

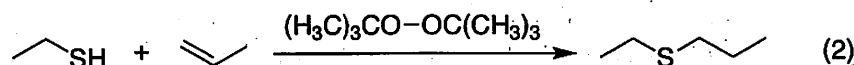
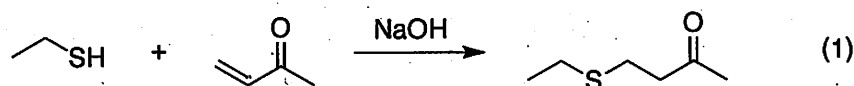
化学Ⅱ

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。

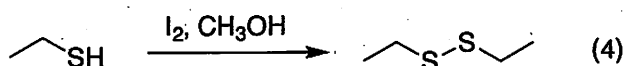
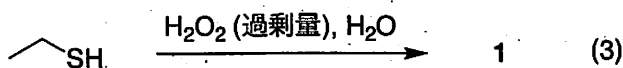
問題 1

硫黄または窒素を含む有機化合物に関する以下の問に答えよ。

- (a) 以下の式(1), (2)で示した反応はいずれもチオールがアルケンに付加する反応であるが、その反応機構は互いに異なる。式(1), (2)それぞれの反応の機構を書け。



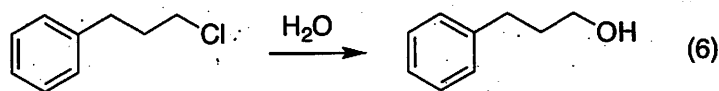
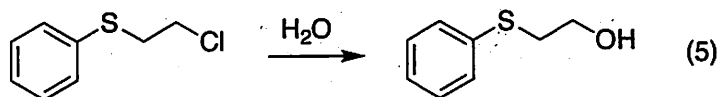
- (b) 以下の式(3), (4)で示した反応はいずれもチオールの酸化反応であるが、生成物は互いに異なる。



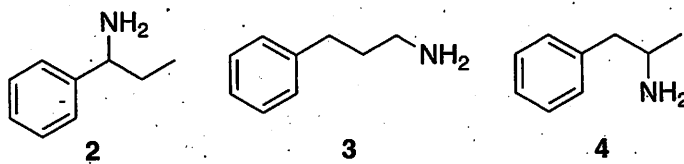
- (b-1) 式(3)の反応で得られる硫黄を含む生成物 **1** の構造式を書け。
(b-2) 式(4)の反応の機構を書け。

(問題1のつづき)

(c) 以下の式(5), (6)で示した反応はいずれも置換反応であるが、式(5)の反応は式(6)の反応と比べて非常に速く進行する。その理由について、硫黄原子の役割を考慮し反応機構に基づいて説明せよ。



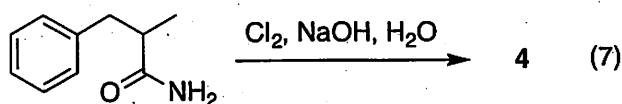
(d) 以下の化合物 **2**, **3**, **4** はプロピルベンゼンのアルキル鎖にアミノ基をもつ異性体である。



(d-1) 1-フェニル-1-プロパノンから化合物 **2** を合成するための反応式を書け。

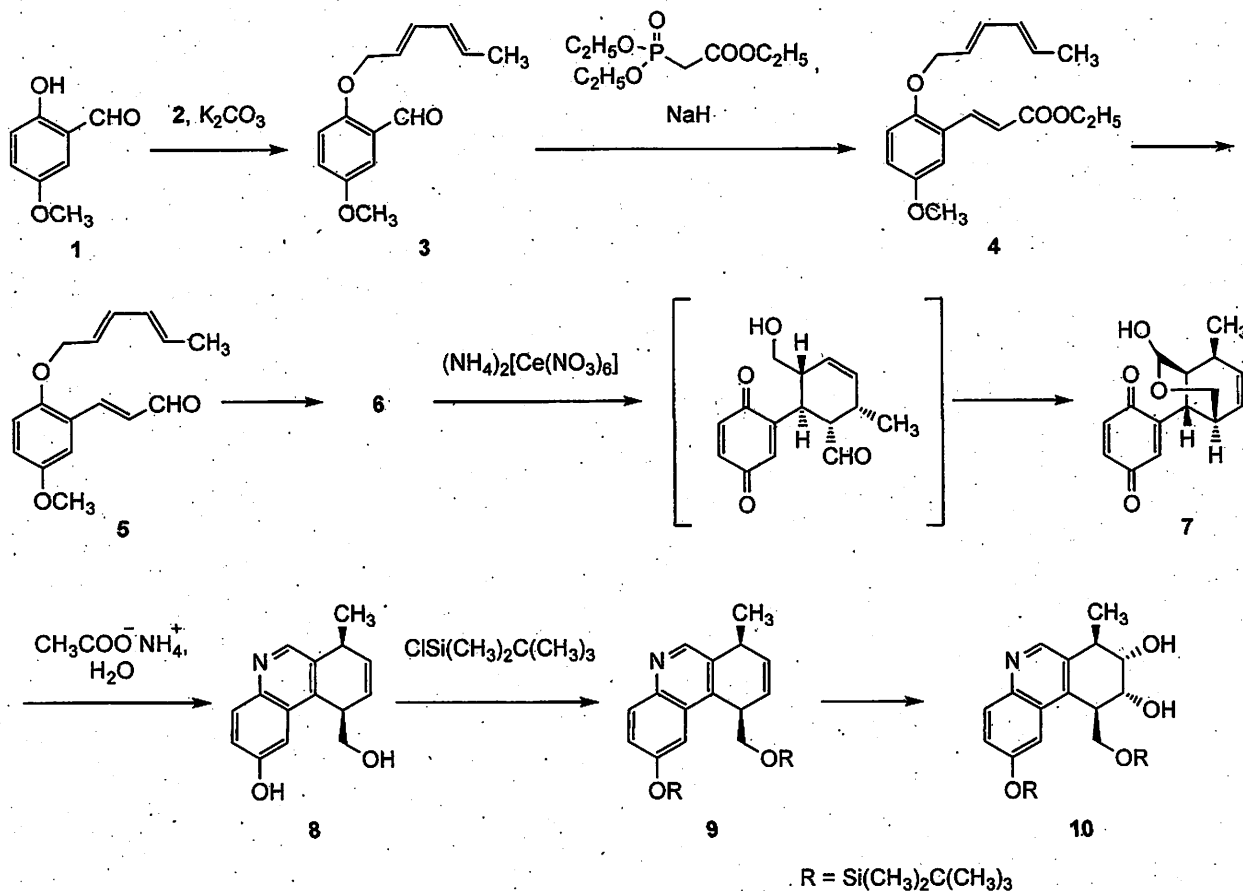
(d-2) 2-フェニル-1-エタノールから化合物 **3** を合成するための反応式を書け。

(d-3) 化合物 **4** は2-メチル-3-フェニルプロパンアミドから以下の式(7)に示す反応を用いて合成することができる。この反応の機構を書け。



問題 2

抗がん作用を示す天然物 Dynemicin A の合成中間体 **10** の合成経路を下に示す。
以下の問に答えよ。



- (a) 化合物 **3** は、化合物 **1** を塩基の存在下で化合物 **2** と反応させて得られる。
化合物 **2** の IUPAC 名を立体構造の表記も含めて書け。
- (b) 化合物 **3** から化合物 **4** を合成する反応の機構を書け。
- (c) 化合物 **4** から化合物 **5** を合成するための反応式を書け。
- (d) 化合物 **5** の分子内[4+2]環化付加反応によって得られる主生成物 **6** の構造式を立体がわかるように書け。
- (e) 化合物 **7** から化合物 **8** を合成する反応の機構を書け。
- (f) 化合物 **9** から化合物 **10** を合成するための反応式を書け。

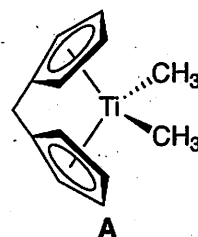
問題 3

遷移金属錯体に関する以下の問に答えよ。

(a) チタン錯体 **A** はスチレン ($\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5$) の重合触媒として用いられる。

(a-1) 錯体 **A** におけるチタンの酸化数および価電子数を記せ。

(a-2) メチルアルミノキサン存在下、錯体 **A** を用いてスチレンの重合を行うと、シンジオタクチックポリスチレンが得られる。得られるポリマーの四連子の立体配置を m, r の表記を用いて記せ。また、四連子に相当するポリマーの部分構造を立体化学がわかるように書け。

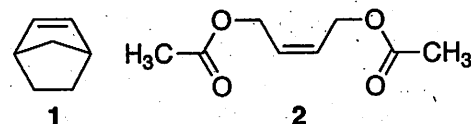
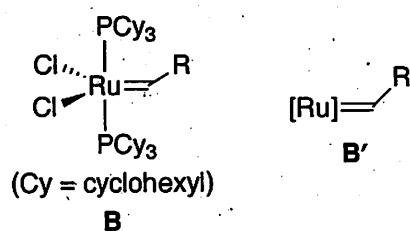


(b) ルテニウム錯体 **B** はメタセシス重合触媒として用いられる。

(b-1) 錯体 **B** におけるルテニウムの酸化数および価電子数を記せ。

(b-2) 錯体 **B** を用いたノルボルネン (**1**) の重合反応におけるポリマー成長段階の反応機構を書け。ただし、活性種の表記は **B'** のように略してもよい。

(b-3) 錯体 **B** を用いた **1** の重合を連鎖移動剤 **2** の存在下で行った場合に得られるポリマーの構造を、連鎖移動に起因して生成する両末端の構造がわかるように書け。



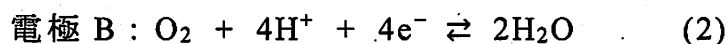
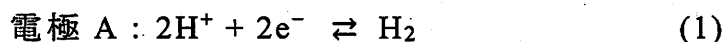
(c) マンガンを含む水溶液について考える。

(c-1) $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ はほぼ無色である。d 電子配置を書いた上で、その理由を説明せよ。

(c-2) $[\text{MnO}_4]^-$ は可視領域に強い吸収を示す。マンガンの酸化数を書いた上で、この吸収の由来を説明せよ。

問題 4

図1および図2に示す水溶液系での電気化学反応に関する問に答えよ。なお、電極 A および電極 B ではそれぞれ以下に示す正反応もしくは逆反応が進行する。



式(1)および式(2)の反応の標準電極電位はそれぞれ 0 V および 1.23 V である。ただし、温度は 298 K、水および H^+ の活量は 1.00 とし、これらの反応中の変化は無視できるものとする。導出の過程も示すこと。

必要があれば、次の値を用いよ。

気体定数 : $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、Faraday 定数 : $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$

- (a) 電極 A の部屋に水素ガスを、電極 B の部屋に酸素ガスをそれぞれ通気し、電極 A と電極 B を外部負荷を介して接続することで、電池系を構築した (図 1)。

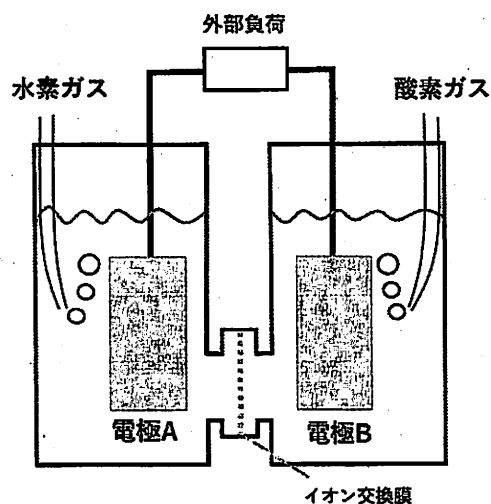
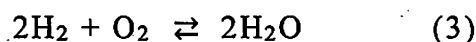


図 1

- (a-1) この電池の全反応は以下の式で表される。



この電池反応の標準起電力 E° および標準反応 Gibbs エネルギー $\Delta_r G^\circ$ を求めよ。

- (a-2) 電極 A の部屋の水溶液中の水素および電極 B の部屋の水溶液中の酸素の活量がそれぞれ 0.300 および 0.800 のときの理論起電力 E を求めよ。

(次ページにつづく)

(問題 4 のつづき)

- (a-3) 標準起電力の温度依存性を示す温度係数 α は $\alpha = \frac{dE^\circ}{dT}$ で表される。反応電子数を n として、 α と電池の全反応の標準反応エントロピー $-\Delta_r S^\circ$ の関係式を導出せよ。
- (a-4) 式(3)で表される電池系の温度係数 α は -0.846 mV K^{-1} である。標準反応エントロピー $-\Delta_r S^\circ$ および標準反応エンタルピー $-\Delta_r H^\circ$ を求めよ。

(b) 電極 A と電極 B の間に直流電源を接続することで、水の電気分解を行った (図 2)。

- (b-1) 電極 A と電極 B の間に 1.70 V の電圧を印加したところ、 1.20 A の電流が流れた。 1.00 時間通電した場合の水の分解に伴う Gibbs エネルギー変化を計算せよ。ただし、流れた電流はすべて水分解反応に由来し、電気分解中の電圧および電流の変動は無視できるものとする。

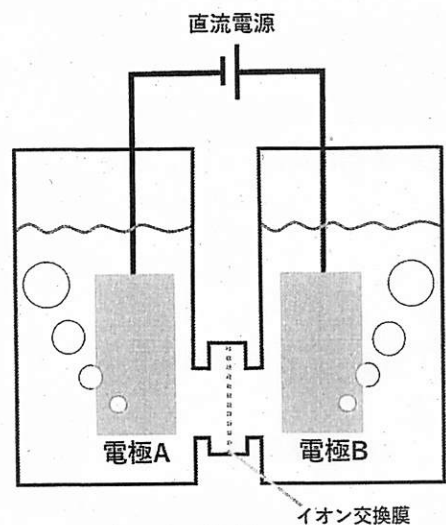


図 2

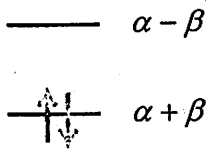
- (b-2) (b-1)における電気エネルギーから化学エネルギーへの変換効率を求めよ。

問題 5

s-trans-1,3-ブタジエンの分子平面に対し垂直で、規格化された各炭素の 2p 原子軌道を $x_1 \sim x_4$ とする。これらの線形結合で表される π 軌道を、ヒュッケル近似を用いて考える。クーロン積分はすべての炭素原子で等しく α とし、すべての重なり積分はゼロ、共鳴積分は隣接する炭素原子間でのみ一定値 β をとり、それ以外はゼロとせよ。必要に応じてページ下端に示した公式や指標表を用いてよい。

- (a) $x_1 \sim x_4$ に対する永年行列式を記せ。ただし、 π 軌道のエネルギーを E とせよ。
- (b) 右図の例に従い、*s-trans*-1,3-ブタジエンの各 π 軌道のエネルギー値とエネルギー準位を図示し、基底状態の電子配置を示せ。

例 エチレン


- (c) (b) で求めたエネルギー準位に対応する規格化された四つの π 軌道の波動関数を、エネルギーの低い順に $\phi_1, \phi_2, \phi_3, \phi_4$ とする。これらの波動関数の式を示せ。
- (d) *s-trans*-1,3-ブタジエンの全 π 電子エネルギーを求めよ。また、1,3-シクロブタジエンの全 π 電子エネルギーと比較し、両者の全 π 電子エネルギーが異なる理由を述べよ。ただし、1,3-シクロブタジエンの全 π 電子エネルギーは $4\alpha + 4\beta$ であり、最高被占分子軌道の 1 電子エネルギーは α である。
- (e) *s-trans*-1,3-ブタジエンは、点群 C_{2h} に分類される。(c) で求めた四つの π 軌道の波動関数 $\phi_1 \sim \phi_4$ それぞれが属する既約表現の記号を示せ。
- (f) 1 電子励起でとり得る四つの電子配置を示せ。ただし、ここではスピンの向きは区別しなくてもよい。また、各励起状態が属する既約表現の記号を示せ。
- (g) (f) で示した四つの励起状態のうち、基底状態からの励起が許容なものはどれか。理由とともに示せ。

行列式公式

$$\begin{vmatrix} a & x_1 & y_1 & z_1 \\ b & x_2 & y_2 & z_2 \\ c & x_3 & y_3 & z_3 \\ d & x_4 & y_4 & z_4 \end{vmatrix} = a \begin{vmatrix} x_2 & y_2 & z_2 \\ x_3 & y_3 & z_3 \\ x_4 & y_4 & z_4 \end{vmatrix} - b \begin{vmatrix} x_1 & y_1 & z_1 \\ x_3 & y_3 & z_3 \\ x_4 & y_4 & z_4 \end{vmatrix} + c \begin{vmatrix} x_1 & y_1 & z_1 \\ x_2 & y_2 & z_2 \\ x_4 & y_4 & z_4 \end{vmatrix} - d \begin{vmatrix} x_1 & y_1 & z_1 \\ x_2 & y_2 & z_2 \\ x_3 & y_3 & z_3 \end{vmatrix}$$

C_{2h} 点群の指標表

	E	$C_2(z)$	i	σ_h		
A_g	1	1	1	1	R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B_g	1	-1	1	-1	R_x, R_y	xz, yz
A_u	1	1	-1	-1	z	
B_u	1	-1	-1	1	x, y	