化学 I 1/9

受験番号

- 問1 分子の電子構造と電子遷移に関する以下の問いに答えよ。解答はすべて解答欄に記入せよ。(100点)
- (1) 下記の文章は、共役分子の  $\pi$  分子軌道のエネルギーを求める方法を説明したものである。この文章を読み、問いに答えよ。ただし、文中の式で  $\alpha = \int A \hat{H} A d\tau = \int B \hat{H} B d\tau$ 、 $\beta = \int A \hat{H} B d\tau = \int B \hat{H} A d\tau$ 、 $S = \int A B d\tau$  であり、 $\hat{H}$  はハミルトニアン、 $d\tau$  は体積素片を表す。

共役分子の $\pi$ 分子軌道関数は、共役系を構成する各原子のp軌道関数を線形結合した形で近似的に表すことができる。たとえばエテン(右図)の場合、二つの炭素原子間で形成される $\pi$ 分子軌道関数 $\psi$ は、各炭素原子のC2p軌道AおよびB、それぞれの係数 $c_A$ および $c_B$ を用いて



$$\psi = c_{A}A + c_{B}B$$

$$\frac{\partial E}{\partial c_{A}} = 0, \qquad \frac{\partial E}{\partial c_{B}} = 0$$

が満たされるときのEを求めればよく、これはAとBが等価な場合

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha - E \end{vmatrix}$$

という ウ 行列式 = 0 を解くことに相当する。ここで  $\alpha$ 、 $\beta$ 、S は、それぞれ 工 積分、 オ 積分、 および カ 積分と呼ばれるパラメーターである。この ウ 行列式は(a)ヒュッケル近似</u>を適用すると

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix}$$

のように簡単になり、ここから E の値が  $\alpha$ 、 $\beta$  を含む形で求められる。また、より多くの炭素からなる共役ポリエンに対しても、同じ近似を適用することで  $\pi$  分子軌道関数のエネルギー準位図を非常に簡単に表示することができる。

- (i) 上の文章の空欄 ア ~ カ に当てはまる最も適切な語句を記せ。
- (ii) 下線部(a)に含まれる三つの近似を、それぞれ簡潔に説明せよ(順不同)。
- (iii) 1,3-ブタジエンとシクロブタジエン (右図) の $\pi$  分子軌道関数について、下線部(a) を適用した ウ 行列式を $\alpha$ 、 $\beta$ 、E を用いて記せ。



| (i)   | ア       |     | 1 | ウ | エ        | 才 | カ |
|-------|---------|-----|---|---|----------|---|---|
|       | 近似 1:   |     |   |   |          |   |   |
| (ii)  | 近似 2:   |     |   |   |          |   |   |
|       | 近似 3:   |     |   |   |          |   |   |
|       | 1,3-ブタシ | ブエン |   |   | シクロブタジエン |   |   |
| (iii) |         |     |   |   |          |   |   |
|       |         |     |   |   |          |   |   |

**試験科目** 化学 I 2 / 9

受験番号

(2) 分子の電子遷移について述べた下記の文章を読み、問いに答えよ。ただし、h はプランク定数、e は電気素量、 $m_e$  は電子の質量である。

分子が振動数  $\nu$  のフォトンを吸収するとき、ある始状態  $\psi_i$  にあった電子がエネルギー差  $\Delta E =$  に対応する終状態  $\psi_f$  へ遷移する。吸収が起こるためには遷移双極子モーメント  $\mu_f$  が D ではない値を持つ必要があり、このとき「遷移は許容である」という。一方、 $\mu_f$  が D の場合は遷移が起こらず、これを「許容」と対になる用語を用いて「遷移は D である」という。この規則はフォトンのスピン角運動量が D であることと、電子遷移の間に角運動量が D ことに由来する。

- (i) 上の文章の空欄 キー〜 サーに当てはまる適切な語句、式、または数値を記せ。ただし、 キーは $\nu$  を含む式で答えよ。また、 サーに当てはまる語句は、解答欄に示した選択肢から選び〇で囲んで示せ。
- (ii) 遷移双極子モーメント $\mu_{fi}$  を、 $\psi_{i}$ 、 $\psi_{f}$ 、電気双極子モーメント演算子 $\hat{\mu}$ 、体積素片 $d\tau$  を用いた式で記せ。
- (iii) 直鎖共役ポリエン (右図) の $\pi$ 分子軌道電子を、x=0からx=Lの一次元の箱の中に閉じ込められた電子と近似すると、その $\pi$ 分子軌道関数 $\psi_n$ 、エネルギー $E_n$ 、および $\hat{\mu}$ は、

$$\psi_n = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right), \quad E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_{\rm e}L^2} \quad (n = 1, 2, 3, \dots), \quad \widehat{\mu} = -ex$$

直鎖共役ポリエン

と書ける。このとき  $\pi$  分子軌道電子の  $n+1 \leftarrow n$  遷移に伴う  $\mu_{\rm fi}$  が、

$$\boldsymbol{\mu}_{\mathrm{fi}} = \left(\frac{8eL}{\pi^2}\right) \left[\frac{n(n+1)}{(2n+1)^2}\right]$$

 $2 \sin A \sin B = \cos(A - B) - \cos(A + B)$   $\int x \cos ax \, dx = \left(\frac{x}{a}\right) \sin ax + \left(\frac{1}{a^2}\right) \cos ax + 定数 ②$ 

であることを導け。導出過程が分かるよう途中式も簡潔に記すこと。必要であれば上の式①、②を用いよ。

(iv) 振動数 $\nu$ の遷移の強度を表す指標に振動子強度fがあり、これは

$$f = \frac{8\pi^2 m_{\rm e}}{3he^2} \nu |\boldsymbol{\mu}_{\rm fi}|^2$$

のように $\nu |\mu_{\rm fi}|^2$  に比例する。(iii) の近似が成り立つとして、直鎖共役ポリエンの $\pi$ 分子軌道電子の $n+1 \leftarrow n$  遷移に伴うf を、nと $\pi$ 以外の文字を含まない式で記せ。導出過程も簡単に記すこと。

(v) (iv) の結果に基づくと、直鎖共役ポリエンでは鎖長が増えるに従い、1 分子あたりの最高被占分子軌道から 最低空分子軌道への遷移の強度はどうなるか。解答欄の選択肢から適切なものを選び、〇で囲め。

| (i)   | + | 9 | ケ | Л | サ<br>保存される | • | 変化する | (ii) |     |                                   |
|-------|---|---|---|---|------------|---|------|------|-----|-----------------------------------|
| (iii) |   |   |   |   |            |   |      |      |     |                                   |
| (iv)  |   |   |   |   | f =        |   |      |      | (v) | 大きくなる<br>・<br>変わらない<br>・<br>小さくなる |

化学 I 3/9

| 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) 原子とイオンに関する次の文章を読み、以下の問いに答えよ。

原子の中の電子は原子軌道とよばれる空間領域に存在し、原子軌道は $_0$ 主量子数 (n)、軌道量子数 (l)、および磁気量子数  $(m_l)$  により規定される。現在の周期表は、これら量子数を基にした基底状態の電子配置に基づいている。ここで、各量子数は軌道のエネルギーや角運動量などの物理的性質を表す指標であるが、簡単にはnは原子軌道の (P) を、lは軌道の (A) を、 $m_l$ は軌道の (P) を表すと考えることができる。周期表中で左側の元素は電子を失いやすく、陽イオンになりやすい。一方、貴ガスを除き右側の元素は陰イオンになりやすい。イオンへのなりやすさは原子の電子配置に依存する。陽イオンの議論には2 第一イオン化エネルギー  $(IE_1)$  がよく用いられる。第一イオン化エネルギーとは、0 K における  $(P_1)$  がよく用いられる。第一イオン化エネルギーとは、 $P_2$  を議論する際には、 $P_3$  ない、現在使用されている  $P_3$  種類の電気陰性度の内、 $P_3$  マリケンの電気陰性度は第一イオン化エネルギーおよび第一電子親和力を用いて表現されている。ところで、生成するイオンの $P_3$  イオン半径は元素の種類に依存する。また、 $P_3$  同じ元素であってもイオンの価数が異なる場合、そのイオン半径は異なる。

(i) 文章中の(ア)~(オ)に入る適切な語句を語群より選べ。

{**語群**:数・大きさ・内部エネルギー・方向・形・気相・液相・固相・エントロピー・濃度・温度}

- (ii) 下線①に関して、M 殻の電子を表す n=3 における l と  $m_l$  の組み合わせ  $(l, m_l)$  は 9 通りあり、3s 軌道を表す  $(l, m_l)$  は (0,0) である。3p および 3d 軌道を表す  $(l, m_l)$  をすべて答えよ。
- (iii) 原子番号 13番の Al および 21番の Sc における基底状態の電子配置を、以下の例にならって答えよ。

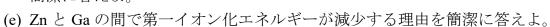
例) Li: 1s<sup>2</sup>2s<sup>1</sup>

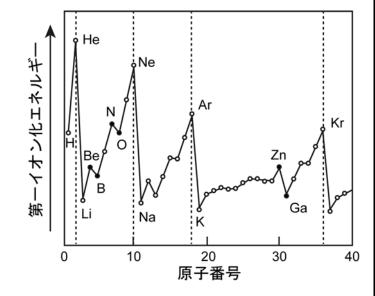
| (;)   | (ア)    |    | (1) |     | (ウ) |  |
|-------|--------|----|-----|-----|-----|--|
| (i)   | (工)    |    | (オ) |     |     |  |
| (ii)  | (3p 軌) | 道) |     |     |     |  |
| (ii)  | (3d 軌) | 道) |     |     |     |  |
| (iii) | A1:    |    |     | Sc: |     |  |

**試験科目** 化学 I 4 / 9

受験番号

- (iv) 下線②に関して、右図は原子番号に対する元素の第一イ オン化エネルギーの変化を示している。
- (a) 同一周期内では原子番号の増加とともに第一イオン化エネルギーが増加する一般的な傾向がある。その理由を簡潔に答えよ。
- (b) 同族元素で比較すると、下の周期にある元素ほど第一イ オン化エネルギーは小さな値となる。その理由を簡潔に 答えよ。
- (c) Be と B の間で第一イオン化エネルギーが減少する理由 を簡潔に答えよ。
- (d) N と O の間で第一イオン化エネルギーが減少する理由を 簡潔に答えよ。





- (v) 下線③に関して、マリケンの電気陰性度の定義はどれか、解答欄中の式から正しいものを選び、○をつけよ。
- (vi) 下線④に関して、電子数が同じイオンである  $Cl^-$ 、 $K^+$ 、 $Ca^{2+}$ を、イオン半径の大きい順に並べよ。
- (vii) 下線⑤に関して、例えばバナジウムイオンでは $V^{2+} > V^{3+} > V^{4+}$ の順にイオン半径が小さくなる。 バナジウムイオンにおいてこのようなイオン半径の順になる理由を簡潔に答えよ。

|       | (a) | <br> |      |                |    |   |                      |          |   |                     |   |                     | <br> |  |
|-------|-----|------|------|----------------|----|---|----------------------|----------|---|---------------------|---|---------------------|------|--|
|       | (b) | <br> |      |                |    |   |                      |          |   |                     |   |                     | <br> |  |
| (iv)  | (c) | <br> |      |                |    |   |                      |          |   |                     |   |                     | <br> |  |
|       | (d) | <br> |      |                |    |   |                      |          |   |                     |   |                     | <br> |  |
|       | (e) | <br> |      |                |    |   |                      |          |   |                     |   |                     | <br> |  |
| (v)   |     |      | 2(11 | $E_1$ - $EA_1$ | 1) | , | $\frac{1}{2}(IE_1 +$ | $EA_1$ ) | , | $\frac{IE_1}{EA_1}$ | , | $\frac{EA_1}{IE_1}$ |      |  |
| (vi)  |     |      |      |                |    |   | >                    |          |   | >                   |   |                     |      |  |
| (vii) |     |      |      |                |    |   |                      |          |   |                     |   |                     |      |  |

化学 I 5/9

受験番号

(2) ホウ素化合物について述べた次の文章を読み、以下の問いに答えよ。

本ウ素のハロゲン化物の一つである BF3 は( P )構造を有しており、エーテル類、ニトリル類、アミン類などと様々な錯体を形成する。BF3 において、ホウ素原子は( A )混成をとるとみなすことができる。このとき、ホウ素原子上の空の( ウ )軌道が分子平面に対し垂直に伸びる軌道として残される。この軌道がフッ素原子上の( A )軌道と相互作用することにより、A BBF3 の順となる。A これらの3つのハロゲン化物の工作をさは、ハロゲン化物において BF3 > BCl3 > BBr3 の順となる。A これらの3つのハロゲン化物のルイス酸性の強さは、このA 相互作用の大きさを考慮することで、合理的に説明できる。一方、水素化物 BH3 は気相中においてその存在が確認されているものの、二量化する傾向をもち、室温下ではA B2H6 から合成されるA NaBH4 に NH4Cl を作用させることで、A H3N・BH3 を経てベンゼンと等電子構造を有する化合物であるA が得られる。

(i) 空欄(ア)~(エ)にあてはまる適切な語句を以下の語群から選んで記入せよ。なお、同じ語句を 2回以上選んでもよい。

{**語群**:三方両錐・平面三角形・平面四角形・四面体・ $sp^3$ ・3p・3s・ $sp^2$ ・2p・2s・sp・1s}

- (ii) (a) BF<sub>3</sub>の構造を、ホウ素原子上の空の( ウ ) 軌道とフッ素原子上の( エ ) 軌道がわかるように、 解答欄の例にならって描け。
  - (b) 下線①に関して、π相互作用の存在を示す BF3の共鳴構造のうちの1つを描け。
- (iii) 下線②に関して、これらのハロゲン化物のルイス酸性の強さは、 $BBr_3 > BCl_3 > BF_3$ である。 この理由を、 $\pi$ 相互作用の大きさに着目し、以下に示す語群中の語句をすべて使って述べよ。

{語群:ルイス塩基・四面体構造・不安定化}

- (iv) (a) 下線③に関して、 $B_2H_6$ の構造と各結合の結合次数を、立体構造がわかるように解答欄の例にならって描け。
  - (b) B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>の構造において、二量化に寄与する部分の結合様式の名称を答えよ。
- (v) 下線④の NaBH4の構造を、立体構造がわかるように描け。
- (vi) (a) 下線⑤に関して、ベンゼンと等電子構造であることを反映したボラジンの共鳴構造のうちの1つを描け。
  - (b) ボラジンはホウ素原子と窒素原子間の結合における電荷の偏りのために、高い反応性を示すことが知られている。ボラジンに過剰量の HCl を作用させることで得られる化合物の構造を描け。

| (i)   | P                                     |      | 1  | ウ                         |            | 工    |
|-------|---------------------------------------|------|--|---------------------------|------------|------|
| (ii)  | (a) BF <sub>3</sub> の構造               |      | 例)<br>HCCCH  | (b) BF <sub>3</sub> の共鳴構設 | <b>告</b>   |      |
| (iii) | (理由)                                  |      |  |                           |            |      |
| (iv)  | (a) B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> の構造 |      | 例) $\begin{bmatrix} 0 &    2 $ | (b) 結合様式の名                | 称          |      |
| (v)   | NaBH4 の構造                             | (vi) | (a) ボラジンの共鳴構造  |                           | (b) 得られる化合 | かの構造 |

化学 I 6/9

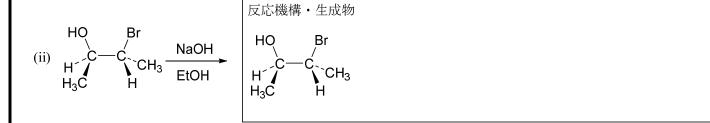
受験番号

問3 以下の問いに答えよ。

(100点)

(1) 次の反応(i)~(iii)で得られる生成物の構造式を立体化学がわかるように反応機構とともに記せ。反応機構は、電子の流れを表す曲がった矢印を用いよ。なお、反応(iii)の生成物の構造式は、Newman 投影式および Fischer 投影式で記せ。





(2) 次の化合物は、E2条件下では脱離生成物を与えない。その理由をいす形配座異性体を記して説明せよ。

| ÇH <sub>3</sub> | 理由 |
|-----------------|----|
| Br              |    |
| CH <sub>3</sub> |    |
|                 |    |

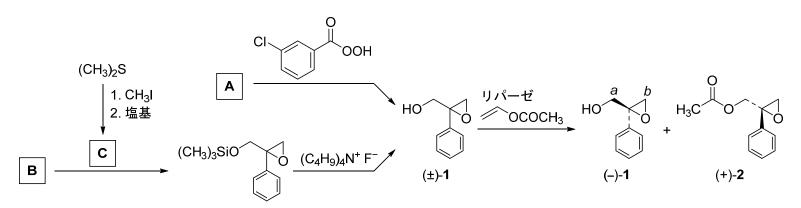
(3)次の(i)~(v)の各組において、より酸性度が高い化合物の構造式を丸で囲み、その理由を説明せよ。

| (i) OH OH   |  |
|---|--|
| (ii)  O  CH <sub>3</sub> CHCICH <sub>2</sub> COH  CICH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COH |  |
| (iii)<br>H <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub> HC≡CH   |  |
| (iv) O O O O CH3CCH2CCH3  |  |
| (v) $CH_2 = CHCH_2CH = CH_2 \qquad \qquad \bigcirc$   |  |

**試験科目** 化学 I 7 / 9

受験番号

(4) エポキシドの合成および反応について、以下の問いに答えよ。



(i) 化合物 A~C の構造式をそれぞれ下の枠内に記せ。

| Α | В | С |
|---|---|---|
|   |   |   |
|   |   |   |
|   |   |   |
|   |   |   |

(ii) (-)-**1** の構造式に a、b と記された 2 つの炭素について、Cahn-Ingold-Prelog 則による優先順位が高いほうを a または b の記号で答えるとともに、その理由を記せ。

| 記号 | 理由 |
|----|----|
|    |    |
|    |    |

(iii) (+)-2 の鏡像異性体過剰率は 94%であった。この時の(+)-2 と(-)-2 の混合比を記せ。

(iv) (-)-1 の  $H_2^{18}O$  による開環反応で、 $^{18}O$  を含む化合物が得られる。この反応では開環の位置選択性によりキラル中心を持つ化合物あるいは持たない化合物が生成し、どちらが主生成物になるかは反応条件によって決まる。キラル中心を持たない化合物を主生成物として得たい場合、酸 ( $H_3^{18}O^+$ ) あるいは塩基 ( $H^{18}O^-$ ) のいずれの条件が適切であると考えられるか。適切な反応条件を丸で囲むとともに、その理由を、鍵となる遷移状態または中間体の構造式を記して説明せよ。

| 反応条件 | 理由 |
|------|----|
| 酸    |    |
| 塩基   |    |

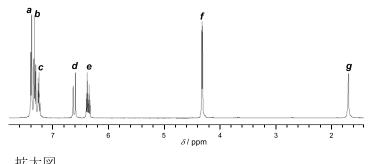
8/9 化学 I

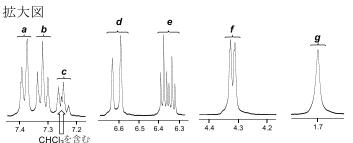
受験番号

(5) 次の酸化反応について、以下の問いに答えよ。なお、「HNMR スペクトルにおいて、シグナルの分裂様式は d = doublet, t = triplet, m = multiplet で表しており、J は結合定数である。

(i) 化合物 A (分子式  $C_9H_{10}O$ ) の  $^1H$  NMR スペクトルを下に示す (標準物質  $(CH_3)_4Si; \delta=0$  ppm)。また、それ ぞれのシグナルの拡大図と積分比および分裂様式も示す。さらに、化合物 A の NMR 試料管に重水 ( $D_2O$ ) を加えると g のシグナルが消失することを確認した。化合物 A の構造式を記せ。また、 $^{1}H$  NMR スペクト ルにおけるシグナル a~g の帰属を例にならって記せ。

化合物**A**の $^1$ H NMRスペクトル (400 MHz, CDCl $_3$ )



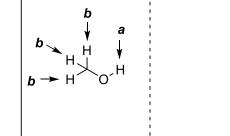


積分比

分裂様式 **a** d, J = 8.2 Hz **d** d, J = 16.0 Hz**a**:**b**:**c**:**d**:**e**:**f**:**g** = 2:2:1:1:1:2:1 **b** t, J = 8.2 Hz **e** dt, J = 16.0, 6.0 Hzc t, J = 8.2 Hz f d, J = 6.0 Hz

化合物Aの構造式

<sup>1</sup>H NMRの帰属例 <sup>1</sup>H NMRの帰属



(ii) 化合物 **C** (分子式 C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O) の <sup>1</sup>H NMR および <sup>13</sup>C NMR のスペクトルデータを下に示す。化合物 **C** の構造式 を記せ。

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  9.71 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 7.59-7.43 (m, 6H), 6.73 (dd, J = 16.0, 7.7 Hz, 1H)  $^{13}$ C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  193.8, 152.8, 133.9, 131.2, 129.0, 128.5, 128.4

化合物 C の構造式

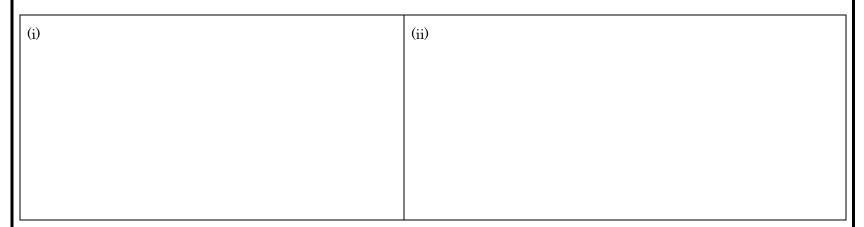
(iii) 化合物 A から化合物 C の分子変換に適切な酸化剤 B の化学式もしくは構造式を記せ。

酸化剤 B の化学式もしくは構造式

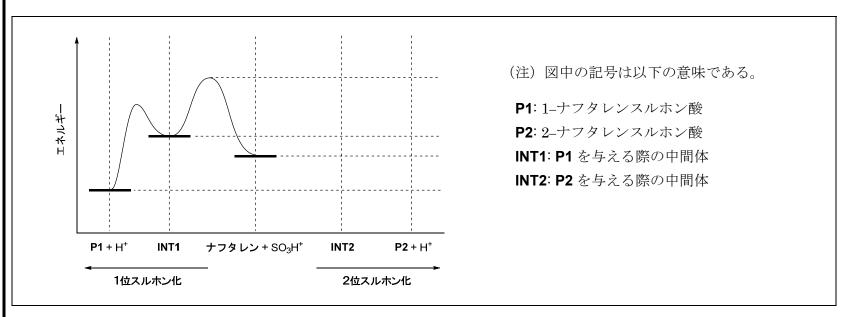
**試験科目** 化学 I 9 / 9

受験番号

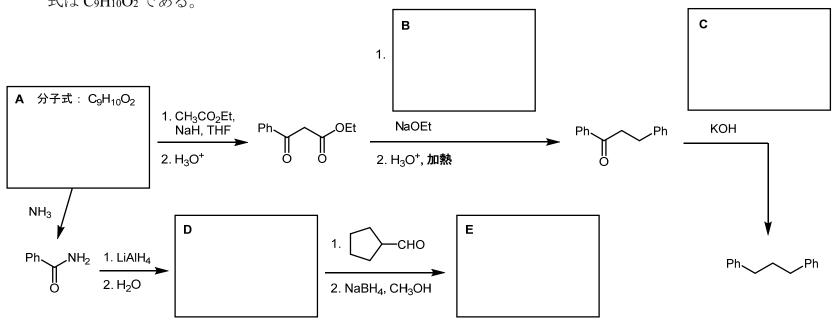
- (6) ナフタレンのスルホン化は、10 °C では 1 位で進行するのに対して、160 °C では 2 位で優先して進行する。この反応について以下の問いに答えよ。
  - (i) 1位がスルホン化される際の中間体の共鳴構造を記せ。
  - (ii) 10 ℃ において 1 位で優先的にスルホン化される理由を、「共鳴構造」「律速段階」「Hammond の仮説」という言葉を用いて説明せよ。



(iii) 1位スルホン化反応のエネルギー図を下に示した。これをもとに2位スルホン化反応におけるエネルギー図を枠内に記せ。ただし、各遷移状態、中間体、生成物の相対的なエネルギーの違いを明確に示すこと。



(7) 次の合成スキームの空欄  $A \sim E$  に入る適切な化合物の構造式をそれぞれ枠内に記せ。ただし、化合物 A の分子式は  $C_9H_{10}O_2$  である。



# 選択した問題には〇を、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)

名前は書かない (Do NOT write your name)

| 受験番号 |  |
|------|--|

| 問1 反応エンタルピーに関する以下                                | の文章を読み、問いに答えよ。解答はす  | べて解答欄に記入すること。(50点)   |
|--|---|--|
| 定圧条件下において、温度 T                                   | の微小変化 dT が起こったときのエンタ  | アルピーH の微小変化 dH は、定圧熱容  |
| 量 $C_p$ を用いて、 $dH =  $ と                         | なる。ある化学反応において相転移が   | に起こらないとき、温度 $T_1$ と $T_2$ におけ  |
| る標準反応エンタルピーをそれ                                   | ぞれ $\Delta_r H^{\Theta}(T_1)$ と $\Delta_r H^{\Theta}(T_2)$ と表し、化学 | :反応式の量論係数νと標準条件におけ   |
| るモル定圧熱容量 $C_{p,m}^{\;\;oldsymbol{o}}$ を用いて       | 反応の生成物と反応物の定圧モル熱容   | 量をそれぞれ $\sum_{\substack{E \in \mathcal{B}_{n} \\ E \notin \mathcal{B}_{n}}} VC_{p,\mathbf{m}}^{\ \ \bullet}, \sum_{\substack{E \in \mathcal{B}_{n} \\ E \notin \mathcal{B}_{n}}} VC_{p,\mathbf{m}}^{\ \ \bullet}$ と表 |
| したとき、 $\Delta_{\rm r}H^{\rm e}(T_2)=$ $\boxed$ イ | となる。 <sub>(a)</sub> この式を用いることで、あ                                  | る温度における標準反応エンタルピー  |
| がわかっていれば、異なる温度                                   | における標準反応エンタルピーを計算   | でき、このことは 👿 の法則と呼   |
| ばれている。   |   |  |
| ギブズエネルギーG の微小変                                   | 化 d $G$ は、エントロピー $S$ 、体積 $V$ 、圧                                   | 力 $p$ の微小変化 $dp$ 、および $dT$ を用い   |
| て完全微分 d $G = V$ d $p - S$ d $T$ と表               | される。一方、この式は偏導関数を用   | いると、 $dG = (\partial G/\partial p)_T dp + (\partial G/\partial T)_p dT$  |
| とも表され、各項を完全微分の                                   | 式と比べると、 (∂G/∂T) <sub>p</sub> = エ と                                | なる。さらに、 エ に G の定義式   |
| を適用すると、 $(\partial G/\partial T)_p$ は $G$ と      | $H$ および $T$ を用いて $(\partial G/\partial T)_p = $ オ                 | <br>」と導かれる。このとき、 <i>G/T</i> の温度  |
| Tによる偏導関数を、 $H$ と $T$ を                           | 用いて表すと、 $(\partial (G/T)/\partial T)_p = $ カ                      | となり、この式は キの式と呼   |
| ばれる。ギブズエネルギー変化                                   | ĽをΔG、エンタルピー変化をΔH とし   | たとき、 $(\partial(\Delta G/T)/\partial T)_p=$ ク と書   |
| ける。この式を用いることで、                                   | 化学反応のエンタルピー変化が分かっ   | ている場合、その反応のギブズエネル  |
| ギー変化が温度とともにどのよ                                   | うに変化するかを知ることができる。   |  |
| 標準反応ギブズエネルギーに                                    | は、平衡定数を $K$ 、気体定数を $R$ とし   | たとき、 $\Delta_{r}G^{e} = \boxed{}$ と表される。   |
| $\ln K$ を $T$ で微分して標準反応                          | エンタルピーΔrH°と R を用いて表す  | と、 $d \ln K/dT = $ コ となるが、   |
| ln K を 1/T で微分した d ln K/d(                       | 1/T) = サ に式変形し用いられるこ  | ことが多い。この式は、「シ」の式と  |
| 呼ばれ、 <sub>(b)</sub> 平衡定数の温度変化                    | と標準反応エンタルピーの関係を示して  | <u>ている</u> 。   |
| (1) 空欄 アー~ シーにあて                                 | ー<br>はまる最も適切な式または語句を記せ  |  |
| 【解答欄】  |   | ·  |
| P  | 1   |  |
| dH =   | $\Delta_{\rm r} H^{\rm e}(T_2) =$                                 |  |
|  |   |  |
| ウ  | エ   | 才  |
|  | $(\partial G/\partial T)_p =$                                     | $(\partial G/\partial T)_p =$  |
| Ja   | مد  | h+   |
| 力<br>(0)(G/m/0m                                  | +   | ク  |
| $(\partial (G/T)/\partial T)_p =$                |   | $(\partial(\Delta G/T)/\partial T)_p =$  |
|  | コ   | サ  |
| $\Delta_{ m r}G^{ m e}=$                         | $d \ln K/dT =$  | $d \ln K/d(1/T) =$   |
| _10  |   |  |
| シ  |   | <u>l</u>   |
|  |   |  |

化学 II (物理化学1-2)

| 受験番号 |  |
|------|--|
|------|--|

(2) 下線部(a)の方法を用いて、373 K における  $H_2O(g)$ の標準生成エンタルピー $\Delta_f H^o(373 \text{ K})$  の値を、その導出過程とともに有効数字 3 桁で単位を付けて記せ。ただし、298 K での  $H_2O(g)$ の標準生成エンタルピーは  $\Delta_f H^o(298 \text{ K}) = -241.8 \text{ kJ mol}^{-1}$  であり、また、 $H_2O(g)$ 、 $H_2(g)$ 、および  $O_2(g)$ の定圧モル熱容量は、それぞれ  $C_{p,\,\mathrm{m}}^o(H_2O(g)) = 33.58 \,\mathrm{J \, K^{-1} \, mol}^{-1}$ 、 $C_{p,\,\mathrm{m}}^o(H_2(g)) = 28.84 \,\mathrm{J \, K^{-1} \, mol}^{-1}$ 、 $C_{p,\,\mathrm{m}}^o(O_2(g)) = 29.37 \,\mathrm{J \, K^{-1} \, mol}^{-1}$ であり、熱容量はこの温度範囲では温度に依存しないと仮定せよ。

#### 【解答欄】

| 1-74-1       | ロンロイロ |
|--------------|-------|
| 7 <b>2</b> 1 | 出過程   |
| ~= 1         |       |
|              |       |

 $\Delta_{\rm f} H^{\rm e}(373 {\rm K}) =$ 

- (3) 下線部(b)に関する以下の問いに答えよ。
- (i) 異なる複数の温度で平衡定数が分かっているとき、標準反応エンタルピーをどのようにすれば求めることができるか記せ。ただし、この温度範囲では、標準反応エンタルピーは一定である。
- (ii) アンモニアの合成反応  $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$  の 298 K における平衡定数が  $K_{298}$  K  $= 6.1 \times 10^5$  であるとき、 500 K における平衡定数  $K_{500}$  K の値を導出過程とともに有効数字 2 桁で記せ。ただし、気体定数は R = 8.31 J K $^{-1}$  mol $^{-1}$  であり、標準反応エンタルピーは $\Delta_r H^{\circ} = -92.2$  kJ mol $^{-1}$  として、この温度範囲では変化しないと仮定せよ。

#### 【解答欄】

| (1) |  |  |  |
|-----|--|--|--|
|     |  |  |  |

(ii) 導出過程

 $K_{500 \text{ K}} =$ 

## 選択した問題には〇を、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)

名前は書かない (Do NOT write your name)

試験科目

化学 II (物理化学 2-1)

受験番号

問2 以下の文章を読み、問いに答えよ。解答はすべて解答欄に記入すること。

(50点)

高エネルギー電子線のような電離放射線は、その高いエネルギーのため物質中で分子を電離(イオン化) し、系中で様々な酸化還元反応を引き起こす。(ア)とは化学種から電子を奪うことであり、(イ)は化学 種に電子を付与することであるから、電離放射線は分子を(ウ)する作用がある。イオン化された分子は多 くの場合、電子受容体となるため(エ)剤として作用する。一方、イオン化で飛び出した電子は、電子供与 体として作用し(オ)剤となる。

電離放射線によるエネルギー付与は多くの場合離散的であり、その結果として誘起される化学反応は、系中に不均一に生成される化学物質が拡散により均一化に向かう過程で起こる。拡散による分子 A の濃度  $C_A$  の時間変化 $\partial C_A \partial \partial t$  は、分子の拡散定数を D、空間座標を x とすると、

$$\frac{\partial C_{A}}{\partial t} = D \frac{\partial^{2} C_{A}}{\partial x^{2}} \tag{1}$$

となる。この式は、フィックの第一法則

$$J = (\mathfrak{I})$$
 ②

から導かれ、一次元の拡散方程式と呼ばれる。Jは流束である。

分子Aが、分子Bと二次反応により別の分子に変わるような反応では、均一と見なせる微小領域において、分子Aの濃度の時間変化は、分子Bの濃度を  $C_B$ 、反応の速度定数を k とすると、 $\partial C_A/\partial t = -kC_AC_B$ と表されるので、拡散を含めた分子Aの濃度変化は、

$$\frac{\partial C_{A}}{\partial t} = D \frac{\partial^{2} C_{A}}{\partial x^{2}} - k C_{A} C_{B}$$
 3

と表すことができる。③式は反応拡散方程式と呼ばれ、不均一系の化学反応を記述するための重要な式である。時間が十分経過した後では、分子 A、B の濃度分布は系中で均一と見なすことができ、③式の拡散項(右辺第一項)は無視でき、一般に知られている均一系の化学反応式となる。このとき、 $C_A << C_B$ の関係が満たされれば、Kは(キ)反応速度定数として扱うことができる。

(1) 文章中の空欄(ア)~(オ)には、「酸化」もしくは「還元」が入る。適切な語句を選び解答欄に記入せよ。 文章中の空欄(カ)には数式、空欄(キ)には語句が入る。適切な数式、語句を解答欄に記入せよ。

#### 【解答欄】

| (ア) | (1) | (ウ) |
|-----|-----|-----|
| (工) | (オ) | (力) |
| (+) |     |     |

(2)分子 A と分子 B が反応して分子 X になる反応が観測された。系中の分子分布が均一になった時刻を 0 とし、 $C_A << C_B$  の条件下で、時刻 t における分子 A の濃度を表す式を導け。時刻 0 での、分子 A 、B の濃度をそれぞれ  $C_{A0}$  、 $C_{B0}$  とする。導出過程も示せ。次ページの解答欄に記入すること。

化学 II (物理化学 2 - 2)

| 受験番号 |  |
|------|--|
|------|--|

| 【解答欄】 |
|-------|
|-------|

導出過程

答.

- (3) 時刻 0 で、全分子が x=0 にあり、x 軸上、正の方向に分子が拡散する系を考える。下記の問いに答えよ。必要に応じ、以下の積分公式を利用してよい。化学反応は考えなくてよい。
  - (i) 一次元の拡散方程式の一般解は、 $C = a/t^{1/2}\exp(bx^2/t)$ で表される。係数 a、b を求めよ。係数 a を導出する際は、系中の全分子数を  $N_0$  とせよ。また、化学反応を伴わない拡散において系中の分子数が保存されることを利用せよ。計算過程も示せ。
  - (ii) 拡散方程式の解は、時刻 t での分子の分布を表す。一次元系において、ある時刻 t での分子の根平均二乗距離< $x^2>^{1/2}$  を拡散係数 D で表す式を導け。

積分公式

| $\int_{0}^{\infty} \exp(-a)$ | $(x^2)\mathrm{d}x = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{c}\right)^{1/2}$ | 2 |
|------------------------------|---|---|
| $\int_0^{\infty}$            | $2\langle c\rangle$   |   |

$$\int_0^\infty x \exp(-cx^2) \mathrm{d}x = \frac{1}{2c}$$

$$\int_0^\infty x^2 \exp(-cx^2) dx = \frac{1}{4} \left(\frac{\pi}{c^3}\right)^{1/2}$$

#### 【解答欄】

(i) 計算過程

答. a=

b =

(ii) 導出過程

答. <x²>1/2 =

## 選択した問題には〇を、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)

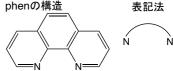
| I |  |  |
|---|--|--|

名前は書かない (Do NOT write your name)

| 試験科目 | 化学 II(無機化学 1) |  |
|------|---------------|--|
| 試験科目 | 化学 II(無機化学 1) |  |

受験番号

- 問1 六配位八面体構造の金属錯体について、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。(50点)
- (1) (i) [FeL<sub>2</sub>(phen)<sub>2</sub>] (L はモノアニオン性の単座配位子、phen は右図の配位子) の構造に は三つの異性体(立体異性体を含む) がある。三つの異性体の構造を書け。phen は右 図の表記法で示すこと。



- (ii)  $[Fe(NCS-N)_2(phen)_2]$ は、292 K において 5.22  $\mu_B$ の有効磁気モーメント ( $\mu_{eff}$ ) を持つ。292 K におけるこの 金属錯体のスピン量子数の総和 S を答えよ。また、この金属錯体は温度を 292 K から 110 K まで下げるとその 約 8 割が反磁性種へと変化する。このように磁性が変化する現象を何と呼ぶか答えよ。一方、 $[FeI_2(phen)_2]$ の 有効磁気モーメントは、温度によって変化しない。この金属錯体がとるスピン量子数の総和 S を答えよ。
- (2)  $_{\odot}$ [Ti(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>は、526 nm にモル吸光係数( $\varepsilon$ )が 10 mol<sup>-1</sup> dm<sup>3</sup> cm<sup>-1</sup> の吸収を示す。これは金属イオンの( $\mathcal{P}$ ) 軌道から( $\mathcal{P}$ ) 軌道への( $\mathcal{P}$ ) 遷移に帰属される。一方、[Mn(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>では( $\mathcal{P}$ ) 遷移の  $\varepsilon$  が 0.05 mol<sup>-1</sup> dm<sup>3</sup> cm<sup>-1</sup> と極めて小さい。これは、[Ti(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>の( $\mathcal{P}$ ) 遷移が( $\mathcal{P}$ 1)禁制かつ( $\mathcal{P}$ 1 ) 許容であるのに対して、[Mn(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>の( $\mathcal{P}$ 1) 遷移が( $\mathcal{P}$ 1 ) 禁制かつ( $\mathcal{P}$ 1 ) 禁制であることに由来する。また、[Fe(phen)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>は、510 nm に  $\varepsilon$  が 11,000 mol<sup>-1</sup> dm<sup>3</sup> cm<sup>-1</sup> の極めて強い吸収を示す。この吸収は( $\mathcal{P}$ 1 ) 遷移と帰属される。
  - (i) (ア)~(エ)にあてはまる語句または記号を以下の語群から選べ。

 ${\bf [ 語群:\pi\cdot n\cdot \pi^*\cdot e\cdot e_g\cdot t_2\cdot t_{2g}\cdot \pi - \pi^*\cdot n - \pi^*\cdot d - d\cdot 金属 - 配位子電荷移動・配位子 - 金属電荷移動・原子価間電子移動・蛍光・りん光}$ 

- (ii) (I) および (II) にあてはまる語句を答えよ。
- (iii) 下線部①の事実に基づき、[Ti(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>の結晶場分裂パラメーター(cm<sup>-1</sup>)を有効数字 2 桁で求めよ。
- (3) (i)  $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ の酸化電位は 1.81 V(vs. NHE)であるのに対し、 $[Co(en)_3]^{2+}$ (en =  $H_2NCH_2CH_2NH_2$ )の酸化電位は、-0.26 V(vs. NHE)である。 $[Co(en)_3]^{2+}$ の酸化電位がより負側にある理由について簡潔に説明せよ。 (ii)  $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ の還元電位は 0.77 V(vs. NHE)であるのに対し、 $[Fe(phen)_3]^{3+}$ の還元電位は 1.21 V(vs. NHE)である。 $[Fe(phen)_3]^{3+}$ の還元電位がより正側にある理由を、以下の語群の語句をすべて用いて簡潔に説明せよ。 {**語群**:  $\pi$  逆供与・安定化・還元}
- (4)  $[M(phen)_3]^{2+} + [M(phen)_3]^{3+} \iff [M(phen)_3]^{3+} + [M(phen)_3]^{2+}$ の自己交換反応の電子移動は、振動励起状態において、 $[M(phen)_3]^{2+}$ と $[M(phen)_3]^{3+}$ における金属と窒素の結合長が等しいときに起こり、振動基底状態の $[M(phen)_3]^{2+}$ と $[M(phen)_3]^{3+}$ におけるそれぞれの金属と窒素の結合長の差が大きいほど遅い。M=Fe の場合と M=Fe の場合とでは、電子移動の速さは M=Fe の場合とでは、電子移動の速さは M=Fe の場合とでは、電子移動の速さは M=Fe の場合とできる、その理由について簡潔に説明せよ。

| (1) | (i)  |             |  |                |             |   | (ii) | [Fe(  | NCS-N)2(phe      | n) <sub>2</sub> ] (292 K): S = |
|-----|------|-------------|--|----------------|-------------|---|------|-------|------------------|--------------------------------|
|     |      |             |  |                | ;<br>!<br>! |   |      | 現象    | 名:               |                                |
|     |      |             |  |                | 1           |   |      | [FeI2 | $(phen)_2]: S =$ |                                |
| (2) | (i)  | ア           |  | 1              |             | ウ |      |       |                  | エ                              |
|     | (ii) | I:          |  | $\mathrm{II}:$ |             |   |      | (iii) |                  | cm <sup>-1</sup>               |
| (3) | (i)  |             |  |                |             |   |      |       |                  |                                |
|     |      |             |  |                |             |   |      |       |                  |                                |
|     | (ii) |             |  |                |             |   |      |       |                  |                                |
|     |      |             |  |                |             |   |      |       |                  |                                |
| (4) | M =  | =           |  |                |             |   |      |       |                  |                                |
|     | が追   | <u>₹</u> /, |  |                |             |   |      |       |                  |                                |

### 選択した問題には〇を、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)

名前は書かない (Do NOT write your name)

試験科目

化学 II (無機化学 2)

受験番号

問2 下の反応式は、エチレンからアセトアルデヒドを合成するワッカー酸化の考えられる反応機構の一部を 示したものである。これに関して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。(50点)

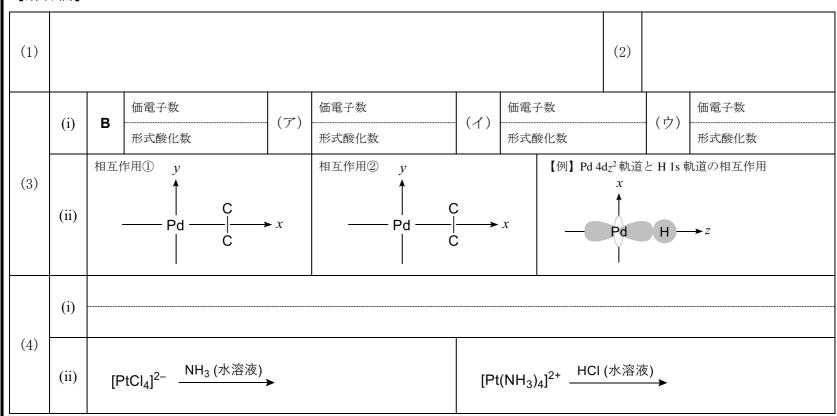
$$\begin{bmatrix} CI \\ -I \\ CI - Pd - \| \end{bmatrix} \xrightarrow{-} \xrightarrow{+H_2O} \xrightarrow{H_2O - Pd - \|} \xrightarrow{+OH^{\ominus}} \boxed{\mathbf{C}} \longrightarrow \begin{bmatrix} H \\ -I \\ CI \end{bmatrix} \xrightarrow{-} \begin{bmatrix} H \\ -I \\ CI \end{bmatrix}$$

$$\boxed{\mathbf{A}} \qquad \boxed{\mathbf{B}} \qquad \boxed{\mathbf{D}}$$

- 成り立つ。反応式 (b) を解答欄に記せ。
- (1) ワッカー酸化は右に示す式 (a) $\sim$ (c) から (a)  $H_2C=CH_2+PdCl_2+H_2O\longrightarrow CH_3CHO+Pd(0)+2HCl$ 
  - (b)

(2) 錯体 **C** の構造を描け。

- (c) 2 CuCl + 1/2 O<sub>2</sub> + 2 HCl  $\longrightarrow$  2 CuCl<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O
- (3) 錯体  $\mathbf{B}$  は $\eta^2$  形式のエチレン配位子を含む。このようなアルケン錯体に関する以下の問いに答えよ。
- (i) 錯体  $\bf B$  および下記の錯体(ア) $\sim$ (ウ)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  $\bf d$  電子数 と配位子から供与される電子数の合計)と中心金属の形式酸化数をそれぞれ答えよ。
  - ( $\mathcal{T}$ ) Fe(CO)<sub>4</sub>( $\eta^2$ -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) ( $\mathcal{T}$ ) RhCl(H)<sub>2</sub>( $\eta^2$ -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ( $\mathcal{T}$ ) Co( $\eta^5$ -Cp)<sub>2</sub> | Cp = ( $\mathcal{T}$ )
- (ii) 錯体  $\bf B$  について ①  $\bf Pd$  の  $\bf 4d_{x^2-y^2}$  軌道とエチレン配位子の最高被占軌道との相互作用、②  $\bf Pd$  の  $\bf 4d_{xy}$  軌道と エチレン配位子の最低空軌道との相互作用を、それぞれ例にならい図示せよ。Pd は解答欄中の直交座標系 の原点に位置し、C-C はエチレン配位子を示す。軌道における位相の正負はローブの白黒により表現せよ。
- (4) 錯体 A から錯体 B を与える過程に関連する以下の問いに答えよ。
- (i) H<sub>2</sub>O 分子と CI 配位子との交換反応がエチレン配位子のトランス位において進行する理由を、エチレン配位 子が示す大きなトランス効果の観点から、簡潔に説明せよ。なお、配位子交換は会合機構で進行するものと する。
- (ii)  $[PtCl_2(NH_3)_2]$  錯体には 2 種類の立体異性体が存在し、それぞれの異性体は、 $[PtCl_4]^2$  とアンモニア水の反応 および [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> と塩酸の反応により選択的に合成される。配位子のトランス効果を踏まえて、各反応に より得られる錯体の構造を、その立体構造がわかるように描け。



| 選択した問題には〇を、 | 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間中4間を選択す | つること)                     |

名前は書かない (Do NOT write your name)

**試験科目** 化学 II (有機化学 1-1)

受験番号

問1 以下の問いに答えよ。

(50点)

(1) 安息香酸からアミドを合成する以下の反応について、各問いに答えよ。なお、Cy はシクロヘキシル基を表す。

(i) 安息香酸に SOCI<sub>2</sub> を作用させると、対応する酸塩化物が得られる。この反応の反応機構を、電子の流れを表す曲がった矢印を用いて記せ。

(ii) 安息香酸と  $(CH_3)_2NH$  のみを混合するだけでは対応するアミドを良好な収率で得ることは難しいが、ここに N,N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド (DCC) を共存させると、反応が円滑に進行する。この反応の反応 機構を、DCC の役割がわかるよう、電子の流れを表す曲がった矢印を用いて記せ。

(iii) DCC に類似する試薬として、以下の EDCI が知られている。この試薬を用いると、アミドの精製操作が DCC を用いた場合よりも容易になることが多い。この理由を述べよ。

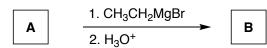
| N=C=N                                 |  |
|---------------------------------------|--|
| N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •HCI |  |

(iv) 最終生成物であるアミドの窒素原子はほとんど塩基性を示さない。この理由をアミドの構造の観点から説明 せよ。

| せよ。 |  |  |  |
|-----|--|--|--|
|     |  |  |  |
|     |  |  |  |
|     |  |  |  |
|     |  |  |  |
|     |  |  |  |
|     |  |  |  |

受験番号

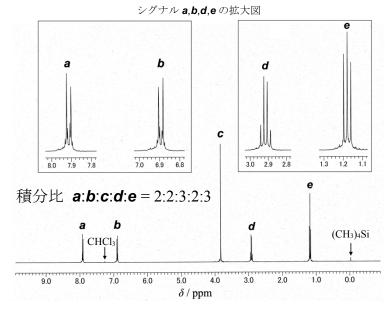
(2) 次の反応について、以下の問いに答えよ。

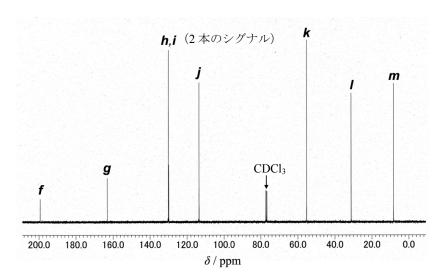


MS (m/z): 133  $(M^+)$ IR : 2219 cm<sup>-1</sup>

生成物 **B** の <sup>1</sup>H NMR スペクトル (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

生成物 **B** の <sup>13</sup>C NMR スペクトル (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)





- (i) 化合物 A の構造式を記せ。
- (ii) 生成物 B の構造式を記し、その構造式上に  $^{1}$ H NMR スペクトル中のシグナル  $a\sim e$ 、  $^{13}$ C NMR スペクトル中のシグナル f、g、k、l、m を下の例にならって帰属せよ(ただし、h、i、j は帰属しなくてよい)。

| 化合物 A の構造式 | 生成物 B の構造式と <sup>1</sup> H NMR の帰属                  | 生成物 <b>B</b> の構造式と <sup>13</sup> C NMR の帰属 |
|------------|---|--|
|            | <sup>1</sup> H NMRの<br>帰属例<br><b>b</b> a<br>b H H H | 13C NMRの<br>帰属例<br>c<br>・<br>O・H           |

(3) ピロールとインドールのBr<sub>2</sub>による臭素化で得られる主生成物の構造式と位置選択性の理由をそれぞれ記せ。

| 反応基質  | 主生成物 | 位置選択性が生じる理由 |
|-------|------|-------------|
| ピロール  |      |             |
| N H   |      |             |
| インドール |      |             |
| N-H   |      |             |

## 選択した問題には〇を、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)

| - |
|---|
|   |
|   |
|   |
|   |
|   |
|   |
|   |
|   |
|   |
|   |
|   |
|   |
|   |

名前は書かない (Do NOT write your name)

試験科目

化学 II(有機化学 2 - 1)

|      | • |
|------|---|
| 受験番号 |   |
|      |   |

問2 以下の問いに答えよ。

(50点)

- (1) プロペンの反応について、各問いに答えよ。
- (i) プロペンへの HBr の付加反応は極性機構で進行する。このとき、予想される主生成物の構造式を記せ。
- (ii) 少量の過酸化物 (ROOR) の存在下でプロペンと HBr を反応させると、(i)とは異なる付加体が優先して得られた。この生成物の構造式を記せ。

(i)

(ii)

(iii) (ii)で得られた付加体は、ラジカル連鎖機構で生成する。その連鎖開始段階の反応式の一つを電子の流れを表す曲がった矢印とともに解答欄に示した(式1)。残りの連鎖開始段階(式2)および連鎖成長段階(式3 および式4)の反応式を式1にならって、電子の流れを表す曲がった矢印とともに枠内に記せ。

連鎖開始段階 
$$\begin{cases} (式1) & \text{RO} \cap \text{OR} \longrightarrow 2 \text{ RO} \cdot \\ (式2) & \text{RO} \cdot \end{cases}$$

連鎖成長段階

(式4)

(iv) プロペンと HCl との反応では、過酸化物の有無に関わらず同じ生成物が得られる。HBr と HCl の反応性の違いについて述べた解答欄の文章に含まれる括弧内に適切な数値を記せ。ただし、計算には右表の結合解離エネルギーの値を用いよ。

## 結合解離エネルギー [kJ/mol]

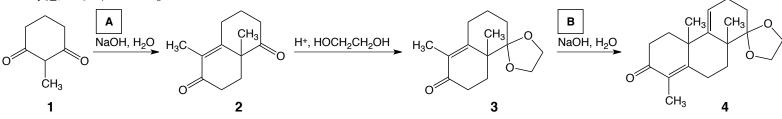
| RO-OR | 210 | RCH <sub>2</sub> –H  | 420 |
|-------|-----|----------------------|-----|
| RO-H  | 440 | RR'CH–H              | 410 |
| H–Br  | 366 | RCH <sub>2</sub> -Br | 293 |
| H-Cl  | 431 | RCH <sub>2</sub> -Cl | 352 |

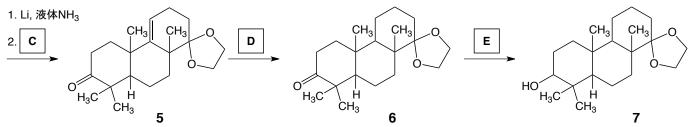
HBr を用いたラジカル連鎖反応では、式2は( )kJ/mol、式4は( )kJ/mol の発熱過程であり、効率よく連鎖反応が進行する。一方、HCl を用いた反応がラジカル連鎖機構で進行すると仮定した場合、式2に対応する反応は( )kJ/mol の発熱過程であるが、式4に対応する反応が( )kJ/mol の吸熱過程となるため、連鎖反応が効率よく進行しない。したがって、HCl を用いた場合は過酸化物の有無によらず極性機構で進行し、同じ生成物を与える。

化学 II (有機化学 2 - 2)

| 受験番号 |  |
|------|--|
|------|--|

(2) 次のスキームは天然物ゲルマニコールの合成経路の一部である。以下の問いに答えよ。ただし、立体化学は 考慮しなくてよい。





(i) AとBは同じ化合物である。適切な構造式を記せ。

(ii) 化合物 2 から 3 が生成する反応機構を、電子の流れを表す曲がった矢印を用いて記せ。

(iii) C、D、Eとして適切な反応剤等をそれぞれ記せ。ただし、2種類以上必要な場合もある。

C D E

(iv) 化合物 3 から 4 が生成する反応機構を、電子の流れを表す曲がった矢印を用いて記せ。