［化学基礎的分野－A］

次の問 (1) ～ (6) に答えよ．（５０点）

(1) 次の問 (i) ～ (iii) に答えよ．必要ならば，$\log_{10} 2 = 0.30$，$\log_{10} 3 = 0.48$ を用いよ．

(i) 水酸化物イオンの活量が 6.00×10^{-9} の水溶液の pH を小数点以下第 2 位まで求めよ．ただし，水の自己解離定数を 1.00×10^{-14} とする．

(ii) 下式の二つの半反応（標準電極電位を $E^{\ominus}$で示す）を組み合わせて作製した電池の電池図式を示すとともに，この電池の起電力（電池電位）を求めよ．ただし，すべての化学種に関する活量 a を 1 とする．

$$Ag^{+}\,(aq) + e^{-} = Ag\,(s) \qquad E^{\ominus} = 0.80\ \mathrm{V}$$
$$Fe^{2+}\,(aq) + 2e^{-} = Fe\,(s) \qquad E^{\ominus} = -0.44\ \mathrm{V}$$

(iii) 以下の文を読み，次の問 (a) と (b) に答えよ．ただし，すべての化学種に関する活量係数を 1 とする．

1.0 mmol の物質 **A** が溶解した水溶液 100 mL に, 水と混ざらない有機溶媒 10 mL を加え，混ぜて分配平衡に達したところ，有機溶媒中に 0.90 mmol の **A** が抽出された．

(a) **A** の抽出百分率 E%を，分配比 D，水の体積 V，有機溶媒の体積 V_o で示せ．導出過程も簡潔に示せ．

(b) **A** の分配比 D を求めよ．計算過程も簡潔に示せ．

［化学基礎的分野－A］

(2) 折れ曲がり構造をもつオゾン (O_3) 分子では，いくつかのルイス構造を描くことができる．これに関して次の問 (i) ～ (iii) に答えよ．

(i) オゾン分子のルイス構造を一つ描け．形式電荷も記入すること．

(ii) オゾンの二つの O–O 結合の長さは実際には等しい．共鳴の概念を用いてこのことを説明せよ．

(iii) オゾン分子の属する点群を記号で答えよ．

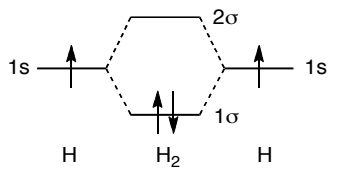
(3) 酸素分子に関する次の問 (i) ～ (iii) に答えよ．

(i) 右の水素分子の例に従い，酸素分子の基底状態の分子軌道エネルギー準位図を描け．

(ii) O_2，O_2^-，O_2^{2-}のうち最も O–O 結合の結合次数が高いものを答えよ．

(iii) O_2，O_2^-，O_2^{2-}のうち常磁性のものをすべて答えよ．

(例) 水素分子

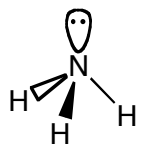


(4) 次の分子（あ）と（い）の立体構造を原子価殻電子対反発モデル（VSEPR モデル）で予想し，例に従い孤立電子対も含めて図示せよ．

（あ） SF_4

（い） XeF_4

(例) NH_3



(5) 次の反応（ア）と（イ）におけるルイス酸，ルイス塩基を示せ．

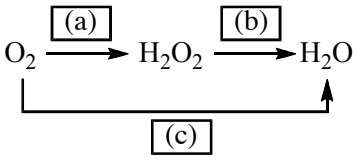
（ア）$(CH_3)_2CO + I_2 \longrightarrow (CH_3)_2COI_2$

（イ）$FeCl_3 + Cl^- \longrightarrow [FeCl_4]^-$

(6) 次に示す二つの還元半反応より得られる下記の Latimer 図内の $\boxed{\text{(a)}}$～$\boxed{\text{(c)}}$ に入る電位を記せ．

$O_2\,(g) + 2H^+\,(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2O_2\,(aq)$　　$E^\ominus = +0.70$ V

$2H^+\,(aq) + 2e^- + H_2O_2\,(aq) \longrightarrow 2H_2O\,(l)$　　$E^\ominus = +1.76$ V



［化学基礎的分野－Ｂ］

次の問 (1) ～ (3) に答えよ．（５０点）

(1) 次の問 (i) ～ (iii) に答えよ．

(i) N 個の原子からなる分子の基準振動の数が直線型分子の場合は $3N-5$，非直線分子の場合は $3N-6$ であることを説明せよ．

(ii) 二酸化炭素の四つの基準振動を図示せよ．また，基準振動のエネルギーの大きさを決める要因は何か答えよ．

(iii) (a) ～ (h) の分子を直線回転子，球対称回転子，対称回転子，非対称回転子に分類し，記号 (a) ～ (h) で答えよ．また，純回転ラマンスペクトルを示さない可能性がある分子はどれか，記号 (a) ～ (h) で答えよ．

(a) H_2O　(b) HCl　(c) CH_4　(d) NH_3　(e) SF_6　(f) CO_2　(g) C_2H_5OH　(h) CH_3CN

(2) 次の文章は回転の量子化について定性的に述べたものである．次の問 (i) ～ (iii) に答えよ．

平面内で半径 r の円形の軌道を一定の速さで動くように制限されている質量 m の粒子を考える．粒子の運動量を p とすると，運動エネルギーは（ア）で表される．古典力学によると，粒子が運動している平面に垂直な軸（これを z 軸とする）まわりの角運動量 J_z は $\pm pr$ で与えられ，慣性モーメント I は mr^2 で与えられる．また，全エネルギーを I と J_z を用いて表すと，（イ）と書ける．ただし，ポテンシャルエネルギーは，平面内の至る所で 0 であるとする．

一方，量子論では，物質粒子も波の性質を持ち，その波長 λ はプランク定数を h とすると，ドブローイの関係式（ウ）で与えられる．このことを用いると，J_z と λ には（エ）の関係式が成り立つ．この物質波を表す波動関数 Ψ は方位角 ϕ に依存して，$\Psi(\phi)$ と表せる．<u>粒子が半径 r の円形の軌道を周回するとき，波動関数 Ψ が前の１周と同じになれば</u>，波動関数は安定に存在できる．この条件を満たす波長 λ は，n を整数とすると半径 r を用いて（オ）と表すことができる．

これらのことから，回転運動のエネルギーは，（カ）のように n と h を用いて書き換えることができ，量子化されていることがわかる．量子数 n で特徴づけられる上記の安定な解を表す規格化されていない波動関数は，式（あ）で与えられる．

$$\Psi_n(\phi) = Ce^{in\phi} \qquad \text{（あ）}$$

ここで，C は波動関数の振幅を表す係数である．

(i) （ア）～（カ）に当てはまる式を記せ．

(ii) 下線部の関係を式で表せ．

(iii) 式（あ）で与えられる波動関数は方位角 ϕ と n のみに依存することに注意して規格化し，規格化された波動関数を記せ．式の導出過程も示せ．

［化学基礎的分野－B］

(3) ひとつの状態がエネルギー0 で，もうひとつがエネルギーε（$\varepsilon > 0$）である 2 準位系の統計集団を考える．この集団はカノニカル分布に従うものとする．ふたつの状態のどちらにも縮退はない．ボルツマン定数を k とする．次の問 (i) ～ (iii) に答えよ．

(i) 図 A は，互いに独立な N_A 個（N_A はアボガドロ定数）の 2 準位系からなる集団が，温度 T で熱平衡状態にある場合の全エネルギーE を，温度の関数として表したものである．縦軸と横軸は，N_A，ε の倍数として示している．［ア］と［イ］はそれぞれ $T \to \infty$ と $T \to 0$ での縦軸の値を表す．空欄［ア］と［イ］にあてはまる数を答えよ．

(ii) 図 B は，(ii)と同じ N_A 個の 2 準位系からなる集団のエントロピーS を，温度の関数として表したものである．縦軸と横軸は，N_A，ε，k の倍数として示している．［ウ］と［エ］はそれぞれ $T \to \infty$ と $T \to 0$ での縦軸の値を表す．空欄［ウ］と［エ］にあてはまる数を答えよ．

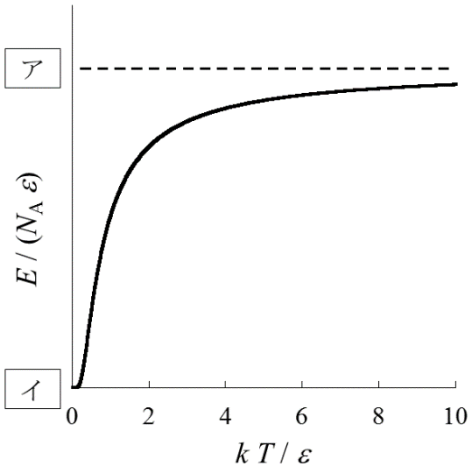


図 A

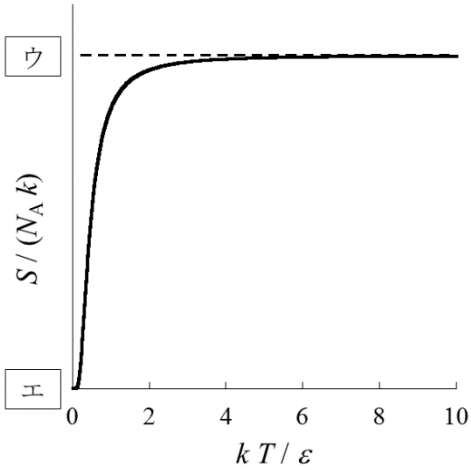


図 B

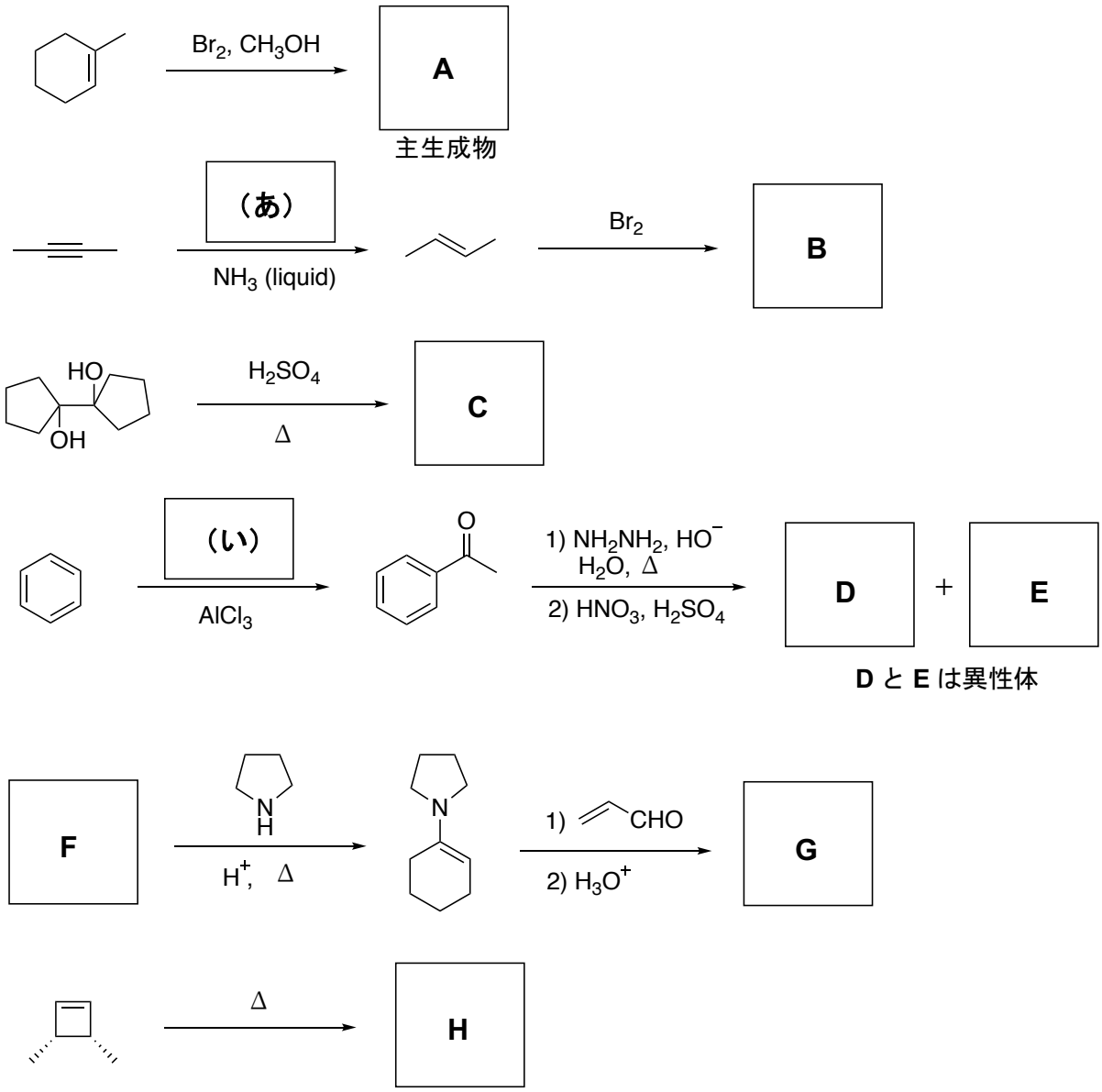
(iii) 下の表の核種の中で，磁場中の核スピンのエネルギーが，2 準位系で表されるものをすべて選び，記号(a)～(d)で答えよ．

	核種	核スピン I
(a)	^{1}H	1/2
(b)	^{2}H	1
(c)	^{13}C	1/2
(d)	^{14}N	1

［化学基礎的分野－Ｃ］

次の問 (1) ～ (3) に答えよ．（５０点）

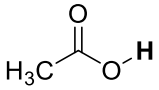
(1) 次の **A** ～ **H** にあてはまる最も適切な構造式を記せ．また，（あ），（い）にあてはまる最も適切な試薬名を記せ．**A**，**B**，**H** については立体化学がわかるように表記し，光学異性体が生じる場合は一方だけを書くこと．Δは加熱を表す．

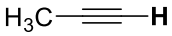


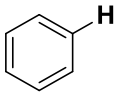
［化学基礎的分野－C］

(2) 次の問 (i) ～ (iii) に答えよ.

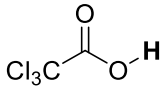
(i) 以下の化合物 (a) ～ (e) の太字で示した **H** に対して pK_a 値が小さいものから大きなものになるように左から順に記号を並べて記せ.

(a) 

(b) 

(c) 

(d)

(e) 

(ii) ハロゲン化物イオン (f) ～ (i) を塩基性が高いものから低いものになるように左から順に記号を並べて記せ.

(f) F^-　(g) Cl^-　(h) Br^-　(i) I^-

(iii) ハロゲン化物イオン (f) ～ (i) をプロトン性溶媒中における求核性が高いものから低いものになるように左から順に記号を並べて記せ.

(f) F^-　(g) Cl^-　(h) Br^-　(i) I^-

(3) ベンゼンの誘導体である化合物 **I** の 400 MHz ^{1}H NMR スペクトル（図 1），100 MHz ^{13}C NMR スペクトル（図 2），質量スペクトル（図 3）を以下に示した．次の問 (i) と (ii) に答えよ．

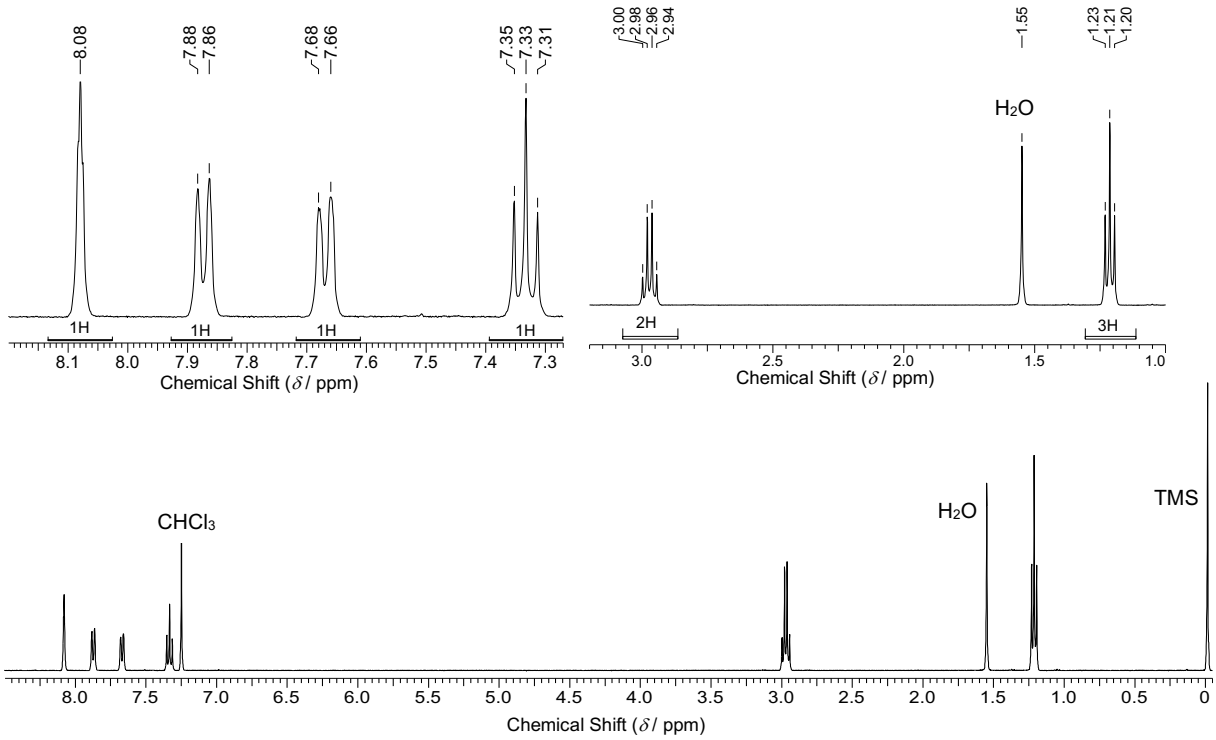


図 1. 化合物 **I** の 400 MHz ^{1}H NMR スペクトル (溶媒 $CDCl_3$)．上図は拡大図，シグナルの下に積分値の比を示した．

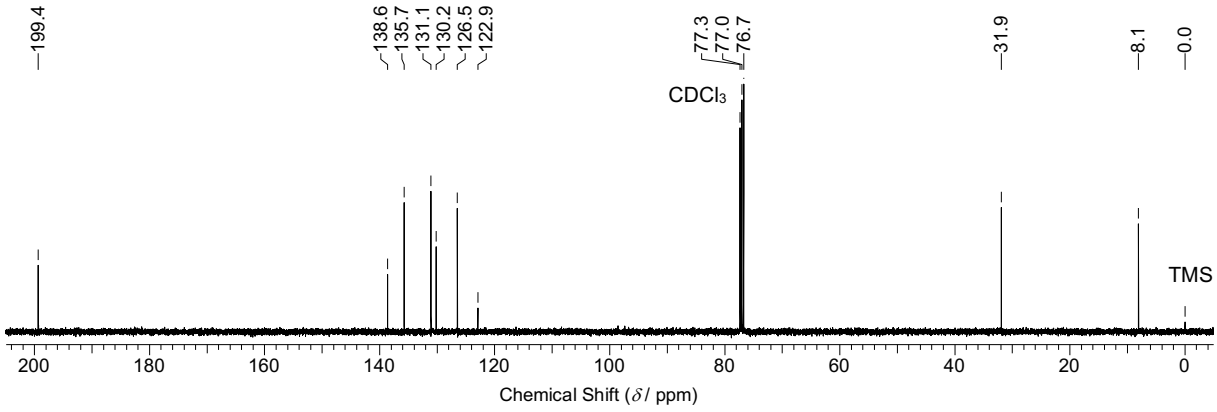


図 2. 化合物 **I** の 100 MHz ^{13}C NMR スペクトル (溶媒 $CDCl_3$).

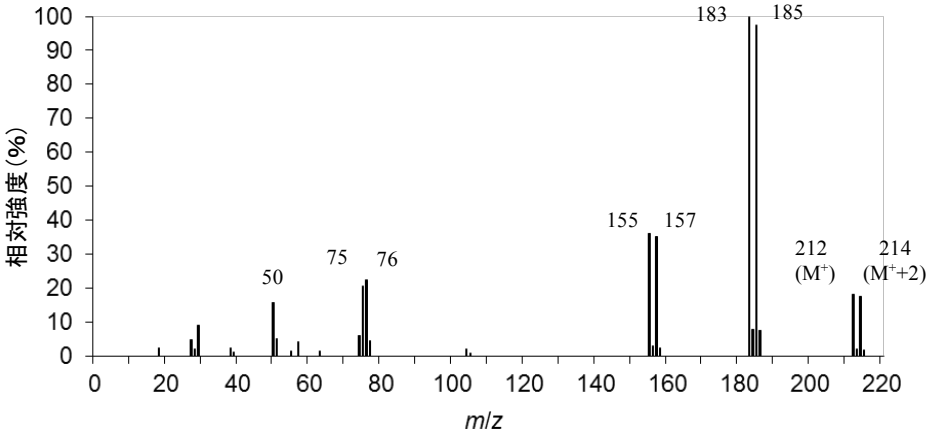


図 3. 化合物 **I** の質量スペクトル (EI).

(i) 化合物 **I** はメタ二置換ベンゼンである．その根拠を ^{1}H NMR より示せ.
(ii) 化合物 **I** の構造式を記せ.

［化学専門分野－Ａ］

次の問 (1) と (2) に答えよ．（４０点）

(1) 次の文章を読み，以下の問 (i) ～ (iii) に答えよ．

銅(II)イオンの水溶液にエチレンジアミン（ en と表記）を加えると，次のような二段階の平衡反応に基づいて錯形成し，ジアクアビス（エチレンジアミン）銅(II)錯体が生成する．

$$\underset{\textbf{A}}{[Cu(OH_2)_6]^{2+}} + en \rightleftharpoons \underset{\textbf{B}}{[Cu(en)(OH_2)_4]^{2+}} + 2\,H_2O \qquad \log_{10} K_1 = 10.5$$

$$\underset{\textbf{B}}{[Cu(en)(OH_2)_4]^{2+}} + en \rightleftharpoons \underset{\textbf{C}}{[Cu(en)_2(OH_2)_2]^{2+}} + 2\,H_2O \qquad \log_{10} K_2 = 9.0$$

(i) 図１のグラフは銅(II)イオンの水溶液に en を 0～3 当量まで加えた時の溶液内成分の濃度を表したものである．グラフの横軸は en の銅(II)イオンに対する初期濃度の比を示す．図２に示す錯体種 C の濃度はグラフ中の（あ）～（え）のどれに対応するか答えよ．

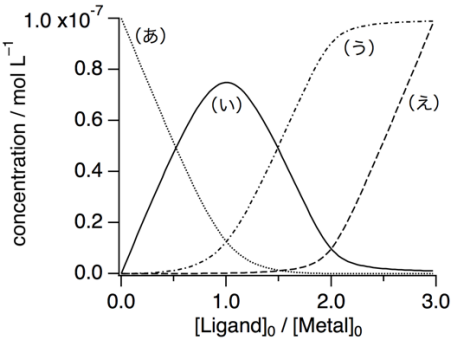


図１

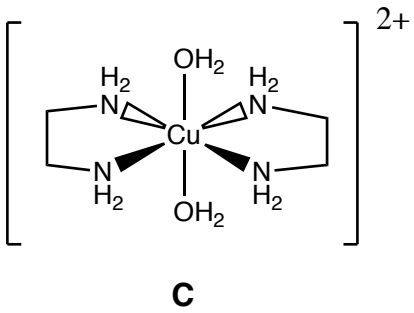


図２

(ii) 平衡状態における錯体 **C** の濃度 [**C**] を平衡状態における錯体 **A** の濃度 [**A**] と en の濃度 [en]，および逐次生成定数を用いて表せ．

(iii) en を銅(II)イオンに対して３当量添加した後に，この錯体水溶液の電子スペクトルを測定すると，可視から近赤外領域にスピン許容の *d-d* 遷移に基づくブロードな吸収が見られる．銅(II)錯体の *d* 軌道分裂を示し，この吸収のうち最も長波長側に現れる吸収ピークがどのような電子遷移によるものかを説明せよ．

(2) 図１に第二世代 Grubbs 触媒によるアルケンメタセシス反応（オレフィンメタセシス反応）の初期段階の機構を示す．以下の問 (i) ～ (iv) に答えよ．

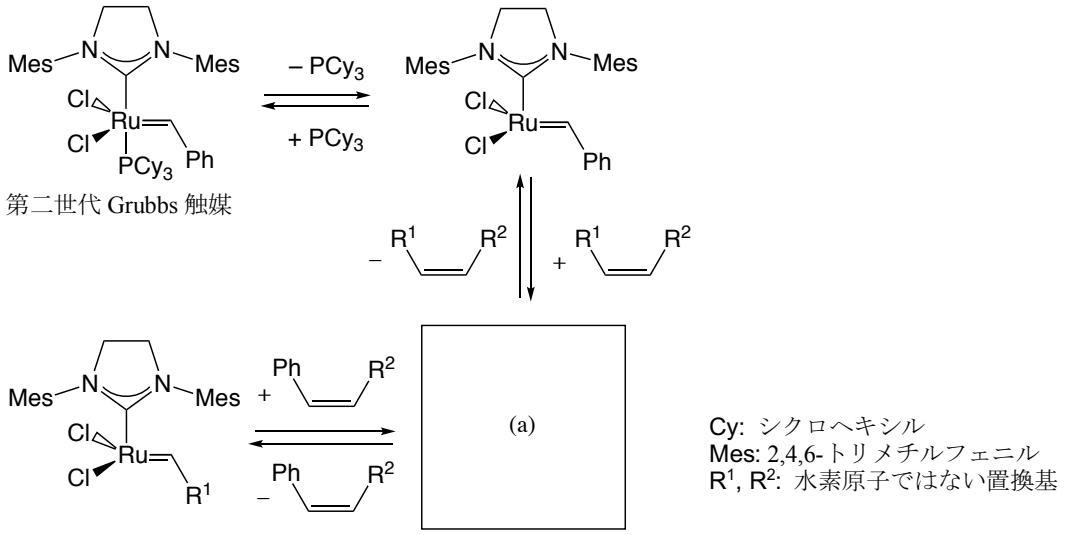


図１

(i) 18 電子則の考え方に基づき，図１の第二世代 Grubbs 触媒の中心金属の電子数を答えよ．

(ii) メタラシクロブタン (a) の構造を描け．

(iii) 図２に示すアルケン **D** を用いた反応ではアルケン **E** が生じる．アルケン **F** を用いた反応でもアルケン **E** が生成するが，アルケン **D** を用いた場合よりもアルケン **E** の生成量が少ない．その理由を説明せよ．

(iv) この第二世代 Grubbs 触媒は，ビスホスフィン錯体である第一世代 Grubbs 触媒（図２, **G**）の一つのホスフィン配位子を *N*-ヘテロ環カルベン配位子（NHC 配位子）で置き換えたものであり，もとの第一世代 Grubbs 触媒よりも反応性に富む．しかし，化合物 **H** のように第一世代 Grubbs 触媒のホスフィン配位子を二つとも NHC 配位子で置き換えるとその触媒活性はもとの錯体より悪くなる．触媒活性が悪くなる理由を説明せよ．

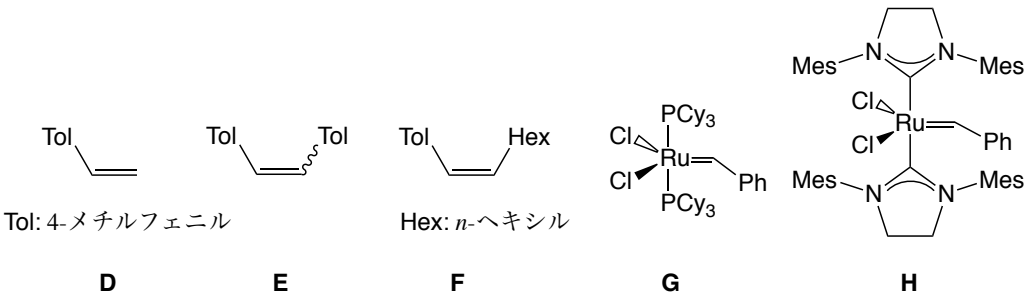


図２

［化学専門分野－Ｂ］

次の問 (1) と (2) に答えよ．（４０点）

(1) 電子移動反応に関する次の問 (i) ～ (iii) に答えよ．

(i) 電子供与体 D と電子受容体 A 間の電子移動反応(I)を考える．正味の電子移動速度定数 k_{obs} を(II)中に示す速度定数 k_a，k_b，k_{et}，k_r，k_d を用いて表せ．導出過程も示すこと．ただし，(a)は D と A が溶媒中を拡散して衝突した後の錯体，(b)は溶媒に囲まれたイオン対，(c)は溶媒によって分離されたそれぞれのイオンを表す．反応は定常状態に達しており，(c)の生成速度を v としたとき(III)が成り立つと仮定せよ．

$$\mathrm{D} + \mathrm{A} \xrightarrow{k_{obs}} \mathrm{D}^{+\bullet} + \mathrm{A}^{-\bullet} \qquad \text{(I)}$$

$$\mathrm{D} + \mathrm{A} \underset{k_b}{\overset{k_a}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{(a)}}{\mathrm{DA}} \underset{k_r}{\overset{k_{et}}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{(b)}}{\mathrm{D}^{+\bullet}\mathrm{A}^{-\bullet}} \xrightarrow{k_d} \underset{\text{(c)}}{\mathrm{D}^{+\bullet} + \mathrm{A}^{-\bullet}} \qquad \text{(II)}$$

$$v = k_{obs}[\mathrm{D}][\mathrm{A}] = k_d\,[\mathrm{D}^{+\bullet}\mathrm{A}^{-\bullet}] \qquad \text{(III)}$$

(ii) (II)において(b)が(a)に戻るよりも(c)になる方が圧倒的に速い（$k_r \ll k_d$）とすると，k_{obs} はどのように表されるか示せ．

(iii) 電子移動が拡散律速の反応であるためにはどのような条件が必要か答えよ．

［化学専門分野－Ｂ］

(2) 次の文章は２成分系の化学熱力学の基本方程式についてのべたものである. 次の問 (i) と (ii) に答えよ.

A と B の２成分の混合物の全ギブスエネルギー G は，各成分の混合組成での化学ポテンシャル μ_{A} および μ_{B} と，各成分の物質量 n_{A} および n_B を用いて（ア）で表される．また，全ギブスエネルギーは，圧力 p と温度 T の関数でもあり $G(p,T,n_{\mathrm{A}},n_{\mathrm{B}})$ とも書け，その微小変化dG は，次の関係式

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n_{\mathrm{A}},n_{\mathrm{B}}} = V, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_{\mathrm{A}},n_{\mathrm{B}}} = -S$$

を用いて（イ）と書ける．ここで，V は体積，S はエントロピーである．（イ）は，化学熱力学の基本方程式と呼ばれている重要な関係式である．ここで，（ア）と（イ）から化学ポテンシャルの微小変化と V，S の間には関係式（ウ）が成り立つ事が解かる．この関係から定圧・定温条件では，２成分系での化学ポテンシャルに関するギブス–デュエムの関係式（エ）が導ける．

(i) （ア）～（エ）に当てはまる式を記せ.

(ii) 成分 A の化学ポテンシャルは，活量 a_{A} を用いて次のように書けるものとする.

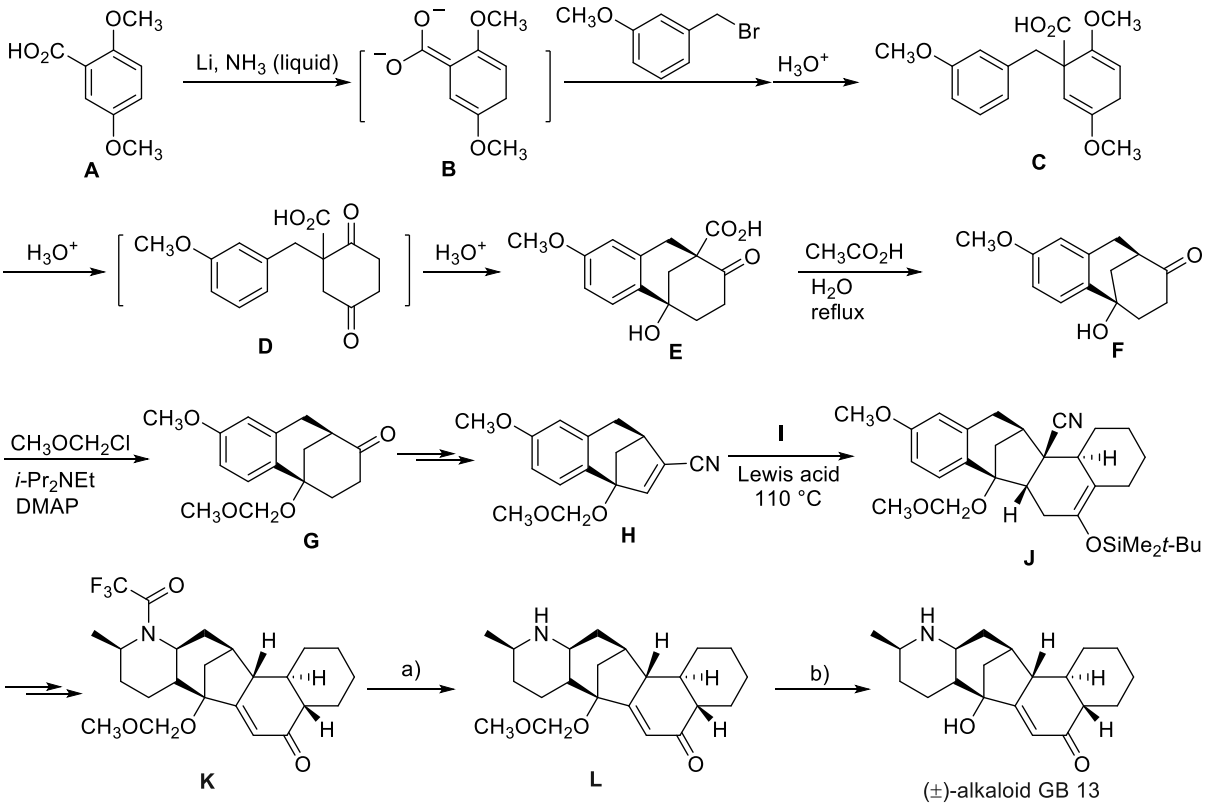
$$\mu_{\mathrm{A}} = \mu_{\mathrm{A}}^{\ominus} + RT\ln a_{\mathrm{A}}$$

ここで，R は気体定数である．この場合の成分 B の化学ポテンシャルの温度に対する傾き $\mathrm{d}\mu_{\mathrm{B}}/\mathrm{d}T$ を物質量と a_{A} を用いて表す式を求めよ．式の導出過程も示せ．$\mu_{\mathrm{A}}^{\ominus}$ は，標準状態における混合組成での A の化学ポテンシャルである.

[化学専門分野－C]

次の問 (1) と (2) に答えよ．（４０点）

(1) 下図のアルカロイド合成に関する問 (i) ～ (iv) に答えよ．



(i) 化合物 **C** から **E** への変換は, 加水分解によって生じたジケトン **D** の分子内の芳香族求電子置換反応である．ジケトン **D** から **E** への反応機構を記せ．ただし，電子の移動を曲がった矢印を用いて記すこと．

(ii) **F** から **G** への変換過程で使用されている DMAP [4-(dimethylamino)pyridine] の構造式を記せ．

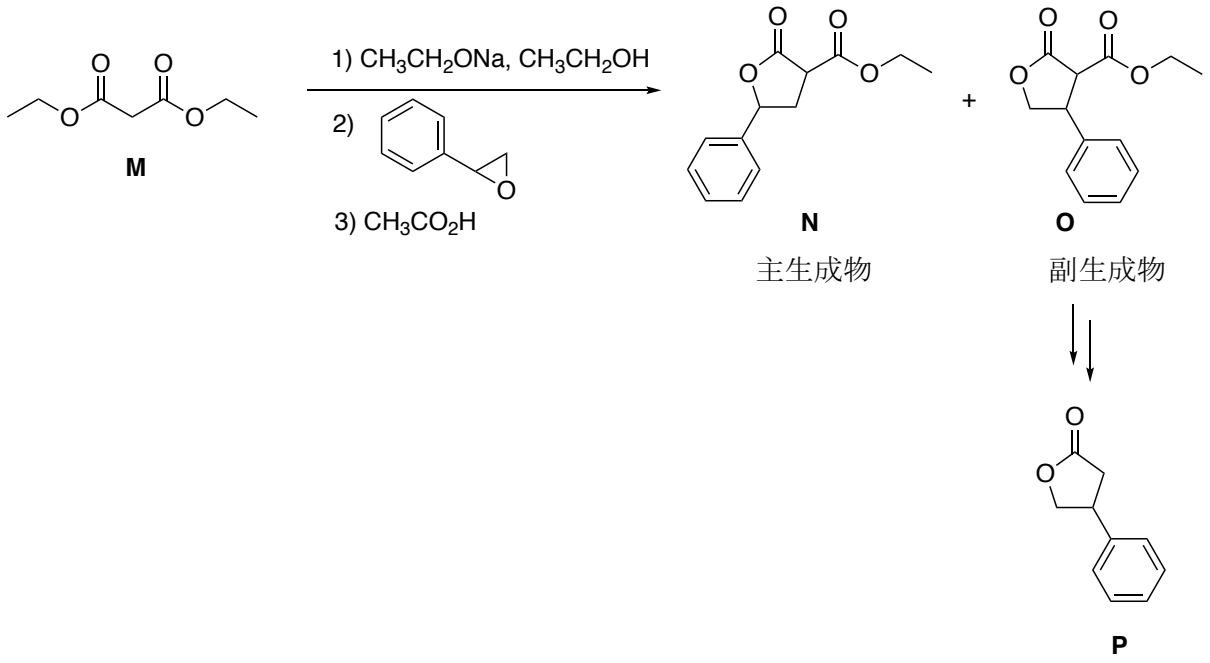
(iii) Lewis acid 存在下，化合物 **H** は化合物 **I** と反応し化合物 **J** を与える．化合物 **I** の構造式を記せ．

(iv) 化合物 **K** は二段階を経てアルカロイド GB 13 へ変換された．a) と b) にあてはまる最も適切な試薬の組み合わせを次の (あ) ～ (か) の中から選び記号で記せ．

(あ)	a)	K_2CO_3, H_2O	b)	dilute HCl
(い)	a)	dilute HCl	b)	K_2CO_3, H_2O
(う)	a)	Pd/C, H_2	b)	CH_3CO_2H
(え)	a)	CH_3CO_2H	b)	Pd/C, H_2
(お)	a)	K_2CO_3, H_2O	b)	NaH, EtOH
(か)	a)	NaH, EtOH	b)	K_2CO_3, H_2O

［化学専門分野－C］

(2) 次の反応式に関する問 (i) ～ (iii) に答えよ.



(i) 化合物 **M** から化合物 **N** が生成する反応機構を記せ．ただし，電子の移動を曲がった矢印を用いて記すこと.

(ii) 化合物 **N** と **O** のうち，**N** が主生成物として生じる理由を書け.

(iii) 化合物 **O** より導かれる化合物 **P** の NMR データを下に示す.

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 7.22−7.41 (m, 5H), 4.67 (dd, J = 9.0, 7.9 Hz, 1H), 4.28 (dd, J = 9.0, 8.1 Hz, 1H), ①<u>3.80 (m, 1H)</u>, 2.93 (dd, J = 17.5, 8.1 Hz, 1H), 2.67 (dd, J = 17.5, 6.1 Hz, 1H);
^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ ②<u>176.3</u>, 139.2, 128.9, 127.4, 126.5, ③<u>73.8</u>, 40.8, 35.4.

(a) 下線部①のシグナルに対応する水素を○で囲め.
(b) 下線部②のシグナルに対応する炭素を□で囲め.
(c) 下線部③のシグナルに対応する炭素を△で囲め.