【出題の意図】

必須問題

〔Ⅰ〕

(a) 金属錯体の幾何異性体と配位子の性質の基礎的理解度を問う。

(b)

（ⅰ）電子構造とともに原子サイズが結合の強さに影響を及ぼすことの理解を問う。

（ⅱ）固体を形成する結合にはいくつかの種類があり，結合の種類によって，傾向が異なることの理解を問う。

〔Ⅱ〕

（ⅰ）調和振動子の量子化学的性質の理解度を問う。

（ⅱ）調和振動子の熱力学的性質の理解度を問う。

〔Ⅲ〕

（ⅰ）アルケンの代表的変換反応であるヒドロホウ素化や酸化について，その位置選択性，立体選択性や反応形式の理解度を問う。

（ⅱ）複素芳香環の求電子置換反応について，位置選択性や反応形式の理解度を問う。

（ⅲ）カルボン酸を用いた連続的な変換反応について，その反応形式の理解度を問う。

選択問題

〔1〕

(a) 有機金属錯体の基本反応について，反応機構の理解度を問う。

(b)

（ⅰ）固体を形成する結合は複数のタイプの結合が含まれることと，結合の種類によって性質が異なることの理解を問う。

（ⅱ）半導体のバンドギャップは価電子帯と伝導帯のエネルギー差に対応するため，光吸収の遷移エネルギーからバンドギャップが見積もられることの理解を問う。

（ⅲ）超原子価状態の電子構造に関する理解を問う。

〔2〕

（ⅰ）量子化学における演算子，固有関数，固有値の理解度を問う。

（ⅱ）分子構造と気体の熱容量における理解度を問う。

（ⅲ）化学反応速度の理解度を問う。

（ⅳ）水素原子の波動関数，動径分布関数，量子数の理解度を問う。

〔3〕

（ⅰ）炭素—炭素結合の切断を伴う転位反応の理解度を問う。

（ⅱ）クライゼン転位反応について，反応機構と立体化学の理解度を問う。

解答例

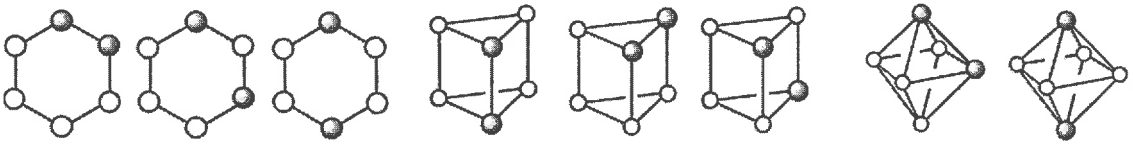
必須問題

〔Ⅰ〕

(a)

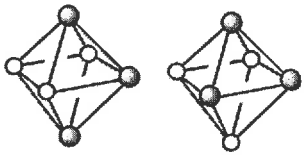
(ⅰ)

正六角形，正三角柱には，それぞれ三種の異性体が可能だが，正八面体では二種のみしか存在しないため。



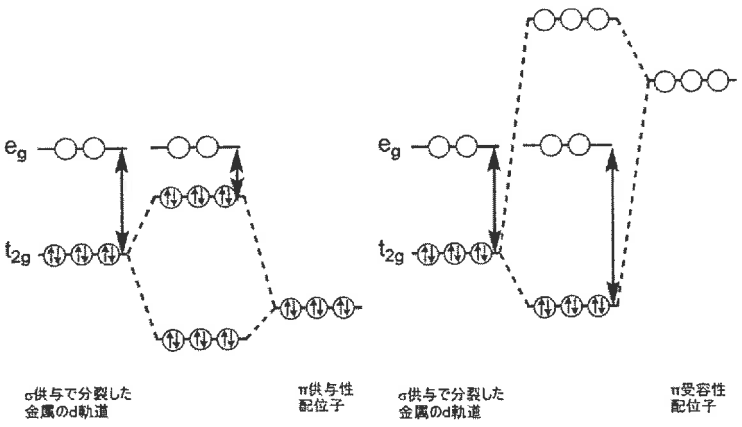
正六角形　　正三角柱　　正八面体

(ⅱ)



mer 体 と *fac* 体が存在する。

(ⅲ)



π供与性配位子はエネルギーレベルが t_{2g} 軌道よりも低く，相互作用によって金属の t_{2g} 軌道のエネルギーレベルを高くするので，d 軌道の分裂は小さくなる。

π 受容性配位子のエネルギーレベルは t_{2g} 軌道よりも高く，相互作用によって金属の t_{2g} 軌道のエネルギーレベルを低くするので，d 軌道の分裂は大きくなる。

(iv) Cl は，N よりも電気陰性なのでσ供与性が小さいことに加えてπ供与性なので d 軌道の分裂が最も小さく，吸収極大は最も長波長となる。

NO_2^-は，π受容性をもつので，π受容性をもたない NH_3 よりも d 軌道の分裂が大きく，吸収極大は最も短波長となる。

したがって，吸収波長の短い順に，$[Co(NO_2)(NH_3)_5]^{2+}$ ＜ $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ ＜ $[Co(Cl)(NH_3)_5]^{2+}$ となる。

（実測値　L= Cl^-　534 nm,　L=NH_3　477 nm　L=NO_2^-　457 nm）

(b)

(ⅰ)

(1) 14 族元素は，原子番号の増加に伴って原子半径が大きくなり，軌道の重なりが低下して，結合性軌道の安定化エネルギーが小さくなるため，C-C > Si-Si > Ge-Ge の順に単結合エネルギーが低下する。

(2) N-N は，軌道の重なりは良いが，結合距離が短いため孤立電子対間の反発が大きいことから，結合エネルギーは小さくなる。一方 P-P では，原子半径の増大により孤立電子対間の反発が緩和されるため結合エネルギーが大きくなる。さらに As-As では，軌道の重なりが低下して結合性軌道の安定化エネルギーが小さくなるため，N-N < P-P > As-As の関係となる。

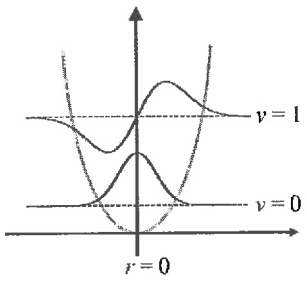
(3) 窒素 N は原子サイズが小さく，多重結合（N≡N 三重結合）を形成しやすいため，単体は N_2 分子として存在し，常温・常圧で気体である。一方，リン P は，安定な多重結合を形成しにくく，より大きな分子を形成するため，単体は固体として存在する。

(ⅱ) アルカリ金属単体はクーロン力による金属結合の割合が多い。この結合は距離が長くなるほど弱くなるため，原子サイズが大きくなるほど融点は低くなる。一方，希ガス結晶は，周期（原子番号）が大きくなるにつれて電子の数が増え，原子間にはたらく分子間力（ファンデルワールス力）が強くなるため，高周期になるほど融点は高くなる。（分子質量は関係がない）

［Ⅱ］

（ｉ）　(1)　ゼロ点エネルギー

(2)

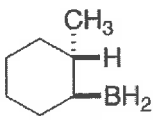


(3)　1　　(4)　0

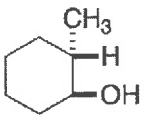
（ii）　(1)　$\frac{1}{1-\exp\left(-\frac{hc\tilde{\nu}}{kT}\right)}$　　(2)　$\frac{Nhc\tilde{\nu}}{\exp(\beta hc\tilde{\nu})-1}$　　(3)　並進，回転

［Ⅲ］

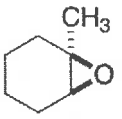
（ｉ）



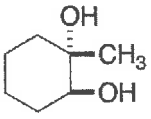
1



2

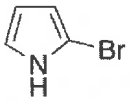


3



4

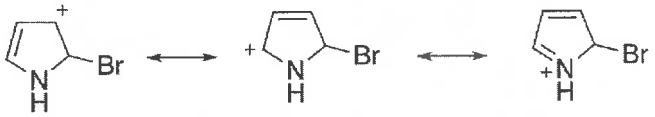
（ii）



5

理由：C2 位での反応が三つの共鳴構造をもつ安定なカチオン中間体を生じるのに対し，C3 位での反応は二つの共鳴構造しかもたない不安定な中間体を生じるため。

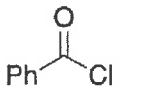
C2



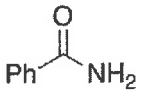
C3



（iii）



6



7



8

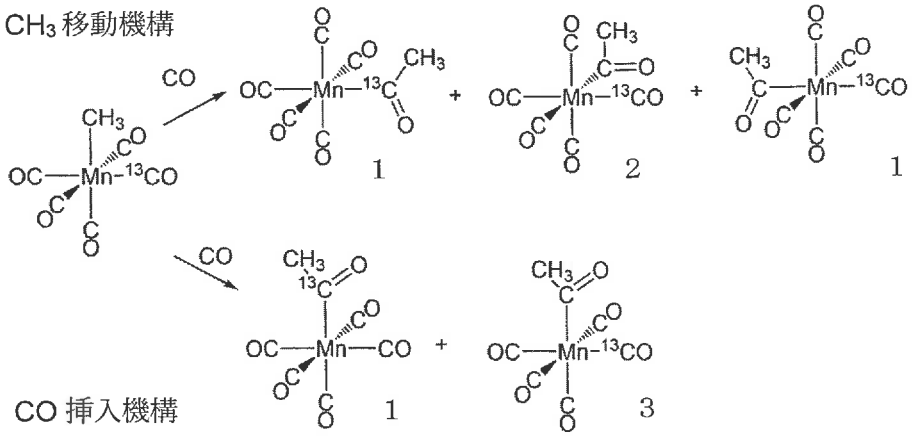
選択問題

〔1〕(a)

（i）CH_3 と *cis* 位にあるカルボニル配位子との間で反応は起こる。生成物の種類と比から判定できる。

3 種の生成物が 1:2:1 の比で観測され

あ）CH_3 移動機構

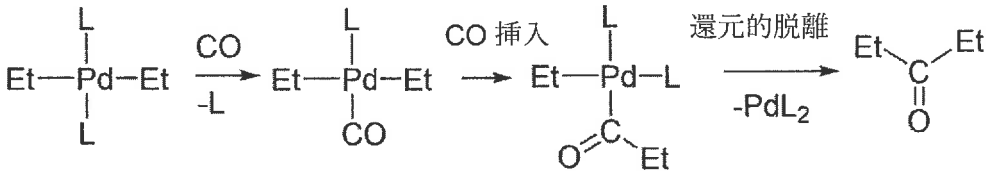


い）CO 挿入機構

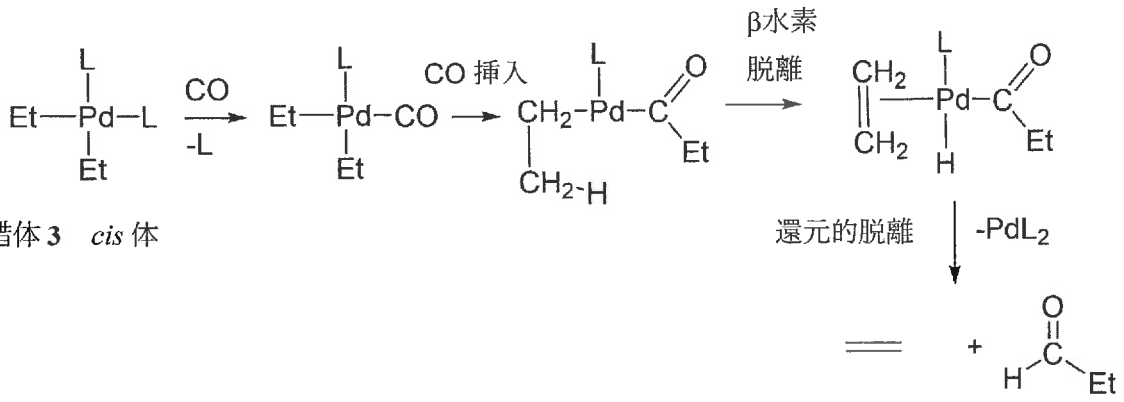
2 種の生成物が 1:3 の比で観測される

（ii）

L=$P(CH_3)_2Ph$, Et=CH_2CH_3



錯体 **2**　*trans* 体



錯体 **3**　*cis* 体

(b)

(i) 6族元素（Cr，Mo，W）では，部分的に占有された d 軌道が金属結合に大きく寄与している。周期が大きくなるにつれて d 軌道が空間的に広がり，原子間の軌道重なりが大きくなるため金属結合が強くなる。その結果，凝集エネルギーが増大し，融点が高くなる。

(ii) CdS ＞ CdSe ＞ PbS

(iii) ケイ素は炭素に比べて原子半径が大きく，三中心四電子結合を形成しやすい。一方，炭素は原子が小さいため，そのような多中心結合の形成は一般に困難である。

〔2〕

(i)

(1) 運動量演算子に対する固有関数:（う）

運動量の固有値:（う）$-\hbar k$

(2) 運動エネルギー演算子に対する固有関数:（あ），（う）

運動エネルギーの固有値:（あ）$2\hbar^2k^2/m$，（う）$\hbar^2k^2/2m$

(ii)

(1) 1.7　(2) 1.3　(3) 1.4

(iii)

(1) 0.50 mol $dm^{-3}s^{-1}$

(2) A の消費速度　1.0 mol $dm^{-3}s^{-1}$，B の消費速度 0.50 mol $dm^{-3}s^{-1}$，D の生成速度 1.5 mol $dm^{-3}s^{-1}$

(3) $x = 2.0$

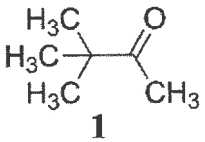
(iv)

(1) ①1s；②2p；③2s；④3d；⑤3p；⑥3s

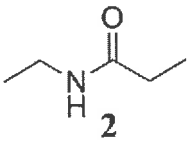
(2) ① $n = 1, l = 0, m_l = 0$；② $n = 2, l = 1, m_l = +1, 0, -1$；③ $n = 2, l = 0, m_l = 0$；
④ $n = 3, l = 2, m_l = +2, +1, 0, -1, -2$；⑤ $n = 3, l = 1, m_l = +1, 0, -1$；⑥ $n = 3, l = 0, m_l = 0$

〔3〕

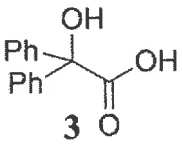
（ｉ）



1



2



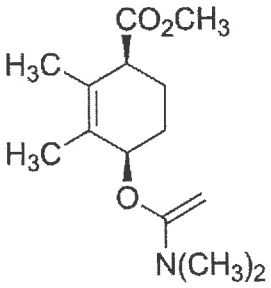
3



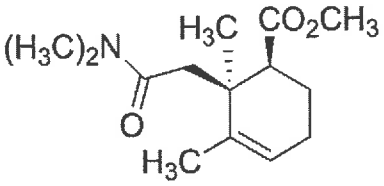
4

（ｉｉ）

(1)

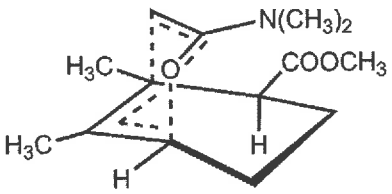


(2)



5

(3)



クライゼン転位反応は、上に示す六員環遷移状態を経て協奏的に進行するため，新たに生じる炭素-炭素結合は立体選択的に生成する。