

専門科目（午後）

化学（専門）

午後1時30分～3時30分

注意事項

1. 次の問題1～6のうち、3題を選択して解答せよ。
 2. 解答は1題ごとに別々の解答用紙に記入せよ。
 3. 各解答用紙には、必ず問題番号および受験番号を記入せよ。
 4. やむを得ず解答用紙の裏側に解答する場合には、その表側にその旨を明記せよ。
 5. 英語で解答してもよい。
-

1. 図1の平面配座をとった1,3-ブタジエンについて、その π 電子の全エネルギーを C_2 点群を利用したヒュッケル近似で求めよう。計算では、分子平面に垂直な4つの炭素の2p軌道 χ_i ($i=1\sim 4$ 、番号は図1参照)、および π 電子の一電子ハミルトニアン \hat{H} を用いる。クーロン積分 $\int \chi_i^* \hat{H} \chi_i d\tau = \alpha$ 、共鳴積分 $\int \chi_i^* \hat{H} \chi_j d\tau = \beta$ ((ij) は(1,2),(2,3),(3,4)の場合)、重なり積分 $\int \chi_i^* \chi_j d\tau = 0$ ($i \neq j$)とし、 $\sqrt{5}=2.24$ とする。以下の問a)~e)に答えよ。

- a) 変分法における試行関数を、 $\phi_1 = N(\chi_1 - \chi_4)$ 、 $\phi_2 = N(\chi_2 - \chi_3)$ 、 $\phi_3 = N(\chi_1 + \chi_4)$ 、 $\phi_4 = N(\chi_2 + \chi_3)$ とする。規格化条件を用いて、 N を定めよ。ただし N は正の実数とする。
- b) 図1の平面配座の1,3-ブタジエンの構造式に対し、 C_2 回転軸を図示せよ。
- c) C_2 対称操作 \hat{C}_2 を問a)の ϕ_i ($i=1\sim 4$)に作用させ、固有値を求めよ。また、この結果と C_2 点群の指標表を参考に、 ϕ_i がA表現およびB表現のどちらの基底をなす対称関数かについて説明せよ。
- d) ϕ_i ($i=1\sim 4$)を試行関数とした変分法で、 π 電子の分子軌道エネルギー ε を求めよう。つぎの問i)、ii)に答えよ。
- i) 永年行列式を、その各行と列の試行関数が何であることを明記して記せ。ただし、 $\int \phi_i^* \hat{H} \phi_j d\tau = H_{ij}$ と表記し、A表現の試行関数 ϕ_A とB表現の試行関数 ϕ_B については $H_{AB}=0$ の関係があることに留意せよ。
- ii) H_{ij} を α 、 β を用いて表記し、永年行列式を解いて4つの分子軌道エネルギー ε を計算せよ。
- e) 基底電子配置に対し、 π 電子の全エネルギーを計算せよ。



図1 1,3-ブタジエンの構造と炭素原子の番号

C_2 点群指標表		
C_2	E	C_2
A	1	1
B	1	-1

2. 気相における H_2 と Br_2 のつぎの反応



は連鎖反応であることが知られている。ここでは、以下のような H 原子や Br 原子を中間体とする反応機構を考えよう。



ここで、M は H_2 または Br_2 である。また、反応(2)~(5)は 2 分子反応、反応(6)は 3 分子反応とする。なお、反応中間体の H 原子および Br 原子は生成すると速やかに消費されてしまう。以下の問 a)~f) に答えよ。ただし、 $k_a \sim k_e$ はそれぞれ反応(2)~(6)の速度定数であり、 $[\text{X}]$ は化学種 X の濃度を表すものとする。

- a) H、Br についての速度式をそれぞれ表せ。
 b) $[\text{Br}]$ を、速度定数と $[\text{Br}_2]$ を用いて表せ。
 c) 問 b) の結果から、Br と Br_2 はつぎの反応により平衡状態にあることがわかる。



このときの平衡定数 K を速度定数を用いて表せ。

- d) 問 b)、c) の結果を利用して、 $[\text{Br}]$ を用いずに $[\text{H}]$ を表せ。ただし、 K 、 $[\text{H}_2]$ 、 $[\text{Br}_2]$ 、 $[\text{HBr}]$ および $k_a \sim k_e$ を用いてもよい。
 e) 問 b)、d) の結果を利用して、HBr についての速度式を、 $[\text{H}]$ および $[\text{Br}]$ を用いずに表せ。ただし、 K 、 $[\text{H}_2]$ 、 $[\text{Br}_2]$ 、 $[\text{HBr}]$ および速度定数 $k_a \sim k_e$ を用いてもよい。
 f) $[\text{HBr}] \ll [\text{Br}_2]$ のとき、反応(5)の寄与は無視できる。このとき、以下の問に答えよ。
 i) (1) 式の反応の次数は 1.5 であることを示せ。
 ii) ここで、速度定数が k である反応の、温度 T における活性化エネルギー E を(8)式で定義する。

$$E = RT^2 \frac{d \ln k}{dT} \quad (8)$$

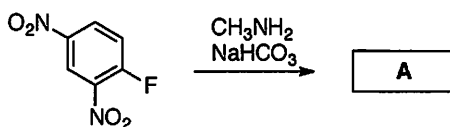
ただし、 R は気体定数である。アレニウス型の反応が(8)式を満たすことを示せ。

- iii) (8)式を用いて、反応(1)の見かけの活性化エネルギー E_1 を表せ。また、反応(3)の活性化エネルギー E_b および反応(2)のエンタルピー変化 ΔH_2 を用いて E_1 を表せ。ただし、(9)式を用いてよい。

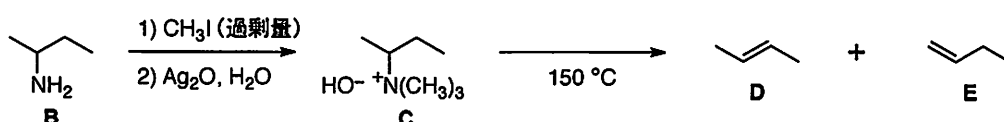
$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (9)$$

3. 以下の問 a)~e)に答えよ。

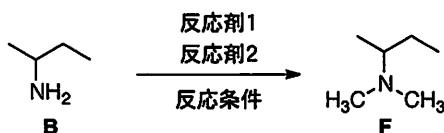
a) つぎの反応における生成物 **A** の構造と生成機構を示せ。



b) アミン **B** を過剰量のヨウ化メチルでアルキル化し、酸化銀(I)で処理すると第四級アンモニウムヒドロキッド **C** が生成する。さらに、**C** を加熱すると脱離反応が進行する。この反応で、**D**、**E** いずれの化合物が主生成物となるか答えよ。また、そのように考えた理由を説明せよ。



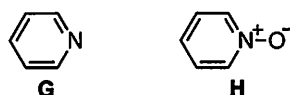
c) 前問 b) で示した **B** などのアミンとハロゲン化アルキルとの反応では、しばしば過剰アルキル化が起こる。このような副反応を起こさず、化合物 **B** から化合物 **F** を選択的に合成するのに最も適した反応剤 1、反応剤 2、および反応条件を下の選択肢の中から一つずつ選べ。



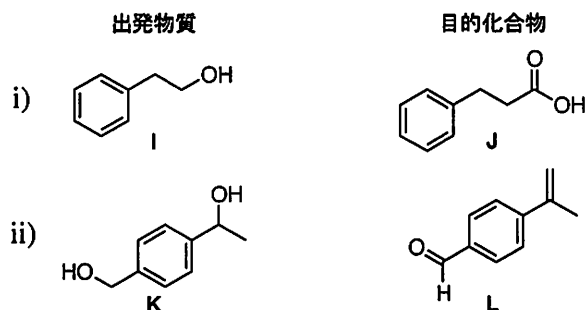
反応剤 1 : ①アセトアルデヒド、②ホルムアルデヒド、③アセトン
 反応剤 2 : ①LiAlH₄、②NaBH₄、③Na(CN)BH₃、④CrO₃
 反応条件 : ①弱酸性、②中性、③弱塩基性

d) ピリジン **G** の求電子置換反応は、一般に非常に激しい条件でなければ起こらない。一方、ピリジン *N*-オキシド **H** の求電子置換反応は、温和な条件でも進行する。**G**、**H** の求電子置換反応に関するつぎの事項 i)、ii) について、有機電子論の考え方にに基づき説明せよ。

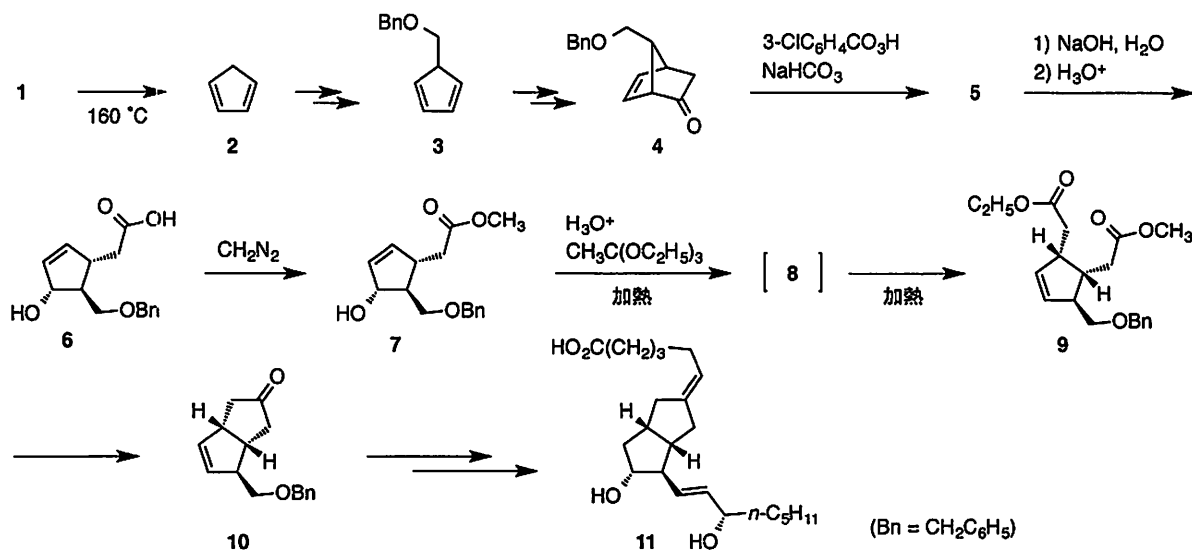
i) 反応性の違い
ii) 配向性



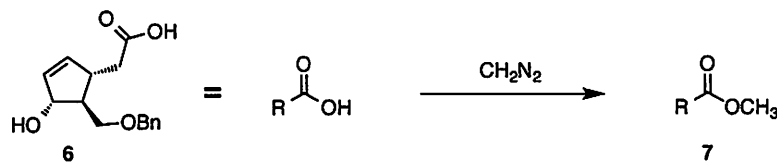
e) つぎの i)、ii) のそれぞれについて、出発物質から目的化合物を合成するための方法を考案せよ。何段階の反応でもよく、また、どのような反応剤を用いてもよい。



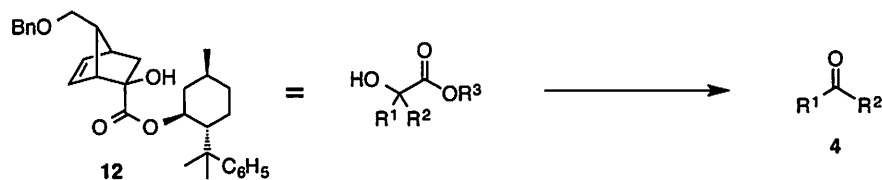
4. プロスタグランジン類縁体 **11** の合成経路に関する以下の問 a)~f) に答えよ。



- a) 化合物 **2** は、化合物 **1** の熱分解反応によって調製するが、室温で放置すると徐々に **1** へと戻る。**1** の構造を、立体化学がわかるように示せ。ただし、**1** の分子式は $C_{10}H_{12}$ である。
- b) 化合物 **4** は、化合物 **5** を経由して化合物 **6** へと変換される。**5** の構造を示せ。
- c) カルボン酸 **6** にジアゾメタンを作用させるとメチルエステル **7** が得られる。この反応機構を示せ。**6** の構造は、下式に示すようにカルボキシ基以外の部分を **R** として略すこと。



- d) 化合物 **7** とオルト酢酸トリエチル ($CH_3C(OC_2H_5)_3$) を酸性条件下で加熱すると、中間体 **8** を経て化合物 **9** が生成する。**8** は **9** と同じ分子式をもつ。**8** の構造と、その生成機構を示せ。
- e) 化合物 **9** から化合物 **10** を得る方法を考案し、必要な反応剤と各段階の生成物の構造を示せ。何段階の反応でもよく、またどのような反応剤を用いてもよい。
- f) ケトン **4** は、 α -ヒドロキシエステル **12** を原料として数段階で合成することもできる。各段階の変換に必要な反応剤として、最も適切なものを下の①~⑦から選択するとともに、各段階での生成物を示せ。生成物の構造は、下式の **12** にならって R^1 、 R^2 、 R^3 を用いて略すこと。



- | |
|---|
| ① $3-ClC_6H_4CO_3H$ 、② O_3 、その後 $(CH_3)_2S$ 、③ $NaIO_4$ 、
④ $LiAlH_4$ 、⑤ Na 、⑥ 水素雰囲気下、 Pd/C (触媒量)、⑦ $NaBH_4$ |
|---|

5. 金属錯体と無機固体に関し、以下の問 a)、b)に答えよ。

a) 金属錯体と紫外可視・赤外分光法に関し、つぎの間に答えよ。

i) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ に代表される金属カルボニルに見られる金属-CO 間の結合について、以下のキーワードをすべて用いて3~4行程度で説明せよ。

(キーワード: 非共有電子対、d軌道、p軌道、 σ 供与、 π 逆供与)

ii) CO分子と $\text{Cr}(\text{CO})_6$ の赤外吸収スペクトルにおいて、CO伸縮振動に帰属される赤外吸収ピークを比べた場合、低波数側に現れるものはどちらか記せ。またその理由を、前問i)を踏まえて2~3行程度で説明せよ。

iii) $\text{cis-Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ 、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 、 $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})_2]^{2+}$ ($\text{bpy} = 2,2'$ -ビピリジン)は、すべて八面体型の錯体である。これら3つの錯体における、紫外可視吸収スペクトルのMLCT吸収帯を比べた場合、最も長波長側に吸収があるもの、最も短波長側に吸収があるものはどれか、理由を付して2~3行程度で説明せよ。なお、これらの錯体の対アニオンによる光吸収は考慮しないものとする。

b) BaTiO_3 と BaZrO_3 はともにペロブスカイト型の結晶構造をもち、任意の組成で固溶体を形成できる。つぎの間に答えよ。

i) エックス線回折測定の結果得られた両化合物の格子定数を元に、Vegardの法則が成り立つと仮定し、 $\text{BaTi}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_3$ の組成式で表される固溶体の格子定数を推定せよ。

化合物	$a / \text{\AA}$
BaTiO_3	4.006
BaZrO_3	4.194

ii) 両化合物から構成される未知の固溶体試料におけるTiとZrの濃度を定量したい。その手法として考えられる機器分析法を、前問のエックス線回折法以外で1つあげ、その分析法の原理を2~3行程度で説明せよ。

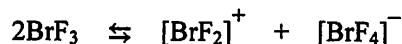
iii) 両化合物の価電子帯は酸素の2p軌道から構成され、伝導帯は金属の空のd軌道から構成される。バンドギャップがより大きいのはどちらの化合物か、理由を付して3~4行程度で説明せよ。

6. 以下の問 a)~e)に答えよ。

- a) 気相で三塩化アルミニウム AlCl_3 は二量体を形成する。一方、三塩化ホウ素 BCl_3 は単量体が気相において安定である。アルミニウムとホウ素の違いに留意して、この相違が生じる理由を説明せよ。
- b) ジボラン B_2H_6 は一酸化炭素 CO と反応し、付加体 $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{CO}$ を生成する。この付加体において、 BH_3 は電子受容体としてだけでなく、電子供与体としても働いている。 BH_3 が CO に対し、どのように電子供与体として作用するかを説明せよ。
- c) 1 4 族から 1 7 族元素を含む化合物における単結合の平均結合エンタルピー (kJ mol^{-1}) を下表にまとめた。この表を参考に以下の問に答えよ。

C-C	356	N-N	167	O-O	144	F-F	158
Si-Si	266	P-P	209	S-S	226	Cl-Cl	242
Ge-Ge	188	As-As	180	Se-Se	172	Br-Br	193

- i) 1 4 族元素以外では、炭素と比較して第 2 周期元素における平均結合エンタルピーが著しく小さい。この様な傾向が現れる理由を説明せよ。
- ii) 1 5 族元素の水素化物における N-H、P-H、As-H の結合エンタルピーの大小関係はどうか。理由とともに示せ。
- d) 三フッ化臭素 BrF_3 に関するつぎの問に答えよ。
- i) 三フッ化臭素 BrF_3 は、下式に示すように自己イオン化する。 BrF_3 、 $[\text{BrF}_2]^+$ 、 $[\text{BrF}_4]^-$ の立体構造を描け。また、それぞれの構造が属する点群を答えよ。



- ii) 下記の化合物をそれぞれ BrF_3 に溶解するとき起こる反応を記せ。また、それぞれの化合物が、 BrF_3 中で酸あるいは塩基のいずれとして働くかを答えよ。



- e) アルカリ金属に関するつぎの問に答えよ。
- i) 十分な量の酸素雰囲気下でアルカリ金属 Li、Na、K をそれぞれ加熱したときに得られる主生成物を答えよ。
- ii) 前問 i) で得られた生成物のうち、基底状態で常磁性のものはどれかを答えよ。
- iii) 前問 i) で得られた生成物と水との反応を記せ。
- iv) 前問 i) で得られた生成物のうち、宇宙船など限られた空間中の空気の浄化に適したものはどれか。理由とともに示せ。