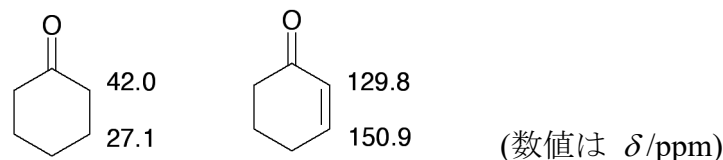
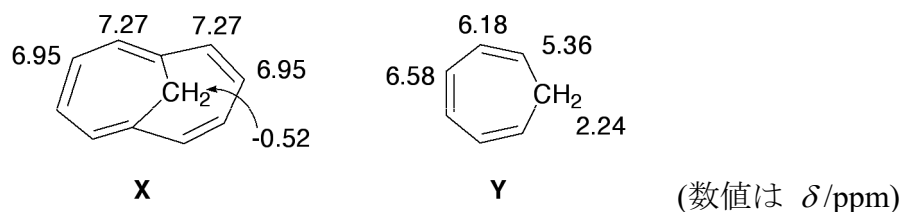


問1 次の2つの化合物の  $^{13}\text{C}$  NMR の化学シフトは、カルボニル基から離れるに従ってある傾向がみられる。それぞれの化合物が以下の化学シフトを示すことの原因を簡潔に述べよ。構造式等の図を用いなさい。



問2  $10\pi$  共役系環状ポリエンの電子構造を調べるために、下図に示す化合物 **X** が合成された。 $\pi$ 共役系の平面からのずれはわずかであった。参考とする化合物 **Y** とともに  $^1\text{H}$  NMR データを下に記す。

- (a) 芳香族性に関する Hückel 則とはなにか。  
 (b) **Y** と比較して **X** の化学シフトには特徴がある。この原因について、図を用いて簡潔に述べよ。

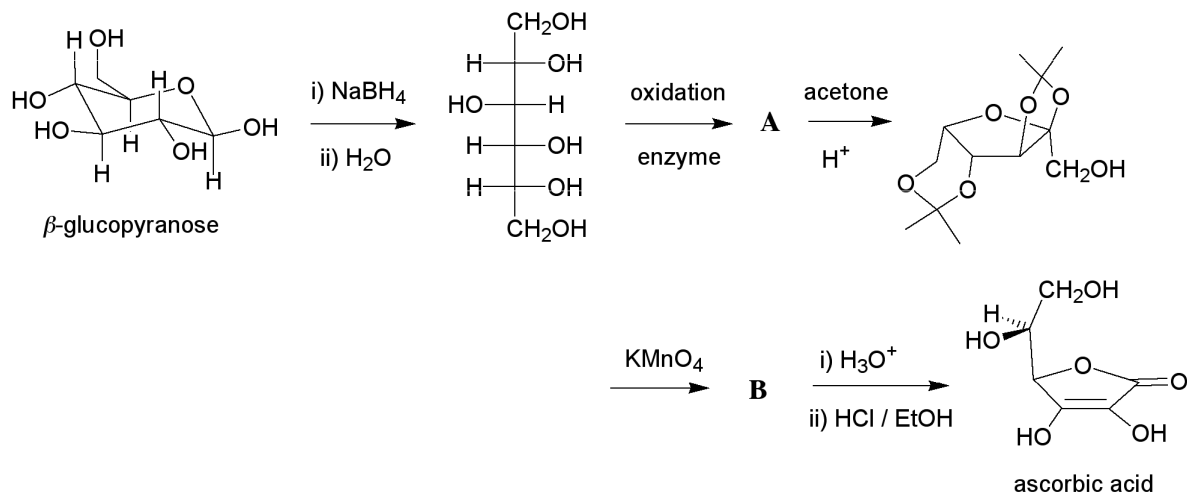


問3 化合物 **A** (分子式:  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ ) は、IR スペクトルで  $1716\text{ cm}^{-1}$  に吸収を示すが、 $3100\text{ cm}^{-1}$  以上には吸収を示さない。ヨードホルム試験は陽性である。適当な塩素化試薬を用いることにより **A** を化合物 **B** (分子式:  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Cl}_2$ ) に変換できる。**B** は  $^1\text{H}$  NMR で、 $3\text{H}$  に相当する一重線、 $1\text{H}$  に相当する七重線、および  $6\text{H}$  に相当する二重線を示す。**B** をアルコール性水酸化カリウムで処理するとアレン型の炭化水素 (**C**) に変換できる。**C** はマススペクトルにおいて  $m/z$  68 の分子イオンピーク ( $\text{M}^+$ ) を示し、IR スペクトルで  $1960\text{ cm}^{-1}$  に吸収を示す。また、**C** を煮沸した不活性溶媒中でナトリウムと反応させた後、希酸水溶液で処理すると **C** の異性体である **D** となり、この IR スペクトルは  $2120\text{ cm}^{-1}$  に吸収を示す。**D** はナトリウムアミドと反応して、化合物 **E** を生成し、これをアセトンと反応させた後に希酸水溶液で処理すると、**F** が得られる。 $1\text{ mol}$  の **F** は触媒存在下で  $2\text{ mol}$  の水素を吸収して、2,5-ジメチル-2-ヘキサノールとなる。

- (a) 化合物 **A** ~ **F** の構造式を記せ。  
 (b) 下線部の  $1716\text{ cm}^{-1}$  と  $2120\text{ cm}^{-1}$  は、それぞれの官能基に由来するか。  
 (c) 化合物 **B** のマススペクトルでは、分子イオン ( $\text{M}^+$ ) に特徴的なスペクトルパターンが見られる。この特徴を述べよ。また、この事実を分子式決定に役立てる手順を述べよ。

## 4 有機化学

問1 下の反応式は、 $\beta$ -D-グルコピラノース ( $\beta$ -D-glucopyranose) からアスコルビン酸 (ascorbic acid) を合成する経路を示したものである。以下の問に答えよ。



- 出発物質の立体異性体 (stereoisomer) はいくつあるか。この物質自身を含めた総数で答えよ。
- 第一段階の反応機構 (reaction mechanism) を示せ。
- 化合物 **A** の構造式を Fischer 投影式により記せ。アセトン (acetone) 保護された次の段階の生成物の構造式から考える必要がある。
- もし **A** を与える反応で、特殊な酵素 (enzyme) を使わずに酸化を行なったならば、どのような困難が予想されるか。
- 化合物 **B** の構造式を記せ。
- アスコルビン酸は酢酸より強い酸性を示す ( $pK_a = 4.17$ )。この理由を説明せよ。

- 問2 (a) ニトロベンゼン (nitrobenzene) は求電子置換反応 (electrophilic substitution reaction) に対して、オルト-パラ (ortho-para) あるいはメタ (meta) のどちらの配向性 (orientation) を有するか。求電子試薬 (electrophile)  $E^+$  が、メタ位およびパラ位に攻撃した場合のそれぞれの中間体 (intermediate) について共鳴構造 (resonance form) を描いて、この配向性を説明せよ。特別に安定な、あるいは不安定な極限構造式 (canonical structure) をマークすること。オルト位の場合はパラ位の場合の議論に準ずるので、ここでは省略する。
- (b) ピリジン (pyridine) は求電子置換反応に対し3位配向性をもつ。ところが、ピリジンN-オキシド (pyridine N-oxide) は求電子置換反応に対して、2,4位配向性を有する。このピリジンN-オキシドの4位配向性について、最も適切と思われる反応中間体の極限構造式を一つだけ示して説明せよ。
- (c) ピリジンは過安息香酸 (perbenzoic acid) で N-オキシドに変換できる。また、ピリジンN-オキシドは  $PBr_3$  で還元 (reduction) してピリジンに戻すことができる。これらを利用して、ピリジンから4-アミノピリジン (4-aminopyridine) を合理的に合成する経路を考案せよ。

## 2 無機化学

問1 H 原子における主量子数 (principal quantum number) が 1 の軌道エネルギー (orbital energy) は  $-R$ , 軌道半径 (orbital radius) は  $a_0$  である。次の (a)~(c) を  $R$  と  $a_0$  を用いて示せ。

- (a) H の主量子数 2 の軌道エネルギー
- (b)  $\text{He}^+$  の主量子数 1 の軌道半径
- (c) He の第二イオン化エネルギー (the second ionization energy)

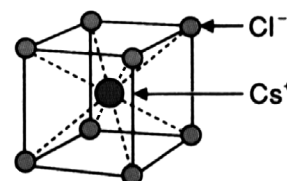
問2 結晶中の KCl の核間距離 (internuclear distance) は  $3.14 \text{ \AA}$  である。遮蔽効果 (shielding effect) に関する Slater の規則を用いて、それぞれのイオン半径 (ionic radius) を求めよ。イオン半径は最外殻軌道半径で近似できることとする。K と Cl の原子番号  $Z$  (atomic number) はそれぞれ、19 と 17 である。

なお、最外殻電子の主量子数が 2 以上であるとき、Slater の規則は以下の通りである。

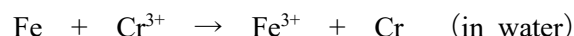
- (1) 有効核電荷 (effective atomic number) は、 $Z_{\text{eff}} = Z - \sigma$  で表される。 $\sigma$  は遮蔽定数 (shielding constant) である。着目する電子以外の電子は、 $\sigma$  に対して以下のような寄与をする。
- (2) 着目する電子の殻 (shell) に属する他の電子の寄与は、1 つ当たり 0.35 である。
- (3) 一つ内側の殻に属する電子の寄与は、1 つ当たり 0.85 である。
- (4) 二つ以上内側の殻に属する電子の寄与は、1 つ当たり 1.00 である。

問3 1 対 1 の組成比のイオン性結晶 (ionic crystal) では、NaCl 型の結晶構造のほかに CsCl 型構造 (右図) もよく見いだされる。

- (a) CsCl 型をとりうるための限界半径比 (critical radius ratio)  $r_+/r_-$  を求めよ。ただし、 $r_+$  と  $r_-$  はそれぞれ陽イオンと陰イオンのイオン半径である。
- (b) KCl は NaCl 型の結晶構造をとる。KBr が CsCl 型をとりにくいことを説明せよ。陰イオンの半径  $r(\text{Br}^-)$  と  $r(\text{Cl}^-)$  の大小関係に言及して、定性的に判断するだけでよい。

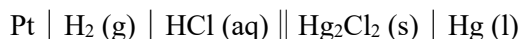


問4 下表に示す標準電極電位  $E^\circ$  (standard electrode potential) を参考にして、次の反応が  $25^\circ\text{C}$  で自発的に進行するかどうかを判定せよ。また、その理由も述べよ。

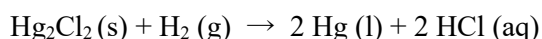


電極	$\text{Cr}^{3+}   \text{Cr}$	$\text{Fe}^{3+}   \text{Fe}$
$E^\circ / \text{V (vs. NHE)}$	-0.744	-0.036

問5 次の電池の起電力 (electromotive force) は、295, 305 K においてそれぞれ  $+0.2699$ ,  $+0.2669 \text{ V}$  である。



下に示す反応の標準状態 (ここでは計算の便宜のために 300 K とする) における反応自由エネルギー (reaction free energy)  $\Delta G^\circ$ , 反応エントロピー (reaction entropy)  $\Delta S^\circ$ , 反応エンタルピー (reaction enthalpy)  $\Delta H^\circ$  を次の手順によって求めるとき、空欄 [ア] ~ [カ] に入れるべき適切な数値を記せ。計算の過程も示すこと。



295 K と 305 K の中点は 300 K である。直線内挿して 300 K における標準起電力  $E^\circ$  は

[ ア ] V である。反応式中で移動する電子数は  $n = [ \text{イ} ]$  であることに注意して、

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ = [ \text{ウ} ] \text{ J mol}^{-1}$$

となる。ここで、 $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$  である。また、 $\Delta S^\circ = -(\partial(\Delta G^\circ)/\partial T)_P = nF(\partial E^\circ/\partial T)_P$  であるから、標準起電力の温度係数として、 $(E^\circ_2 - E^\circ_1)/(T_2 - T_1) = [ \text{エ} ] \text{ VK}^{-1}$  を用いると、標準反応エントロピーは、

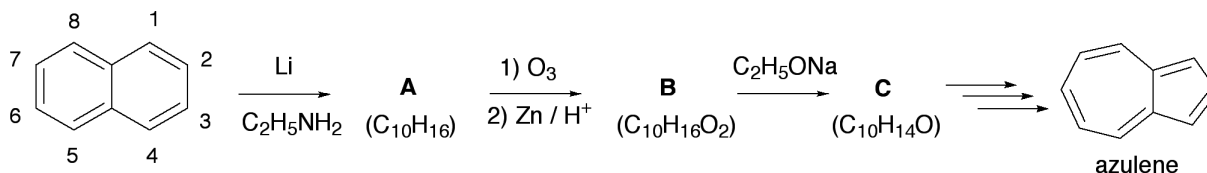
$$\Delta S^\circ = [ \text{オ} ] \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

である。最後に、標準反応エンタルピーは次のように求められる。

$$\Delta H^\circ = \Delta G^\circ + T\Delta S^\circ = [ \text{カ} ] \text{ J mol}^{-1}$$

### 3 有機化学

問1 次の反応式は、naphthalene から異性体の関係にある azulene を合成するスキーム(scheme)である。これについて以下の間に答えよ。第一段階では naphthalene が  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$  中で金属 Li により還元 (reduction) されて、1,2,3,4,5,6,7,8-octahydronaphthalene (A) となる。

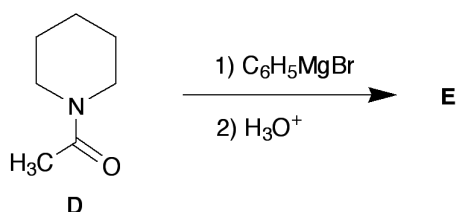


- 化合物 A をオゾン分解 (ozonolysis) して得られる化合物 B の構造式を書け。
- 化合物 B は塩基で処理すると化合物 C になる。この構造式を記せ。
- 前問 (b) の反応機構を記せ。
- azulene の双極子モーメント (dipole moment) は 1.08 D と測定されており、炭化水素としては非常に大きな値である。その理由を述べよ。
- azulene はジアゾニウム塩 (diazonium salt) とカップリング (coupling) する。五員環側と七員環側のどちらで反応しやすいか。理由とともに答えよ。

問2 アルケン (alkene) の  $\text{Br}_2$  付加反応 (addition reaction) に関する以下の間に答えよ。

- trans*-2-butene から (2*R*,3*S*)-2,3-dibromobutane が立体特異的 (stereospecific) に得られる。この理由を説明せよ。
- trans*-1-phenyl-1-propene から (a) と同様の条件で反応を行なうと、88% の (1*R*,2*S*)-1-phenyl-1,2-dibromopropane 及びその鏡像体 (enantiomer) と、12% の (1*R*,2*R*)-1-phenyl-1,2-dibromopropane 及びその鏡像体得られる。(a) の結果と比較し、その差が生じる理由を説明せよ。
- trans*-1-(4-nitrophenyl)-1-propene を用いた場合、(b) と比較して立体選択性 (stereo-selectivity) は向上するか、低下するか。理由とともに答えよ。

問3 下式のように、化合物 D は Grignard 試薬  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  と反応して化合物 E を与える。E は次の分光的性質を持っている。



MS  $m/z$  120 ( $\text{M}^+$ , 30%), 105 (100%).

IR  $1690 \text{ cm}^{-1}$ .

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  2.59 (s, 3H), 7.32-7.68 (m, 3H), 7.94-7.96 (m, 2H).

- (a) 化合物 **E** の構造式を記せ。
- (b) 反応機構を示せ。
- (c) フラグメントイオン (fragment ion) として,  $m/z$  105 が強く観測される理由を, 構造式等を使って説明せよ。
- (d) 化合物 **E** の  $^{13}\text{C NMR}$  ( $^1\text{H}$  decoupled  $^{13}\text{C}$  spectrum) には何本の共鳴線が観測されるか。

3b

## 化学

反応機構を説明する問では電子対の移動を巻矢印 ( $\curvearrowright$ ) で示し, 中間体の構造も示すこと。

- (1) 第四周期元素のうち, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn の原子番号は順に 25 から 30 である。
  - (a) 分光化学系列とは何か。2 行程度で答えよ。
  - (b)  $\text{MnSO}_4$  はほとんど無色である。この理由を d-d 遷移の観点から説明せよ。
  - (c)  $\text{Co}^{2+}$ の八面体型錯体について次の問に答えよ。
    - (i) d 軌道の電子配置を高スピン型と低スピン型に分けてそれぞれ示せ。
    - (ii) 前問 (i) の 2 つの電子配置について, スピンだけを考えたときの有効ボーア磁子数を求めよ。 $\sqrt{2} = 1.41$ ,  $\sqrt{3} = 1.73$ ,  $\sqrt{5} = 2.24$ ,  $\sqrt{7} = 2.65$  とする。
  - (d) 錯化学の黎明期には, 立体異性体の数から配位構造の推定が行われた。 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$  において, 配位構造が (i) 正八面体, (ii) 正六角形, であるとしたら, 異性体の数はそれぞれいくつか。
  - (e)  $\text{Fe}(\text{s}) | \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) | \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) | \text{Cu}(\text{s})$  で表される電池について次の問に答えよ。なお, 次の反応の標準電極電位  $E^\circ$  (水素電極基準) は, それぞれ反応式の右に示した通りである。



- (i) この電池全体の反応を記せ。
  - (ii) 電池全体の反応の Gibbs エネルギー変化は標準状態で何  $\text{kJ mol}^{-1}$  か。Faraday 定数を  $9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$  とせよ。
  - (iii)  $\text{Cu}^{2+}$  の活量を高くして,  $\text{Fe}^{2+}$  の活量を低くしたとき, この電池の起電力は大きくなるか, 小さくなるか。理由とともに 3 行程度で答えよ。
- (2) (a) ブロモシクロプロパンの質量スペクトルにおいて, 分子イオンに見られる特徴を述べよ。
  - (b) ブロモシクロプロパンの  $^1\text{H}$  および  $^{13}\text{C NMR}$  において, 化学シフトの異なるシグナルはそれぞれいくつ観測されるか。構造式のそれぞれの原子に番号を付して答えよ。

(3) 立体化学に関する次の問に答えよ。

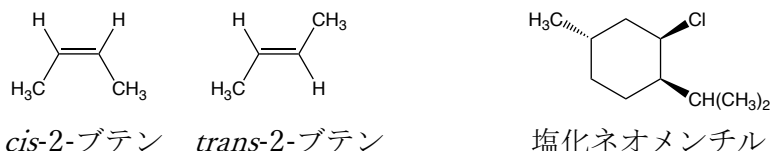
(a) cis-2-ブテンと臭素  $\text{Br}_2$  の反応では、互いに鏡像体の関係にある生成物 **A**, **B** が得られる。一方, trans-2-ブテンと  $\text{Br}_2$  の反応では単一の生成物 **C** が得られる。

(i) **A**, **B**, **C** の構造式をそれぞれ立体化学がわかるように書け。

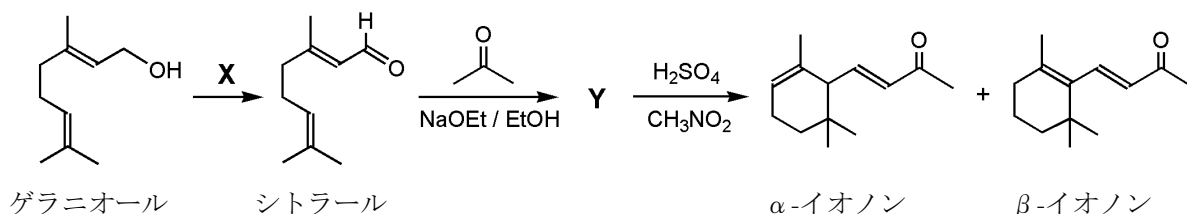
(ii) trans-2-ブテンから **C** を与える反応機構を示せ。

(b) 塩化ネオメンチルを  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  中  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-\text{Na}^+$  と反応させた。得られる E2 反応生成物の構造式を記せ。また反応機構を説明せよ。

(c) 乳酸  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$  の鏡像体の混合物からそれぞれの鏡像体を分離する方法とその原理を 3 行程度で述べよ。



(4) 次に示す反応は, ゲラニオールからレモンの香りを持つシトラールを経て, スミレの香りをもつイオノン (ヨノン) を合成する経路である。次の問に答えよ。



(a) 適当な反応試薬 **X** を記せ。

(b) 化合物 **Y** の構造を示し, **Y** を生成する反応機構を説明せよ。

(c) 化合物 **Y** から  $\alpha$ -および  $\beta$ -イオノンに至る反応機構を説明せよ。

## 4

## 無機・有機化学

(1) Moseley は, 一連の元素について **K 線**と **L 線**と呼ばれる特性 X 線の波長を測定した。K 線と L 線はそれぞれ **K 殻**と **L 殻**に関連付けられている。特性 X 線の波長から振動数  $\nu$ を求め, その平方根を原子番号  $Z$ の順に配列したところ, それぞれの系列のデータが直線上に並ぶことがわかった。 $\nu_0$ を定数とすると,

$$\text{K 線の系列: } \sqrt{\nu} = Q_K \sqrt{(3/4)\nu_0}, \quad Q_K = Z - 1$$

$$\text{L 線の系列: } \sqrt{\nu} = Q_L \sqrt{(5/36)\nu_0}, \quad Q_L = Z - 7.4$$

これにより, 原子番号が未確定であった元素の原子番号を明らかにするとともに, 未知元素の存在も予言した。特性 X 線の放出にかかわる二つのエネルギー準位を理解するためには, 量子論を必要とする。その当時発表されたばかりの Bohr の原子模型と調和させつつ, Moseley は実験結果を解釈した。

(a)  $\nu_0$ に掛けられている係数  $3/4$  や  $5/36$  は何に由来するか。

(b) Moseley による実験結果の解釈を 5 行程度で説明せよ。

(c)  $Q_K$ と  $Q_L$ について,  $Z$ から引かれている数値  $1$  や  $7.4$  はどのような意味を持つか。

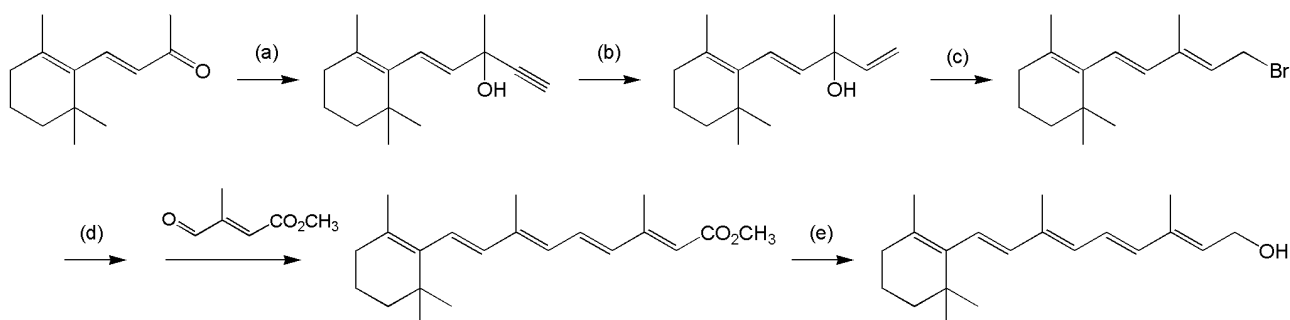
(2)  $\text{CuF}_2$  結晶で,  $\text{Cu}^{2+}$  には 6 個の  $\text{F}^-$  イオンが配位している。6 つの  $\text{Cu-F}$  結合のうち 4 つの結合長が 193 pm, 2 つの結合長が 227 pm である。このようになる理由を, d 軌道準位および電子配置

を図示して答えよ。結合長が異なることを定性的に説明できればよい。Cu の原子番号は 29 である。

(3) 次の設問に答えよ。

- (a) 光学活性物質 X は C, H, O からなる。質量スペクトルにおいて X の分子イオンのピークが  $m/z = 86$  に現れた。赤外吸収スペクトルにおいて X は  $1730\text{ cm}^{-1}$  に強い吸収を見せたが  $3100\sim 3500\text{ cm}^{-1}$  付近には目立った吸収をもたなかった。この X の構造式を示せ。原子量 H 1, C 12, O 16。
- (b) 4-ニトロアニリンは、アセトアニリドをニトロ化し、続いて加水分解することにより得られる。アニリンを直接ニトロ化すると、配向性が変化して目的としない異性体がかなり副生する。この異性体の構造式を示すとともに、この異性体を与える配向性を、反応中間体の構造式と巻矢印 (  $\curvearrowright$  ) を用いて説明せよ。
- (c) 水存在下で trans-2-ブテンを臭素化するとブロモヒドリンが得られる。このブロモヒドリンはどのような立体化学を持つか。この生成物を与える反応機構を、巻矢印を用いて説明し、生成物にキラル中心があればそれに R, S を付け。

(4) 次の反応はビタミンAの合成経路である。各段階 (a) ~ (e) で使われる試薬について、以下の選択肢の中から最適なものを選び、反応を説明せよ。選択肢の中では「/」や「i), ii)」により重要な反応条件や手順が示されているが、処理の一部は略されている。



選択肢

- |  |  |   |
|--|--|---|
| (ア) Na-C≡C-H / NH <sub>3</sub>                                   | (イ) Br-C≡C-H / Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> , K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | (ウ) LiAlH <sub>4</sub>  |
| (エ) NaBH <sub>4</sub>  | (オ) H <sub>2</sub> / Lindlar 触媒  | (カ) <u>m-クロロ過安息香酸</u>   |
| (キ) PhNMe <sub>3</sub> <sup>+</sup> Br <sub>3</sub> <sup>-</sup> | (ク) HBr  | (ケ) Br <sub>2</sub> / hν  |
| (コ) KOH  | (サ) i) Mg, ii) CO <sub>2</sub>   | (シ) i) KCN, ii) H <sub>2</sub> O / H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>      |
| (ス) i) Hg(OAc) <sub>2</sub> , ii) NaBH <sub>4</sub>              | (セ) i) BH <sub>3</sub> , ii) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , OH <sup>-</sup>       | (ソ) i) Ph <sub>3</sub> P, ii) NaOCH <sub>3</sub> / CH <sub>3</sub> OH |
| (タ) AlCl <sub>3</sub>  | (チ) <u>無水マレイン酸</u>   | (ツ) H <sub>2</sub> O / H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>                  |