

問 1 量子モデルに関する以下の文章を読み、(1)～(5)の問い合わせに答えよ。 (100点)

三次元空間を自由に運動する粒子の全エネルギーは運動エネルギーと位置エネルギーの和である。これを座標 (x, y, z) 、粒子の質量を m とし、 $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ (h はプランク定数) を用いて、演算子の形で表すと

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + U(x, y, z) \quad ①$$

と書ける。この演算子 \hat{H} は A と呼ばれ、このうち座標の二階導関数の和 (∇^2) は B と呼ばれる。量子力学においては電子や原子核の状態を波動関数 $\Psi(x, y, z)$ で表すが、系が孤立し時間に依存しない場合には Ψ も時間変化せず、系の全エネルギーは一定値を取る。この時、定常状態のシュレーディンガー方程式はエネルギー固有値 E を用いて $\hat{H} \Psi(x, y, z) = E \Psi(x, y, z)$ と表せる。

はじめに、簡単のため一次元空間を自由に運動する粒子を考える。ポテンシャルエネルギー $U(x) = 0$ のとき、シュレーディンガー方程式は、 \hbar 、 m 、 x を用いて

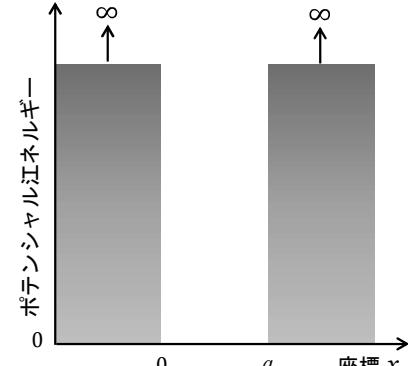
$$\boxed{a} \quad \Psi(x) = E \Psi(x) \quad ②$$

と表せる。本方程式の一般解には $\Psi(x) = A \sin kx + B \cos kx$ (A 、 B 、 k は定数) があり、式②から E は k 、 m を用いて b となる。この時、 E として 0 またはすべての正の値が許容であるから、この自由に運動する粒子は C されていない。

次に、右に示すような長さ a の一次元の箱の中に制限された場合を考える。箱の中でポテンシャルエネルギーを 0、外で ∞ として、箱の外には出ることができないという境界条件をあてはめる。まず、 $\Psi(0) = 0$ から $B = 0$ である。また、 $\Psi(a) = 0$ であるから、 $A \sin ka = 0$ となり、自然数 n を用いて $k = \boxed{c}$ が得られる。量子論において、 n は量子数と呼ばれている。

また、粒子の存在確率が 1 であるという条件で規格化すれば

$$\int |\Psi(x)|^2 dx = \int_0^a \boxed{d} dx = 1 \quad ③$$



が成り立つ。倍角の公式 $\cos 2x = 1 - 2 \sin^2 x$ 、積分公式 $\int \cos cx dx = \frac{1}{c} \sin cx + \text{定数}$ 、を用いれば、シュレーディンガー方程式の完全な解は a 、 n 、 x を用いて、 $\Psi_n(x) = \boxed{e}$ となる。この時、エネルギー固有値は $E_n = \boxed{f}$ と求められる。このように、この条件下で粒子は C されており、エネルギー固有値が離散的かつ規則的な値を示すことがわかる。またこの時、ひとつの系において、個々の粒子が複数のエネルギー準位を取ることは許されるが、相互の波動関数の重なり積分は 0 となる。このことを、波動関数が D していると呼ぶ。

(1) 空欄 A～D に最も適切な語句を、a～f に適切な数式を記せ。

【解答欄】

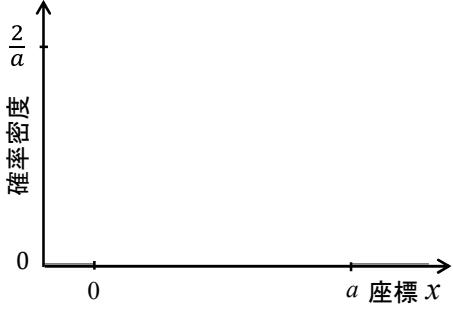
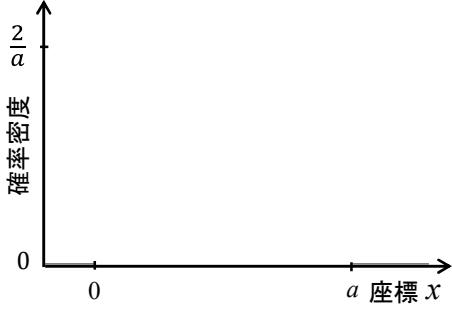
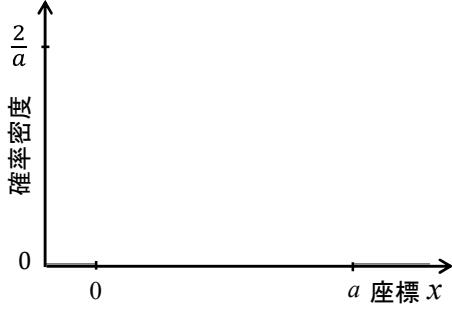
(1)	A	B	C	D
	a	b	c	
	d	e	f	

試験科目	化学 I	2 / 9
------	------	-------

受験番号	
------	--

- (2) 古典的な考え方では、ポテンシャルエネルギーが一定であれば、箱の中の粒子の存在確率は全ての位置で一定となるが、量子論的なボルンの解釈では、粒子があるエネルギー準位を占有するとき、各位置での確率密度はその波動関数の絶対値の2乗で表される。これに関して、制限された一次元箱の中の粒子の $n = 1, 2, 3$ における確率密度の概形を座標 x に対して図示せよ。
- (3) 長さ a の一次元箱のモデルにおいて、励起状態 ($n = 2$) にある粒子が基底状態 ($n = 1$) に遷移するときに放出されるエネルギー ΔE を求めよ。なお、 \hbar 、 m 、 a を用いて示せ。
- (4) 緑色に発光するホタルの発光体にルシフェリンがある。ルシフェリンを長さ 0.68 nm の一次元箱に閉じ込められた電子として近似し、発光波長を有効数字2桁で計算せよ。計算過程を示し、nm 単位で答えよ。なお、 $\hbar = 1.05 \times 10^{-34} \text{ J s}$ 、電子の質量 $9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$ 、光速 $3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ を用いよ。
- (5) 一辺の長さを a とする三次元の箱に粒子が閉じ込められている場合に拡張して考える。先と同様に、箱内のポテンシャルエネルギーが 0、外では ∞ であるとするとき、その波動関数 $\Psi(x, y, z)$ 、及びエネルギー固有値 E を求めよ。なお、自然数として、 n_x, n_y, n_z を用いよ。

【解答欄】

(2)	$n = 1$ 	$n = 2$ 	$n = 3$ 
(3)	$\Delta E =$		
(4)	計算過程		
	発光波長 nm		
(5)	$\Psi(x, y, z) =$	$E =$	

問 2 元素に関する次の文章を読み、以下の問い合わせに答えよ。解答は各解答欄に記入すること。

(100点)

(1) 1869年に(ア)は、元素の性質はそれらの原子量の周期関数としてあらわすことができると述べ、そのアイデアを周期表の形で示した。新しい元素が発見される度に周期表の形態は大きく修正されてきたが、現在では周期性は①基底状態の電子配置の変化に基づくと認識されている。

現在の周期表の形は、原子軌道の理解に基づいて発展してきた。右図は、現在最も広く受け入れられている周期表から、一部の元素の表記を除いたものである。元素の周期性を定義する上で重要な原子軌道は通常、主量子数 n 、軌道角運動量量子数 ℓ 、磁気量子数 m_ℓ とよばれる3個の整数値、つまり量子数を用いて記述される。軌道角運動量量子数 ℓ は原子軌道の形と電子の軌道角運動量を定めるものであり、(イ)から(ウ)までの値をとることが許される。また磁気量子数 m_ℓ は(エ)から(オ)の間の値をとる。そのため、主量子数 n が3のとき、原子軌道は(カ)個存在する。②量子数により記述された原子軌道は軌道角運動量量子数 ℓ の値により、s, p, d, f 軌道などに区別される。周期表では、これらの軌道への電子の占有状態に応じて③元素を分類している。この周期表に基づけば、原子が持つ数多くの物性に関する④規則性が見えてくる。例えば、第一イオン化エネルギーは同一周期の中で(キ)族元素が最も高く、(ク)族元素は最も低い。

族	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H																	He
2		Be													B		O	Ne
3			Mg												Al	Si	P	Cl
4	K			Ti	V			Fe		Ni		Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc		Rh		Ag	Cd	In	Sn		Te	I	
6				Hf	Ta	W	Re		Ir	Pt		Hg	Tl		Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	
				La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
				Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

- (i) a) 文章中の(ア)～(オ)に当てはまる語句、文字式、または数値を以下の語群から選んで記せ。また文章中の(カ)～(ク)に当てはまる数字を答えよ。

(語群) ドルトン、メンデレーエフ、ラザフォード、-2、-1、0、1、2、-n、n-2、n、n-1、n+1、- ℓ 、 ℓ -1、 ℓ 、 ℓ +1、 m_ℓ -1、 m_ℓ 、 m_ℓ +1

- b) 主量子数 n が3のとき、対応する原子軌道を記述する量子数 (n, ℓ, m_ℓ) の組合せを全て答えよ。

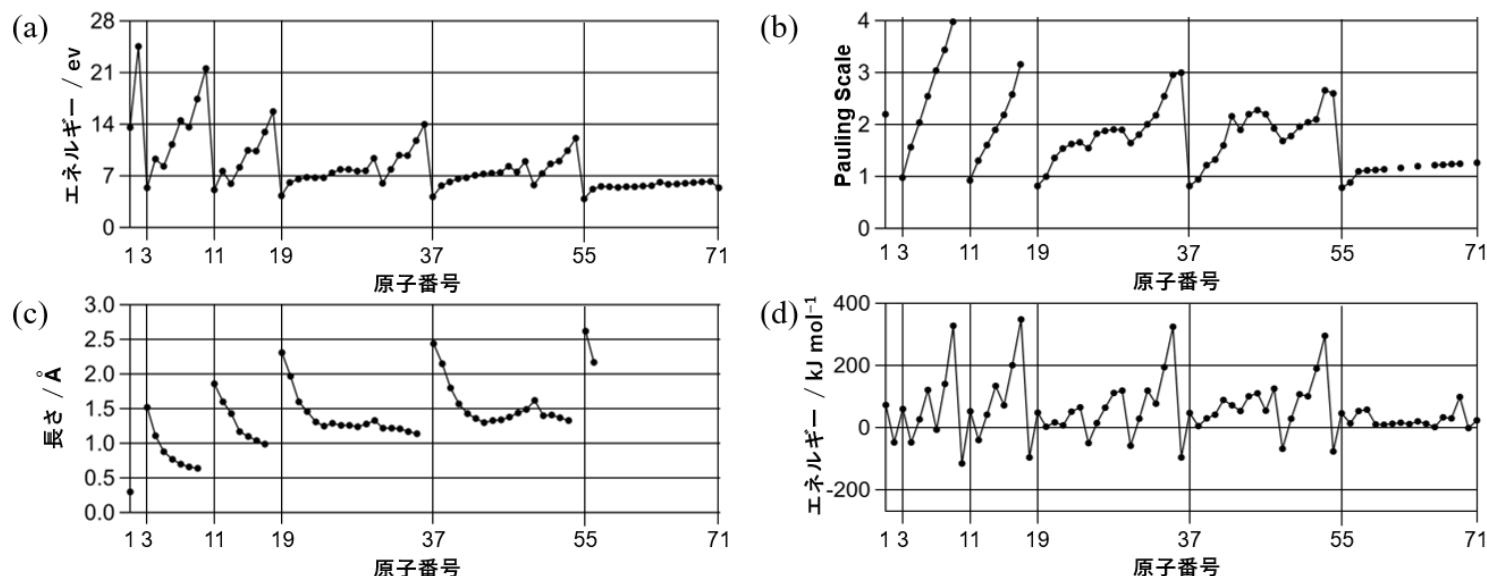
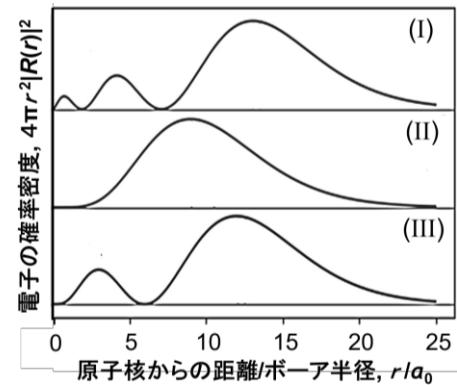
- (ii) 下線部①について、C、Cu、Xe および Tb の基底状態の電子配置を例に従つて記述せよ。例) Ar: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

- (iii) 下線部②について、水素原子の 3s、3p、3d 原子軌道に対する動径分布関数が右図中の(I)～(III)のどれに該当するか記せ。ただし、 a_0 はボーア半径、 $R(r)$ は原子核からの距離 r での波動関数の動径部分とする。

- (iv) 下線部③について、次に示す元素を s ブロック元素、p ブロック元素、d ブロック元素および f ブロック元素に分類せよ。

分類する元素 Sr, Sc, Sb, Cs, Ce, Cr, Pb, U

- (v) 下線部④について、以下のグラフ (a)～(d) は、それぞれ何の変化を表しているかを記せ。



試験科目	化学 I	4 / 9
------	------	-------

受験番号	
------	--

(vi) 水素を除く 1 族元素はアルカリ金属とよばれる。アルカリ金属(M)において、その第一イオン化エネルギーは周期に従って変化する一方、M⁺の水溶液中の標準還元電位 $E^\circ(M^+/M)$ は殆ど同じ値になる。それは標準還元電位には原子化およびイオン化の過程だけでなく、水和の過程も関係しているためである。

上記内容を考慮し、ナトリウムイオンの還元反応 $Na^+(aq) + e^- \rightarrow Na(s)$ に伴うエンタルピー変化を見積り、その値を示すこと。その際、導出の過程も記載すること。

計算にあたり、Na および Na⁺の性質を示す値から必要なものを選んで使うこと。また、原子化エンタルピー、融解エンタルピーおよび第一イオン化エネルギーの温度依存性については無視してよいものとする。

【Na および Na⁺の性質を示す値】

- Na の原子化エンタルピー $\Delta_a H: 108 \text{ kJ mol}^{-1}$
- Na の融解エンタルピー $\Delta_{\text{fus}} H: 2.6 \text{ kJ mol}^{-1}$
- Na の第一イオン化エネルギー $IE_1: 496 \text{ kJ mol}^{-1}$
- Na⁺の標準水和エンタルピー $\Delta_{\text{hyd}} H^\circ(298 \text{ K}): -404 \text{ kJ mol}^{-1}$
- Na⁺の標準水和エントロピー $\Delta_{\text{hyd}} S^\circ(298 \text{ K}): -110 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- Na⁺の標準水和ギブスエネルギー $\Delta_{\text{hyd}} G^\circ(298 \text{ K}): -371 \text{ kJ mol}^{-1}$

【解答欄】

(i)	(a)	ア	イ	ウ	
		エ	オ		
		カ	キ	ク	
	(b)	(n, ℓ, m_ℓ) の組合せ			
(ii)	C:	Cu:			
	Xe:	Tb:			
(1)	(iii)	3s:	3p:	3d:	
	(iv)	s ブロック元素	p ブロック元素	d ブロック元素	f ブロック元素
(v)	(a)	(b)			
	(c)	(d)			
(vi)					(答) kJ mol^{-1}

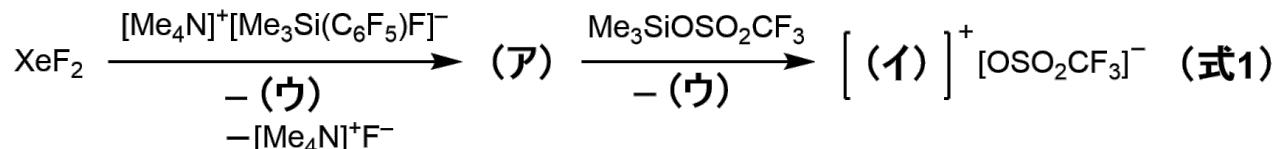
(2) 18族元素は基底状態において閉殻した電子配置に基づく①特徴的な性質を示す。最も軽い18族元素である②Heは一般的に単体として存在するが、特定の条件下においてはHeを含む化学種も生成する。一方、③重い18族元素であるXeは様々なフッ化物を形成する。これらのフッ化物は適切な試薬と反応させることで、④C-Xe結合を有する化合物へと変換することができる。

- (i) 下線部①に関して、18族元素について述べた内容として正しいものを選択肢 (A) ~ (D) から全て選び、記号で答えよ。

[選択肢]

- (A) Heは原子間に形成するファンデルワールス相互作用が弱いため、他の18族元素に比べて標準蒸発エンタルピーが小さい。
- (B) Krの第一イオン化エネルギーは、全元素中でHe、Ne、Arに次いで四番目に大きい。
- (C) ArとCO₂がそれぞれ空气中に占める体積割合を比較すると、Arの占める割合の方が大きい。
- (D) これまでに報告してきた全ての物質において、Heの沸点は水素分子(20.3K)に次いで二番目に低く、高磁場NMR分光器などの冷媒として利用される。

- (ii) 下線部②に関して、He₂分子もしくは[HeH]⁺イオンのいずれか一方の化学種は、分子軌道理論に基づくと存在し得ると推定される。どちらが存在し得る化学種であると判断されるか、元素間の結合次数に言及して説明せよ。
- (iii) 下線部③に関して、XeF₂およびXeF₄の原子価殻電子対反発(VSEPR)モデルから予想される分子構造を描け。その際に、例にならい非共有電子対も含めた立体構造とせよ。
- (iv) 下線部④に関して、式1はペンタフルオロフェニル基(C₆F₅)を有する二つのXe化合物(ア)と[(イ)]⁺[OSO₂CF₃]⁻の合成反応を示している。この時、(ア)、(イ)および各段階に共通する副生成物(ウ)の化学式を記せ。



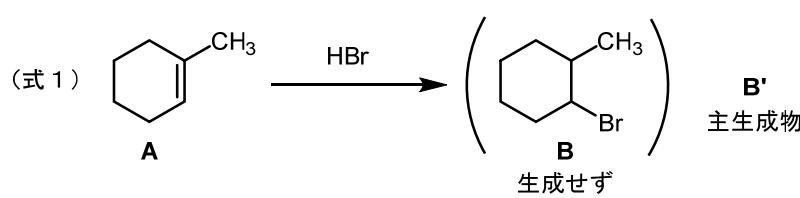
【解答欄】

	(i)			
	(ii)	存在し得る化学種： _____		
(2)				
	(iii)	例: NF ₃ の構造 	XeF ₂ の構造	XeF ₄ の構造
	(iv)	(ア)	(イ)	(ウ)

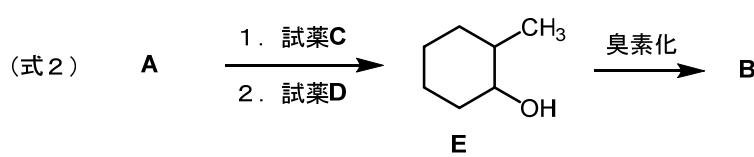
問3 以下の問いに答えよ。

(100点)

(1) アルケン **A** と HBr を反応させたところ、臭化物 **B** ではなく **B'** が主生成物として得られた (式1)。



(i) 臭化物 **B'** の構造式を記し、**B'** が **B** よりも優先して生成する理由を「律速段階」という言葉を含めて説明せよ。



(ii) 臭化物 **B** は、アルケン **A** に試薬 **C**、試薬 **D** と順次反応させて、アルコール **E** へと変換した後、続く臭素化により合成できる (式2)。試薬 **C**、**D** として最も適切なものを以下のア～サよりそれぞれ選び記号で答えよ。また、それらの試薬との反応により得られる **E** の立体化学は *cis*、*trans* のいずれの異性体が主生成物となるかも答えよ。

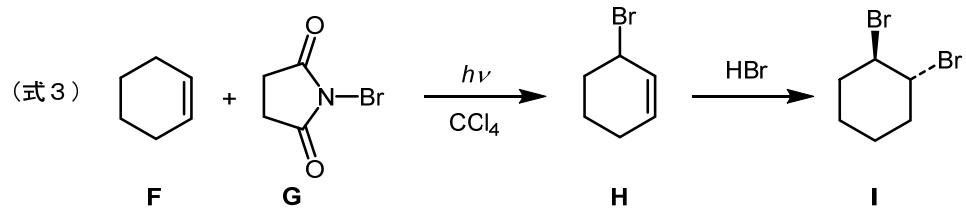
- ア. $\text{H}_2\text{O}_2, \text{OH}^-$ イ. KMnO_4 ウ. NaIO_4 エ. Zn オ. 塩化 *p*-トルエンスルホニル
カ. ピリジン キ. $\text{Hg}(\text{OAc})_2, \text{H}_2\text{O}$ ク. AlCl_3 ケ. BF_3 ゴ. $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ サ. NaBH_4

(iii) 臭化物 **B** の *cis* 体及び *trans* 体をそれぞれ個別にエタノール中で NaOEt と反応させたところ、原料の立体化学により異なるアルケンが主生成物として得られた。また、どちらの反応も、その速度は **B** と NaOEt の両方の濃度に依存した。*trans* 体の **B** から生成するアルケンの構造式を記せ。

(iv) (iii)の反応において、*cis* 体と *trans* 体のいずれの方が速くアルケンを与えるか、理由とともに答えよ。

(v) アルケン **F** と試薬 **G** を光照射下反応させると臭化物 **H** が得られた。さらに、**H** と HBr を反応させると臭化物 **I** が *trans* 体選択的に得られた (式3)。**F** から **H** を与える反応において、位置選択性を説明するうえで鍵となる中間体の構造式を記せ。

(vi) 式3の反応において、**H** から **I** が生成する際の立体選択性を説明するうえで鍵となる中間体の構造式を記せ。

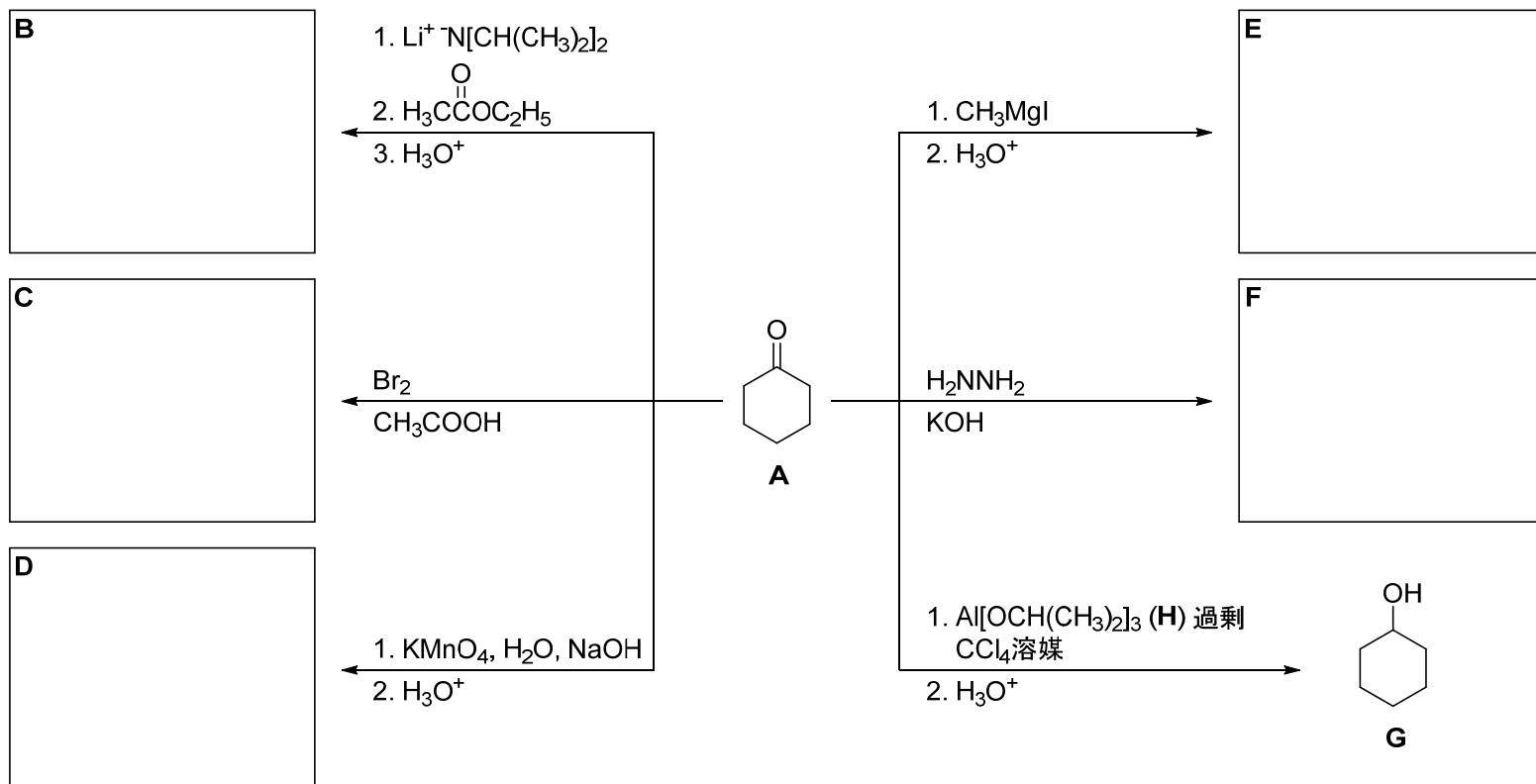


【解答欄】

(i) B' の構造式	理由		
(ii) 試薬 C	試薬 D	立体化学	
(iii)	(iv) 速く反応する異性体 を丸で囲め <i>cis</i> <i>trans</i>	理由	
(v)	(vi)		

(2) シクロヘキサノン(**A**)を出発原料とする反応について、以下の問い合わせに答えよ。

(i) 以下の反応スキーム中の **B**～**F** に入る適切な生成物の構造式を枠内にそれぞれ記せ。

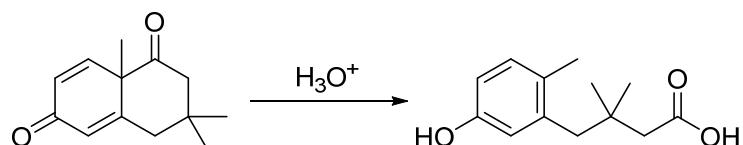


(ii) 化合物 **G** が生成する反応について、**A** と $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$ (**H**) を四塩化炭素溶媒中で反応させた際に副生する化合物の構造式、および **G** を高収率で得るために **H** を過剰に用いる理由をそれぞれ記せ。

副生成物の構造式

過剰に用いる理由

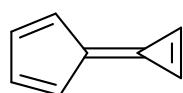
(3) 以下の反応の機構を、電子の流れを表す曲がった矢印を用いて記せ。



反応機構

(4) 共役化合物に関する以下の問い合わせに答えよ。

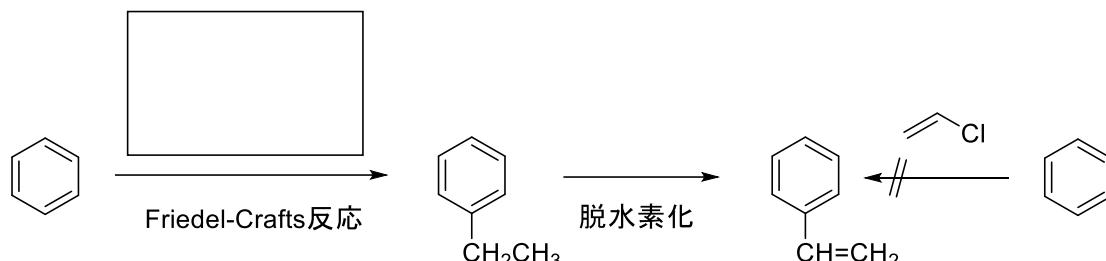
(i) カリセンは炭化水素としては大きな双極子モーメントをもつ。この理由を、共鳴構造を用いて説明せよ。



カリセン

[Large empty box for drawing resonance structures of Calixene]

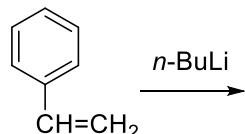
(ii) スチレンはベンゼンの Friedel-Crafts 反応でエチルベンゼンを合成した後、脱水素化を行うことで得られる。この Friedel-Crafts 反応を行うのに適切な試薬を以下の枠内に記せ。ただし、試薬は一つとは限らない。また、スチレンはベンゼンと塩化ビニルの Friedel-Crafts 反応で得ることができない。その理由を説明せよ。



塩化ビニルを用いた際に、スチレンが得られない理由

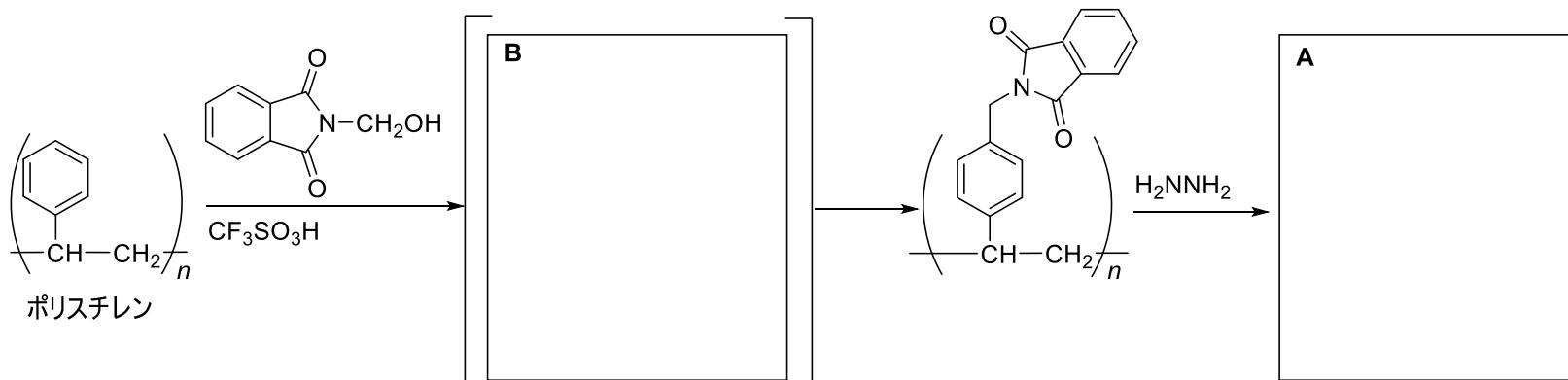
[Large empty box for explaining why styrene is not formed with vinyl chloride]

(iii) ポリスチレンの合成法の一つとして、*n*-ブチルリチウムを開始剤に用いるスチレンのアニオン重合がある。この重合反応では、連鎖を持続させる中間体が共鳴によって安定化されている。反応の開始段階で生じる中間体の全ての共鳴構造を以下の枠内に記せ。



[Large empty box for drawing resonance structures of the living polymer intermediate in an anionic polymerization]

(iv) 以下のスキームによって、ポリスチレンから誘導されるポリマー A、および一段階目の反応におけるポリマーの中間体 B の構造式をそれぞれ枠内に記せ。

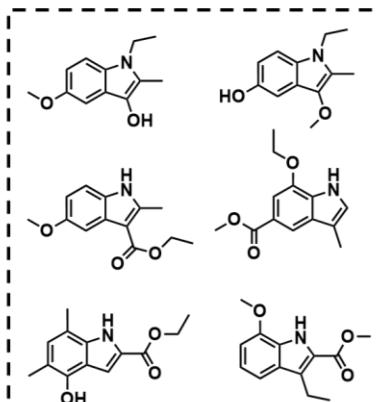
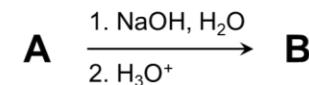
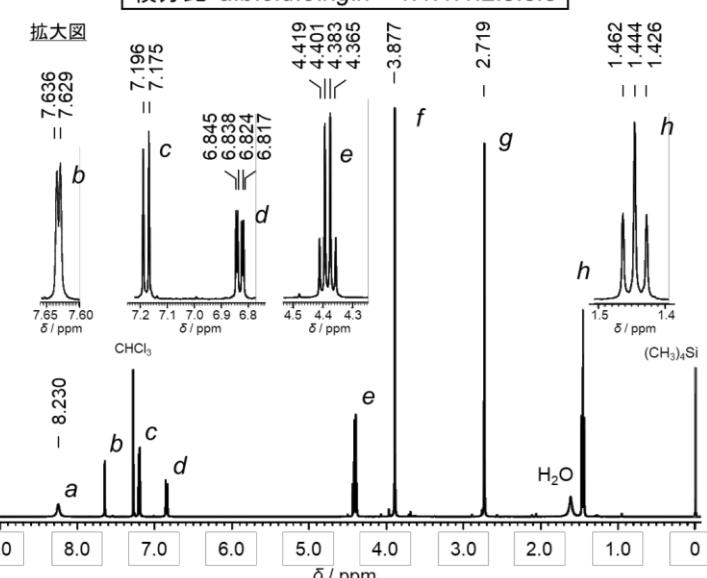


(5) ^1H NMR スペクトル (標準物質: テトラメチルシラン($(\text{CH}_3)_4\text{Si}$); $\delta = 0$ ppm) について、以下の問い合わせに答えよ。

- (i) インドール誘導体 **A** の ^1H NMR スペクトルを右図に示す。**A** を水酸化ナトリウム水溶液で処理した後、塩酸を加えると、**e** および **h** に対応するシグナルが消失し、11 ppm 付近に線幅の広い新たなシグナルを示す化合物 **B** が得られた。右図の点線内に示した化合物群の中から **A** の構造式を選び、シグナル **a**~**h** の帰属を例にならって記せ。なお、 π 共役が関与する場合には、3 つ以上の炭素を隔てたプロトン間でもカップリング (遠隔カップリング) が観測されることがある点に留意すること。

^1H NMR スペクトル (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C)

積分比 $a:b:c:d:e:f:g:h = 1:1:1:1:2:3:3:3$



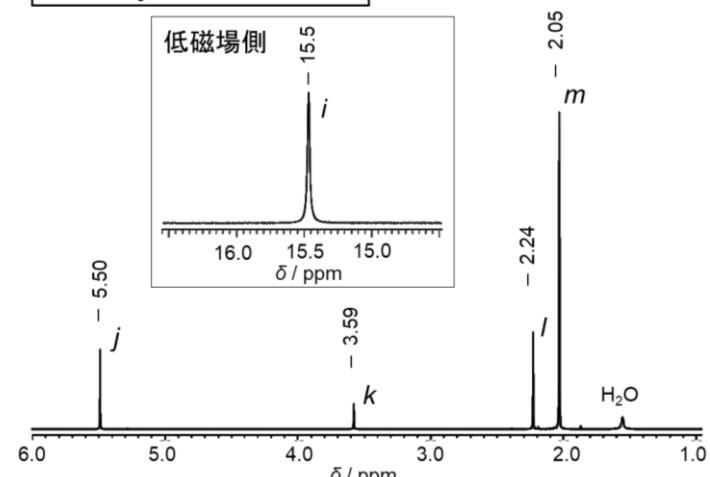
- (ii) ペンタン-2,4-ジオンを重クロロホルムに溶解させ、得られた溶液の ^1H NMR スペクトルを右図に示す。この化合物はケト-エノール互変異性を示し、溶液中では 2 つの異性体が共存している。各異性体の構造式を示し、その存在比を記せ。

- (iii) シクロヘキサンの ^1H NMR スペクトルでは、低温下で 2 つのシグナルが観測されるが、温度を上昇させると 1 つのシグナルに変化する。以下の語群の中から、適切な語句を 3 つ選び、この現象が生じる理由を説明せよ。

【語群】プロトン移動、環反転、互変異性、スピンドル-スピンドル分裂、カップリング、アキシアル位、エクアトリアル位、1,3-ジアキシアル相互作用

^1H NMR スペクトル (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C)

積分比 $i:j:k:l:m = 2:2:1:3:12$



【解答欄】

^1H NMR 帰属例	(i) A の構造式と帰属	(ii) 各異性体の構造式
(iii)		

全6問中4問を選択すること。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。また問題が複数枚にまたがるときは、すべてに○×を記入すること。

名前は書かない (Do NOT write your name)

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

受験番号	
------	--

問1 結晶学に関する以下の問いに答えよ。すべて有効数字は3桁で解答すること。 (50点)

- (1) 結晶は、原子や分子、イオンが3次元的に ア をもって規則正しく配列した構造をとる固体である。結晶の対称性を表現するためには空間群と呼ばれる分類が用いられ、全部で230種類存在する。X線の電場が電子と相互作用して、もとの波長と同じ波長の イ 散乱を生じ、それらの波が ウ して回折現象を引き起こす。X線回折においては、結晶中の各面に対して エ の法則が満たされたとき回折が観測される。この法則は次の式で表される。

$$n\lambda = 2ds\sin\theta$$

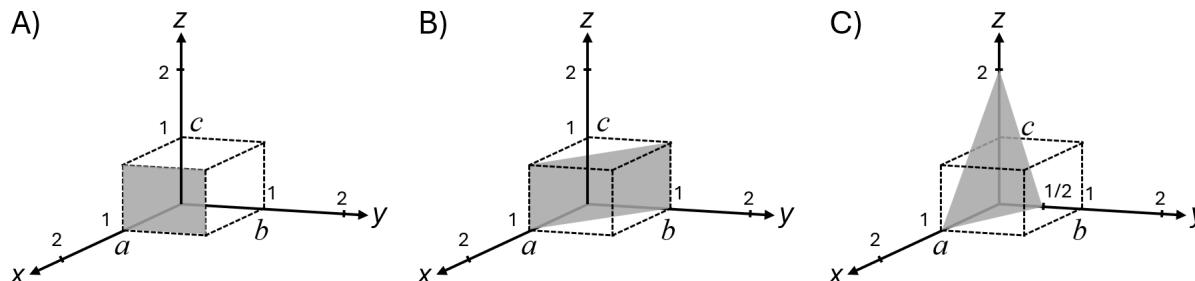
ここで、 n は回折の次数、 λ はX線の波長、 d は面の間隔、 θ は視射角を表しており、一般に n は1として用いられる。

結晶中の特定の面を表すために、ミラー指数 (hkl) と呼ばれる3つ組の整数が用いられる。これらの整数は、結晶面と各軸との交点までの長さを単位格子の各長さで割ったものの オ をもとに決定される。面心立方構造 (FCC) では、反射条件として、 (hkl) の指数すべてが偶数、またはすべてが奇数でなければならない。これに対して体心立方構造 (BCC) では、指数の和が カ である場合のみ反射が観測される。このように系統的に反射が現れたり消えたりすることを キ 則という。

- (i) 文中の空欄 ア から キ に当てはまる語句を一覧から選び、最も適切なものを解答欄に記入せよ。

【語句一覧】 波動性、周期性、粒子性、振動、透過、干渉、消滅、明滅、コンプトン、トムソン、レイリー、ブラッグ、ラウエ、ブラベ、偶数、奇数、整数、逆数、倍数、約数、正、負

- (ii) 図1A)～C)にグレーで示す結晶面のミラー指数 (hkl) を記せ。



- (iii) 立方格子 (格子定数 $a=b=c$ 、 $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$)においてミラー指数 (hkl) をもつ面の間隔 d_{hkl} を求めよ。

【解答欄】

(i)	ア	イ	ウ
	エ	オ	カ
	キ		
(ii)	A) : ()	B) : ()	C) : ()
(iii)			
	(答) $d_{hkl} =$		

全6問中4問を選択すること。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。また問題が複数枚にまたがるときは、すべてに○×を記入すること。

名前は書かない (Do NOT write your name)

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

受験番号	
------	--

(2) 波長 0.15418 nm の Cu-K α 線を用いてポロニウム (Po) とセシウム (Cs) の粉末 X 線回折測定を行った。これらの回折パターンおよび単位格子を図 2 A)、B) に示す。共に立方格子であるとき、以下の問い合わせに答えよ。

- ポロニウムの低角側から最初の 3 つのピークは $2\theta = 26.6^\circ, 38.0^\circ, 47.0^\circ$ に観測された。これら 3 つのピークのミラー指数 (hkl) をそれぞれ割り当てよ。ただし、 $2\theta = 54.8^\circ$ のピークは (200) である。
- セシウムの低角側から最初の 3 つのピークは $2\theta = 21.0^\circ, 30.0^\circ, 36.7^\circ$ に観測された。これら 3 つのピークのミラー指数 (hkl) をそれぞれ割り当てよ。ただし、 $2\theta = 42.1^\circ$ のピークは (220) である。
- 最初の 3 つのピークから計算されるセシウムの格子定数 a の平均値を求めよ。導出過程も記せ。

【解答欄】

(i)	26.6° : ()	38.0° : ()	47.0° : ()
(ii)	21.0° : ()	30.0° : ()	36.7° : ()
(iii)	導出過程		

(答) 格子定数 a の平均値 =

(3) 塩化銅(I) CuCl の結晶の単位格子は、図 3 に示すような閃亜鉛鉱型の面心立方格子である。ある波長の X 線を用いて粉末 X 線回折測定を行うと、最も強く反射する (111) 面からのピークは $2\theta = 13.0^\circ$ に観測された。塩化銅(I) の式量を 99.0、密度を 4.14 g cm^{-3} とするとき、以下の問い合わせに答えよ。

- 1 単位格子あたりに含まれる銅イオンの数を求めよ。
- 1 単位格子の体積を求めよ。
- 格子定数 a を求めよ。
- 測定に用いた X 線の波長 λ を求めよ。

【解答欄】

(i)	
(ii)	
(iii)	
(iv)	

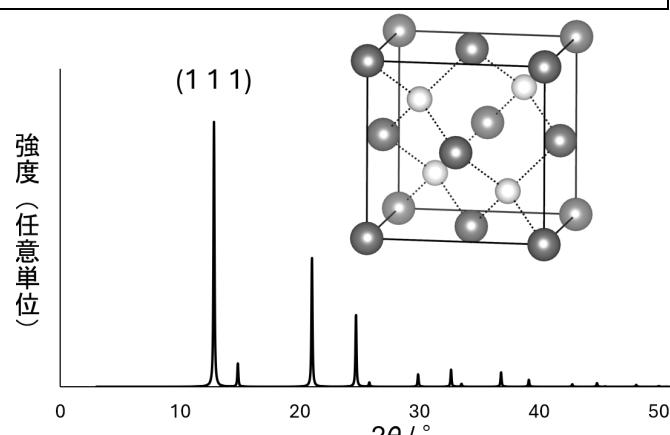


図 2 粉末 X 線回折パターンと単位格子 A) ポロニウム、B) セシウム

全6問中4問を選択すること。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。また問題が複数枚にまたがるときは、すべてに○×を記入すること。

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(1)～(3)の文章を読み、各問い合わせよ。解答は全て解答欄に記入すること。 (50点)

(1) 染料や顔料等に使われる色素は紫外～可視光領域の光、すなわち **ア** 遷移のエネルギーに相当する電磁波を吸収する物質である。色素の中には励起状態へと遷移した後に発光を示すものもあるが、近傍に存在する他の分子により発光が抑えられることがある。この現象を **イ** と呼ぶ。

蛍光共鳴エネルギー移動 (FRET) は供与体となる蛍光色素が励起された際に、近傍の受容体となる分子へと双極子-双極子相互作用によりエネルギーが移動する現象であり、生体高分子の距離情報を得るための手法などに用いられる。

図1に示すように、ある色素**D**に構造的に堅固な分子結合体(リンカー)を介して色素**A**が連結された分子**DA(r)**(*r*は色素間の距離を示す)を考える。**DA(r)**に励起光を照射すると、色素**D**の励起一重項状態(**S_D***)が生成する。**S_D***が他の化学反応を起こさない場合、光子を放出する蛍光、および光子の放出を伴わない無放射減衰によって基底状態に戻る過程に加え、色素**A**へのFRETによって**S_D***は消滅する。

ここで、蛍光による**S_D***の消滅速度*v_F*は、速度定数*k_F*と**S_D***の濃度[S_D*]を用いて*v_F = a*と表される。同様に、無放射減衰による**S_D***の消滅速度*v_{NR}*は、その速度定数*k_{NR}*を用いて*v_{NR} = b*、色素**A**へのエネルギー移動による**S_D***の消滅速度*v_T*は、その速度定数*k_T*を用いて*v_T = c*と表される。従って、**S_D***の消滅速度*v*は*v = d*と表すことができ、[S_D*]に対して **ウ** の過程で **S_D***が減衰していくことが分かる。このとき、減衰の時定数は $\tau_{DA(r)} = e$ と表すことができ、**エ** として観測される値に相当する。分子**DA(r)**における $\tau_{DA(r)}$ は、色素**D**単独で観測される **エ** の値 (τ_D) と比べて **オ**。

(i) 本文中の **ア**～**オ** にあてはまる最も適切な語句を以下の語句一覧から選択し解答せよ。

語句一覧 振動、回転、電子、吸収、項間交差、消光、褪色、蛍光寿命、蛍光波長、半減期、1次、2次、3次、大きくなる、変化しない、小さくなる

(ii) 本文中の **a**～**e** に該当する適切な数式を記せ。

【解答欄】

(i)	ア	イ	ウ	エ	オ
(ii)	a	b	c	d	e

(2) エネルギー移動の速度定数*k_T*は τ_D 、色素**D-A**間の距離*r*、および定数*R₀*を用いて①の関係式で表される。

$$k_T = \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{R_0}{r} \right)^6 \dots \textcircled{1}$$

また、FRETにおけるエネルギー移動効率*η_T*は $\tau_{DA(r)}$ 、 τ_D を用いて②の関係式で表される。

$$\eta_T = 1 - \frac{\tau_{DA(r)}}{\tau_D} \dots \textcircled{2}$$

(i) η_T を*r*と*R₀*を使った式で表せ。導出過程も示すこと。

(ii) 式②の*η_T*を色素**D**および分子**DA(r)**の蛍光量子収率 $Φ_D$ 、 $Φ_{DA(r)}$ を用いて表せ。導出過程も示すこと。

(iii) エネルギー移動効率は色素**D-A**間の距離*r*の影響を強く受けるが、距離以外の因子も影響する。効率よくエネルギー移動が起こる場合、色素**D**および色素**A**の対が満たすべき条件は何か。「吸収スペクトル」、「蛍光スペクトル」、「重なり積分」の3つの語句を用いて50字以内で説明せよ。なお、本条件において分子**DA(r)**の配向因子は一定の値をとるものとする。

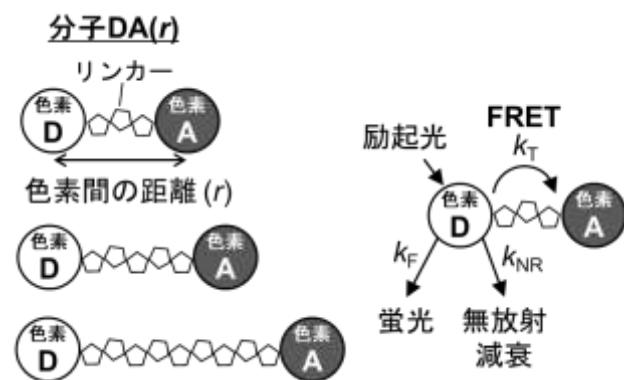


図1. 分子**DA(r)**、およびその光物理学過程の模式図

全6問中4問を選択すること。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。また問題が複数枚にまたがるときは、すべてに○×を記入すること。

名前は書かない (Do NOT write your name)

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

受験番号	
------	--

【解答欄】

(i)																	
(ii)																	
(iii)																	

(3) 図1に示したリンカーの長さが異なる分子 **DA(r)**の十分に希薄なエタノール溶液 (25 °C)において、励起光を照射し $\tau_{DA(r)}$ を測定した。一連の分子 **DA(r)**において、 r と $\tau_{DA(r)}$ の値を表1に示す。また、同じ濃度、温度で τ_D を測定したところ 5.0 ns であった。

表1. 各分子の色素間の距離 r と $\tau_{DA(r)}$ の値

r / nm	1.8	2.4	3.1	3.4	3.7	4.0	4.6
$\tau_{DA(r)}$ / ns	0.2	0.9	1.7	2.4	3.1	3.6	4.3

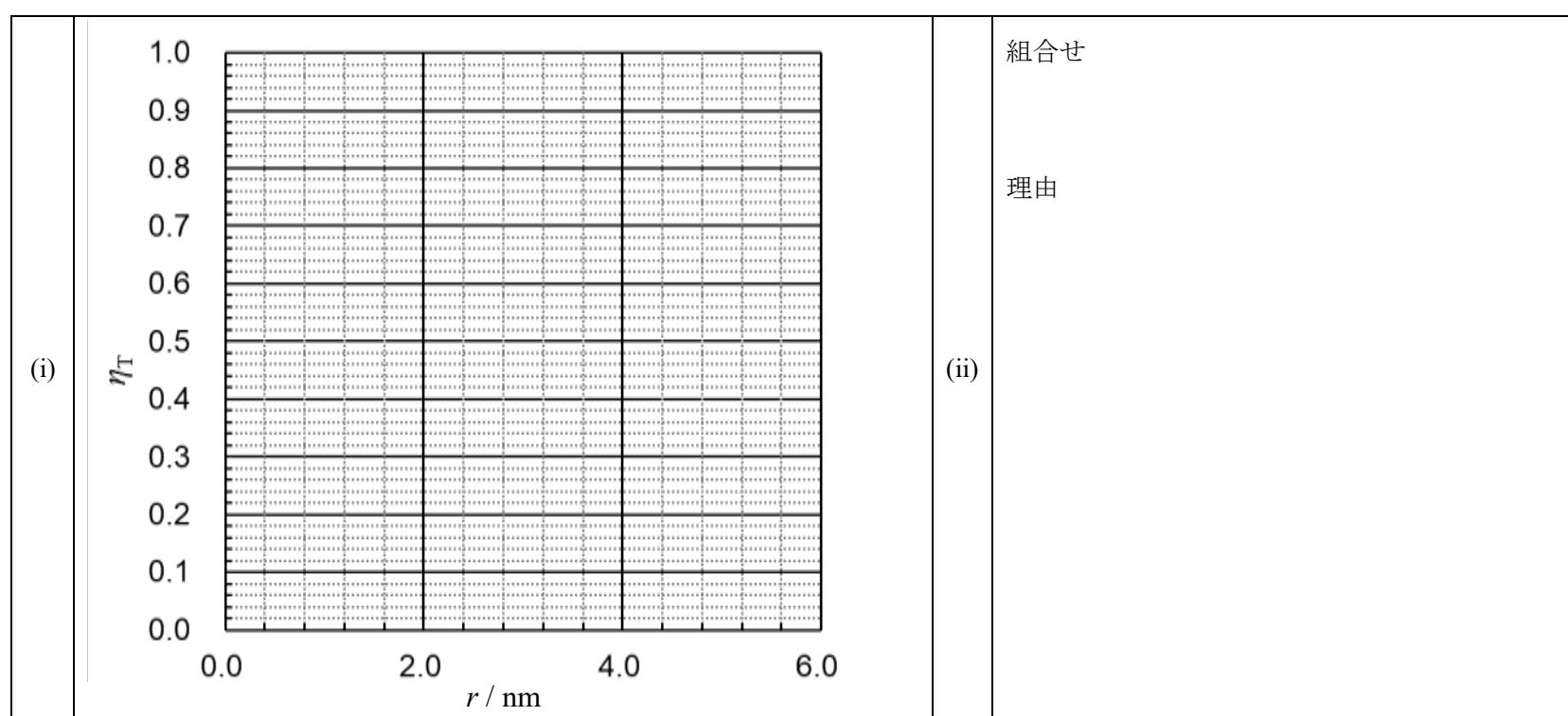
(i) r に対する η_T を解答欄のグラフにプロットせよ。

(ii) 定数 R_0 は供与体、受容体の対において固有の値である。この実験で用いた色素 **D** と色素 **A** の組合せはどれであると考えられるか。最も適切な組合せを表2のア～エから選び理由と共に記せ。

表2. 供与体、受容体となる色素の対と R_0 の値

組合せ	供与体 (D)	受容体 (A)	R_0 / nm
ア	トリプトファン	ダンシル	2.2
イ	トリプトファン	ヘム	2.9
ウ	α -ナフチルアミド	ダンシル	3.5
エ	ピレン	クマリン	3.9

【解答欄】



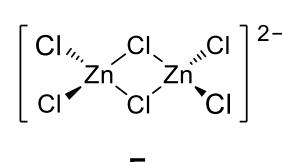
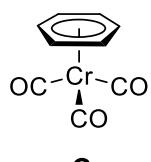
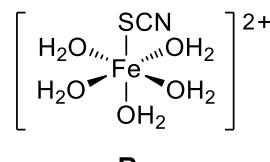
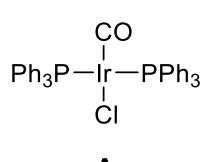
全6問中4問を選択すること。選択した問題には○を、選択しなかった問題には×を右四角内に必ず記入のこと。また問題が複数枚にまたがるときは、すべてに○×を記入すること。

名前は書かない (Do NOT write your name)

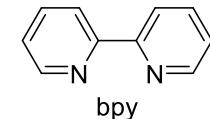
試験科目	化学 II (無機化学 1-1)	受験番号	
------	------------------	------	--

問3 遷移金属錯体に関する以下の問いに答えよ。電荷を持つ錯イオンの対イオンは省略している。(50点)
解答はすべて次頁の解答欄に記入すること。

- (1) 以下に示す錯体 **A** から **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供与される電子数の合計)および金属の形式酸化数をそれぞれ求めよ。錯体 **E** については金属ひとつあたりの値を示すこと。



- (2) 水中で $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ に二座配位子 2,2'-ビピリジル (bpy: 右図) を加えて、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_n(\text{OH}_2)_{(6-2n)}]^{2+}$ が生成するまでの配位子置換反応を調べた。生成する鉄錯体は正八面体構造をとるとする。



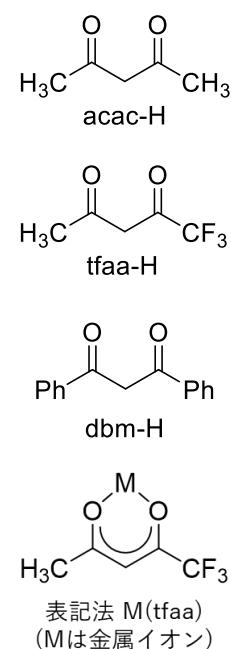
- (i) $[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{OH}_2)_4]^{2+}$ から $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{OH}_2)_2]^{2+}$ が生成する際の逐次安定度定数(K_2)および $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ から $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ が生成する際の全安定度定数(β_3)を表す式をそれぞれ書け。また、 β_3 を各段階における逐次安定度定数($K_n: n = 1, 2, 3$)を用いて表せ。ただし H_2O の活量は1とする。
- (ii) $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ は $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ に比べて酸化に対して非常に安定である。この違いを説明する理由の一つとして bpy に着目して述べた解答欄中の説明文について、カッコ内の語句から適切なものを選び○で囲め。
- (iii) 逐次安定度定数の対数は、4.1($\log K_1$)、3.7($\log K_2$)および9.3($\log K_3$)であった。 $[\text{Fe}(\text{bpy})_n(\text{OH}_2)_{(6-2n)}]^{2+}$ の鉄イオンが持つd電子について、 d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} 由来の軌道に入る電子数の合計をx、 $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} 由来の軌道に入る電子数の合計をyとする。 $n = 1, 2, 3$ それぞれの場合についてxおよびyの値を答えよ。

- (3) 水中で $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ は、510 nm に d-d 遷移に由来するモル吸光係数 ε が $5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 程度の吸収を示し、薄いピンク色を呈する。この遷移はスピノ(ア)かつラポルテ(イ)である。また $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ 水溶液に濃塩酸を加えると $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ が生成する。この錯体は670 nm に ε が $600 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 程度の吸収を示し、濃い青色を呈する。この吸収は、スピノ(ウ)でありラポルテ禁制のとけたd-d遷移に帰属される。

- (i) (ア)から(ウ)にあてはまる語句を答えよ。
- (ii) $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ のコバルトイオンがとる3d軌道の電子配置は $(e)^x(t_2)^y$ の形で書くことができる。xおよびyの値を答えよ。

- (4) 右図に示すアセチルアセトン(acac-H)の共役塩基 $[\text{acac}]^-$ は、O,O'-二座配位子として多くの金属イオンと錯体を形成する。例えば① $\text{Mn}(\text{acac})_3$ は八面体錯体であり、加熱による分解を利用して、ラジカル重合反応の開始剤としても使用される。また、② $[\text{acac}]^-$ のCH₃基のひとつをCF₃基に置き換えた非対称な $[\text{tfaa}]^-$ を用いた場合も、同様に八面体錯体 $\text{Mn}(\text{tfaa})_3$ が得られる。ジベンゾイルメタン(dbm-H)の共役塩基 $[\text{dbm}]^-$ は $[\text{acac}]^-$ と同様の配位形式をとり、酢酸ニッケル四水和物とdbm-Hをエタノール溶媒中で反応させると $[\text{Ni}(\text{dbm})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ が得られる。この錯体を130°Cに加熱すると二つの水分子が解離し、常磁性錯体 **F** が生成する。また、錯体 **F** を無水トルエン中で再結晶すると反磁性錯体 **G** に異性化することが知られている。

- (i) 下線部①について、 $\text{Mn}(\text{acac})_3$ を開始剤としたスチレンのラジカル重合で得られたポリスチレンは、赤外吸収スペクトルで 1700~1710 cm⁻¹ に吸収帯を持つ。この事実をもとに、解答欄中の重合開始段階の反応式について、IとIIにあてはまる最も適切な化学種の構造を描け。
- (ii) 下線部②について、 $\text{Mn}(\text{tfaa})_3$ の構造には四つの異性体(鏡像異性体を含む)がある。四つの異性体の構造を立体化学が分かるように描け。ただし $[\text{tfaa}]^-$ が配位した金属イオンは、右図の表記法で示すこと。
- (iii) 錯体 **F** および錯体 **G** について、ニッケルに配位する原子がとる幾何構造の名称を答えよ。
- (iv) 錯体 **F** に含まれる不対電子数を答えよ。また、スピノ角運動量のみを考慮した磁気モーメントの値 μ (spin only)を有効数字3桁で算出せよ。ただし単位はボーア磁子(μ_B)とする。



全6問中4問を選択すること。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。また問題が複数枚にまたがるときは、すべてに○×を記入すること。

名前は書かない (Do NOT write your name)

試験科目	化学 II (無機化学 1 – 2)	受験番号	
------	--------------------	------	--

【解答欄】

(1)	A	価電子数 形式酸化数	B	価電子数 形式酸化数	C	価電子数 形式酸化数
	D	価電子数 形式酸化数	E	価電子数 形式酸化数		
(2)	(i)	$K_2 =$		$\beta_3 =$	$\beta_3 =$	
	(ii)	bpy が (σ 供与・ π 供与・ π 受容) 体として働くことで、 エネルギー的に (安定化・不安定化) された (e_g ・ t_{2g}) 軌道が生じるため				
	(iii)	$n = 1$: $x =$, $y =$	$n = 2$: $x =$, $y =$	$n = 3$: $x =$, $y =$		
(3)	(i)	ア : , イ : , ウ :			(ii)	$x =$, $y =$
(4)	(i)	$Mn(acac)_3 \xrightarrow{\text{加熱}} Mn(acac)_2 + \boxed{I}$ $\boxed{I} + \text{Ph} \rightleftharpoons \boxed{II} \xrightarrow{n \text{ Ph}} \text{ポリスチレン}$			I の構造	II の構造
	(ii)					
	(iii)	錯体 F 幾何構造の名称 :		錯体 G 幾何構造の名称 :		
	(iv)	不対電子数		μ (spin only) =		μ_B

全6問中4問を選択すること。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。また問題が複数枚にまたがるときは、すべてに○×を記入すること。

名前は書かない (Do NOT write your name)

試験科目 化学II (無機化学2-1)

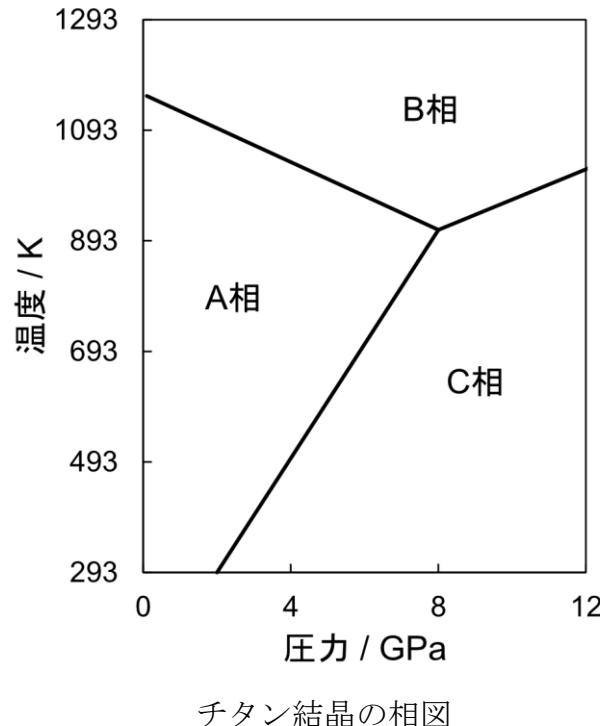
受験番号

問4 以下の文章を読み、問い合わせに答えよ。解答はすべて次頁の解答欄に記入すること。

(50点)

①固体が示す電気的、機械的および光学的特性は、結晶構造や構成原子間の化学結合の種類と結合強度に強く依存する。また、固体の結晶構造は温度と圧力によって変化することが知られている。たとえば右図に示すように、チタンは常温常圧下では六方最密充填格子構造のA相が安定であり、加圧によって歪んだ六方最密充填格子構造のC相へ、②加熱により体心立方格子構造のB相へと変化する。これらの複数の結晶相をチタンの(ア)と呼ぶ。圧力を4GPaに保ったまま、温度を293Kからゆっくり上昇させると、結晶相は(イ)から(ウ)、そして(エ)へと変化する。A相からB相へ変化するとき、各原子の配位数が(オ)から(カ)へと変化し、それに伴って密度が(キ)する。

一方、③スズは常温常圧下で正方晶の体心正方格子構造(βスズ)をとる。またβスズは常温から温度を下げると立方晶系のダイヤモンド構造の結晶格子をもつαスズへと変化する。



(1) 文章中の(ア)～(キ)に当てはまる語句・数字を答えよ。

(2) 下線部①について、金属は、その結合様式に由来する特徴として、たたく力を加えると薄く広がる性質(性質1)や、引っ張る力を加えた際に変形する性質(性質2)を有する。これらの性質は何と呼ばれるか、それぞれ答えよ。また、これらの性質を示す理由を、以下の用語をすべて使用して80字以内で説明せよ。

【用語】 自由電子、結合、原子位置

(3) 下線部②について、チタンに5 mol%～40 mol%程度の他の金属を添加して置換型固溶体を形成(合金化)することにより、常温常圧下でもチタンの高温相であるB相の結晶構造を持つチタン合金を得ることができる。どのような金属をチタンと合金化させることが望ましいか、以下の用語をすべて使用して60字以内で説明せよ。

【用語】 結晶構造、原子半径

(4) 下線部③について、常温常圧下でのスズ薄膜(長さ5.00 mm、幅200 μm、厚さ100 nm)に対して、長さ方向に平行に電圧を印加して電気抵抗を測定すると30.0 Ωであった。薄膜試料の電気抵抗率を有効数字3桁で求めよ。単位も合わせて示せ。なお、電極の接触抵抗は考慮しなくてよい。また、αスズの電気抵抗率は、βスズのそれに比べて大きい。その理由を、以下の用語をすべて使用して80字以内で説明せよ。

【用語】 共有結合、格子

(5) スズを酸化したところ、組成が $\text{SnO}_{2-\delta}$ ($\delta > 0$)であり、格子定数が $a = 4.74 \text{ \AA}$ かつ $c = 3.19 \text{ \AA}$ である正方晶系の粉末試料が得られた。電気特性評価からその電気抵抗は $10.0 \text{ k}\Omega$ で、キャリア密度は $3.00 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ であった。 $\text{SnO}_{2-\delta}$ はp型半導体もしくはn型半導体のどちらであるか、解答欄から適切なものを選び○で囲め。また、 δ の値を有効数字2桁で求めよ。計算過程も合わせて示せ。ただし、酸素空孔によって生じるキャリアはすべて電気伝導に寄与するものとし、 $\text{SnO}_{2-\delta}$ は単位格子あたり2個のSn原子を含む。

全6問中4問を選択すること。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。また問題が複数枚にまたがるときは、すべてに○×を記入すること。

名前は書かない (Do NOT write your name)

試験科目	化学 II (無機化学 2-2)
------	------------------

受験番号	
------	--

【解答欄】

(1)	(ア)	(イ)	(ウ)	(エ)
	(オ)	(カ)	(キ)	
(2)	(性質1)		(性質2)	
	(理由)			
(3)				
(4)	(電気抵抗率)			
	(理由)			
(5)	(半導体の型)	p型半導体	n型半導体	

全6問中4問を選択すること。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。また問題が複数枚にまたがるときは、すべてに○×を記入すること。

名前は書かない (Do NOT write your name)

試験科目

化学II (有機化学1-1)

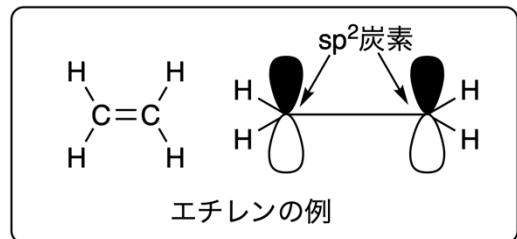
受験番号

問5 以下の問いに答えよ。

(50点)

(1) アレンに関する以下の問いに答えよ。

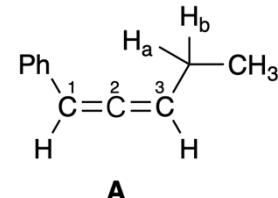
(i) プロパジエンはプロピエンの異性体である。プロパジエンの構造を右に示すエチレンの例にならって、 π 結合が関与する軌道がわかるように記せ。また、それぞれの炭素の軌道の混成状態を表記せよ。



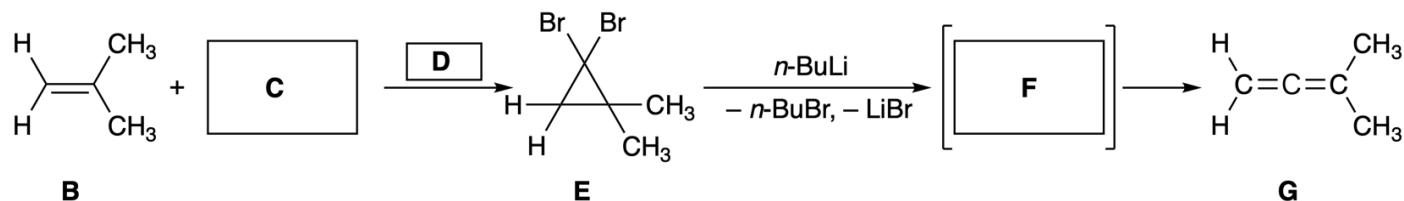
(ii) 右に示す化合物 **A** は鏡像異性体の混合物として存在する。2種類の異性体について C1—C2 結合に沿って眺めた Newman 投影式を完成させて、これらが鏡像異性の関係になる理由を説明せよ。

(iii) 化合物 **A** における H_a と H_b の関係を示す用語を以下の語群の中から選べ。

【語群】ホモトピック、ジアステレオトピック、エナンチオトピック

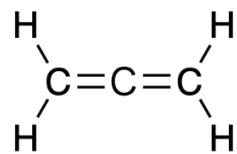


(iv) アレン誘導体 **G** は下式のように合成される。**B** から **E** を合成するための反応剤 **C** と試薬 **D** を答えよ。また、**E** に対して *n*-ブチルリチウムを作用させると不安定な反応中間体 **F** が生成し、つづく転位反応により **G** を与える。**F** の構造式を記せ。



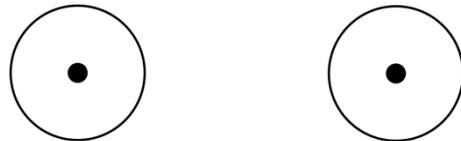
【解答欄】

(i) プロパジエンの構造式 π 軌道と炭素の軌道の混成状態を示す図



(ii) Newman 投影式

理由



(iii)

(iv) 反応剤 **C**

試薬 **D**

F の構造式

全6問中4問を選択すること。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。また問題が複数枚にまたがるときは、すべてに○×を記入すること。

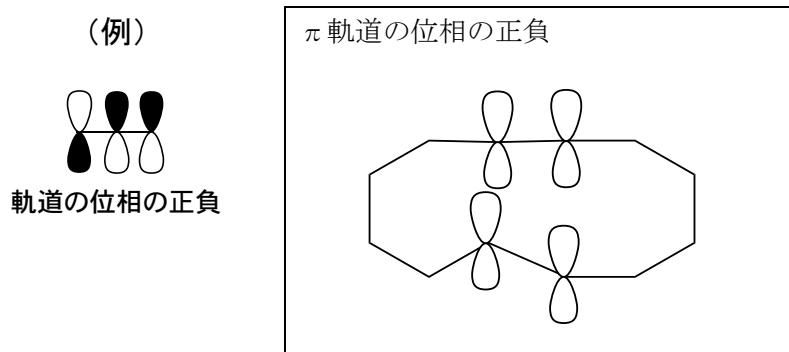
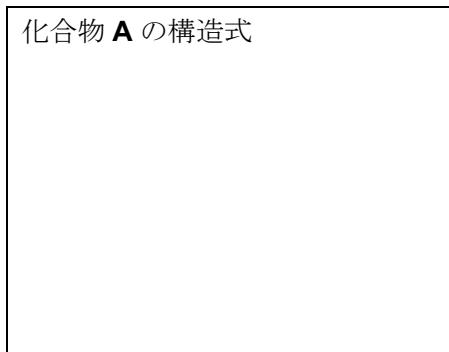
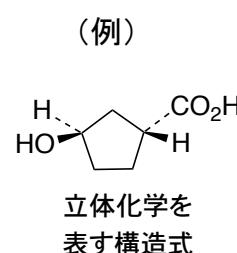
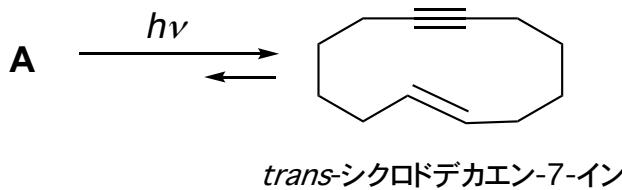
名前は書かない (Do NOT write your name)

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

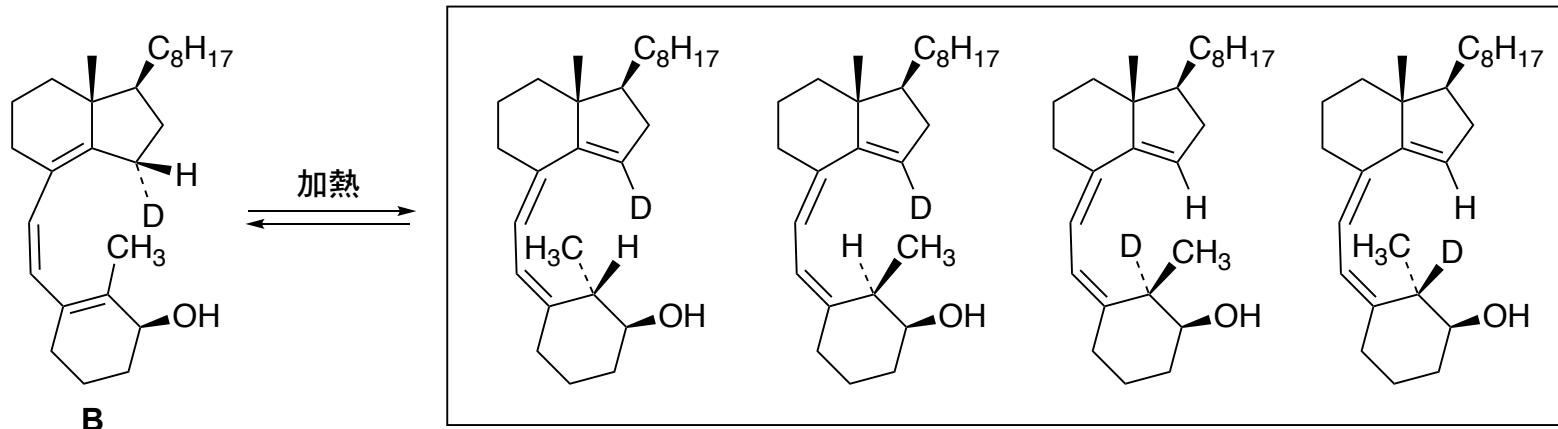
受験番号	
------	--

(2) ペリ環状反応について、以下の問い合わせに答えよ。

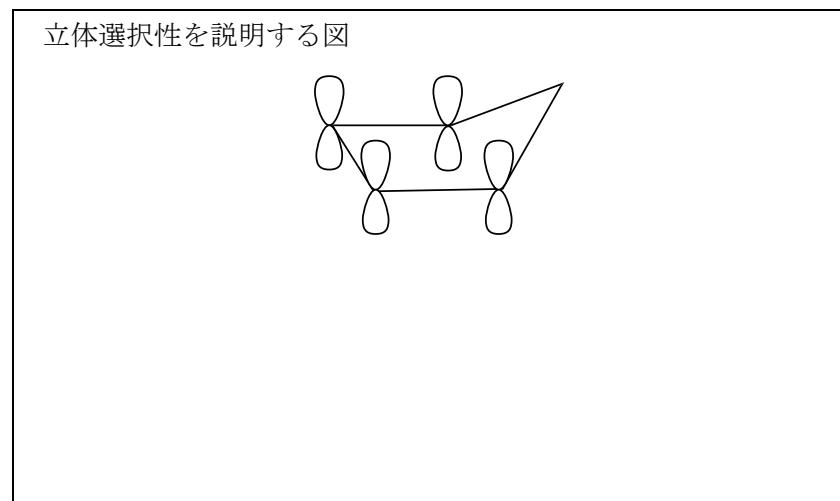
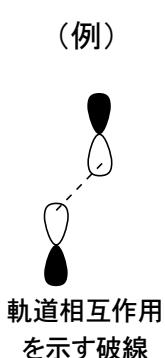
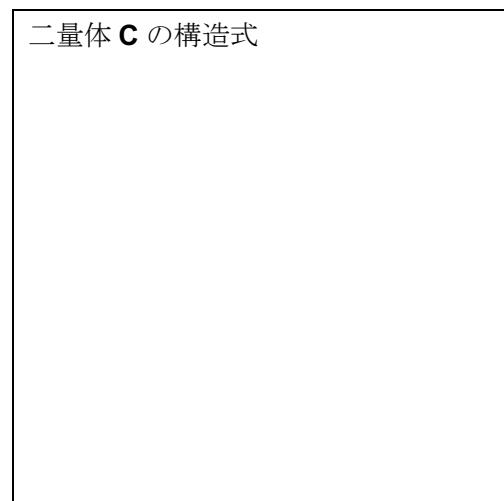
- (i) 化合物 **A** は光照射すると *trans*-シクロドデカエン-7-インを与える。化合物 **A** の構造式を立体化学がわかるように下の例にならって以下の枠内に記せ。さらに、この反応に関わる *trans*-シクロドデカエン-7-インの π 軌道の位相の正負を例にならって以下の枠内に記せ。



- (ii) [1,7]シグマトロピー転位は熱的条件ではアンタラ形で進行する。以下に示す化合物 **B** を加熱した場合に得られる生成物として適切なものを下枠内の構造式から選び、全て丸で囲め。



- (iii) シクロペンタジエンは室温において、あるペリ環状反応を起こし、二量体 **C** を立体選択的に生成する。二量体 **C** の構造式を立体化学がわかるように、以下の枠内に記せ。この反応の立体選択性は、シクロペンタジエン同士の分子軌道間の相互作用によって説明される。枠内には、反応に関わる一方のシクロペンタジエン分子と、その軌道の一部が示されている。これに対し、反応するもう一方のシクロペンタジエン分子の構造、反応に関わる全ての軌道、各軌道の位相の正負、および分子軌道間の相互作用を示す破線 (---) を、例にならって書き加え、図を完成させよ。



全6問中4問を選択すること。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。また問題が複数枚にまたがるときは、すべてに○×を記入すること。

名前は書かない (Do NOT write your name)

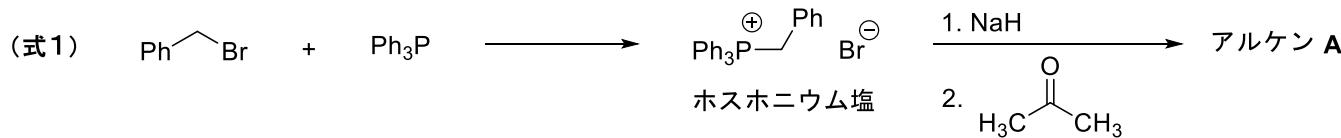
試験科目 化学II (有機化学2-1)

受験番号

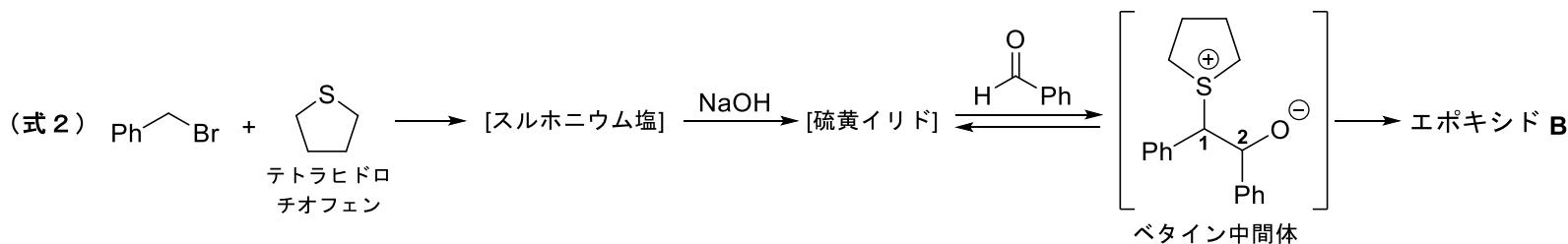
問6 以下の問いに答えよ。

(50点)

(1) 式1のアルケン **A** の合成において、ホスホニウム塩から **A** に至る反応機構を電子の流れを表す曲がった矢印を用いて下の枠内に記せ。さらに、その反応の中間体であるリンイリド中間体の構造式を丸で囲め。



(2) 式2のベンジルブロミド、テトラヒドロチオフェン、およびベンズアルデヒドを用いた反応では、エポキシド **B** が生成する。以下の問いに答えよ。



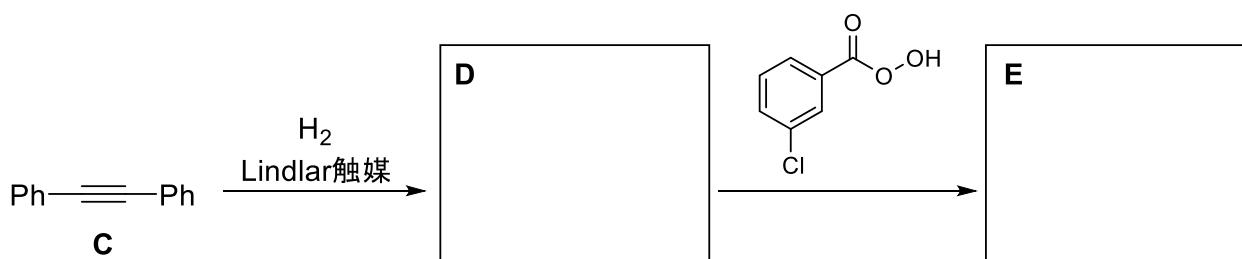
- (i) 中間体であるスルホニウム塩および硫黄イリドの構造式を左下の枠内に記せ。
(ii) ベタイン中間体からエポキシド **B** を与える反応機構を電子の流れを表す曲がった矢印を用いて下の枠内に記せ。

スルホニウム塩	硫黄イリド	反応機構

- (iii) 硫黄イリドとベンズアルデヒドの反応によるベタイン中間体の発生は平衡であり、ベタイン中間体から **B** の生成が律速段階である。**B** の *cis* 体および *trans* 体を与える上記のベタイン中間体の配座異性体の C1-C2 結合に沿って眺めた Newman 投影式をそれぞれ書け。また、選択的に生成する異性体を丸で囲め。さらに、これらの Newman 投影式をもとに、その選択性が発現する理由を説明せよ。

ベタイン中間体の Newman 投影式		• 選択的に生成する異性体を丸で囲め <i>cis</i> <i>trans</i>
<i>trans</i> 体を与える配座	<i>cis</i> 体を与える配座	• 理由

- (iv) 式2で生成するエポキシド **B** のジアステレオマー **E** は以下の反応スキームに示すように、アルキン **C** から合成することができる。**D**、**E** に適切な化合物の構造式を立体化学がわかるように枠内に記せ。



全6問中4問を選択すること。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。また問題が複数枚にまたがるときは、すべてに○×を記入すること。

名前は書かない (Do NOT write your name)

試験科目 化学II (有機化学2-2)

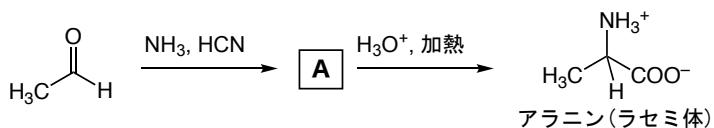
受験番号

(3) アミノ酸、ペプチドについて、以下の問い合わせに答えよ。

(i) アルギニンは、側鎖にグアニジノ基を有し、20種の天然アミノ酸のうちで最も高い塩基性を示す。これは、プロトン化したグアニジノ基の共鳴安定化に起因する。枠内にプロトン化したグアニジノ基の共鳴構造を全て記せ。

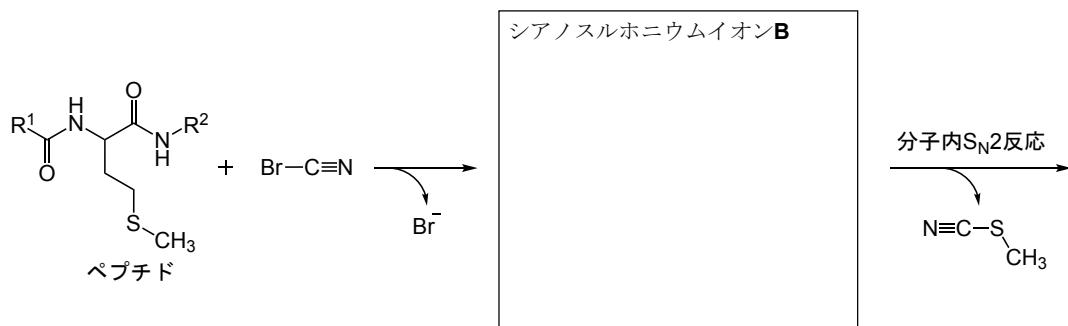


(ii) アラニンは以下の反応により合成できる。不斉中心を有する化合物 **A** の構造式を記し、**A** が生成する反応機構を電子の流れを表す曲がった矢印を用いて枠内に記せ。



化合物 A の構造式	反応機構
-------------------	------

(iii) メチオニン残基を含むペプチドは臭化シアンおよび水と反応して、以下のスキームによりアミド結合の開裂が起こる。枠内に化合物 **B**～**D** の構造式を記せ。また適切な原子・原子団および結合を書き加えて生成物 **E** の構造式を完成させよ。ただし、立体化学は考慮しなくてよい。



カチオン性五員環化合物 C	ラクトン D	生成物 E

出題の意図

化学 I

問 1：量子論の基礎に習熟し、自由運動する粒子の系のすべての性質がシュレーディンガー方程式から得られる波動関数であらわされることへの理解力が要求されている。さらに、一次元井戸型ポテンシャルモデルにおいてエネルギー準位を導出し、数値計算や拡張モデルに応用できる力が要求されている。

問 2：元素の性質と周期表から読み取れる傾向についての理解を問う問題である。元素の周期性を定義するために必要な量子数や基底状態の電子配置に関する知識、動径分布関数や周期表内の元素を分類するための元素の諸性質の理解、金属や金属イオンに関するパラメータを用いてイオンの還元反応におけるエンタルピー変化の計算を適切に行う能力、18族元素の性質に基づく物性や反応性、および分子軌道理論の基本的理解が要求されている。

問 3：

- (1) アルケンへの付加反応およびハロゲン化アルキルの脱離反応によるアルケンの生成に関する問題である。反応機構に基づいた、反応の位置および立体選択性についての理解が求められる。また、極性反応とラジカル反応の違いについても問うた。
- (2) カルボニル化合物の反応に関する問題である。求核アシル置換反応ならびにカルボニル α 置換反応についての基礎的知識が求められる。さらに水素移動型還元を例に、可逆反応の理解を問うた。
- (3) 炭素-炭素結合開裂を伴うカルボニル化合物の開環反応に関する問題である。酸存在下におけるカルボニル基の水和および芳香族化の知識を基とする複合的な思考力が求められる。
- (4) 共役化合物の芳香族性、Friedel-Crafts 反応に関する問題である。Friedel-Crafts 反応の反応性や中間体の共鳴構造に関する理解が求められる。また、基本的なアミン合成についても問うた。
- (5) ^1H NMR (プロトン核磁気共鳴) スペクトルに関する問題である。提示された NMR スペクトルをもとに、該当する有機化合物を適切に選択し、各シグナルを正しく解釈する力が求められる。また、特定の化合物における構造異性体間の平衡状態がスペクトルに与える影響についての理解を問うた。

化学 II

問 1 (物理化学 1) : 基本的な結晶学の習熟し、原子および分子の配列を規定する結晶格子および結晶面に関する理解が求められる。加えて結晶格子の特性から生じる消滅則を X 線回折測定の解析へと展開・適用する力が問われている。

問 2 (物理化学 2) : 蛍光共鳴エネルギー移動を題材として、光化学および光化学過程における反応速度論に関する用語の理解、および数式を扱う力が要求されている。さらに、仮想的な実験データを基にグラフを作成し、グラフからパラメータを読み取り類推する力が要求されている。

問 3 (無機化学 1) : 遷移金属錯体の諸性質に対する配位子の影響についての理解を問う問題である。金属錯体の価電子数ならびに配位子置換反応に伴う金属イオンの電子配置の変化、光吸収に伴う電子遷移を問うことにより、金属錯体の基本的理が要求されている。また、金属錯体の熱分解を問うことで、進行しうる反応を推察する能力が要求されている。さらに、金属中心周りに結合した配位子の構造や金属錯体の構造の変化に伴う電子配置の変化を問うことで、金属錯体の構造と電子配置、磁性の関係性を適切に説明する能力が要求されている。

問 4 (無機化学 2) : 結晶構造や構成原子間の化学結合に基づいて、金属などの固体物質の構造や物性について理解を問う問題である。金属の相図を正しく理解し、相転移に伴う特性変化を正しく説明する能力、金属に特有の性質や合金化の挙動に対する結晶構造の変化や金属の持つ自由電子に由来する特性に対する理解が要求されている。さらに、金属に関する各パラメータ値を元に、与えられた試料の電気抵抗やキャリア量などの輸送特性を考察することで、結晶構造や化学結合に対する理解が要求されている。

問 5 (有機化学 1) :

- (1) アレンというやや特殊な構造を持つ化合物を題材にして、炭素の混成(軌道)状態や炭素-炭素多重結合の反応性、さらにキラリティといった、有機化学全般にわたる総合的な理解力を問う問題である。Newman 投影式を使いこなせることも重要である。
- (2) ペリ環状反応(電子環状反応、付加環化反応、シグマトロピー反応)に関する問題である。分子軌道論に基づいた、熱的ならびに光化学的ペリ環状反応の反応機構および立体選択性についての理解が求められる。

問 6 (有機化学 2) :

- (1) Wittig 反応の反応機構に関する問題である。リンイリドの反応性およびベタイン化学種の反応性の理解が求められる。
- (2) 硫黄イリドとカルボニル化合物の反応によるエポキシドの立体選択性的合成に関

する問題である。反応機構および生成物の立体選択性の理由について問うた。問6-(1)と関連して、リンと硫黄の性質の違いに基づいた反応機構の理解が求められる。また、アルキンからエポキシドを立体選択的に合成する手法についても問うた。

- (3) アミノ酸の性質や合成、ペプチドの反応性に関する問題である。アミノ酸側鎖の共役酸の共鳴構造、アルデヒドを原料とするアミノ酸合成の反応機構について問うた。また、ペプチドの開裂反応を有機化学の視点から理解する能力も求められる。