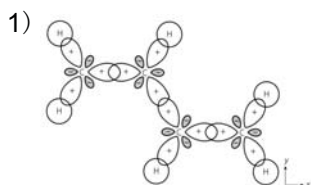
結合電子数 = 8  
 反結合電子数 = 4  
 結合次数 =  $(8 - 4) / 2 = 2$

酸素分子は  $\pi^*$  軌道に **不対電子** を 2 個持っているため、磁性をもつ。(対となっている電子は磁性を持たない)

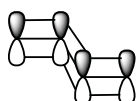
3. ブタジエン ( $\text{C}_4\text{H}_6$ ) 分子 (下記構造) について、次の問いに答えよ。



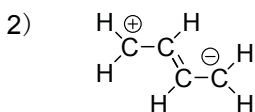
- 1) 各原子の混成軌道および  $\pi$  軌道を基に、立体的に示せ。  
 2) 下記構造式以外の共鳴の極限構造式を記せ。  
 3) 電子の非局在化について、共鳴または分子軌道の観点から説明せよ。



すべての原子は同一平面上に存在し、すべての炭素原子混成軌道は  $sp^2$  である。



4 つの  $2p_z$  軌道は連続した  $\pi$  軌道を作る。

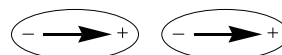


3) 上記の図は、もとの構造式の左上の 2 重結合の  $\pi$  電子が右下に移動した状態に相当する。その逆も存在する。このように  $\pi$  電子が元の 2 重結合に止まらず分子内を自由に移動できる事を「 $\pi$  電子の非局在化」という

4. 次の「分子間に働く力」について、どのような物理的力に基づくかを、例を示して述べよ。

- 1) 双極子モーメントをもつ分子同士

アセトにトリルなど大きな双極子モーメントをもつ分子



同士の相互作用は、右の図の電荷同士の静電的な引力・

斥力の合計となる。上図の様な配置の場合は、引力 > 斥力となるので分子は引き合う。

- 2) 双極子モーメントを持たない (非極性) 分子同士

いわゆる「分散力」で、原子の核 (+) と電子 (-) は瞬間的には双極子として振る舞うので、他の分子に双極子を誘起する。この 2 つの双極子は、上記同様、引力として働き、時間的

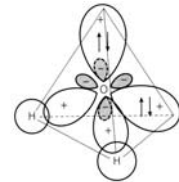
な平均をとっても引力となる。  
窒素分子やメタン分子同士など。

### 3) 水素結合

電気陰性度の大きな原子 (O, N や F) に結合している水素原子は、電気陰性度の差から正電荷を帯びている。この水素原子と、他の原子の非結合電子対との間で、弱い結合 (共有結合的な) を生じる。これを水素結合という。

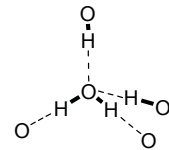
## 5. 水 (H<sub>2</sub>O) 分子について、

1) 非共有 (孤立) 電子対の方向性について、混成軌道の考え方から説明せよ  
水は孤立電子対を 2 つもち、全部で 4 組の電子対がある。  
従って正四面体の  $sp^3$  混成軌道となり、孤立電子対の向きは右図のようになる。



2) 結晶 (氷) の中で、水分子が作る水素結合の構造を簡潔に説明せよ。

水分子同士の水素結合は、O-H...O の結合角が 180° の時がもっとも強い。従って、氷中の、ある酸素原子から見ると、近隣の酸素原子は 4 個存在し、ほぼ正四面体の頂点に位置する (右図)。



## 6. 1) 二重結合をもつ分子は近紫外・可視領域の光を吸収するものが多い。

この理由を簡潔に述べよ。

二重結合は  $\sigma$  結合と  $\pi$  結合から形成される。この結合性  $\pi$  軌道の電子を反結合性  $\pi$  軌道 ( $\pi^*$ ) に励起する ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) のに必要なエネルギー ( $\Delta E$ ) がちょうど、近紫外・可視領域の光の光子エネルギーに相当する。従って、二重結合が複数あると、多くの場合、近紫外・可視領域の光を吸収する。単結合しかない場合、 $\sigma \rightarrow \sigma^*$  の励起エネルギーは大きく、それは紫外線になるので近紫外・可視領域の光は吸収することができない。

2) ほとんどの多原子分子は、赤外領域の電磁波を吸収する。この理由を簡潔に述べよ。

同様に赤外領域の電磁波は、分子の振動 (2 原子間の結合の伸縮など) のエネルギーに相当する (基本振動から倍音への励起)。多原子分子は、必ず結合の振動エネルギー準位を持っているので、赤外線を吸収する。

## 7. 次の語句を簡潔に説明せよ。

### 1) 不対電子

原子・分子軌道には電子が 2 個まで入る。軌道に電子が 2 個入るとき、これが電子対をなす。軌道に 1 個しか電子が入っていない場合、この電子は対をつくらない。これを不対電子という。分子軌道の場合も同様に、軌道に 1 個しか電子が入っていない場合、これを不対電子という。対を作っている電子は磁性を持たず、分子も比較的安定であるが、不対電子は磁性をもち、分子は一般的に不安定である。

### 2) 結合性軌道と反結合性軌道

分子軌道法では、一般的に、分子を構成する原子の原子軌道をもとにして結合の分子軌道を構築する。元の原子軌道に比べエネルギーの低くなった分子軌道を結合性 (分子) 軌道、高くなった分子軌道を反結合性 (分子) 軌道という。

### 3) 永久双極子モーメント

分子を構成している原子の電気陰性度に差がある場合、分子内の電荷分布に偏りが生じる。その結果、分子に双極子モーメントが生じる場合がある。この双極子モーメントは、分子の立体構造や電荷の偏り方に依存した分子固有の量であり、永久双極子モーメントという。

これに対し、双極子モーメントを持たない分子も、外部電場や、他の双極子との相互作用で双極子モーメントを生じる。この一時的な双極子モーメントは誘起双極子モーメントといわれる。