

【1】説明せよ。

- (1) Koopmans の定理
- (2)  $C_{60}$  の超原子性
- (3) B3LYP/6-31G\*\*//HF/3-21G

【2】次の括弧の中の適切なものを選び。

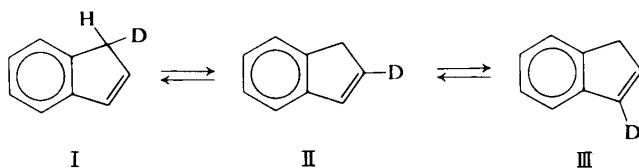
分子中の電子は、核や他の電子からのクーロン場の中で軌道運動する。もし分子中に電子をひとつ余分に注入した場合を考えると、電子-電子間のクーロン反発が(増え、減)るか、有効核荷電が(増える、減る)と考えられる。どちらにしても、軌道のエネルギー準位は(上昇、下降)し、軌道の大きさは(収縮、膨張)する。それは分子の IP を(大きく、小さく)し、EA を(大きく、小さく)する傾向がある。特にHOMO に注目した場合には、その基質分子に対する(求電子、求核、ラジカル)試薬との反応性に著しい影響を与える。実例を挙げるならば、ベンゼンに対して、電子供与基を持ったフェノラートアニオン,  $PhO^-$ , を想定すると、HOMO は(高め、低め)られて、ベンゼン環が、いわゆる(活性化、不活性化)をうけた、といわれる。一方、分子中の電子を一つ引き抜いた場合を考えると、上に述べた効果はすべて逆となり、軌道のエネルギー順位は(上昇、下降)する。例えば、ニトロベンゼンなどを考えると、ベンゼン環は(活性化、不活性化)されたとみなされる。芳香族求電子置換反応の反応活性に対する影響はフェノラートの場合とは完全に逆である。さらにこの場合、ベンゼンに比べて芳香族**求核**置換反応の反応活性は(向上する、低下する、変わらない)。

【3】Cr と Mo は「構成原理」に対する例外的原子として知られ、価電子の基底電子配置は、 $(n-1)d^5 ns^1$  のようになる。

- (1) この電子配置をとる理由を考えよ。
- (2) Mo ( $Z = 42$ ) の電子配置を  $1s^2 2s^2 \dots$  の書式に従って記せ。
- (3)  $Mo_2$  分子は分子軌道法によれば六重結合を持つと言われる。分子軌道  $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $\delta$ ,  $\sigma^*$ ,  $\pi^*$ ,  $\delta^*$  への基底電子配置を描いて説明せよ。

【4】シグマトロピー反応が起こるかどうかは、対称性に関する要請だけでなく反応系の幾何学的配置にも依存する。例えば、[1,3] と [1,5] アンタラ型転位は極めて起こりにくい。このような転位では、骨格が大きく捻れるため、電子が非局在化するのに必要な平面からずれてしまうためである。従って実際には [1,3] と [1,5] のシグマトロピー反応はスプラ型に限られる。さて、熱反応で水素の[1,3] スプラ型転位は対称禁制であるが、[1,5] スプラ型転位は対称許容である。

熱反応における水素の [1,5] シグマトロピー転位は [1,3] 転位に優先する。例えば、3-デューテリオインデン I を加熱すると標識は非芳香族炭素の位置 3 個すべてに分散されてしまう。[1,3] 転位だけでは II の生成を説明することはできない。しかしベンゼン環の p 軌道を関与させて D を [1,5] 転位させると実際に得られるすべての生成物が導かれる。



- (1) 下線部の対称性による選択律を、軌道の概略図を用いて説明せよ。
- (2) 不安定な非芳香族中間体を示しながら、反応機構を説明せよ。