

平成 21 年度 理学系研究科博士前期課程 入学試験問題

(分子科学専攻・秋募集)

専門科目

試験時間 : 13:00 ~ 16:30
配点 : 300 点

【注意】

- (1) 問題冊子 (1 部)、解答用紙 (10 枚) を配布する。
各解答用紙には、解答すべき問題番号があらかじめ記されている。
手元に上記のすべてが所定枚数配布されていることを確認すること。
過不足がある場合には速やかに申し出ること。
- (2) すべての解答用紙に受験番号と氏名とを必ず記入すること。
- (3) 解答は、問題番号ごとにそれぞれ指定された解答用紙に記入すること。
問題番号 5~10 については、解答用紙の裏面を使用してもよい。

有機化学

1 芳香族化合物に関する以下の問いに答えよ。

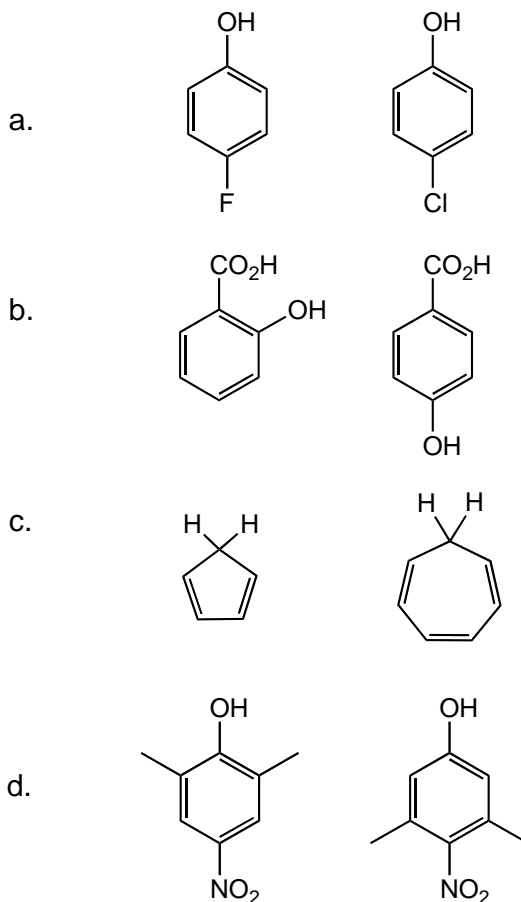
(1) 次の各組の化合物を、芳香族求電子置換反応の反応性が高い順番にそれぞれ並べよ。

- 安息香酸、ベンゼン、フェノール、プロピルベンゼン
- エチルベンゼン、クロロベンゼン、アニソール、ニトロベンゼン

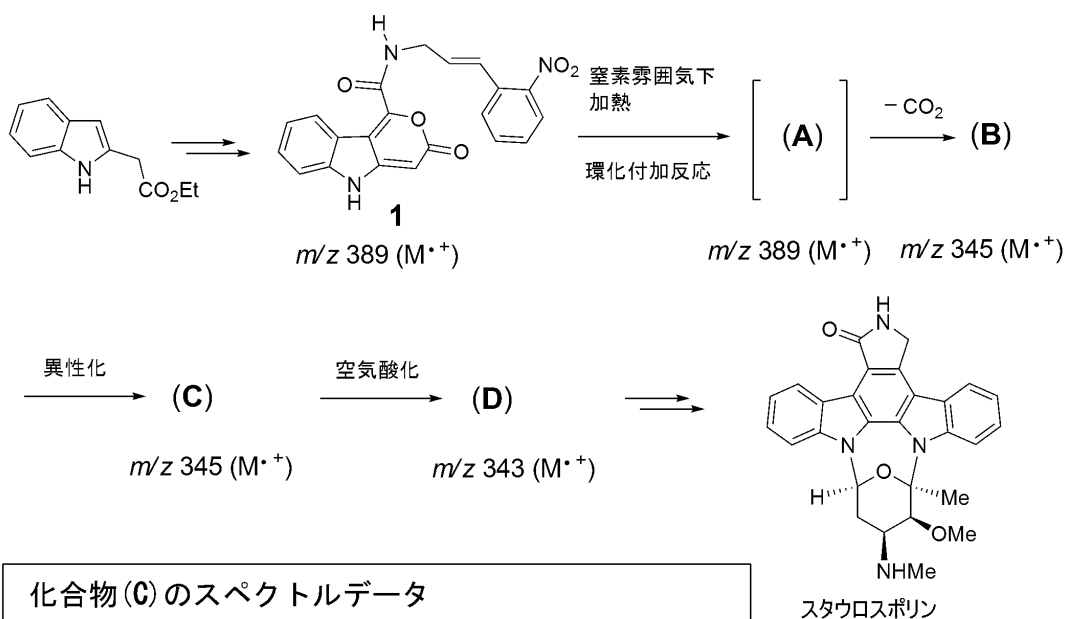
(2) a. ピリジン存在下、アニリンと塩化ベンゾイルとの反応で得られる化合物を、 $\text{Br}_2/\text{FeBr}_3$ で臭素化した。得られる臭素化生成物の構造式を記せ。

b. この臭素化における配向性について、カルボカチオン中間体の構造（共鳴寄与体）を描いて説明せよ。

(3) 次の化合物群において酸性度がより高い（酸としてより強い）ものはどちらか示せ。また、そのような順番になる理由を述べよ。



2 発ガン促進物質スタウロスポリンの合成における鍵前駆体(D)を下記の反応経路により合成した。化合物1を窒素雰囲気下で加熱したところ、環化付加体(A)がいったん生成したが、脱炭酸反応が連続的に起こり、化合物(B)が得られた。なお、化合物(B)は不安定であり化合物(C)へと異性化した。化合物(C)を空気で酸化したところ目的の化合物(D)が生成した。以下の問いに答えよ。



化合物(C)のスペクトルデータ

¹H-NMR (270 MHz, (CD₃)₂CO)
3.28 (1H, dd, *J* = 17, 7 Hz)
3.69 (1H, dd, *J* = 17, 10 Hz)
 3.92 (2H, m)
4.72 (1H, dd, *J* = 10, 7 Hz)
 7.01-7.07 (2H, m)
 7.18 (1H, br)
 7.29-7.38 (1H, m)
 7.49-7.68 (3H, m)
 7.95 (1H, d, *J* = 8 Hz)
 8.59 (1H, m)
 10.35 (1H, br)

Mass spectrum
 m/z 345 (M^+)

IR (ヌジヨール)
 3200

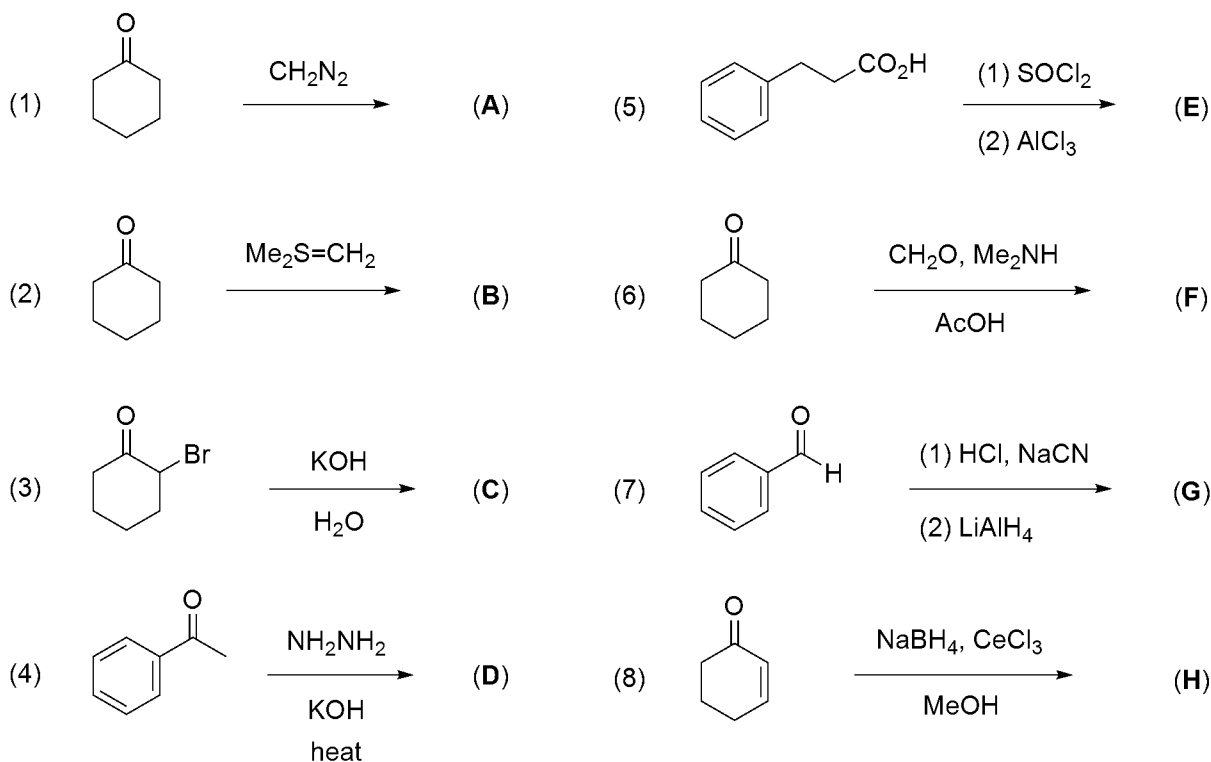
(a) 1673
 (b) 1525 及び 1348 cm⁻¹

- 化合物(A)の構造を記せ。ただし、その立体化学については問わない。また、化合物(A)を与える環化付加反応は人名反応としてよく知られている。この反応の名称を記せ。
- 化合物(B)の構造を記せ。
- 化合物(C)のスペクトルデータにおいて、下線を付したプロトン NMR スペクトルのシグナルに特に着目し、推定される化合物(C)の構造を記せ。
- 化合物(C)の IR スペクトルにおける(a)及び(b)は、各々どの官能基に基づく吸収かを記せ。
- 化合物(D)の構造を記せ。
- 化合物1の構造をどのように部分変更すれば、スタウロスポリンの鍵前駆体である化合物(D)をより直接的に合成できるか提案せよ。

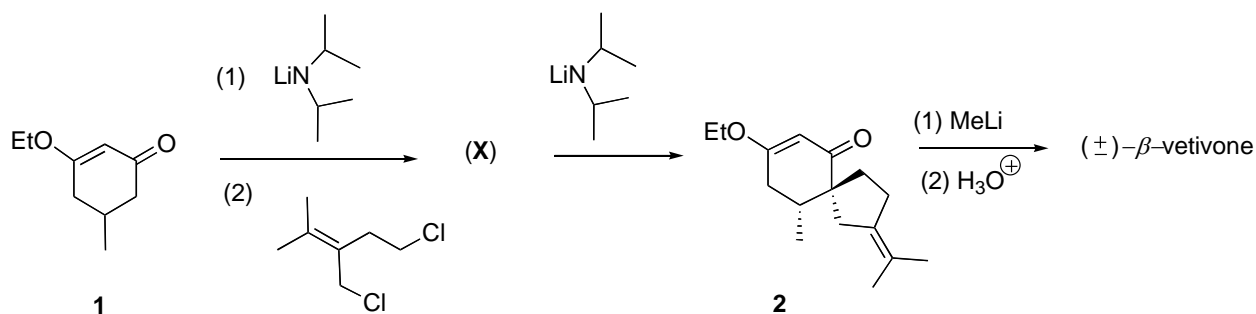
- 3** 水を溶媒として (*R*)-2-ブロモブタンと水酸化物イオンとの反応を行ったところ、光学的に純粋な2-ブタノールが生成した。この反応について以下の問いに答えよ。
- (1) 得られた2-ブタノールは*R*体か*S*体か。立体化学について述べるとともに、反応座標図を示し、その反応過程について説明を加えよ。また、この反応は一般に何反応というか。
 - (2) この反応で、水に代えて非プロトン性の極性溶媒であるTHFを用いた。反応は速くなるか遅くなるかを予想せよ。またそう考えた理由を、原系と遷移状態への溶媒の交替による影響と共に説明せよ。
 - (3) この反応系ではある副反応が競争して起こることがある。この副反応で生成すると考えられる化合物の構造を記せ。また、この副反応は一般に何反応というか。
 - (4) この反応で得られた光学活性な2-ブタノールをもとの(*R*)-2-ブロモブタンに変換する方法を提案せよ。
 - (5) 水を溶媒として(*R*)-プロピレンオキシドと水酸化物イオンとの反応を行った。主生成物を立体構造がわかるように記せ。

4

(I) 次のそれぞれの反応の生成物(A)~(H)の構造を記せ。



(II) 次に示す (±)-β-vetivone の合成について、以下の問いに答えよ。



(1) 化合物(X)の構造式を記せ。

(2) 化合物 2 が立体選択的に生成する理由を記せ。

(3) (±)-β-vetivone の構造を記せ。

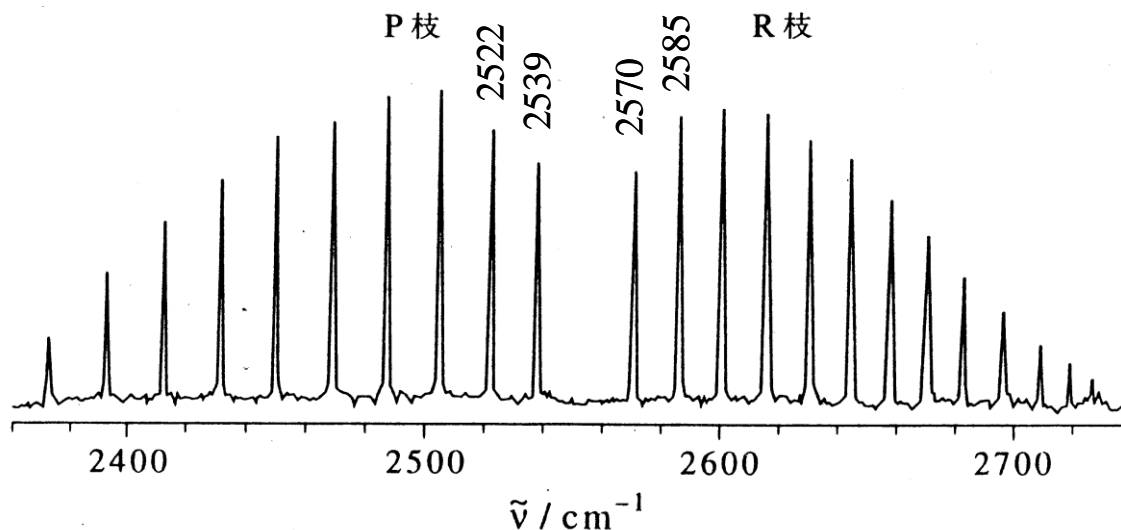
(4) 化合物 2 より(±)-β-vetivone が得られる反応機構を記せ。

物理化学

5 $\text{HN}=\text{CH}_2$ 分子について、以下の問いに答えよ。

- (1) この分子は平面構造をとるが、分子面を xy 平面とし、“混成”の概念を用いて、なぜこのような構造になるのか説明せよ。
- (2) 炭素原子と窒素原子の間の π 結合を表す分子軌道は $\psi = C_C \chi_C + C_N \chi_N$ と近似することができる。ただし、 χ_C と χ_N は炭素原子および窒素原子の原子軌道、 C_C と C_N は係数である。ハミルトニアンを \hat{H} としたとき、この分子軌道の軌道エネルギー ε を表す式を書け。
- (3) 変分法を用いて係数 C_C と C_N を求める場合の条件式を書け。
- (4) $\langle \chi_C | \hat{H} | \chi_C \rangle = E_C$ 、 $\langle \chi_N | \hat{H} | \chi_N \rangle = E_N$ 、 $\langle \chi_C | \hat{H} | \chi_N \rangle = \langle \chi_N | \hat{H} | \chi_C \rangle = X$ および $\langle \chi_C | \chi_N \rangle = \langle \chi_N | \chi_C \rangle = S$ とおいて、軌道エネルギー ε を求めるための固有値方程式を導け。ただし、原子軌道 χ_C と χ_N は規格化されているとする。
- (5) 簡単のため、 $S=0$ と近似して固有値方程式を解き、分子軌道のエネルギーを求めよ。
- (6) $[\text{HN}=\text{CH}_2]^+$ 、 $\text{HN}=\text{CH}_2$ 、 $[\text{HN}=\text{CH}_2]^-$ および $[\text{HN}=\text{CH}_2]^{2-}$ の π 結合の強さについて論ぜよ。

- 6 下図は臭化水素 H^{79}Br の室温で測定された振動回転スペクトルである。図中の数値はそれぞれの吸収ピークの cm^{-1} 単位での値である。図を参考にして以下の問いに答えよ。解答において、 π は 3.0 として、有効数字 2 桁で求めよ。



- (1) スペクトル中の値を用いて振動状態 $n_v = 0$ での cm^{-1} 単位での回転定数を求めよ。
- (2) ジュール単位での回転定数を求めよ。
- (3) H^{79}Br の振動状態 $n_v = 0$ での慣性モーメントを kg m^2 単位で求めよ。
- (4) H^{79}Br の振動状態 $n_v = 0$ での H と Br の核間距離を m 単位で求めよ。
- (5) H^{79}Br の振動状態 $n_v = 0$ から $n_v = 1$ への回転励起を含まない遷移エネルギーを cm^{-1} 単位で求めよ。この値に限り有効数字 4 桁で求めよ。
- (6) H^{79}Br の振動の力の定数を N m^{-1} 単位で求めよ。

【参考】

プランク定数 $h = 6.6 \times 10^{-34} \text{ J s}$ $\frac{h}{2\pi} = \hbar = 1.1 \times 10^{-34} \text{ J s}$

真空中の光速 $c = 3.0 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ 気体定数 $R = 8.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

原子質量単位 $m_u = 1.7 \times 10^{-27} \text{ kg}$ アボガドロ定数 $N_A = 6.0 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8ma^2} \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\tilde{\nu} \quad E_{n_v} = \left(n_v + \frac{1}{2} \right) \frac{h}{2\pi} \left(\frac{k}{\mu} \right)^{1/2}$$

$$E_J = BJ(J+1) = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) = \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} J(J+1)$$

7 下図は、二酸化炭素の圧力-体積実測等温線を示したものである。以下の問いに答えよ。

- (1) 図中 13.2 °Cにおける等温曲線上の区間 G → A、A → D、D → L において、二酸化炭素はそれぞれのどのような状態にあるか。
- (2) ファン・デル・ワールス状態方程式は圧力 P 、モル体積 \bar{V} 、気体定数 R 、絶対温度 T と二つのファン・デル・ワールス定数 a 、 b を用いて次の式で書くことができる。

$$\left(P + \frac{a}{\bar{V}^2}\right)(\bar{V} - b) = RT$$

なお、この式はモル体積 \bar{V} の 3 次方程式でもある。定数 a と b の物理的な意味をそれぞれ記せ。

- (3) ある気体のファン・デル・ワールス定数 a および b は、それぞれ $12.5 \text{ dm}^6 \text{ atm mol}^{-2}$ 、 $0.056 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ である。この物質は、圧力 100 atm、温度 742.5 K の条件下で液体と気体が平衡にある。それぞれ液体と気体のモル体積を計算せよ。ただし、気体定数 R は $0.08 \text{ dm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ であり、モル体積の偽りの解とし $0.2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ が存在することがわかっているものとする。

- (4) 図中の点 P は臨界点である。このときの温度 T_C 、圧力 P_C 、モル体積 \bar{V}_C を、それぞれファン・デル・ワールス定数 a および b を使って表せ。物理定数は含めても構わない。

- (5) 図から二酸化炭素のファン・デル・ワールス定数 a と b を小数点以下第 2 位まで求めよ。

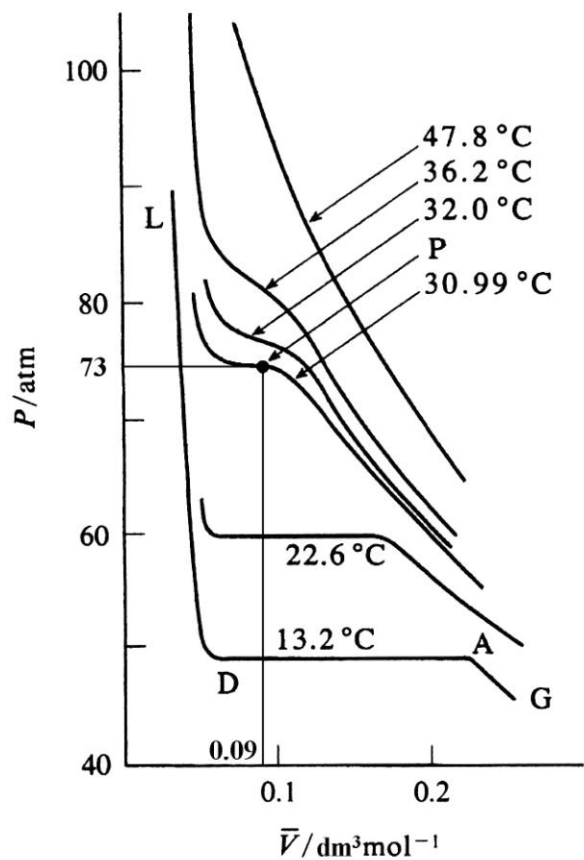


図 二酸化炭素の圧力-体積実測等温線

- 8 20.0 cm^3 の弱塩基 B の水溶液（濃度 0.100 M ）を、強酸 HA の水溶液（濃度 0.100 M ）で滴定した。以下の(1)～(4)の量の HA 水溶液を滴下した時点での混合水溶液の pH を、それぞれ有効数字 3 桁で求めよ。温度は $25 \text{ }^\circ\text{C}$ とし、水のイオン積を $K_w = 1.00 \times 10^{-14} \text{ M}^2$ 、弱塩基 B の塩基解離定数を $K_b = 1.60 \times 10^{-5} \text{ M}$ ($\log_{10} K_b = -4.80$) とする。なお、必要があれば以下の値を用いよ。
 $\log_{10} 2 = 0.30$ $\log_{10} 3 = 0.48$ $\log_{10} 7 = 0.85$

(1) 0 cm^3

(2) 10.0 cm^3

(3) 20.0 cm^3

(4) 30.0 cm^3

無機化学

9 直線型分子である CO_2 に関する以下の問いに答えよ。

(1) CO_2 が多重結合性を有することを、定性的な分子軌道のエネルギー準位図を示して説明せよ。

(2) CO_2 の典型的な反応性として、求核試剤との反応を挙げることができる。 CO_2 をメチルマグネシウムブロミドと反応させると **(A)** を生じる。これを希酸で処理すると、マグネシウム塩と共に **(B)** が得られる。

a. **(A)** および **(B)** の構造を記せ。

b. CO_2 分子とメチルマグネシウムブロミドのメチル基との間の結合形成反応について、(1)をふまえて説明せよ。

10 酢酸マンガンまたは炭酸コバルトとアセチルアセトンとの混合物に適切な酸化剤を加えることにより、 d^4 金属錯体 $[\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3]$ (A) および d^6 金属錯体 $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3]$ (B) が得られる。NMR を活用した実験により、基底状態における電子配置は(A)は高スピン型、(B)は低スピン型であることが判明した。以下の問いに答えよ。

- (1) (A)および(B)の構造を図示せよ。
- (2) 基底状態における(A)および(B)の d 電子配置を記せ。
- (3) 中心金属イオンの種類以外に、(A)と(B)の構造上の相違点をあげよ。また、なぜそのような違いが生じるかを記せ。