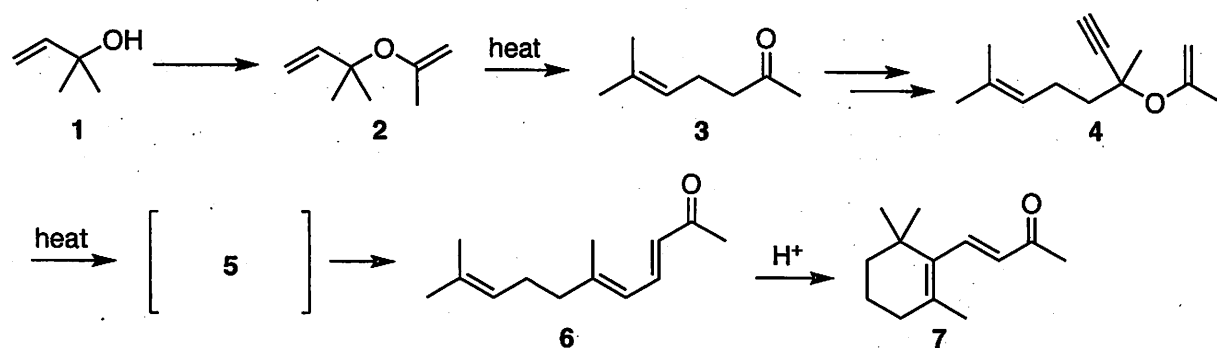


化学 I

問題ごとに別々の解答用紙を用いて、全問題に解答せよ。
解答用紙に問題番号を明記すること。

問題 1

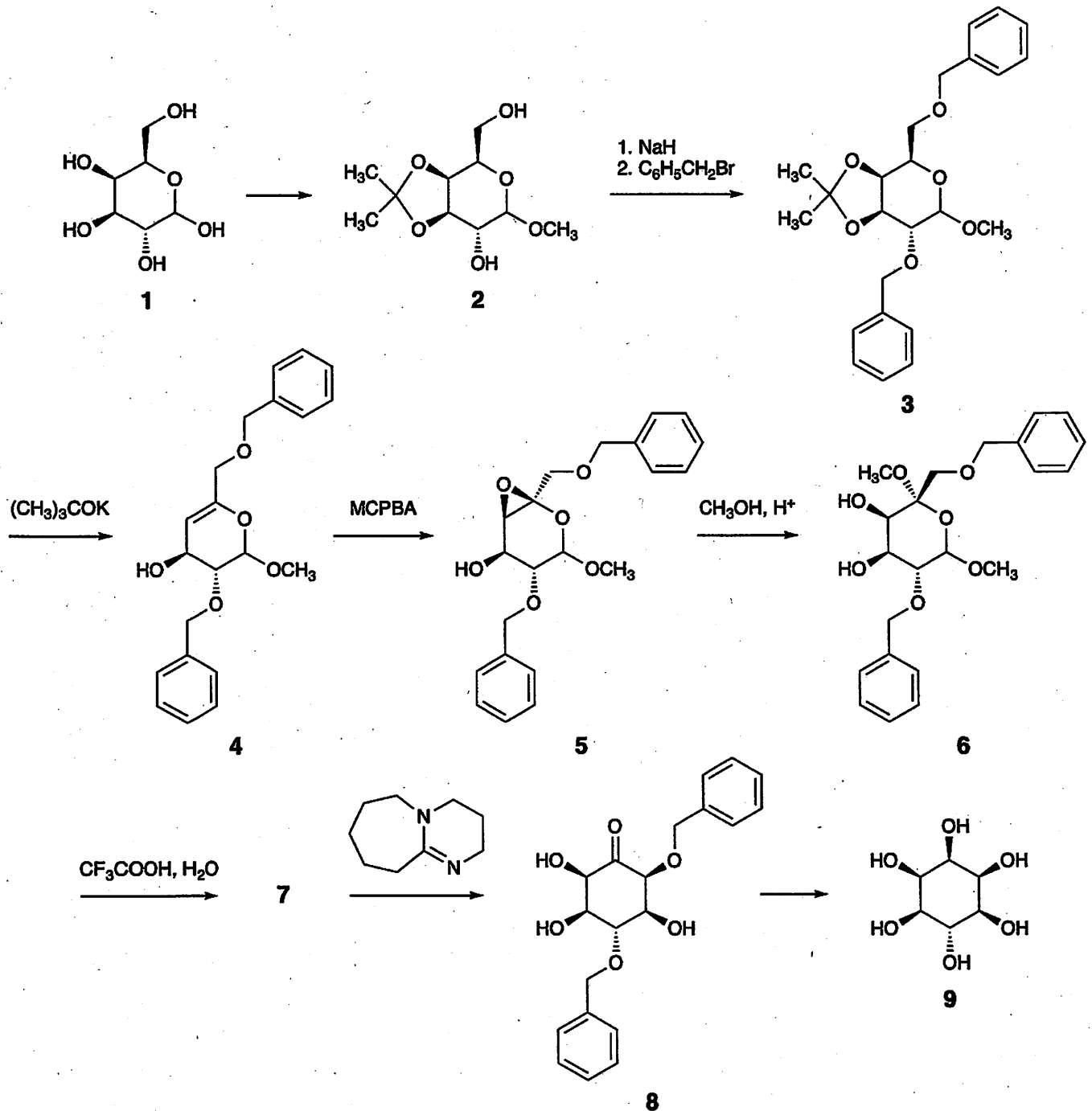
ビタミン A や香料の合成中間体である β -ionone (7) の合成経路を下に示す。以下の問に答えよ。



- 化合物 1 の IUPAC 名を書け。
- 化合物 1 を炭素数 3 以下の化合物を用いて合成するための反応式を書け。
- 化合物 2 を加熱すると転位反応が進行し、化合物 3 を与える。この反応の機構を書け。
- 化合物 4 を加熱すると (c) と同様の転位反応が進行し、 $C=C=C$ を部分構造にもつ中間体 5 を経由して化合物 6 が生成する。中間体 5 の構造式を書け。
- 化合物 6 を酸で処理することで、化合物 7 が生成する。この反応の機構を書け。

問題 2

Inositol は種々の生理活性をもつ化合物群であり、*epi*-inositol (9) は D-galactopyranose (1) から次の経路により合成される。

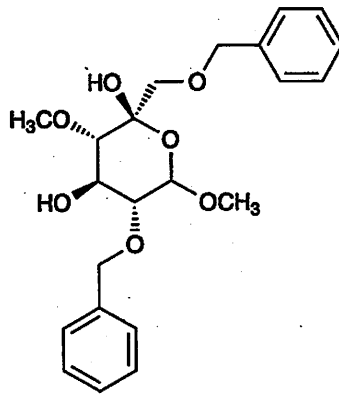


(次ページにつづく)

(問題2のつづき)

以下の問に答えよ。

- (a) 化合物 1 から化合物 2 を合成するための反応式を書け。
- (b) 化合物 3 の溶液に $(\text{CH}_3)_3\text{COK}$ を加えて加熱すると、化合物 4 とアセトンが得られる。この反応の機構を書け。
- (c) 化合物 4 を *m*-クロロペルオキシ安息香酸 (MCPBA) と反応させると、二重結合に隣接するヒドロキシ基の関与により化合物 5 が立体選択的に得られる。立体選択性を含めたこの反応の機構を書け。
- (d) 化合物 5 をメタノールと反応させると化合物 6 が得られる。この反応において化合物 6 が下記の化合物 10 よりも優先的に得られる理由を述べよ。



10

- (e) 化合物 7 の構造式を立体がわかるように書け。
- (f) 化合物 8 から化合物 9 を合成するための反応式を書け。

問題 3

アルカリ金属に関する以下の問に答えよ。

(a) 塩化ルビジウム (RbCl) は結晶状態で塩化ナトリウム型構造もしくは塩化セシウム型構造をとる。

(a-1) 塩化セシウム型構造の単位格子は、立方体の各頂点に位置する Cl^- と中央に位置する Rb^+ からなる。この単位格子の投影図を図示せよ。

(a-2) それぞれの結晶構造における Rb^+ の配位数を記せ。

(a-3) それぞれの結晶構造の単位格子に含まれる Rb^+ と Cl^- の個数を記せ。

(b) アルカリ金属と酸素からなる化合物を考える。

(b-1) Na_2O_2 と KO_2 の酸素-酸素結合の結合次数をそれぞれ記せ。

(b-2) Na_2O_2 と KO_2 のスピンだけからなる磁気モーメント (μ) の計算値をボーア磁子 μ_B を単位としてそれぞれ記せ。

(b-3) アルカリ金属 M の過酸化物 M_2O_2 の熱分解により酸化物 M_2O を与える熱化学サイクルを図示せよ。ただし、 M_2O_2 の格子エンタルピーを $\Delta_L H^\circ(M_2O_2)$ 、 M_2O の格子エンタルピーを $\Delta_L H^\circ(M_2O)$ 、気相での O_2^{2-} の分解 ($O_2^{2-}(g) \rightarrow O^{2-}(g) + 1/2 O_2(g)$) の標準エンタルピーを $\Delta_{\text{decomp}} H^\circ(O_2^{2-})$ 、固体の M_2O_2 の分解により M_2O を与える反応の標準エンタルピーを $\Delta_r H^\circ$ とする。

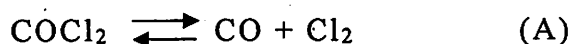
(b-4) (b-3) の熱化学サイクルをもとに、 Na_2O_2 と Li_2O_2 のどちらが安定であるかを理由とともに述べよ。

(c) 金属ナトリウムと 1 当量の 1,3-シクロペンタジエンの反応、および金属ナトリウムと 1 当量のナフタレンの反応により生成する主生成物の化学式をそれぞれ記せ。また、これら主生成物のうち常磁性化合物があれば書け。

問題4

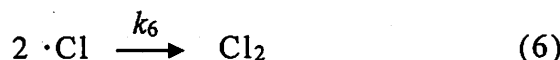
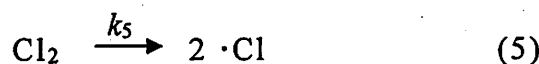
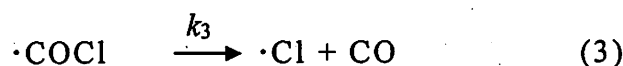
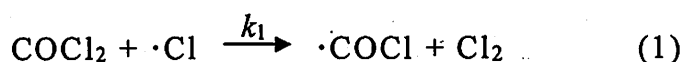
体積一定の密閉容器内でのホスゲン COCl_2 の反応に関する以下の問に答えよ。

- (a) ホスゲンは、800 Kにおいて次のように表される気相反応により化学平衡に達する。



初期濃度がそれぞれ $[\text{COCl}_2]_0 = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ 、 $[\text{CO}]_0 = 0.0 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $[\text{Cl}_2]_0 = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ で 800 K において反応させ、化学平衡に達したときの平衡濃度 $[\text{COCl}_2]_{\text{eq}}$ 、 $[\text{CO}]_{\text{eq}}$ 、 $[\text{Cl}_2]_{\text{eq}}$ を求めよ。なお、反応式(A)の 800 K における濃度平衡定数は $4.6 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ である。

- (b) 上記の反応式(A)で表される反応は素過程ではなく、ラジカルを含む以下の素過程(1)から(6)により表される。ここで、 $k_1 \sim k_6$ は各素過程の速度定数である。



- (b-1) 各ラジカルの濃度の時間変化 $\left(\frac{d[\cdot\text{Cl}]}{dt}\right)$ および $\frac{d[\cdot\text{COCl}]}{dt}$ を $k_1 \sim k_6$ と素過程(1)から(6)に含まれる化学種の濃度を用いて表せ。
- (b-2) 反応中の各ラジカルの濃度は常に低いことから、各ラジカルには定常状態近似が成り立つものとして、 $[\cdot\text{Cl}]$ および $[\cdot\text{COCl}]$ を $k_1 \sim k_6$ と素過程(1)から(6)に含まれるラジカル以外の化学種の濃度を用いて表せ。導出の過程も示すこと。
- (b-3) COCl_2 の濃度の時間変化 $\left(\frac{d[\text{COCl}_2]}{dt}\right)$ を $k_1 \sim k_6$ と素過程(1)から(6)に含まれるラジカル以外の化学種の濃度を用いて表せ。
- (b-4) (b-3)の結果において速度定数の大小関係がある条件を満たせば、化学平衡において反応式(A)を用いた取扱いをしても問題がない。その条件となる、速度定数の大小関係を示し、説明せよ。

問題 5

ある圧力 p_0 における純物質の化学ポテンシャルを、温度の関数として下図に示した。以下の問に答えよ。なお気体は完全気体と考えて良い。

- (a) 図中の実線 ①から③の傾きにに基づき、それぞれの実線に対応する状態を、その根拠とともに記せ。
- (b) 図中の実線の3つの交点、A, B, Cのそれぞれの名称を記せ。
- (c) 圧力を p_0 から p_1 に変化させると、交点 B の温度は T_0 から T_1 へ変化した。この相転移に伴うエンタルピー変化 ΔH 、気体定数 R 、および p_1, p_0, T_0 を用いて T_1 を表す式を導け。
- (d) この物質に第二成分を微量添加すると、交点 A が低温側にシフトした。この理由をエントロピーの変化の観点から説明せよ。
- (e) (d) の現象を利用して第二成分の分子量を測定する原理を、純物質の転移点 A の温度 T^* およびこの相転移に伴うエンタルピー変化 ΔH の観点から説明せよ。

