

- 1 (1) 酸・塩基の定義を 3 通り紹介せよ。またこの一つを用いてアンモニウムイオン NH_4^+ は酸・塩基のどちらかを述べよ。
(2) アンモニア NH_3 と NH_4^+ の立体構造について、 $\angle \text{H-N-H}$ はどちらが大きいかを VSEPR 則を説明しながら 3 行以内で解説せよ。

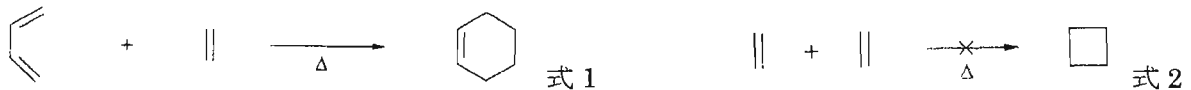
- 2 1-ブテン($\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$)に水素を付加して n-ブタン($\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$)にする水素化熱は 125.9 kJ/mol 、1,3-ブタジエン($\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CH}=\text{CH}_2$)を同様に n-ブタンにする水素化熱は 236.7 kJ/mol である。1, 3-ブタジエンの π 電子の非局在エネルギーを算出せよ。式や答えのみでなく、非局在エネルギーとは何かおよび算出方法の説明も記すこと。

- 3 1,3-ブタジエンの π 分子軌道を、ヒュッケル近似を用いて求めると以下のようにになる。
 $p_{z1}, p_{z2}, p_{z3}, p_{z4}$ は炭素原子の原子軌道関数である。

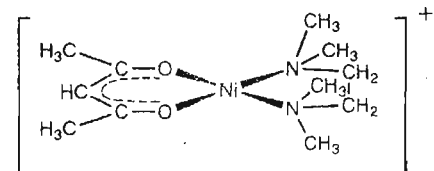
$$\begin{aligned}\Psi_A &= 0.372p_{z1} + 0.602p_{z2} + 0.602p_{z3} + 0.372p_{z4} \\ \Psi_B &= 0.602p_{z1} + 0.372p_{z2} - 0.372p_{z3} - 0.602p_{z4} \\ \Psi_C &= 0.602p_{z1} - 0.372p_{z2} - 0.372p_{z3} + 0.602p_{z4} \\ \Psi_D &= 0.372p_{z1} - 0.602p_{z2} + 0.602p_{z3} - 0.372p_{z4}\end{aligned}$$

- (1) HOMO、LUMO とは何か説明せよ。また基底状態での 1,3-ブタジエン π 分子軌道の HOMO、LUMO は上記の $\Psi_A, \Psi_B, \Psi_C, \Psi_D$ のうちどれかを示せ。

- (2) エチレンと 1,3-ブタジエンを混合して加熱すると式 1 のようにシクロヘキセンが生成するが、式 2 のようにエチレン同士を二量化し環状化合物を生成する反応は加熱してもおこらない。この理由を (1) の結果およびフロンティア軌道理論を用いて説明せよ。

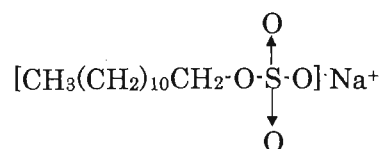


- 4 (1) 左図の錯体は固体状態では赤橙色である。これをメタノールに溶解させると青色溶液となる。このとき溶液中では、錯体はどのような状態にいるかを図示せよ。またこの場合メタノールは酸、塩基どちらかを理由もつけて記せ。



- (2) 前問のように変色する理由を「d 軌道」「配位子場分裂」「光吸収」というキーワードおよび波長 $760\text{nm} \sim 590\text{nm}$ 、 $590\text{nm} \sim 570\text{nm}$ 、 $570\text{nm} \sim 400\text{nm}$ の光が各々赤系統、黄色系統、青から紫系統という知識を用いて説明してみよ

- 5 学生実験「電気泳動法によるタンパク質の分離と分子量の推定」で使用したドデシル硫酸ナトリウムは以下の構造をとっている。これがタンパク質と結合できる理由および電気泳動実験に使用できる理由を本物質の構造に基づいて説明せよ。



- 6 (1) 立方晶の本当の定義を記せ。また底心立方格子は原理的にありえるか、ありえないかを定義に従って説明せよ。
(2) Si のバンドギャップは 1.1eV 、ZnO のバンドギャップは 3.4eV である。両者の色は各々どのようなになっているかを第 4 問の(2)の知識、プランク定数の値 $6.6 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ 、光速 $3.0 \times 10^8 \text{ m/s}$ 、電荷素量 $1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$ を用いて説明せよ。