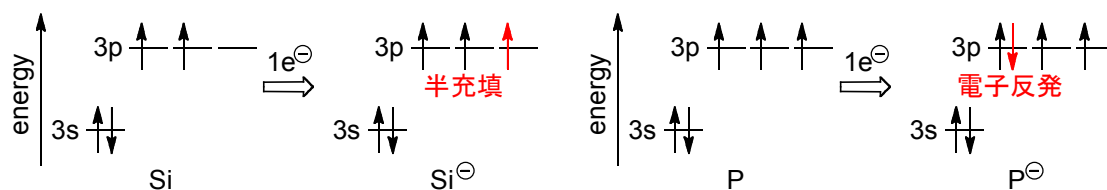


## 第1回

(1) ケイ素とリンの電子親和力を比較するとリンの方が大幅に小さい。その理由を定性的に述べよ。



ケイ素は一電子受け取ることにより p 軌道が半充填されるので安定化するのに対し、リンは一電子受け取ることによって p 軌道の 1 つが充填され、この際の電子反発の分だけ不安定化するので、電子親和力はケイ素よりリンの方が小さい。

(2) 次の元素のうちランタノイド収縮が見られるものはどれか。

Li, P, Ti, Ge, Ru, Te, Ba, Ir, Bi

ランタノイド収縮はランタノイド元素より重いものに見られる現象なので、**Ir** と **Bi**。

(3) 次の化合物の中心原子の原子価・酸化数・結合数・配位数を数えよ。

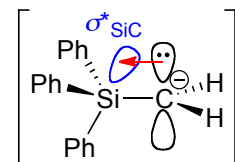
	原子価	酸化数	結合数	配位数
(a) $\text{PH}_3$	3	3	3	3
(b) $\text{CH}_3^+$	4	-4	3	3

原子価 = 結合数 + 形式電荷, 酸化数 = 分子の電荷 - 配位子の電荷

結合数 = 注目原子が持つ 2 中心 2 電子結合の数, 配位数 = 注目原子に結合している原子の数

(4) ケイ素の  $\alpha$  位にあるカルボアニオンは安定化されるが、この際の軌道相互作用を図示せよ。

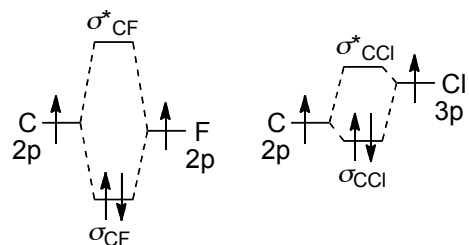
ケイ素と置換基の反結合性軌道に対してカルボアニオンの lone pair が流れ込む。



## 第2回

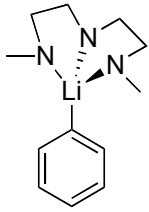
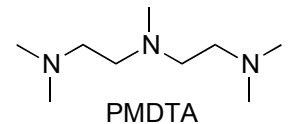
(1) アルキルリチウムを調製する際に他のハロゲン化アルキルと比較してフッ化アルキルの反応性が低い理由を反応機構から類推して定性的に述べよ。

アルキルリチウムが生成する際は、炭素-ハロゲン結合の反結合性軌道への電子移動から反応が開始する。炭素と同周期のフッ素は 2p 軌道同士で結合を作るので、反結合性軌道  $\sigma^*_{\text{CF}}$  はエネルギー準位が高い。これに対して炭素と異なる周期の塩素は、炭素の 2p 軌道と塩素の 3p 軌道で結合を作るため、反結合性軌道  $\sigma^*_{\text{CCl}}$  のエネルギー準位は低くなる。反結合性軌道  $\sigma^*$  へ電子を入れるときには軌道エネルギーの低い方が有利であるため、フッ化アルキルの反応性は低くなる。



(2) Li 金属は硬くてアルカリ金属の中では反応しにくい。反応性を向上させるための工夫を考えよ。表面積を増やすために Li を小さな粒にすれば良い。実際には高級飽和炭化水素中で Li 金属を加熱して融解させ、Li 金属の粒が小さくなった状態で凝固させると、Li 粉末が得られる。(第 4 版実験

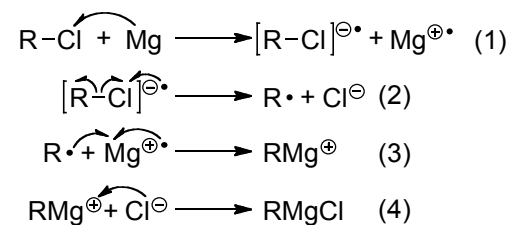
(3) THF 溶液中でフェニルリチウムは通常二量体と単量体の平衡にあるが、これに対して 1 当量の PMDTA を添加すると単量体に収束する。単量体の溶液中での構造を予測せよ。



左図参照

(4) Grignard 反応剤  $\text{RMgCl}$  を調製する際、 $\text{R}$  が 1 級アルキルよりも 3 級アルキルの場合の方が  $\text{RMgCl}$  の生成が速い。反応機構を考えて理由を説明せよ。

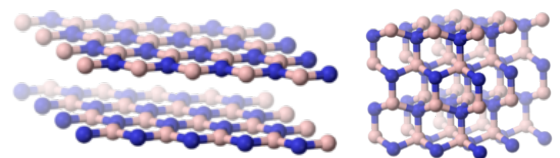
Grignard 反応剤の生成機構は右に示した 1 電子移動機構であると考えられており、式 2 において生成するアルキルラジカル中間体の安定性が反応速度を決める。アルキルラジカル中間体は多置換のものの方が安定であるため、3 級塩化アルキルの方が 1 級塩化アルキルよりも反応性が高い。



### 第 3 回

(1) 組成式  $\text{BN}$  で示される窒化ホウ素は次の二種の構造をとることが予測される。C-C 結合と B-N 結合の類似性を考慮してその構造を説明せよ。

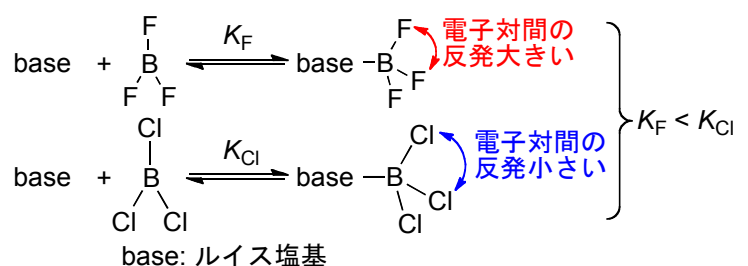
ボラジンの B-N 結合は共鳴によりベンゼン環の C=C 結合と類似している。そのため、窒化ホウ素はベンゼン環が並んだグラファイトと類似の無限平面構造を取り得る。また、アンモニアとボランが配位結合して形成されるアンモニアボランは B-N 単結合を持つ。窒化ホウ素がこの B-N 単結合のみで構成される場合は、C-C



単結合のみで構成されるダイヤモンドと同様の構造を持ち、非常に硬い物質となる。

(2)  $\text{BF}_3$  と  $\text{BCl}_3$  に対してルイス塩基を反応させた際の平衡定数は一般的に  $\text{BCl}_3$  の方が大きい。ハロゲン原子の性質を考慮してその理由を説明せよ。

それぞれの場合においてルイス塩基との酸塩基対を形成する平衡反応を考えると、右辺においてはホウ素が  $\text{sp}^3$  混成軌道をとる。この際、B-F 結合は短いため、フッ素原子間での電子対反発が存在するが、B-Cl 結合は長い

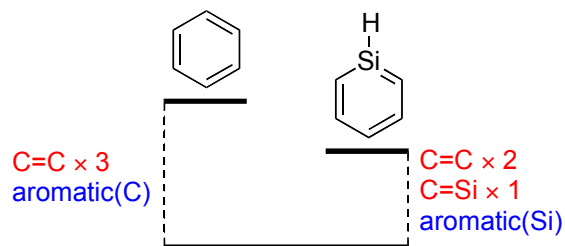


る。すなわち、 $\text{BF}_3$  においては酸塩基対を形成した際に不安定化するためルイス酸性は下がる。

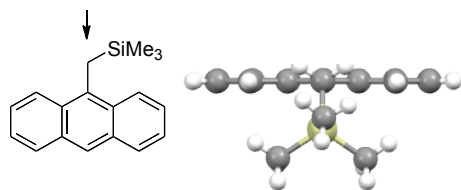
## 第4回

(1) ベンゼンとシラベンゼンの水素化エネルギーはどちらが大きいか予測し、理由を説明せよ。

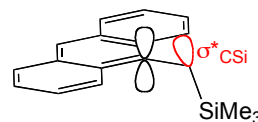
ベンゼンの水素化エネルギーは学部の教科書に記されたように、**C=C** 二重結合三個分+芳香族安定化エネルギー分だと計算できる。シラベンゼンを同様に考えると、**C=C** 二重結合二個分・**C=Si** 二重結合一個分・芳香族安定化エネルギーの和であると計算できるはずだが、**C=Si** 二重結合は炭素の **2p** 軌道とケイ素の **3p** 軌道の大きさが異なり、軌道の重なりが悪いため二重結合の持つエネルギーが小さい、すなわち水素化エネルギーも小さくなる。また、軌道の重なりが悪いことで、芳香族安定化エネルギーも小さくなる。これらの理由によりベンゼンの水素化エネルギーの方が大きくなる。



(2)  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2$  基が置換したアントラセンを矢印の方向からみると右図の構造になっている。この化合物はアントラセンに比べて **LUMO** が下降しているが、その理由を説明せよ。

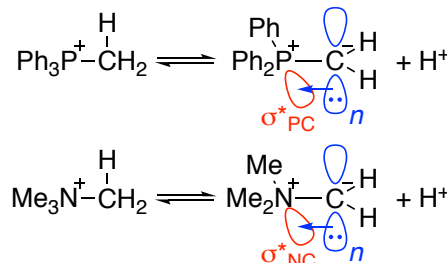


$\text{Me}_3\text{SiCH}_2$  基の **Si-CH<sub>2</sub>** 結合がアントラセン平面と垂直な面内にあり、その  $\sigma^*_{\text{CSi}}$  軌道がアントラセンの  $\pi^*$  軌道と相互作用できるため、**LUMO** が下降している。



(3) ホスホニウム  $\text{Ph}_3\text{PMe}^+$  の酸性度は  $\text{pK}_a$  22.4 であり、類似のアンモニウム  $\text{NMe}_4^+$  ( $\text{pK}_a$  42) よりも大幅に酸性度が高い。この理由を軌道相互作用を用いて説明せよ。

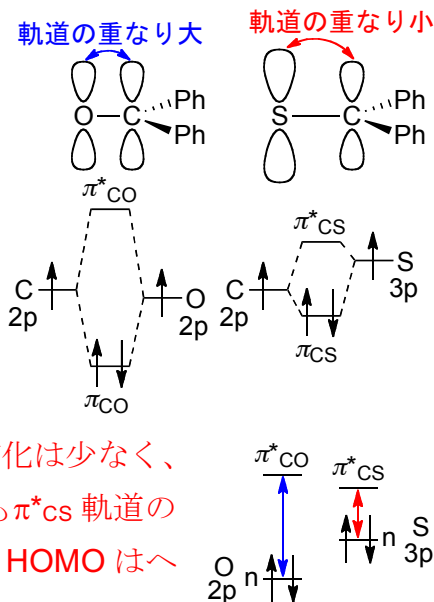
それぞれのカチオンからの酸解離平衡を考えると、解離後のイリドにおいて炭素上の非共有電子対は隣接する原子の  $\sigma^*$  軌道と相互作用する。この際、炭素と周期が異なるリン原子を含有する  $\sigma^*$  軌道はより低い位置にあるため、相互作用エネルギーが大きくなって生成系がより安定化することで酸性度が高くなる。



## 第5回

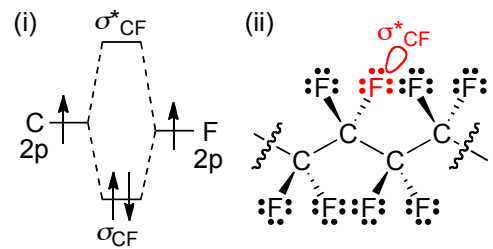
(1) ベンゾフェノンの溶液は無色だが、チオベンゾフェノンの溶液は青色( $\lambda_{\text{max}} = 610 \text{ nm}$ )を呈する。青い発光の由来を分子軌道で説明せよ。

**C=O** 二重結合は第2周期元素同士なので **p** 軌道の重なりが大きく、結合性の  $\pi_{\text{CO}}$  軌道が大きく安定化して、反結合性の  $\pi^*_{\text{CO}}$  軌道は大きく不安定化する。これに対して、**C=S** 二重結合は第2周期と第3周期元素からできているので、結合距離も長く軌道サイズも合わないことから **p** 軌道の重なりが小さく、結合性の  $\pi_{\text{CS}}$  軌道の安定化は少なく、反結合性の  $\pi^*_{\text{CS}}$  軌道の不安定化も少ない。そのため  $\pi^*_{\text{CO}}$  軌道よりも  $\pi^*_{\text{CS}}$  軌道の方がエネルギー的には低い位置にある。一般にカルボニル化合物の **HOMO** はへ



テロ原子の非共有電子対であるため、 $n-\pi^*$ 遷移が HOMO-LUMO 遷移に対応する。ここで酸素と硫黄の非共有電子対のエネルギー準位を考慮すると、HOMO-LUMO エネルギー差は  $C=S$  の方小さくなり、吸収も長波長側にシフトする。

(2) ポリテトラフルオロエチレンは薬品に耐性があることが知られているポリマーであるが、Li-ナフタレニドなどの強い還元条件では反応してしまう。分子軌道を考慮して(a)通常は薬品に強い理由、(b)強い還元条件には弱い理由、を答えよ。



フッ素が小さな原子であることから炭素とフッ素の軌道の重なりが良くなり、 $CF$  結合は第 2 周期元素同士の結合の中では最も強い。これはすなわち結合性の  $\sigma_{CF}$  軌道が非常に低く、反結合性の  $\sigma^*_{CF}$  軌道が非常に高いとも言える(i)。他の反応剤の軌道はこれらの 2 つの軌道と相互作用しにくいいため、反応しにくくなっている。また、 $\sigma^*_{CF}$  軌道の周りにはたくさんのフッ素原子があり(ii)、求核剤が  $\sigma^*_{CF}$  軌道に近づこうとしても電子反発で近づきにくい。一方で、強い還元剤を用いた場合には、 $\sigma^*_{CF}$  軌道に直接電子が入り込むことができようになり、ラジカルアニオンが生成した後にフッ化物イオンが脱離することで  $CF$  結合が切断されうる。

(3) 高酸化状態のハロゲン化合物からのブロモベンゼンの脱離能はヨードベンゼンの脱離能よりも高いが、その理由を講義資料 p6 のハロゲン原子の性質についてまとめた表のうち必要なパラメータと共に説明せよ。

臭素はヨウ素に比べてイオン化ポテンシャルが高いことから、高酸化状態がより不安定だと言える。すなわちより不安定な高酸化状態からの中性のブロモベンゼンの脱離の方がヨードベンゼンの脱離よりも有利である。