

【1】次の語句を説明せよ。必要ならば図を使ってよい。

- (1) $1/r^6$ 則 (2) 超原子価化合物 (3) 分離積層カラム (4) Schmidt 則 (5) polaron

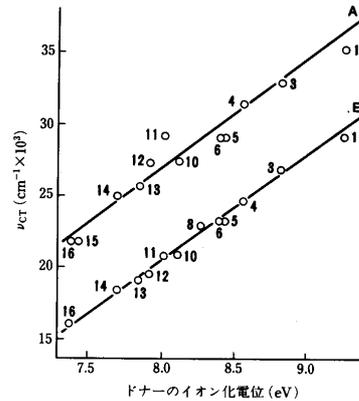
【2】次の括弧の中の適切なものを選び。

電子供与基は一般的に分子軌道のエネルギー準位を（高める、低める）ので、特にHOMO に注目した場合に、分子の IP を（大きく、小さく）する傾向がある。電子求引基が分子軌道のエネルギー準位に与える影響は逆なので、LUMO に注目した場合にそれを（高め、低め）て、分子の EA を（大きく、小さく）する傾向がある。ただし、IP は反応エンタルピーの吸熱側を正にとり、EA は反応エンタルピーの発熱側を正にとる。

問1. 右図について問う。電子アクセプター分子A あるいは B に固定して、いろいろな電子ドナー分子とのCT 吸収バンドを調べると、ドナー分子の IP と CT 吸収の波数との間に直線関係が得られた。理由を説明せよ。

問2. 問1 に登場したドナー分子やアクセプター分子は比較的弱い部類に属する。これらよりも強いドナー分子やアクセプター分子の実例をそれぞれ挙げよ。

問3. 分子の電子ドナー性やアクセプター性の評価には、Cyclic Voltammetry 法が簡便である。しかしこのCV から得られる指標は、IP や EA の値と単純な直線関係にならないことがある。なぜか。



ドナーのイオン化電位と ν_{CT} との関係。1:ベンゼン, 3:トルエン, 4: *o*-または *m*-キシレン, 5: *p*-キシレン, 6:メシチレン, 7:スチレン, 8:ビフェニル, 9:アニソール, 10:ナフタレン, 11:ズレン, 12:ペンタメチルベンゼン, 13:ヘキサメチルベンゼン, 14:アニリン, 15:アズレン, 16:アントラセン, A:1,3,5-トリニトロベンゼン, B:クロラニル

[R. Foster, *Organic Charge-Transfer Complexes*, p.45, Academic Press (1969)]

【3】ポリアセチレンは結合交替を起こしている。その理由を、次の順を追って説明せよ。

問1. もし結合交替していなければ、HOMO と LUMO のエネルギー準位は縮重するかどうか。

問2. もし結合交替していなければ、HOMO はどのくらい電子で充填されているか。

問3. 結合交替していると、HOMO と LUMO のエネルギー準位は縮重するかどうか。

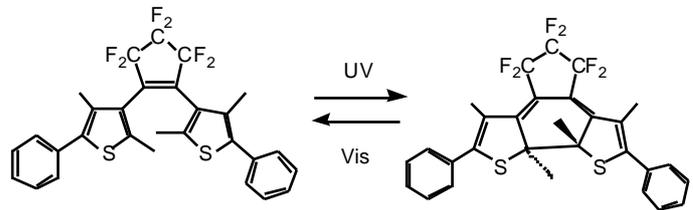
問4. 結合交替しているときと、していないときで、系の電子のもつエネルギーはどちらが低いか。

(HOMO より低い軌道のエネルギー準位の変化は無視せよ)

問5. シクロブタジエンは、正方形分子ではなく、長方形分子となる。これを説明せよ。

問6. ニッケル(II) イオン (d^8) の錯体は、アキシャル位の伸びた八面体型配位となるか、(アキシャル位が無限に遠ざかったと見なせる) 平面四配位となる。これを説明せよ。

【4】次の化合物はフォトクロミック材料の一つである、ジアリールエテンの誘導体である。固相で反応できることから、光記録ディスクとして応用が試されている。左辺では立体障害を避けてメチル基は、分子平面の上下にある。固相における反応で原子の変位が少ないことが必要である。光反応では同旋か逆旋かを指摘し、その目的に合っているかどうかを説明せよ。



【5】簡便な NBMO 法を用いて、*p*-vinylbenzyl ($p\text{-CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\cdot$) の各炭素原子上のスピン密度を求めよ。

【6】(野上石田研以外の学生は解かなくてもよい)

右図の分子 P は基底三重項分子であるが、分子Mは一重項状態と三重項状態がほとんど縮重しているという。これについて知るところを述べよ。

