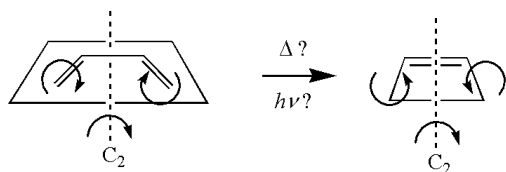


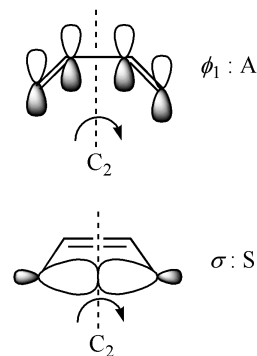
学籍番号
氏名

(1-A) ブタジエンとシクロブテンの間の閉環または開環反応（ペリ環状反応）について、熱反応・光反応のどちらが同旋で進行するかどうかを、軌道対称性保存則から調べよう。右図のように、分子面内に置いた  $C_2$  軸の  $180^\circ$  回転対称操作に対して、同旋反応が対称性を保存することを利用する。



(a) 第一段階：軌道の対称性

まず、ブタジエンの  $\pi$  軌道を4つ（下から  $\phi_1, \phi_2, \phi_3, \phi_4$ ）を、シクロブテンの  $\sigma, \pi, \pi^*, \sigma^*$  を描く。ここで、 $\sigma$  と  $\pi$  はそれぞれこの反応で形成される一重結合と二重結合に関連するものである。次に、 $C_2$  対称操作について S (Symmetric) か A (Antisymmetric) を付す。 $\phi_1$  と  $\sigma$  の対称性を右に例示する（ヒント）。最後に、4つの軌道の間に関連線を結ぶ。



(b) 第二段階：電子配置の対称性

ブタジエンでは、基底状態は  $(\phi_1)^2(\phi_2)^2$  であり、第一励起状態は  $(\phi_1)^2(\phi_2)^1(\phi_3)^1$  である。もう一つ励起状態を書く必要があるが、これは単純に第二励起とは限らない（書いてもよいが使わない）。ここで検討するのに必要な励起状態は、シクロブテンの第一励起状態に直接関連すると考えられるもう少し上の励起電子配置である。それは  $(\phi_1)^1(\phi_2)^2(\phi_4)^1$  となることを確認せよ（ヒント）。これらの電子配置について S か A を付す。最後に、3つの電子配置の間に関連線を結ぶ。

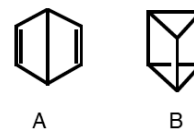


(c) 第三段階：評価

（正しい方を丸で囲め）この反応が同旋で行われることを前提にすると、{基底・第一励起} 状態を使った時に活性化エネルギーを必要としないで進行する。すなわち {熱・光} 反応条件のとき同旋である。なお、正反応も逆反応も機構は同一となる。シクロブテンの開環反応において Woodward-Hoffmann 則を適用するとき、{2・4}  $\pi$  電子数の反応であることを見抜く必要がある。

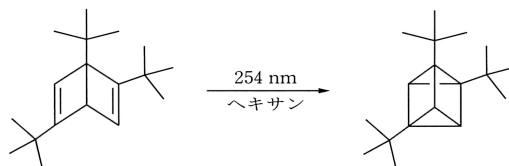
(1-B) (H25 国家公務員試験 化生薬 専門 (記述式) 試験問題から改変)

$C_6H_6$  の異性体として、Dewar ベンゼン(A)とプリズマン(B)が知られており、このような歪みをもった化合物を合成するのに、しばしば光反応が用いられる。以下に述べられているように、歪みのエネルギーは大変大きく、これをエネルギー貯蔵に使えるかどうか検討されたことがある。



(a) A は、ベンゼンに比べて約 250 kJ/mol 不安定であるにもかかわらず、暗所室温でベンゼンへ変換されるのは大変遅く、半減期約 2 日である。ベンゼンへの変換の  $E_{act}$  が大きいのはこの反応が熱反対称禁制であることに帰せられている。説明せよ。(ヒント: シクロブテンとブタジエンとの変換を適用してみよ)

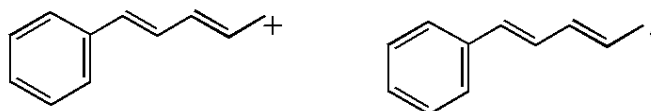
(b) つぎの反応式を [2+2] 光環化付加反応とみなして、反応機構を説明せよ。なお、*t*-ブチル基 ( $(CH_3)_3C-$ ) は、化合物を安定化させるためだけに導入されたものである。



(2) 鉄の単体は強磁性体である。しかし溶鉱炉から取り出した鉄は自らが磁石になっているようには見えない。磁場中に置いて磁化させたあとには、磁石になる。これはどのような機構によるものか。以下のキーワードを使うこと: 磁区、磁壁、磁気異方性、活性化エネルギー

(3) ポリアセチレンは絶縁体である。ドーピングにより金属電導性を獲得する。ポーラロンモデルに基づきこの変化を説明せよ。ドーピング前後およびドーピング量の多寡に応じたバンド構造を模式的に示すこと。

(4) 左の分子の陽電荷の密度分布を、右の分子にNBMO法を用いることにより求めよ。当然ではあるが分子全体で陽電荷密度の総和が +1、スピン密度の総和が 1 である。



(5) 以下の語について、知るところを述べよ。各 2 行。

(a) フラーレンの超原子性

(b) TTF-TCNQ

(c) 強誘電体

(d) (固相反応における) Schmidt 則