

## 化 学 I

以下の6問題の中から5問題を選び、問題ごとに別々の解答用紙に答えよ。  
解答用紙に問題番号を明記すること。

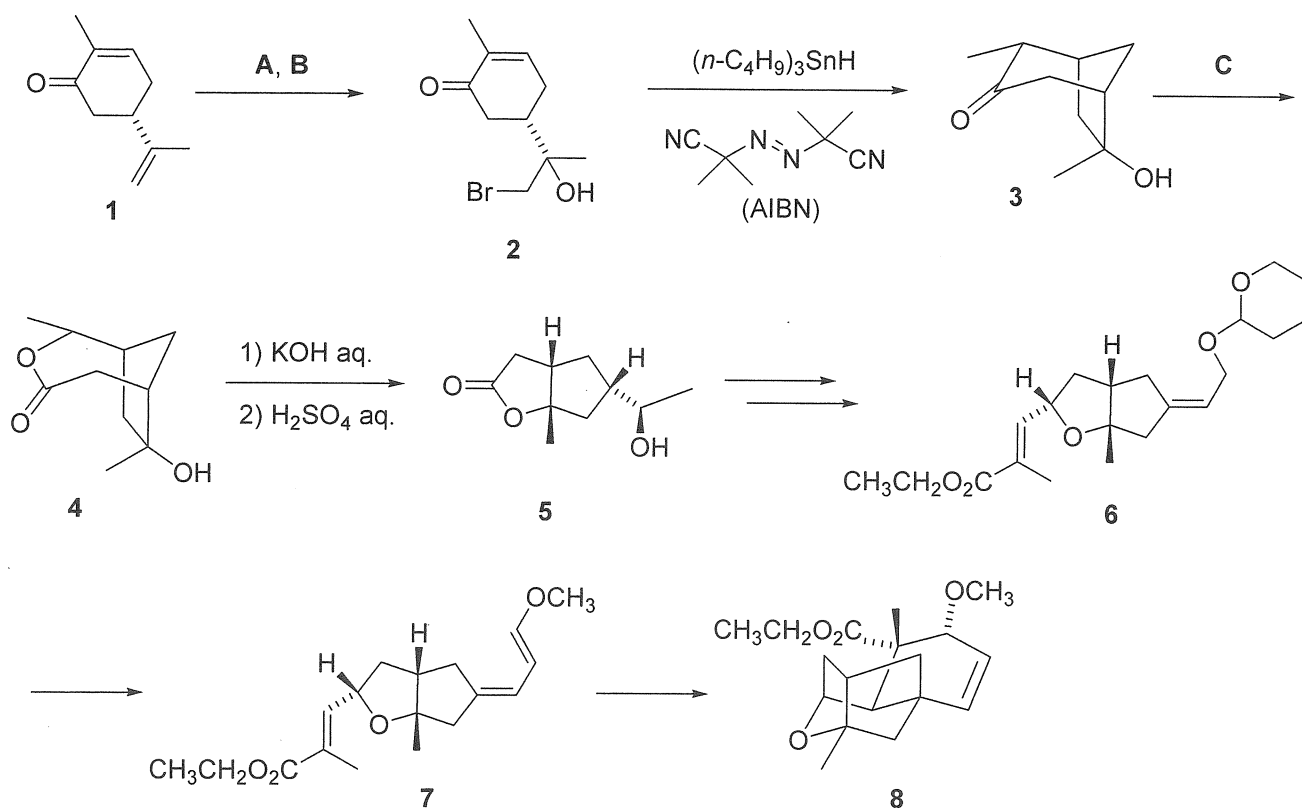
問題 1

典型元素化合物に関する以下の問に答えよ。

- (a)  $\text{BF}_3$  と  $\text{BBr}_3$  のどちらがより弱いルイス酸であるかを理由とともに記せ。
- (b)  $\text{Me}_2\text{SO}$  と  $\text{Ph}_2\text{SO}$  のどちらがより強いルイス塩基であるかを理由とともに記せ。
- (c) ルイス酸である  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  とルイス塩基である  $\text{P}(\text{CMe}_3)_3$ 、ならびに  $\text{N}_2\text{O}$  を1分子ずつ含む錯体を考える。この錯体の  $\text{N}_2\text{O}$  部分は折れ曲がった構造をとる。この錯体がとりうる構造のうち、最も安定な構造を  $\text{N}_2\text{O}$  部分のルイス構造がわかるように記せ。
- (d) 硫黄のフッ化物について考える。
- (d-1)  $\text{S}_2\text{F}_2$  には  $\text{S-S}$  を含む化合物と  $\text{S=S}$  を含む化合物の2種類がある。原子価殻電子対反発モデルに基づいて、それぞれ立体構造を記せ。
- (d-2)  $\text{SF}_4$  の立体構造を原子価殻電子対反発モデルに基づいて記し、その構造をとる理由を説明せよ。
- (d-3)  $\text{SF}_6$  の属する点群を記せ。

## 問題 2

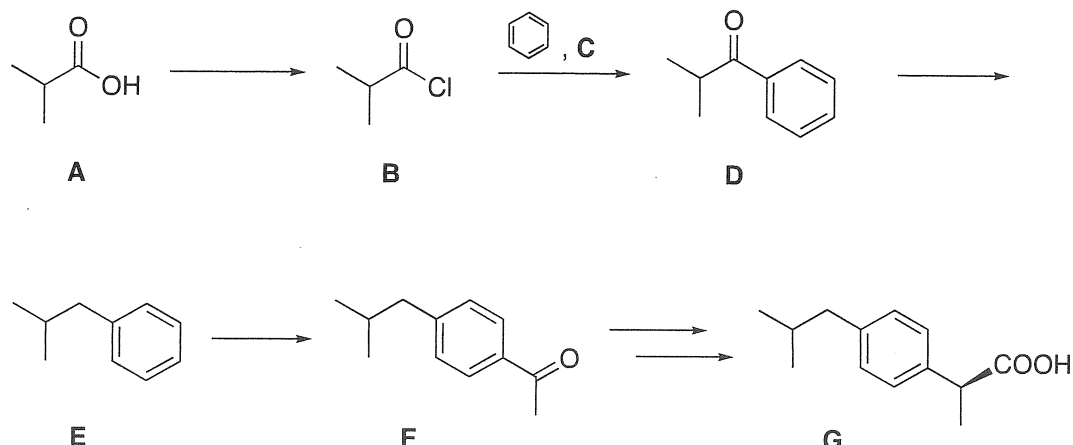
(-)Platensimycin 前駆体(8) の合成経路を下に示す。以下の間に答えよ。



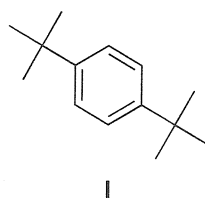
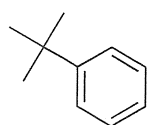
- (a) 化合物 **1** から化合物 **2** を得るために必要な反応剤 **A** および **B** の化学式を書け。
- (b) 化合物 **2** は 2,2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) の存在下トリブチルスズと反応させることによって化合物 **3** を与える。この反応では、ラジカル開始剤である AIBN とトリブチルスズとの反応によって生成したトリブチルスズラジカルが化合物 **2** とラジカル連鎖反応を起こすことによって生成物を与える。この反応の機構を書け。
- (c) 化合物 **3** から化合物 **4** を得るために必要な反応剤 **C** の構造式を書け。
- (d) 化合物 **4** から化合物 **5** への変換は、水の存在下に塩基による反応とそれに続く酸触媒反応によって進行する。これらの反応の機構を書け。
- (e) 化合物 **6** から化合物 **7** を合成する反応式を書け。
- (f) 化合物 **7** から化合物 **8** が生成する反応の機構を書け。

## 問題 3

非ステロイド系抗炎症薬として広く使用されている、イブプロフェン(**G**)の合成ルートを下に示した。以下の問に答えよ。



- (a) イソ酪酸(**A**)から塩化イソブタノイル(**B**)を合成する反応式を記せ。
- (b) 化合物 **D** は、Friedel-Crafts 反応で化合物 **B** とベンゼンから合成される。
- (b-1) 反応剤 **C** の化学式を記せ。
- (b-2) 一般に、Friedel-Crafts 反応のうちアルキル化反応では、反応を完結させるために必要な反応剤 **C** の量は 1 当量未満である。一方、この反応では、反応を完結させるためには反応剤 **C** が 1 当量以上必要である。反応剤 **C** が 1 当量以上必要である理由を記せ。
- (c) 化合物 **D** から化合物 **E** を合成する反応式を記せ。
- (d) ベンゼンに対して塩化イソブチル( $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{Cl}$ )を用いる Friedel-Crafts 反応を行うと、化合物 **E** は得られず、化合物 **H** および **I** が得られた。これらが生じる理由を説明せよ。



- (e) 化合物 **E** に対し、塩化アセチルと反応剤 **C** を用いたアセチル化反応を行い、主生成物として化合物 **F** を得た。この反応の配向性を中間体の構造式を用いて説明せよ。
- (f) 化合物 **G** の IUPAC 名を立体構造の表記も含めて記せ。

## 問題4

以下の問に答えよ。ただし、 $p$ ,  $V$ ,  $T$  は圧力、体積、温度、 $U$ ,  $S$  は内部エネルギー、エントロピー、 $C_p$ ,  $C_v$ ,  $R$ ,  $n$  は定圧熱容量、定積熱容量、気体定数、物質量を表す。

(a) 気体の断熱変化に関する問に答えよ。

(a-1) 完全気体の内部エネルギーは  $V$  には依存しないことを、以下の式から出発し示せ。

$$dU = TdS - pdV$$

(a-2) 始状態  $p_i, V_i, T_i$  から終状態  $p_f, V_f, T_f$  への完全気体の断熱変化において、 $C_v$  が温度に依存しないものとする

$$V_f T_f^c = V_i T_i^c$$

が成り立つことを示せ。ただし、 $c = C_v/nR$  である。

(a-3) (a-2)の式と  $C_p - C_v = nR$  の関係を用いて

$$p_f V_f^\gamma = p_i V_i^\gamma$$

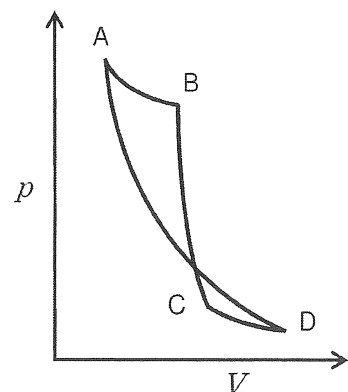
が成り立つことを示せ。ただし、 $\gamma = C_p/C_v$  である。

(a-4) 可逆的な断熱膨張においては温度変化を示す係数が、

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_s = -\frac{T}{C_v} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$$

と与えられることを示せ。

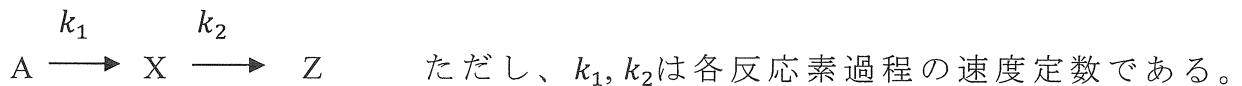
(b)  $p-V$  図上の可逆断熱線は交差できないことを、右図に示した変化の過程の  $T-S$  図を描いて説明せよ。ただし、状態 A から状態 B への変化および状態 C から状態 D への変化は等温可逆膨張、状態 B から状態 C への変化は断熱可逆膨張、状態 D から状態 A への変化は断熱可逆圧縮とする。



## 問題 5

逐次反応に関する以下の問に答えよ。

ある反応容器内で以下の逐次反応が進行する。



反応時間  $t$  における系内の A, X, Z の濃度をそれぞれ  $c_A(t)$ ,  $c_X(t)$ ,  $c_Z(t)$  とする。なお、反応開始時 ( $t = 0$ ) には  $c_A(0) = N_0 \text{ mol/L}$ ,  $c_X(0) = c_Z(0) = 0 \text{ mol/L}$  である。

(a) 各物質の濃度の時間変化  $\frac{dc_i(t)}{dt}$  ( $i = A, X, Z$ ) を  $c_A(t)$ ,  $c_X(t)$ ,  $c_Z(t)$ ,  $k_1$ ,  $k_2$  を用いて記せ。

(b) (a) で答えた濃度  $c_A(t)$  についての微分方程式を解き、得られる式に基づいて A から X が生成する反応の半減期  $\tau_{\frac{1}{2}}$  を求めよ。

(c) (a) で答えた微分方程式を解くことで、濃度  $c_X(t)$  は次式で与えられる。定数  $\alpha$  の値を求めよ。

$$c_X(t) = \alpha(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

(d) X の濃度  $c_X(t)$  は時間  $t'$  において極大値をとる。

(d-1)  $t'$  を  $k_1$ ,  $k_2$  を用いて記せ。

(d-2)  $k_1 = 10k_2$  であるとき、X の濃度の極大値  $c_X(t')$  の値は  $N_0$  の何倍か、有効数字 2 桁で答えよ。

(d-3)  $k_1 = 10k_2$  であるとき、時間  $t'$  における生成物 Z の濃度  $c_Z(t')$  の値は  $N_0$  の何倍か、有効数字 2 桁で答えよ。

(e)  $k_1$  と  $k_2$  の比がある大きさの範囲にあるときには、X について定常状態近似を適用することができる。

(e-1) X について定常状態近似が成り立つものとして、濃度  $c_X(t)$  を  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $N_0$  を用いて表せ。

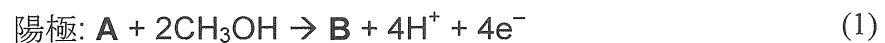
(e-2)  $k_1 = 10k_2$  で、かつ X の濃度が極大となる時間より反応時間が長いとき、(e-1) で得られた  $c_X(t)$  と (c) で求めた  $c_X(t)$  から得られる近似解とを比較し、両者が一致しない理由を簡潔に説明せよ。

## 問題 6

平行平板電極間に反応液を一方向に流す電解反応器は、化学品の製造プロセスに用いられる。以下、電解反応器を用いた製造プロセスの定常操作について考える。ここで、「製造におけるエネルギー効率」を（製造された化学品の総量 [mol]） / （流れた電子の量 [mol]）と定義する。ただし、反応液の流量を  $L [\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}]$ 、ファラデー定数を  $F [\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}]$  とし、比熱  $c_p [\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$ 、密度  $\rho [\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$  は一定とする。

- (a) 電解反応器を用いて化合物 **A** から化学品である化合物 **B** を製造するプロセスを考える。半反応式 (1) と (2) のように、陽極では **A** が酸化されて **B** が生成し、陰極ではプロトンが還元されて水素が生成する。ただし、この水素は純度が低く、化学品として利用できないため、廃棄される。全反応は吸熱反応であり、(1) と (2) の反応エンタルピーは、それぞれ  $\Delta H_1 [\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}]$ 、 $\Delta H_2 [\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}]$  とする。

電圧  $V [\text{V}]$  を印加する場合を考える。このとき電流  $I [\text{A}]$  が流れ、速度  $v_B [\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}]$  で **B** が生成する。電力  $V \cdot I [\text{W}]$  と一致する発熱が生じるため、除熱しない限り、反応後に温度が上昇する。ただし、 $v_B$  は温度に依存しない。



- (a-1) 反応による単位時間あたりの吸熱量 [W] を求めよ。  
(a-2) 反応前後で温度を一定とするために必要な単位時間あたりの除熱量 [W] を求めよ。  
(a-3) 製造におけるエネルギー効率を求めよ。

(次ページにつづく)

(問題6のつづき)

上記の製造プロセスでは、水素は化学品として利用できない。陰極における反応によって化学品を製造できれば、製造におけるエネルギー効率を向上させることができる。

(b) 陰極で水素を生成する代わりに、半反応式 (3) のように、化合物 **C** を還元して化学品である化合物 **D** を生成する製造プロセスを考える。(a) の製造プロセスの陽極における **B** の生成に加えて、陰極で **D** が生成することで、製造におけるエネルギー効率が向上する。全反応は吸熱反応であり、(3) の反応エンタルピーは  $\Delta H_3$  [ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ] とする。水素の発生を無視できる時、電圧  $V$  [V] 印加時に、電流  $I$  [A] が流れ、速度  $v_B$  [ $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$ ] で **B** が生成すると同時に、速度  $v_D$  [ $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$ ] で **D** が生成する。ただし、 $v_B$  と  $v_D$  は温度に依存しない。



(b-1) 全反応式を示せ。

(b-2) 製造におけるエネルギー効率を求め、(a-3) の結果と比較せよ。

(b-3) 除熱しない場合の反応器入口に対する反応器出口での温度上昇 [K] を求めよ。