

大阪大学大学院工学研究科 応用化学専攻

平成29年度入試 博士前期課程 試験問題

- 問1 以下の文章を読み、(1)～(5)の問いに答えよ。なお、解答はすべて解答欄に記入すること。(100点)
- (1) 空欄(ア)～(ク)に当てはまる最も適切な語句・数字・式を記せ。なお、(イ)は解答欄の正しい方を○で囲むこと。
- 二酸化炭素(CO₂)分子は、C原子が(ア)混成オービタルを形成した(イ)分子であり、非共有電子対は合計(ウ)個ある。CO₂は1.0 atmでは195 Kで固化し、ドライアイスとなる。また、5.1 atmかつ217 Kに(エ)点が存在し、72.9 atmかつ304 Kには(オ)点が存在する。(オ)点より高温高压では(カ)状態となり、有機溶媒を使わないプロセスとして、カフェインの抽出やクロマトグラフィーの流動相などに用いられている。
- ここで相境界について考えてみよう。圧力を p 、絶対温度を T とすると、化学ポテンシャル μ の微小変化 $d\mu$ とモルエントロピー S_m 、モル体積 V_m の間には $d\mu = -S_m dT + V_m dp$ が成り立つので、平衡にある相境界では転移エントロピー $\Delta_{tr}S$ と転移体積 $\Delta_{tr}V$ を用いて $dp/dT =$ (キ)と与えられる。この式を考案者にちなんで、(ク)の式と呼ぶ。
- (2) CO₂の相図の概略を解答欄の圧力-温度グラフ枠内に書き込み、相境界で区切られたそれぞれの領域に固相・液相・気相のいずれかを示せ。
- (3) 気相と液相の相境界を基に、CO₂の蒸発エンタルピーを計算し、有効数字2桁で答えよ(計算過程と単位も記すこと)。ただし、気体定数は $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ である。
- (4) CO₂分子の振動エネルギー準位を縮退度 g 、エネルギー $hc\tilde{\nu}$ の調和近似として取り扱い、回転運動の特性温度を θ^R とする(h :プランク定数、 c :光の速度、 $\tilde{\nu}$:波数)。十分に高温である時、振動・回転から成る分子分配関数を求めよ。ただし、ボルツマン定数を k 、温度を T とし、 $|x|$ が十分小さい時に成り立つ $e^x \doteq 1+x$ の近似を用いて簡潔な形で表せ。
- (5) (4)の時、振動・回転運動から成る分子運動の全体の平均エネルギーを求めよ(導出過程も記すこと)。

【解答欄】

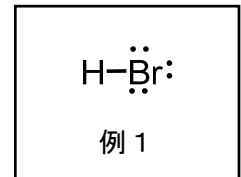
(1)	ア	イ 直線 ・ 山形	ウ	エ
	オ	カ	キ	ク
(2)		(3)		
(4)				
(5)				

試験科目	化学 I	2 / 7	志望コース名		受験番号	
------	------	-------	--------	--	------	--

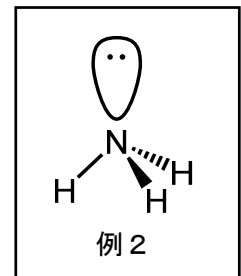
問 2 以下の問いに答えよ。解答はすべて解答欄に記入すること。 (100点)

(1) 分子の性質に関する以下の問い(i)~(iii)に答えよ。

(i) 亜硝酸イオン NO_2^- とニトロニウムイオン NO_2^+ は、折れ線形もしくは直線形いずれかの構造である。それぞれの構造を、例 1 にならいうえ構造式を用いて図示せよ。
また、そのような構造の違いが生じる理由を、中心原子の軌道の混成状態と関連づけて説明せよ。



(ii) ア) PF_5 の構造を例 2 にならって図示せよ。
イ) PF_5 の ^{19}F NMR スペクトルのシグナルはすべて等価である。その理由を述べよ。
ウ) ClF_3 の構造を例 2 にならって図示せよ。
エ) ClF_3 の構造を VSEPR 理論に基づいて説明せよ。
オ) PCl_3F_3^- には 2 つの立体異性体がある。それぞれの立体構造の違いが明確にわかるように図示せよ。



(iii) H_2O 、 H_2S 、 H_2Se の結合角はそれぞれ 104.5° 、 92.1° 、 91.0° である。 H_2O の結合角が他に比べ大きい理由について、中心原子の軌道の混成状態の観点から簡潔に説明せよ。

【解答欄】

(1)	(i)	NO_2^-	NO_2^+	理由
	(ii)	ア)	イ)	ウ)
		エ)		
		オ)		
	(iii)			

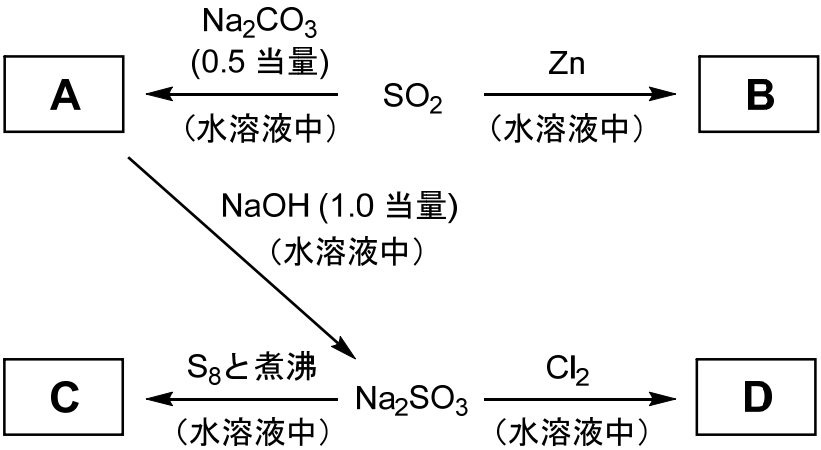
(2) 硫黄化合物の反応に関する以下の問い(i)~(iv)に答えよ。

- (i) 右記のスキームの空欄 **A**~**D** に当てはまる適切な硫黄のオキソ酸塩の化学式を記せ。

(ii) 化合物 **C** はヨウ素の定量分析に用いられる。**C** とヨウ素との反応を表す適切な反応式を示せ。

(iii) SO_3 と SO_3^{2-} について、硫黄原子がどのような混成軌道を形成しているか答えよ。

(iv) SO_2 と CO_2 について、それぞれの振動自由度(基準振動) の数を答えよ。



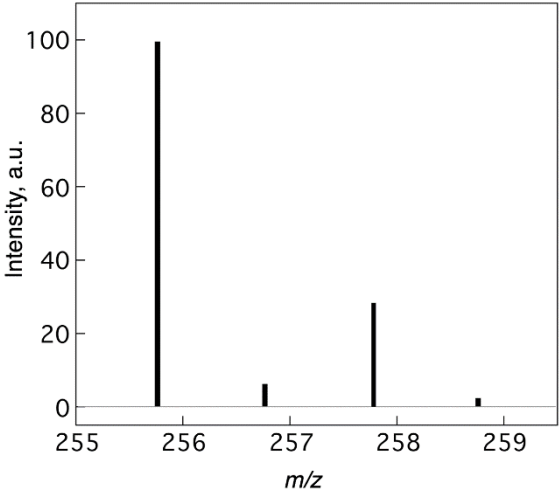
【解答欄】

(2)	(i)	A :	B :	C :	D :
	(ii)				
	(iii)	SO_3 : () 混成		SO_3^{2-} : () 混成	
	(iv)	SO_2 :		CO_2 :	

(3) 分子量に関する以下の問い(i)~(ii)に答えよ。解答は算出過程も含めて記せ。
ただし、計算結果は有効数字 3 桁で答えよ。

- (i) 塩素 (Cl_2) の分子量は 70.90 である。天然に存在する塩素の安定同位体は ^{35}Cl と ^{37}Cl のみが知られており、原子量は 34.97 と 36.97 である。3 種類の塩素分子 $^{35}\text{Cl}^{35}\text{Cl}$ 、 $^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ 、 $^{37}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ の天然存在比を算出せよ。

(ii) 硫黄の同素体 S_8 のマスペクトルの一部を右図に示す。 $m/z = 255.8$ のピーク強度を 100 とした場合に予想される $m/z = 257.8$ のピーク強度を算出せよ。ただし、硫黄の安定同位体とその天然存在比は ^{32}S (94.99%)、 ^{33}S (0.750%)、 ^{34}S (4.250%)、 ^{36}S (0.010%) である。



【解答欄】

(3)	(i)	算出過程
	(ii)	算出過程

$^{35}\text{Cl}^{35}\text{Cl} : ^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl} : ^{37}\text{Cl}^{37}\text{Cl} = 1 :$

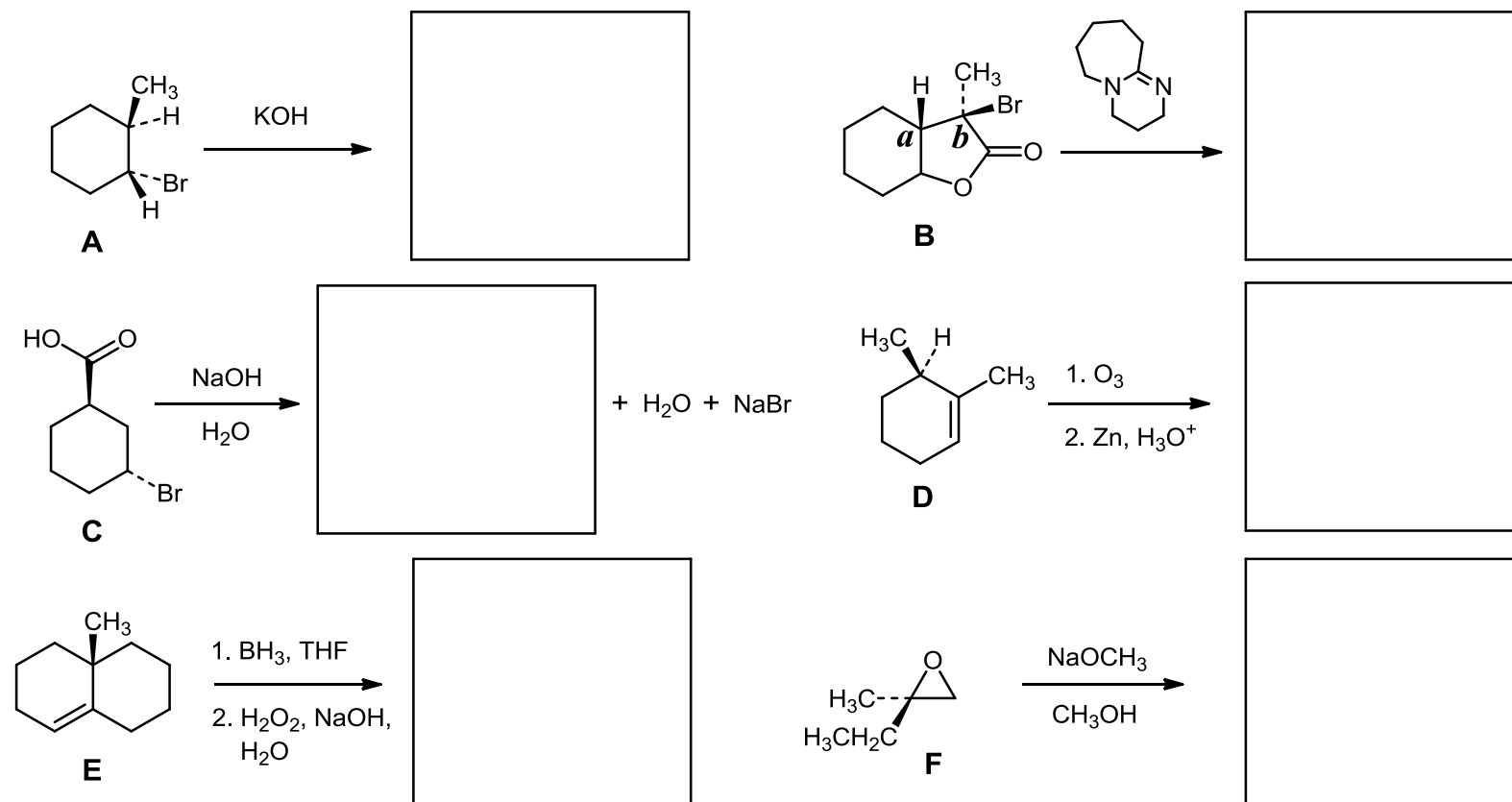
ピーク強度

問3 次の問いに答えよ。

(100点)

(1) 脂肪族化合物の反応について、以下の問いに答えよ。

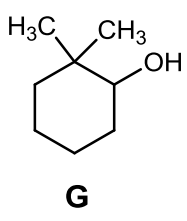
(i) 下に示す反応において、化合物 **A**~**F** から得られる主生成物の構造式を立体化学がわかるように記せ。ただし、化合物 **A**~**F** は光学的に純粋であるものとする。



(ii) 化合物 **B** の不斉炭素 *a*、*b* の絶対配置を *R*、*S* 表示で記せ。

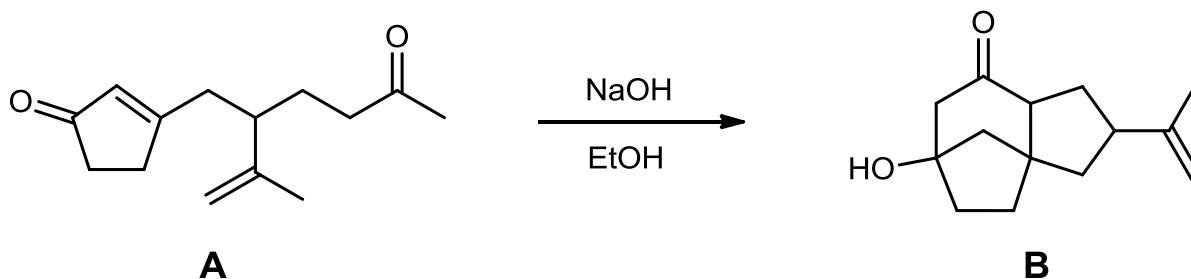
不斉炭素 <i>a</i>	不斉炭素 <i>b</i>
---------------	---------------

(iii) 下に示す化合物 **G** の酸触媒脱水反応によって、構造異性体である二つの転位生成物が得られる。それぞれの生成物の構造式を記せ。また、それぞれの反応機構を、中間体の構造式を示したうえで、電子の流れを示す矢印を用いて記せ。

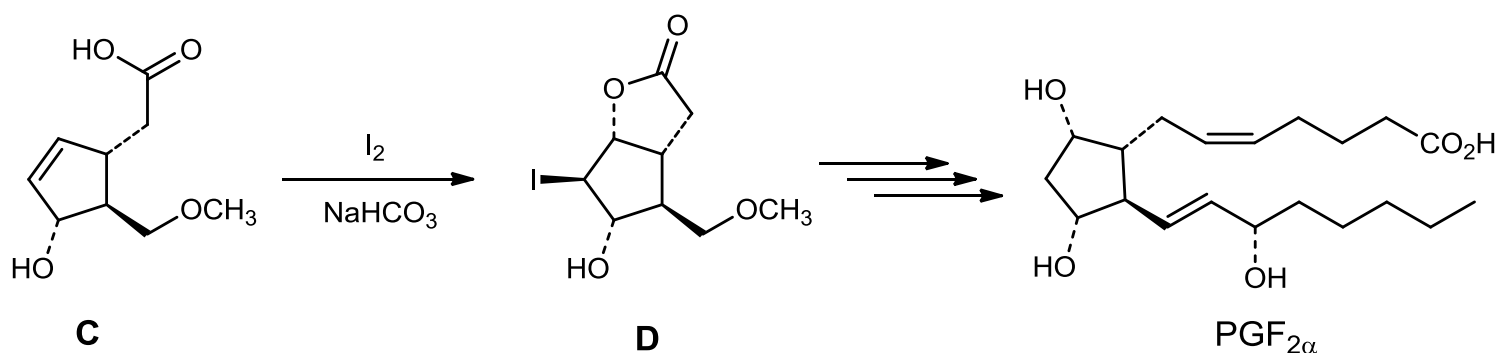
反応機構	→	生成物
 G	→	
	→	

(2) 以下の反応について、問いに答えよ。

- (i) 化合物 **A** は、分子内 Michael 反応とそれに続く分子内アルドール反応により化合物 **B** へ変換される。この反応機構を、中間体の構造式を示したうえで、電子の流れを示す矢印を用いて記せ。

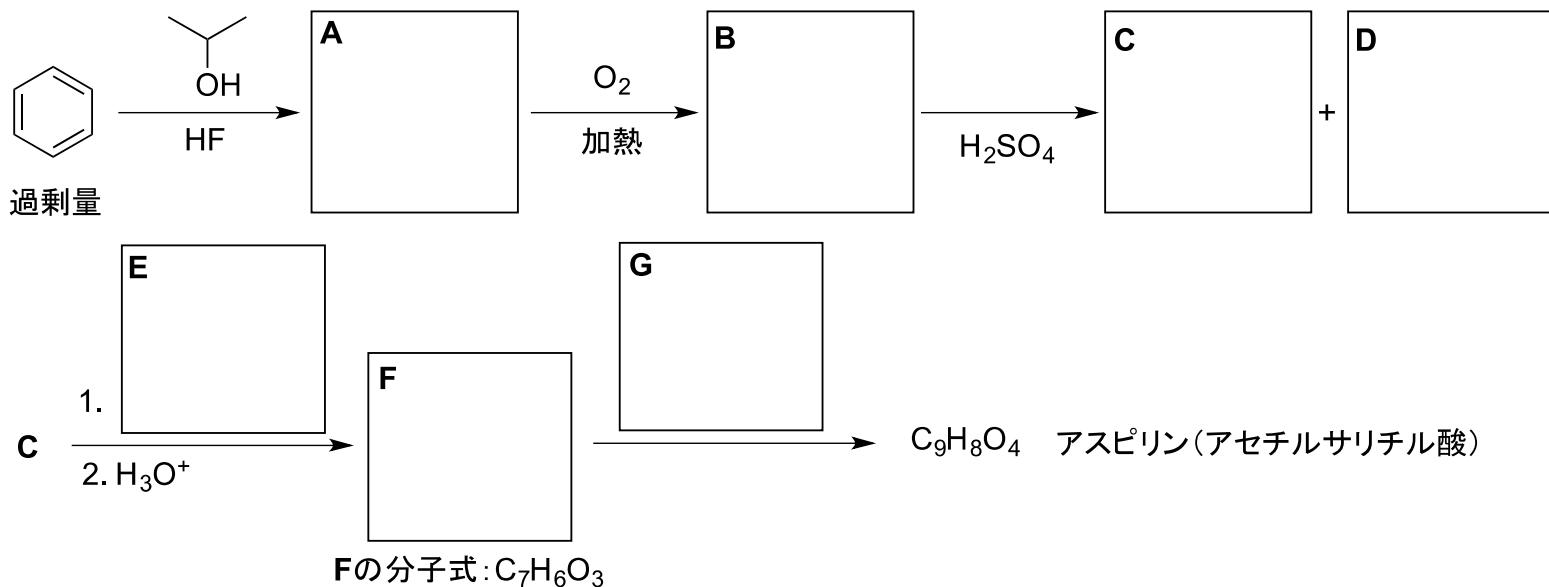


- (ii) 化合物 **C** は、ヨードラクトン化反応によって、プロスタグランジン $\text{PGF}_{2\alpha}$ の合成における鍵中間体であるラクトン **D** へ変換される。**C** から **D** へ至る反応機構を、中間体の構造式を示したうえで、電子の流れを示す矢印を用いて記せ。



(3) ベンゼンからアスピリン (アセチルサリチル酸) の合成に関する以下の問いに答えよ。

- (i) 適切な反応剤または生成物の構造式を **A**~**D**、および **F**、**G** に記せ。また、**E** には適切な二つの反応剤の化学式を記せ。



- (ii) ベンゼンから **A** を生成する人名反応を英語で答えよ。また、この反応で、なぜベンゼンを過剰量使う必要があるか簡潔に理由を記せ。

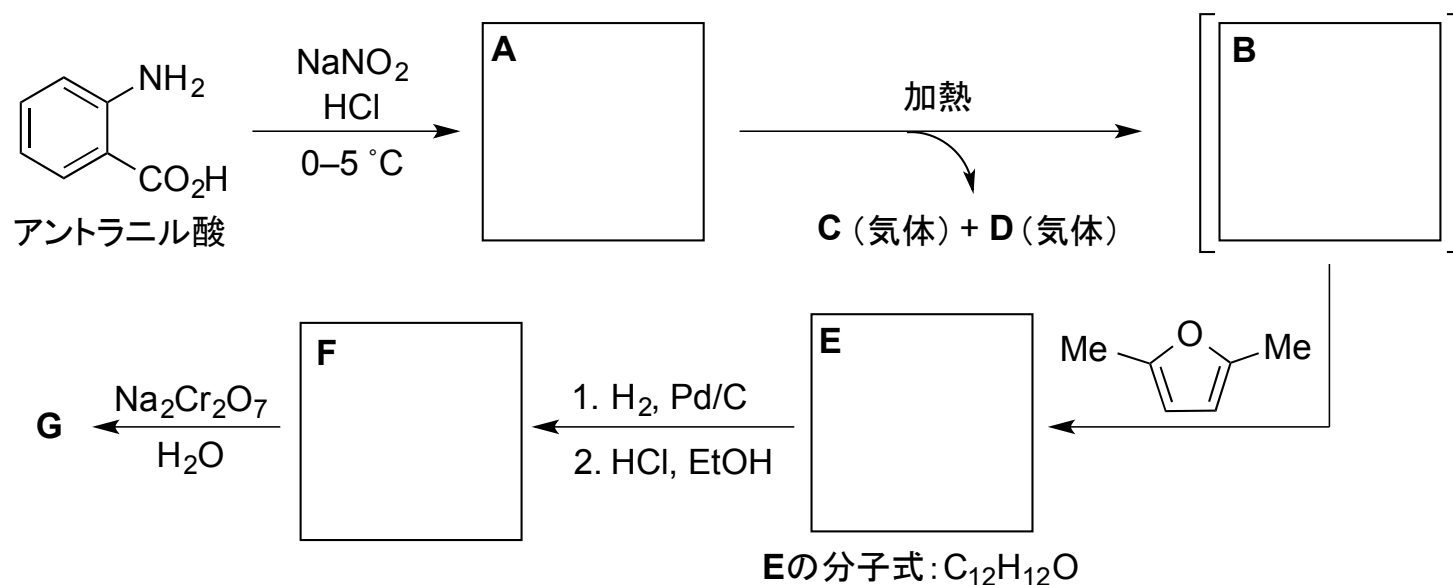
人名反応	ベンゼンを過剰量必要とする理由

- (iii) **B** から **C** と **D** を生成する反応機構を中間体の構造式を示したうえで、電子の流れを示す矢印を用いて記せ。

- (iv) アスピリン ($\text{p}K_{\text{a}} 3.5$) の前駆体である化合物 **F** は安息香酸 ($\text{p}K_{\text{a}} 4.2$) よりも強い酸 ($\text{p}K_{\text{a}} 3.0$) である。その理由を簡潔に記せ。

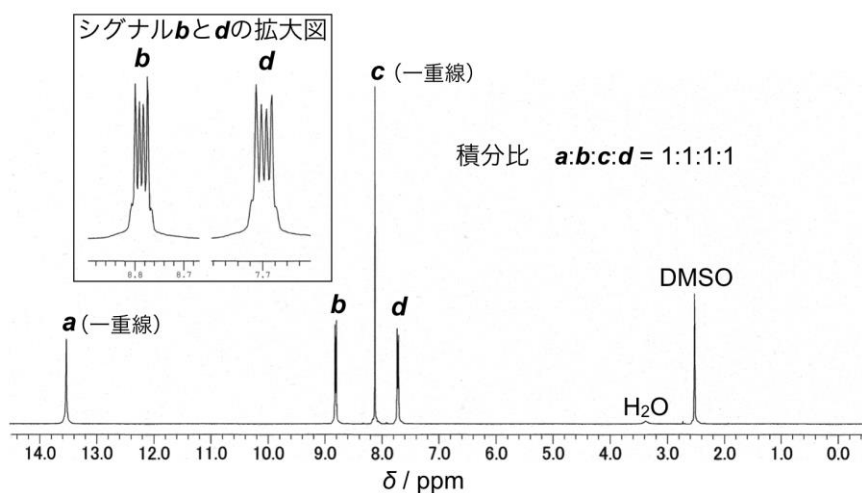
(4) アントラニル酸を出発化合物とする反応について、以下の問いに答えよ。

- (i) アントラニル酸から変換できる化合物 **A** を加熱すると、気体 **C** ならびに **D** の放出を伴って、中間体 **B** が生成する。中間体 **B** は、さらに下のスキームによって化合物 **G** に変換できる。**A**、**B**、**E**、**F** に適切な生成物ならびに中間体の構造式を記せ。

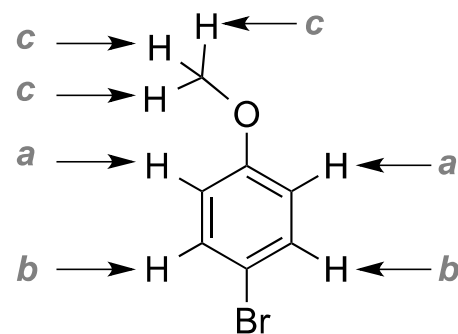


- (ii) 化合物 **G** の ^1H および ^{13}C NMR スペクトルを以下に示す。化合物 **G** の構造式を示せ。また、 ^1H NMR スペクトル中のシグナル **a**~**d** を下の帰属例にならって帰属せよ。

化合物 **G** の ^1H NMR スペクトル ($\text{DMSO}-d_6$)

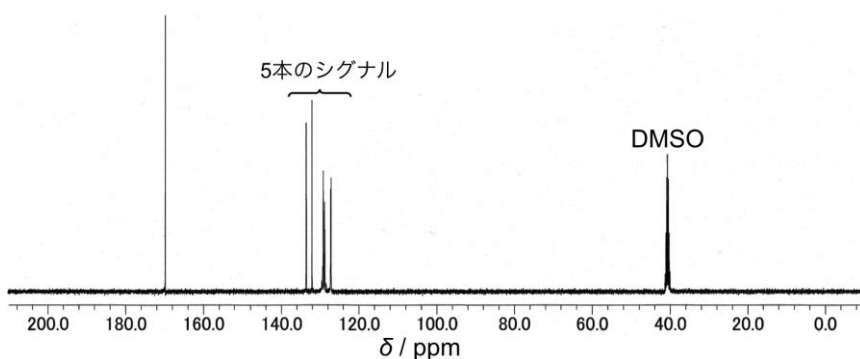


^1H NMR の帰属例



化合物 **G** の構造式および **a**~**d** の帰属

化合物 **G** の ^{13}C NMR スペクトル ($\text{DMSO}-d_6$)



〈試験がはじまる前に必ず読むこと〉

化学II における問題の選択方法(6間中4間を選択)

化学II は下に示すように、大間が6つあります。

物理化学1(用紙1枚)

物理化学2(用紙2枚)

無機化学1(用紙1枚)

無機化学2(用紙1枚)

有機化学1(用紙2枚)

有機化学2(用紙2枚)

上記の6間中から4間を選択して解答してください。どの分野から選択してもかまいません。

各問題の1枚目の右上にある四角の枠内に、

選択した問題にはo印を

選択しなかった問題にはx印を

書き入れてください。

6箇所の四角の枠内に必ず印を書き入れ(o印を4カ所、X印を2カ所)、空欄のままにしないように、注意してください。

以上

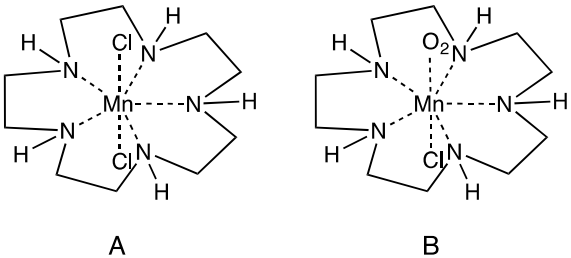
選択した問題には○を、選択しなかった問題には×を右四角内に必ず記入のこと
(全6問中4問を選択すること)

試験科目	化学Ⅱ（物理化学Ⅰ）	志望コース名		受験番号	
------	------------	--------	--	------	--

問1 以下の文章を読み、(1)～(8)の問いに答えよ。解答は下部にある解答欄に記入すること。(50点)

①超酸化物イオン (O_2^-) は、活性酸素の一種として知られる不対電子をもつ化学種である。超酸化物イオンはスーパーオキシドジスムターゼ (SOD) とよばれる酵素によって、(ア) と (イ) に不均化される。SOD には Mn^{2+} や② Cu^{2+} イオンを含むものがある。例えば、 Cu^{2+} を含む SOD において (ウ) のエネルギー準位が超酸化物イオン中の不対電子をもつオービタルのエネルギー準位よりも (エ) とき、 Cu^+ イオンと (イ) を生じる。 Cu^+ イオンを含む SOD の (オ) のエネルギー準位が超酸化物イオン中の不対電子をもつオービタルのエネルギー準位よりも (カ) とき、(ア) を生じるとともに Cu^{2+} イオンが再生する。最近、③SOD 様活性をもつ Mn^{2+} イオンを含む化合物が報告されている。

- (1) 文中の空欄 (ア) ～ (カ) に当てはまる適切な語句を下の語句一覧から選べ。
語句一覧【水、オゾン、水素イオン、過酸化物イオン、酸素分子、酸化物イオン、3s オービタル、3p オービタル、HOMO、LUMO、二酸化炭素、低い、高い】
- (2) 下線①の分子オービタルを解答欄に示した例にならって描き、電子の配置をスピンの向きが分かるように図中に記入せよ。ただし、酸素の 2s と 2p オービタルから生成する分子オービタルをすべて描け。
- (3) 下線①の結合次数とスピン多重度は、それぞれいくらか記せ。
- (4) 二つの 2p π オービタルから形成される分子オービタルのエネルギーを求めるための、永年行列式を記述せよ。ただし、オービタルのエネルギーを E 、クーロン積分を α 、共鳴積分を β 、重なり積分を S とする。
- (5) (4) の永年行列式を解いて、結合性オービタル、反結合性オービタル、それぞれのエネルギー準位を計算せよ。ただし、 $\alpha = -10.0 \text{ eV}$ 、 $\beta = -2.5 \text{ eV}$ 、 $S = 0$ とする。計算の過程も記せ。
- (6) 水素分子イオン (H_2^+) のような 1 電子等核二原子分子を考えた場合、一般的に、結合性オービタルの安定化よりも、反結合性オービタルにおける不安定化の方が大きい。その理由を簡潔に記述せよ。
- (7) 下線②に関して、 Cu^{2+} の基底状態における電子配置を例にならって書け。また、 Cu^{2+} イオンがとりうる項の記号を全て書け。Cu の原子番号は 29 である。
- (8) 下線③の化合物は右図 A の構造をとり、超酸化物イオンと結合すると右図 B の構造になる。それぞれの分子の点群を記せ。ただし、有機分子と Mn^{2+} イオンは同一平面にあり、有機分子と Mn^{2+} イオンのみの構造では 5 回対称軸をもつとする。



【解答欄】

(1)	ア	イ	ウ	エ	オ	カ	
(2)	例) Electron energy ↑ 1s ↑↓ 1s H₂ O₂⁻ Electron energy ↑			(4)			
(3)	結合次数： スピン多重度：		(5)	(計算過程) 結合性オービタル E₊ = eV 反結合性オービタル E₋ = eV			
(6)							
(7)	例) Na ⁺ : (1s) ² (2s) ² (2p) ⁶		Cu ²⁺ の電子配置：			項の記号：	
(8)	A の点群：		B の点群：				

選択した問題には○を、選択しなかった問題には×を右四角内に必ず記入のこと
(全6問中4問を選択すること)

試験科目	化学 II (物理化学 2 - 1)
------	--------------------

志望コース名		受験番号	
--------	--	------	--

問2 分子の電子遷移に関する以下の問いに答えよ。なお、解答はすべて解答欄に記入すること。(50点)

(1) ヒュッケル近似によるエテンの π 分子オービタルとエネルギー準位は、 α, β をそれぞれクーロン積分、共鳴積分として、図1のように表される。一方、ヒュッケル近似によるブタジエンの π 分子オービタルのエネルギーは、
 $E = \alpha \pm 1.62 \beta, \alpha \pm 0.62 \beta$
となる。

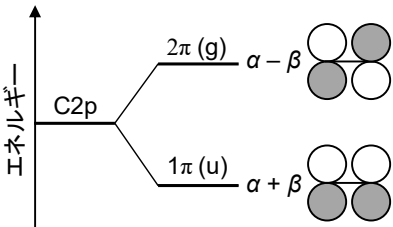


図1 エテンの π オービタルとエネルギー準位。カッコ内はパリティを示している。

- (ア) 図1を参考にして、ブタジエンの π 分子オービタルとエネルギー準位に関する同様な図を描け。
- (イ) 基底状態にあるブタジエンについて、次の (i) ~ (iii) のエネルギーを α, β 等を使ってそれぞれ表せ。
- (i) 全 π 電子結合エネルギー (ii) 非局在化エネルギー (iii) HOMO と LUMO の間の励起エネルギー
- (ウ) 基底状態にあるブタジエンについて、オービタル間のすべての許容な遷移を(ア)で使ったオービタルの記号を用いて記し、許容遷移と判断した理由を簡潔に説明せよ。

【解答欄】

(ア) 	(イ) (i) (ii) (iii)
	(ウ) 許容遷移： 理由：

(2) 図2は、エタノールにアントラセンを溶解し、光路長 1.0 cm のセルに入れ測定した吸収スペクトルである。図3はアントラセンの電子遷移に関するエネルギー図である。以下の文章の空欄 (ア) ~ (ウ) に当てはまる最も適切な語句、または記号を記せ。また、(エ) に当てはまる数値を計算過程も含めて有効数字 2 桁で記入せよ。

基底電子状態の分子が光を吸収すると、より高いエネルギーの励起電子状態へと電子遷移が起こる。吸収スペクトルでは、HOMO から LUMO への遷移に伴って、0-0 遷移、そして、より高い (ア) エネルギー準位への 1-0、2-0、3-0・・・などの遷移に由来する吸収ピークが観測される。図2におけるピーク a は、図3における矢印 (イ) の電子遷移に相当し、ピーク a~c の間隔は、(ウ) 電子状態の (ア) エネルギー準位の差によって決まる。ピーク a のモル吸光係数が $7,200 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ であるとき、この溶液の濃度は (エ) $\mu\text{mol dm}^{-3}$ と求められる。

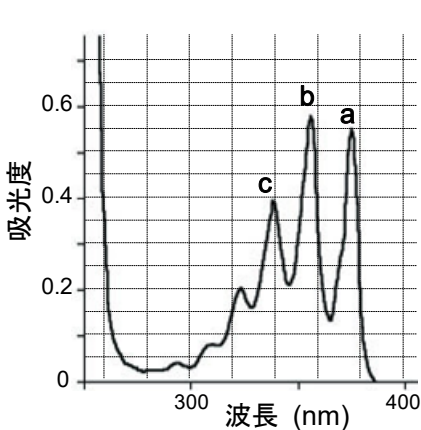


図2 吸収スペクトル

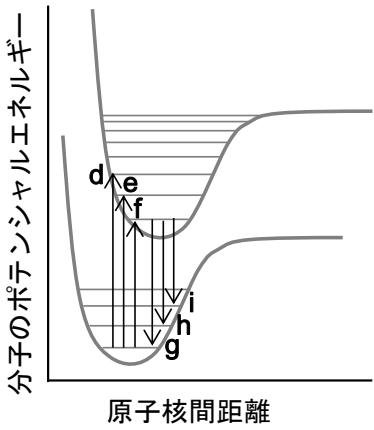


図3 エネルギー図

【解答欄】

(ア)	(イ)	(ウ)
(エ)		

試験科目	化学 II (物理化学 2 - 2)
------	--------------------

志望コース名		受験番号	
--------	--	------	--

(3) 等核二原子分子の電子遷移も図 3 (前ページ)と同様のエネルギー図で説明でき、吸収ピークの間隔は高エネルギーになるほど狭まり、ある吸収ピーク(解離極限)に達すると、それより高エネルギー側は結合解離を示す連続的なスペクトルになる。ある等核二原子分子の吸収スペクトルは 0-0, 1-0, 2-0 遷移に基づくピークを 50037.4, 50725.4, 51390.3 cm^{-1} に示す。この分子の励起電子状態はモースポテンシャルエネルギーで記述でき、許されるエネルギー準位 $G(v)$ は波数 $\bar{\nu}$ を用いて次式で与えられる。

$$G(v) = \left(v + \frac{1}{2}\right) \bar{\nu} - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 x_e \bar{\nu}$$

ここで v は量子数 ($v = 0, 1, 2 \dots$)、 x_e は非調和定数であり、ポテンシャルの極小の深さを D_e とすると $x_e = \bar{\nu}/4D_e$ である。以下の問いには計算過程を含めて解答すること。

(ア) $v = n$ と $n + 1$ のエネルギー準位の差 ΔG を n , $\bar{\nu}$, x_e を用い波数で表せ。

【解答欄】

(イ) この分子の $\bar{\nu}$ と x_e の値を示せ。 $\bar{\nu}$ の有効数字を 4 桁、 x_e の有効数字を 3 桁とする。

【解答欄】

(ウ) この分子の励起電子状態ポテンシャルエネルギーにおける v の最大値を数値で答えよ。

【解答欄】

選択した問題には○を、選択しなかった問題には×を右四角内に必ず記入のこと
(全6問中4問を選択すること)

試験科目	化学Ⅱ（無機化学Ⅰ）
------	------------

志望コース名		受験番号	
--------	--	------	--

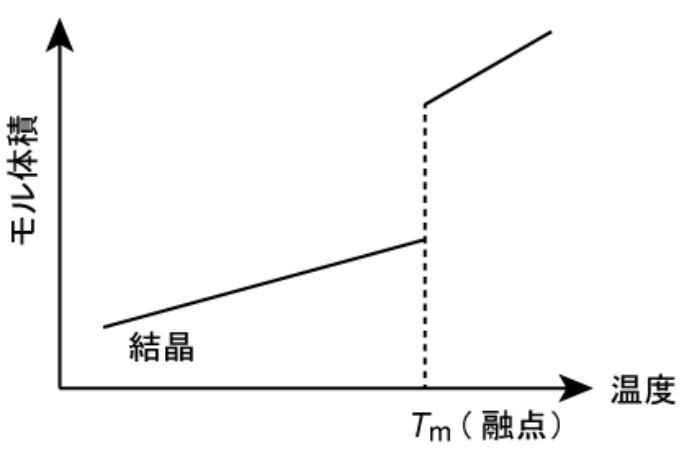
問1 以下の文章を読み、問い(1)～(5)に答えよ。解答はすべて解答欄に記入すること。(50点)

原子が不規則に配列し、長距離秩序構造をもたない固体を(ア)といい、その中でも(イ)を示す物質のことをガラスと呼ぶ。(イ)を示す温度は通常 T_g で表され、一般には粘度が 10^{13} ポアズ以上になる温度と定義される。ガラス状態は、熔融状態から急冷凝固させることにより、(ウ)状態を経た後、(イ)温度以下で得られる。

ガラスの重要な用途の一つとして光ファイバーがある。光ファイバーは内側の(エ)と外側のクラッドの二層から構成され、光の全反射を利用することで光が(エ)のみを伝搬するように(エ)とクラッドの(オ)を適切に制御している。また、(A)光の伝達時の損失は、ガラス中での光の(カ)や(キ)により生じる。光の伝達損失を極力抑制するためには、できる限り均一な(オ)をもつ高純度ガラスが必要とされる。そのような高純度ガラスは熔融工程を経ずに(B)気相から合成するCVD法などにより得られる。

- (1) 上記文中の(ア)～(キ)に入る語句を答えよ。なお、(カ)および(キ)は漢字で答えること。
- (2) ガラスのモル体積の温度変化は結晶性固体の場合と異なる。解答欄中に例示している結晶性固体のモル体積変化を参考にして、同図中にガラスのモル体積変化を図示せよ。なお、図中に T_g も記入すること。
- (3) 下線部(A)について、光ファイバーの損失(α)は、強度 I_0 の光が d km 進んだとき強度 I に変化したとして定義され、通常 α は負の値となるが、負号を取り去った絶対値で表現される。また、その単位は、通常 1 km 当たりの減衰量 (dB/km) で表される。損失(α)を表す式を答えよ。なお、損失(α)が 200 dB/km の場合は、光が 1 km 進むと元の強度の 10^{-20} 倍になる。
- (4) 下線部(A)について、損失の原因となる(カ)や(キ)は、どのようなことに起因するものか答えよ。
- (5) 下線部(B)について、CVDとはこの方法の英語表記の頭文字を並べたものである。CVDの正式名を英語で答えるとともに、CVD法で高純度ガラスが得られる理由を答えよ。

【解答欄】

(1)	(ア)	(イ)	(ウ)	(エ)
	(オ)	(カ)	(キ)	
(2)			(3)	
(4)				
(5)	(正式名): (理由):			

選択した問題には○を、選択しなかった問題には×を右四角内に必ず記入のこと
(全6問中4問を選択すること)

試験科目	化学Ⅱ（無機化学2）
------	------------

志望コース名		受験番号	
--------	--	------	--

問2 以下の問い(1)～(3)に答えよ。解答はすべて解答欄に記入すること。(50点)

- (1) 以下の(a)～(e)について18電子則の計算方法に基づいて価電子数(金属のd電子数と配位子から与えられる電子数の合計)と金属の形式酸化数をそれぞれ求めよ。
- (a) $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ (b) $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{CO})$ (c) $(\text{PPh}_3)_3\text{Co}[\text{OCH}(\text{CF}_3)_2]$ (d) $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Mo}(\text{CO})_3]^+$ (e) $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$
- (2) 遊離のエチレンの炭素-炭素結合長は1.34 Åであるのに対して、 $(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CH}_2)\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ の炭素-炭素結合長は1.43 Åである。このような結合長の相違が現れる理由を説明せよ。
- (3) 以下の文を読み、設問(i)～(iv)に答えよ。ただし、en = ethylenediamine ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) とする。
- 遷移金属化合物の特徴の1つとして、d-d遷移に由来する特有の色を示すものがあることが挙げられる。また、同じ組成でも幾何構造の違いにより色が異なる錯体も知られている。例えば、酢酸/水混合溶媒中で $\text{NiCl}_2\cdot(\text{H}_2\text{O})_6$ と PPh_3 との反応から得られる結晶の $(\text{PPh}_3)_2\text{NiCl}_2$ は、濃青色の四面体構造の錯体(A)であるが、Aを塩化メチレンに溶解させ、再結晶により精製すると、赤色の平面四角形構造の錯体(B)へと異性化する。また、*trans*- $[\text{Cl}_2\text{Co}(\text{en})_2]\text{Cl}$ (C)は緑色だが、*cis*- $[\text{Cl}_2\text{Co}(\text{en})_2]\text{Cl}$ (D)は紫色である。
- これに対し、八面体構造の遷移金属アqua錯体 $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{n+}$ は、中心金属の違いによって様々な色を呈することが知られている。例えば、希薄水溶液中において $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (E)と $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (F)は、それぞれ鮮やかな赤色と青色を発する。一方、 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (G)は薄桃色を示す。
- (i) 異性体A, Bそれぞれの有効磁気モーメントをボーア磁子(μB)単位で求めよ。ただし、有効数字を3桁とし、スピン-軌道結合の寄与がある場合はそれを除外して計算すること。
- (ii) $(\text{PPh}_3)_2\text{NiCl}_2$ は溶液中において、2種類の異性体A, Bの平衡混合物として存在するが、 $(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}_2$ は溶液中で常に四面体、平面四角形いずれかの幾何構造をとる。どちらの幾何構造か答えるとともに、その理由を簡潔に説明せよ。
- (iii) 異性体C, Dのうち、鏡像体が存在しないのはどちらか記号で答えよ。また、その理由を簡潔に説明せよ。
- (iv) 錯イオンGがEやFと異なり微かにしか呈色しないのはなぜか。その理由を簡潔に説明せよ。

【解答欄】

(1)	(a)	価電子数	(b)	価電子数	(c)	価電子数	(d)	価電子数	(e)	価電子数
		酸化数		酸化数		酸化数		酸化数		酸化数
(2)										
(3)	(i)	異性体 A					異性体 B			
	(ii)	幾何構造								
		理由								
	(iii)	鏡像体が存在しない異性体			理由					
	(iv)									

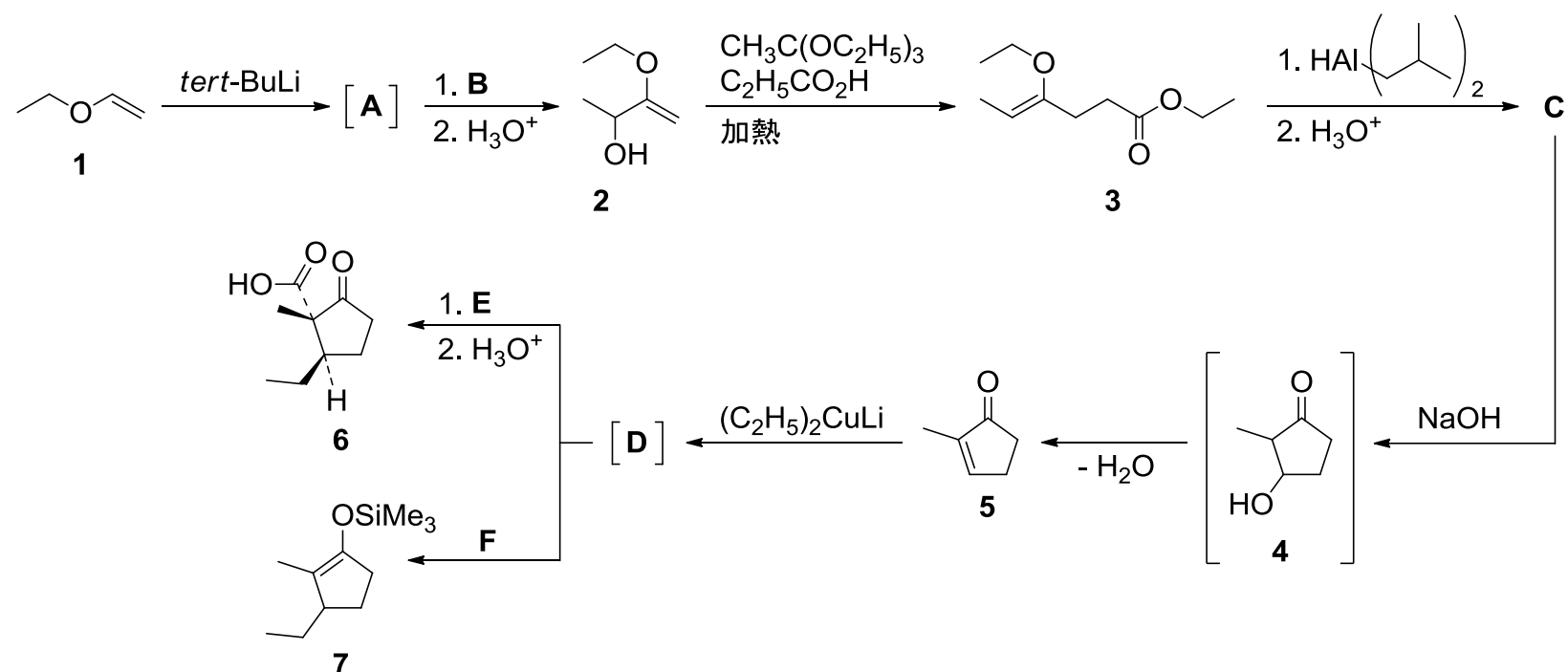
選択した問題には○を、選択しなかった問題には×を右四角内に必ず記入のこと
(全6問中4問を選択すること)

--

試験科目	化学 II (有機化学 1 - 1)
------	--------------------

志望コース名		受験番号	
--------	--	------	--

問1 以下の合成スキームについて、問いに答えよ。なお、化合物 **6** はラセミ体であり、ここではエナンチオマーの一方のみを示している。(50点)



(1) 合成スキーム中の **A~F** に適切な化合物または反応中間体の構造式をそれぞれ記せ。

A

B

C

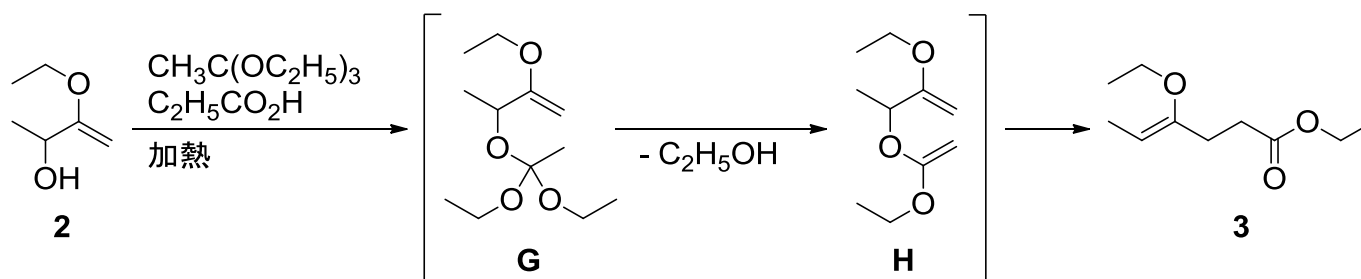
D

E

F

(2) 化合物 **6** がジアステレオ選択的に得られる理由を、反応中間体 **D** の立体構造に注目して記せ。

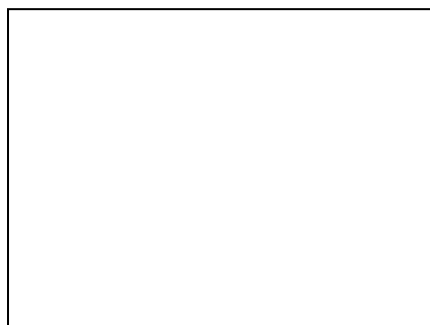
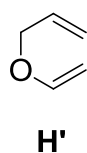
- (3) **2** から **3** への変換は以下のスキームに示すように多段階で進行し、*Z* 配置の **3** が単一生成物として得られる。
 なお、この反応では $\text{CH}_3\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ を過剰に用いており、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$ は **2** から中間体 **G** への変換ならびに **G** から中間体 **H** への変換の酸触媒として作用している。



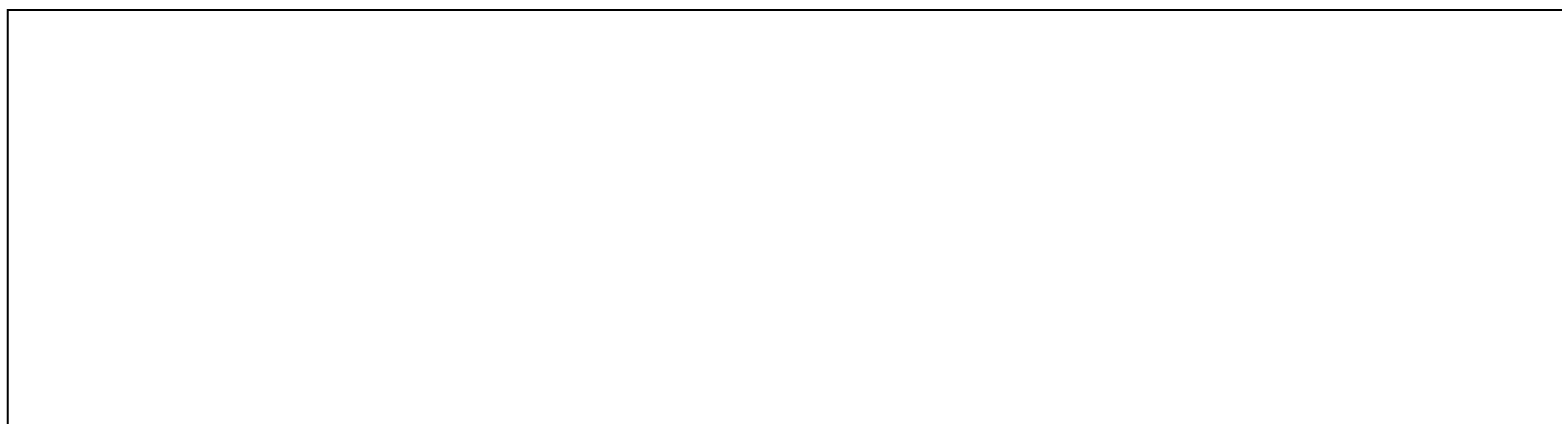
- (i) **2** から **G** へと至る反応機構を、中間体の構造式を示したうえで、電子の流れを示す矢印を用いて記せ。



- (ii) 中間体 **H** から **3** へと至る反応はいす形の遷移状態を経て進行することが知られている。この反応の遷移状態を、**H** のメチル基と 2 個のエトキシ基を水素に置き換えた以下の構造式 **H'** で代用して記せ。



- (iii) *Z* 配置の **3** が単一生成物として得られる理由を、**H** から **3** へと至る反応の遷移状態の立体配座に注目して記せ。



選択した問題には○を、選択しなかった問題には×を右四角内に必ず記入のこと
(全6問中4問を選択すること)

試験科目	化学 II (有機化学 2 - 1)
------	--------------------

志望コース名		受験番号	
--------	--	------	--

問 2 合成ポリマーについて、以下の問いに答えよ。(50点)

(1) ポリスチレンは、スチレンモノマーのラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合、配位重合のいずれの重合においても生成する。

(i) ラジカル開始剤 2,2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 存在下でスチレンモノマーが重合する反応の開始段階および成長段階の反応機構を、中間体の構造式を示したうえで、電子の流れを示す矢印を用いて記せ。

開始段階

成長段階

(ii) 開始剤として *n*-BuLi を用いたスチレンモノマーのアニオン重合反応の開始段階を、電子の流れを示す矢印を用いて記せ。また、アニオン重合におけるスチレンの反応性はプロピレンより高い。その理由を反応中間体の共鳴構造に注目して記せ。

開始段階

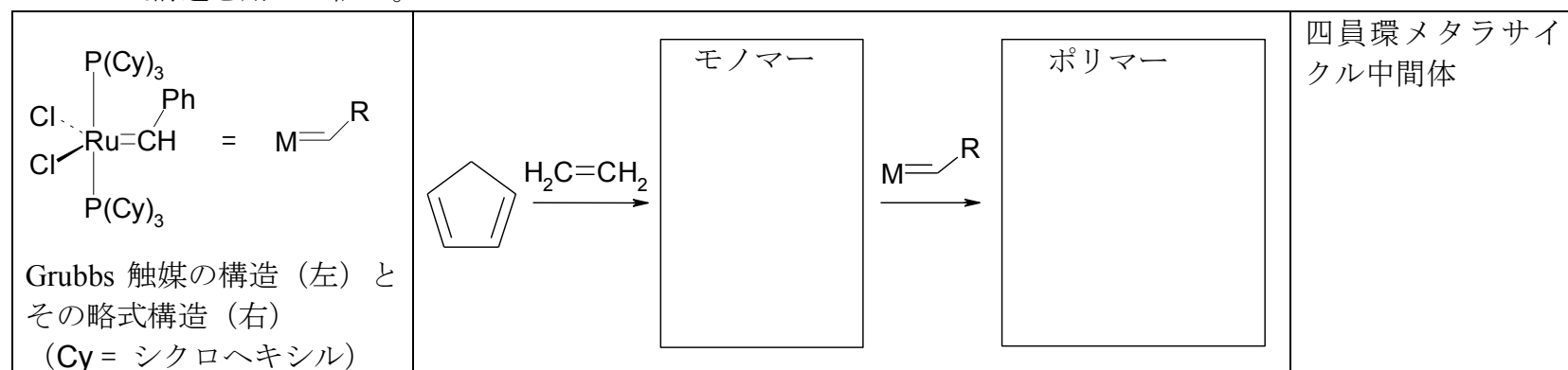
理由

(iii) Kaminsky 触媒を用いたスチレンモノマーの配位重合により、シンジオタクチックポリスチレンが生成する。その立体構造を記せ。シンジオタクチックポリスチレンはアタクチックポリスチレンと異なる物理的性質を有する。その理由を簡潔に記せ。

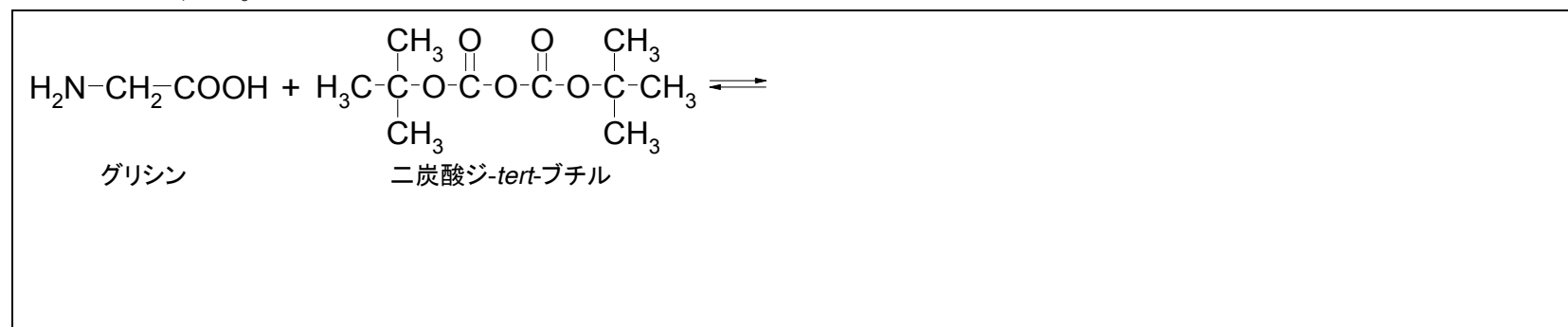
シンジオタクチックポリスチレンの立体構造

理由

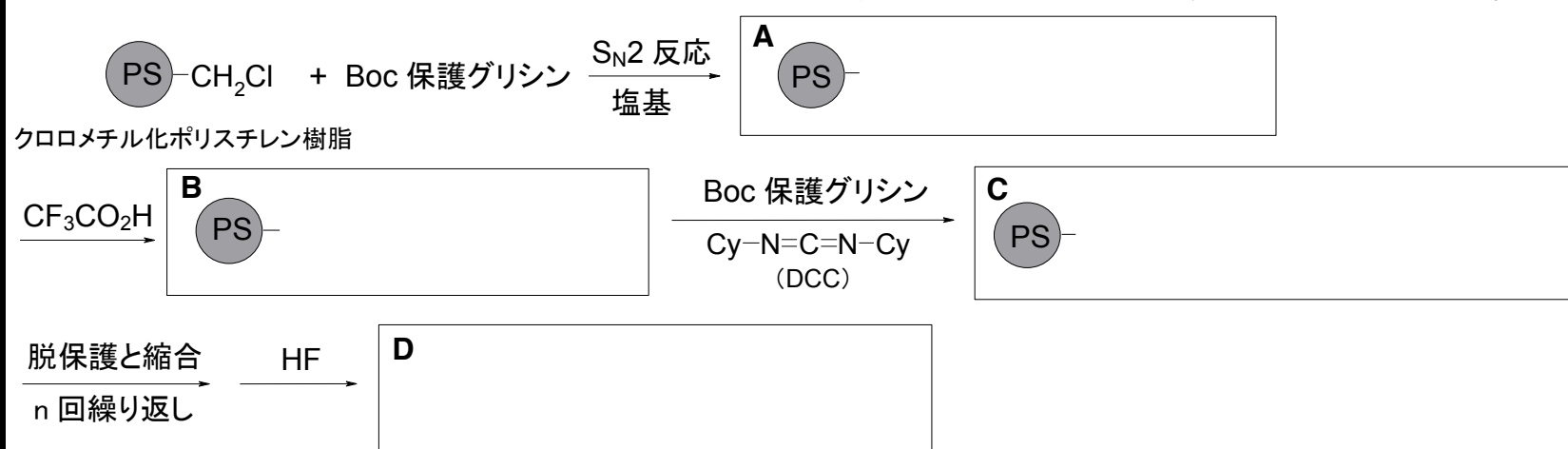
- (2) 1,3-シクロペンタジエンとエチレンとの反応により得られる化合物をモノマーに用いた、Grubbs 触媒存在下での開環メタセシス重合によるポリマーの合成経路を下に示す。そのモノマーとポリマーの構造式を記せ。また、重合開始段階でモノマーと Grubbs 触媒が形成する四員環メタラサイクル中間体の構造式を、触媒の略式構造を用いて記せ。



- (3) 保護基と縮合剤を適切に用いることで複雑な構造をもつポリマーが得られる。
- (i) グリシンをトリエチルアミン存在下、二炭酸ジ-*tert*-ブチルと反応させると Boc 基で保護されたグリシン (Boc 保護グリシン) が生成する。その反応機構を、中間体の構造式を示したうえで、電子の流れを示す矢印を用いて記せ。



- (ii) クロロメチル化ポリスチレン樹脂への Boc 保護グリシンの結合 (**A** の生成) と脱保護 (**A** から **B**)、二つ目の Boc 保護グリシンとの縮合 (**B** から **C**)、それら (脱保護と縮合) の *n* 回繰り返すと、続く樹脂からの切り出しによるオリゴグリシンの生成 (**C** から **D**) について、以下の **A**~**D** に適切な化合物の構造式を記せ。



- (iii) 水溶性ポリマーの縮合反応には、縮合剤として EDC がしばしば用いられる。以下に、EDC 存在下でのポリアクリル酸とアミノ化ポリエチレングリコールの縮合反応を示す。適切な化合物の構造式を記せ。

