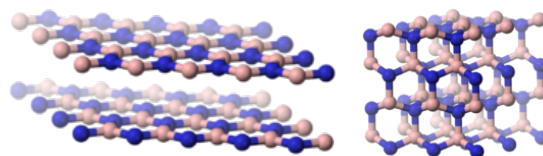


第5回

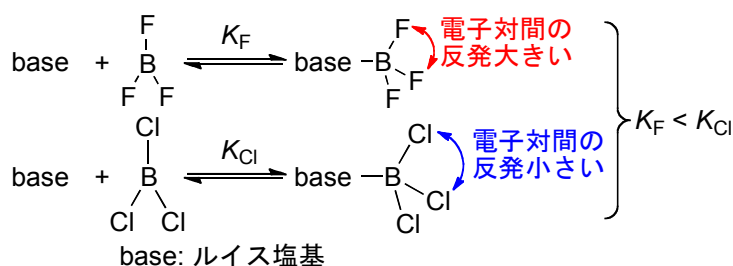
(1) 組成式 **BN** で示される窒化ホウ素は次の二種の構造をとることが予測される。**C-C** 結合と **B-N** 結合の類似性を考慮してその構造を説明せよ。

ボラジンの **B-N** 結合は共鳴によりベンゼン環の **C=C** 結合と類似している。そのため、窒化ホウ素はベンゼン環が並んだグラファイトと類似の無限平面構造を取り得る。また、アンモニアとボランが配位結合して形成されるアンモニアボランは **B-N** 単結合を持つ。窒化ホウ素がこの **B-N** 単結合のみで構成される場合は、**C-C** 単結合のみで構成されるダイヤモンドと同様の構造を持ち、非常に硬い物質となる。



(2) BF_3 と BCl_3 に対してルイス塩基を反応させた際の平衡定数は一般的に BCl_3 の方が大きい。ハロゲン原子の性質を考慮してその理由を説明せよ。

それぞれの場合においてルイス塩基との酸塩基対を形成する平衡反応を考えると、右辺においてはホウ素が sp^3 混成軌道をとる。この際、**B-F** 結合は短いため、フッ素原子間での電子対反発が存在するが、**B-Cl** 結合は長い

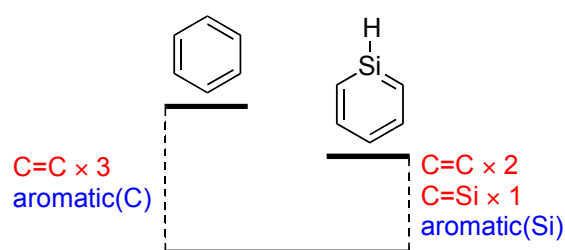


第6回

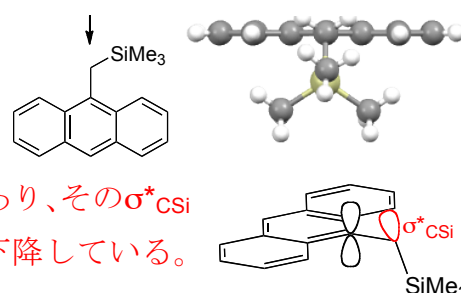
(1) ベンゼンとシラベンゼンの水素化エネルギーはどちらが大きいと予測し、理由を説明せよ。

ベンゼンの水素化エネルギーは学部の教科書に記されたように、**C=C** 二重結合三個分+芳香族安定化エネルギー分だと計算できる。シラベンゼンを同様に考えると、**C=C** 二重結合二個分・**C=Si** 二重結合一個分・芳香族安定化エネルギーの和であると計算できるはずだが、**C=Si** 二重結合は炭素の $2p$ 軌道とケイ素の $3p$ 軌道の大きさが異なり、軌道の重なりが悪い

ため二重結合の持つエネルギーが小さい、すなわち水素化エネルギーも小さくなる。また、軌道の重なりが悪いことで、芳香族安定化エネルギーも小さくなる。これらの理由によりベンゼンの水素化エネルギーの方が大きくなる。



(2) Me_3SiCH_2 基が置換したアントラセンを矢印の方向から見ると右図の構造になっている。この化合物はアントラセンに比べて **LUMO** が下降しているが、その理由を説明せよ。

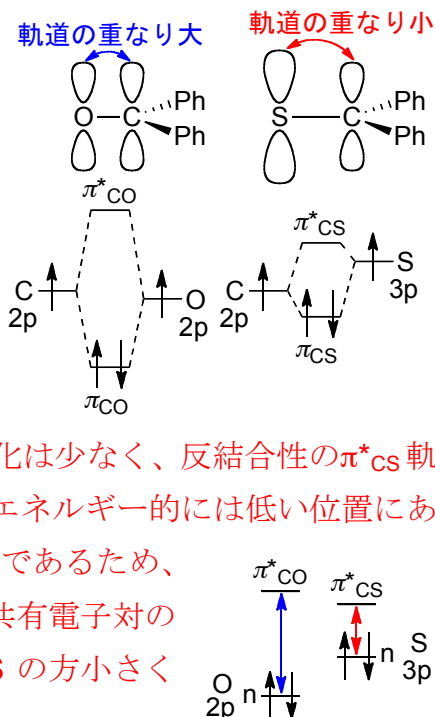


Me_3SiCH_2 基の **Si-CH₂** 結合がアントラセン平面と垂直な面内にあり、その σ^*_{CSi} 軌道がアントラセンの π 軌道と相互作用できるため、**LUMO** が下降している。

第7回

(1) ベンゾフェノンの溶液は無色だが、チオベンゾフェノンの溶液は青色($\lambda_{\text{max}} = 610 \text{ nm}$)を呈する。青い発光の由来を分子軌道で説明せよ。

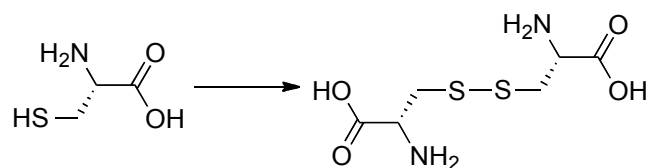
C=O 二重結合は第2周期元素同士なので **p** 軌道の重なりが大きく、結合性の π_{CO} 軌道が大きく安定化して、反結合性の π^*_{CO} 軌道は大きく不安定化する。これに対して、**C=S** 二重結合は第2周期と第3周期元素からできているので、結合距離も長く軌道サイズも合わないことから **p** 軌道の重なりが小さく、結合性の π_{CS} 軌道の安定化は少なく、反結合性の π^*_{CS} 軌道の不安定化も少ない。そのため π^*_{CO} 軌道よりも π^*_{CS} 軌道の方がエネルギー的には低い位置にある。一般にカルボニル化合物の **HOMO** はヘテロ原子の非共有電子対であるため、**n- π^*** 遷移が **HOMO-LUMO** 遷移に対応する。ここで酸素と硫黄の非共有電子対のエネルギー準位を考慮すると、**HOMO-LUMO** エネルギー差は **C=S** の方小さくなり、吸収も長波長側にシフトする。



(2) 生体内では、硫黄を含むアミノ酸であるシステインが架橋構造を取ることで、タンパク質が多様な機能を発揮する。右図のシステインの構造式を参考に架橋時の化学反応式を記せ。また、架橋反応は酸化反応か還元反応かを答えよ。

化学反応式は右図参照。講義で行ったジスルフィド

結合の生成が起こっている。形式的には水素2原子分がなくなる反応なので、酸化反応に分類される。



(3) ポリテトラフルオロエチレンは薬品に耐性があることが知られているポリマーであるが、Li-ナフタレニドなどの強い還元条件では反応してしまう。分子軌道を考慮して(a)通常は薬品に強い理由、(b)強い還元条件には弱い理由、を答えよ。

フッ素が小さな原子であることから炭素とフッ素の軌道の重

なりが良くなり、**CF** 結合は第2周期元素同士の結合の中では最も強い。これはすなわち結合性の σ_{CF} 軌道が非常に低く、反結合性の σ^*_{CF} 軌道が非常に高いとも言える(i)。他の反応剤の軌道はこれらの2つの軌道と相互作用しにくいため、反応しにくくなっている。また、 σ^*_{CF} 軌道の周りにはたくさんのフッ素原子があり(ii)、求核剤が σ^*_{CF} 軌道に近づこうとしても電子反発で近づきにくい。一方で、強い還元剤を用いた場合には、 σ^*_{CF} 軌道に直接電子が入り込むことができるようになり、ラジカルアニオンが生成した後にフッ化物イオンが脱離することで **CF** 結合が切断されうる。

