

## 2章解答

- (1) 基底状態での波長は

$$\lambda = 2L$$

と表されるので、零点エネルギーは

$$\begin{aligned} E_0 &= \frac{1}{2} h\nu \\ &= \frac{1}{2} \frac{hc}{\lambda} \\ &= \frac{hc}{4L} \end{aligned}$$

- (2) ドナー分子の第一電位はドナー分子のイオン化エネルギー ( $I_p$ ) に、アクセプター分子の第一電位はアクセプター分子の電子親和力 ( $E_A$ ) に関連している。また、第一電位と第二電位の差は、その分子上のオンサイトクーロン反発 ( $U$ ) と関連している。

- (3) ①  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  やフェナジン・クロラニル酸は、水素結合を介してそれぞれの分子が連結した構造をとっている。これらの結晶に、ある一定以上の電場をかけることでプロトンが分子間を移動し、プロトンの属している分子が変化するため、結晶中の正電荷の重心と負電荷の重心に偏りが生じ、強誘電性が発現する。

② サリチリデンアニリンは酸素原子上にプロトンをもつが、加熱することでプロトンが同一分子内の窒素原子のほうへ移動する。このため分子全体に広がっていた共役系が切れ、色が黄色から赤色に変化する。これを冷却すると、再び黄色にもどる。分子内でのプロトン移動が分子の共役系の大きさを決定し、色を変化させる要因となっている。

③  $\text{H}_3\text{Mo}_{12}\text{PO}_{40}\cdot 29\text{H}_2\text{O}$  は立方晶をとっており、ほぼ球形のクラスター  $[\text{H}_3\cdot 29\text{H}_2\text{O}]^{3+}$  と  $[\text{Mo}_{12}\text{PO}_{40}]^{3-}$  が複合ダイヤモンド構造を形成している。陽イオンクラスター内のみならず、クラスター間でも水素結合のネットワークが形成されており、 $\text{H}_2\text{O}$  もしくは  $\text{H}_3\text{O}^+$  分子の回転によってクラスター間でのプロトンの交換が起こるため、室温で  $2 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  と非常に高いイオン伝導性を示す。

- (4)  $\text{H}_2\text{O}$   $P_A = 597 + 1312 - 1218 = 691 \text{ kJ mol}^{-1}$

$$\text{NH}_3 \quad P_A = 514 + 1312 - 972 = 854 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{CH}_3\text{NH}_2 \quad P_A = 446 + 1312 - 859 = 899 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$(\text{CH}_3)_2\text{NH} \quad P_A = 413 + 1312 - 795 = 930 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$(\text{CH}_3)_3\text{N} \quad P_A = 394 + 1312 - 757 = 949 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$P_A$ ,  $pK_a$ ともに値が大きい分子ほど塩基性は強いと考えられるが、大きさの順序は  $P_A$  と  $pK_a$  で一致していない。これは、 $P_A$  は気相での塩基性を、 $pK_a$  は水中での塩基性を表しているからである。アミンにおいてメチル基は、電子供与性基であるために分子の塩基性を高める働きをしている。このため、メチル基が多いアミンほど塩基性は強くなる。この傾向は  $P_A$  に現れている。一方、メチル基は水の溶媒和を妨害する働きもしている。 $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  では三つのメチル基が大きな立体障害となり、水の溶媒和による安定化は  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  や  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  に比べて小さい。このため、 $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  の  $pK_a$  は  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  や  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  に比べて小さくなっている。

- (5)  $\text{O}^-$ 上の負電荷は、中性の置換基がもつ電子に比べて非局在化しやすい。このため、 $\text{O}^-$ は電子供与性基として働き、大きなハメットの $\sigma$ をもつ。 $\text{NH}_3^+$ においても同様である。固体中では、これらの置換基はそれぞれドナー、アクセプターとして働く。