

平成 22 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

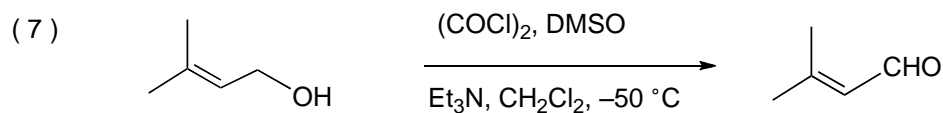
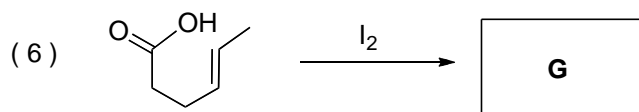
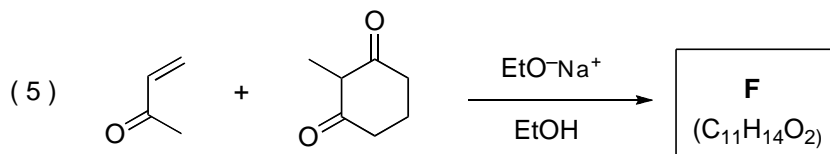
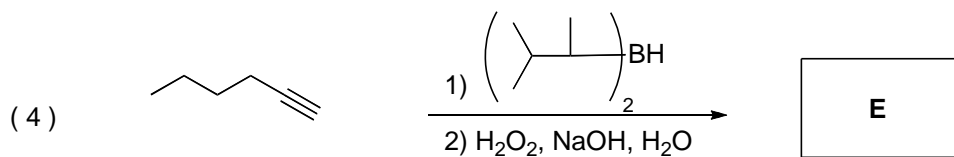
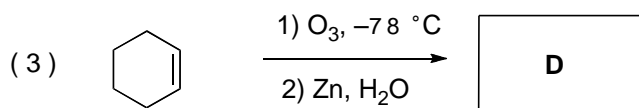
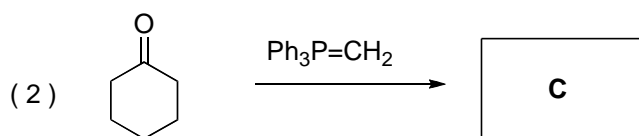
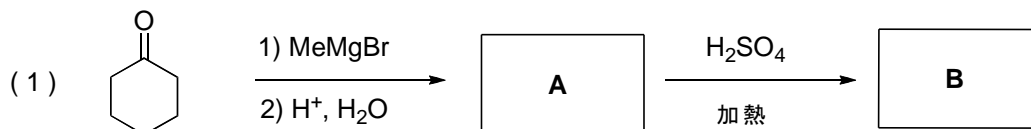
配点 : 300 点

【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を必ず記入すること。
- (3) 解答は、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

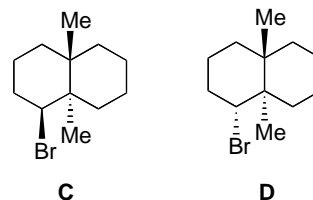
1 次の(1)～(6)における主生成物 **A**～**G** を構造式で書け。立体化学が問題になる場合には、立体化学を明確に示せ。また、(7)では、生成物を与える反応機構を曲がった矢印を用いて示せ。



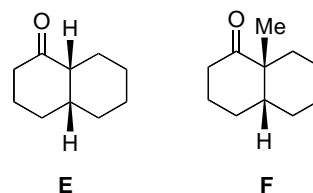
2 以下の (1) ~ (4) の問いに答えよ。

(1) *cis*-デカリン **A** および *trans*-デカリン **B** の“いす形立体配座”をそれぞれ書け。

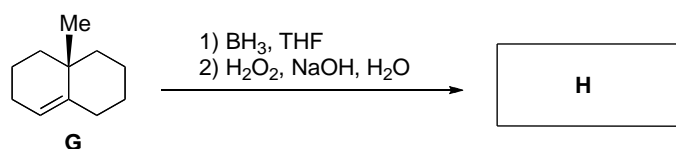
(2) デカリン誘導体 **C** および **D** について、エタノール中、ナトリウムエトキシドによる E2 反応がより速く進行する化合物はどちらであるかを記号で示せ。また、その理由を記せ。



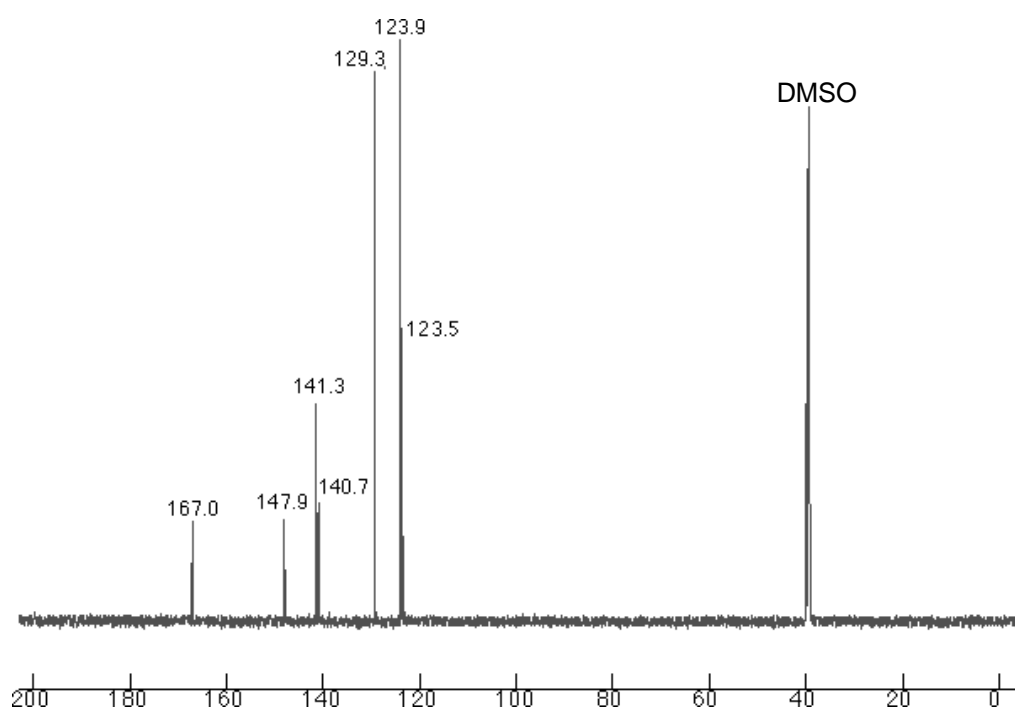
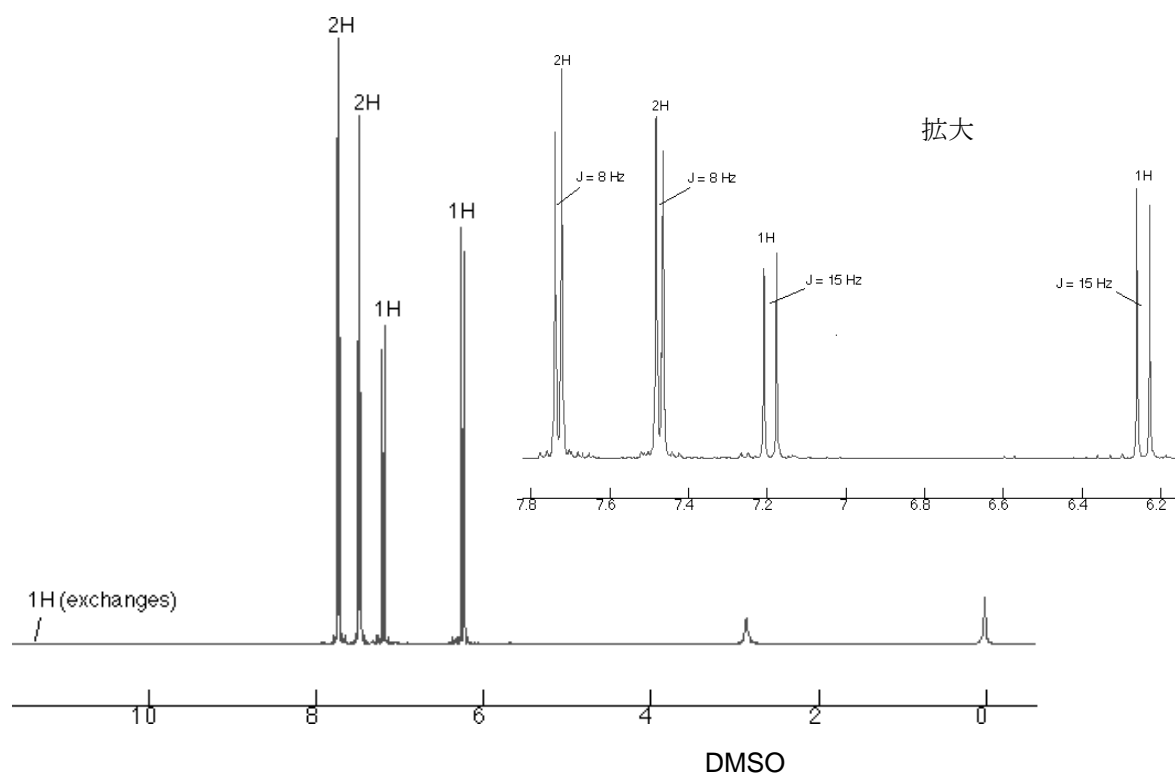
(3) (a) デカリン誘導体 **E** は塩基で処理すると異性化し、その立体異性体とすばやく平衡に達する。 しかし、(b) デカリン誘導体 **F** はそのようにはならない。 下線部 (a) および (b) となる理由をそれぞれ記せ。

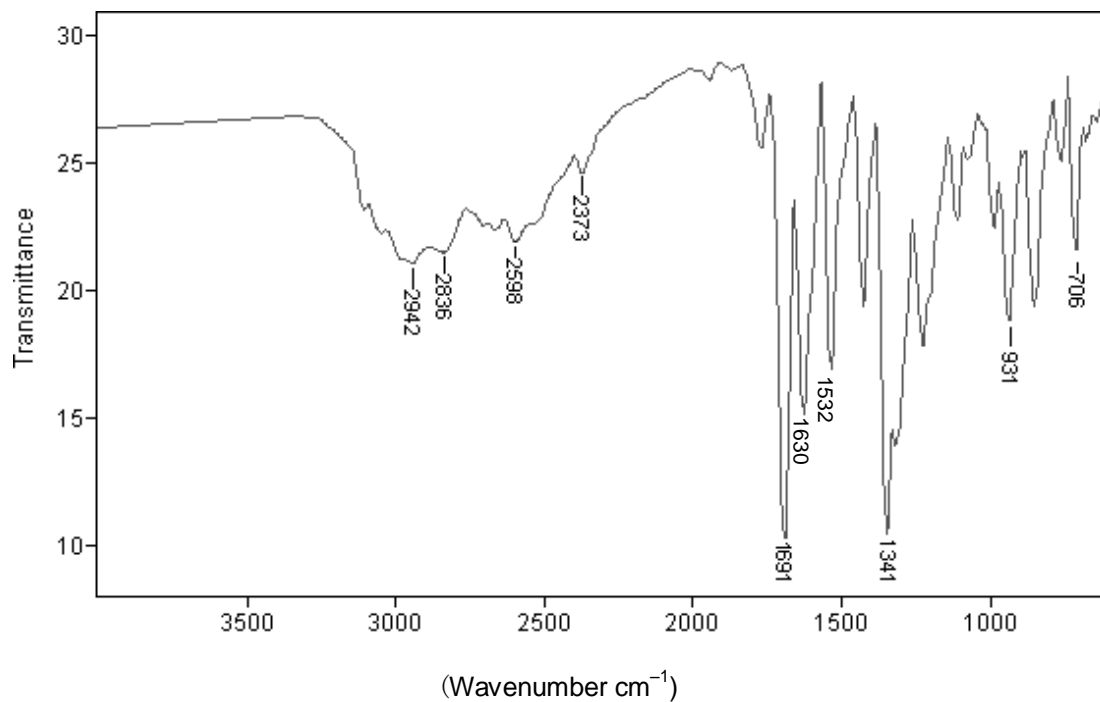


(4) デカリン誘導体 **G** と次の反応剤を反応させた時の主生成物 **H** の構造を記せ。なお、**H** の立体化学も明確に示せ。



- 3 ある化合物(分子式 $C_9H_7NO_4$)の 1H -NMR, ^{13}C -NMR (いずれも $DMSO-d_6$ 中で測定) および IR スペクトルを以下に示す。





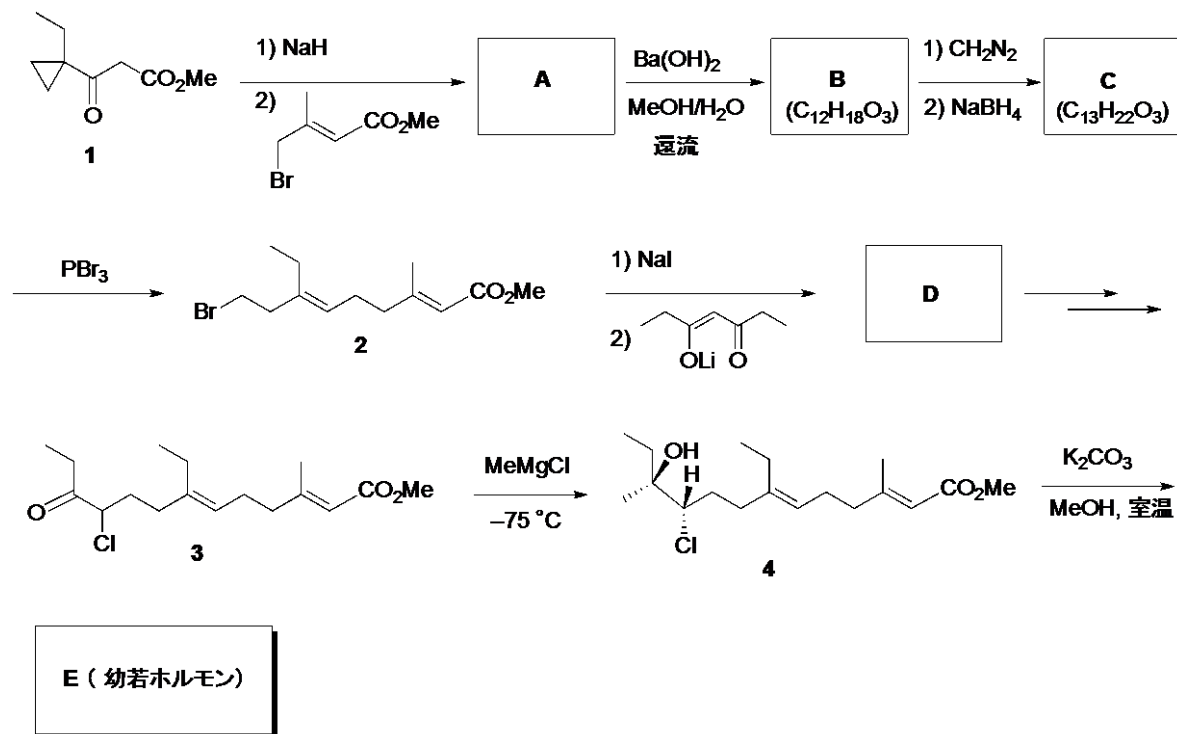
以下の（１）～（５）の問いに答えよ。

- （１）この化合物の不飽和度（不足水素指標）を示せ。
- （２）IR の ^(a)2942 および 1691 cm⁻¹ と ^(b)1532 および 1341 cm⁻¹ における吸収は、それぞれどのような官能基に基づく吸収であるかを示せ。
- （３）¹H-NMR の 6.25～7.73 ppm におけるシグナルから、どのような部分構造の存在が考えられるかを全て示せ。
- （４）この化合物の構造を示せ。
- （５）この化合物には、いくつかの異性体が存在する。以下の２組の ¹H-NMR のシグナル (c) および (d) に着目し、（４）で答えた構造となる理由を書け。

^(c)6.25 および 7.20 ppm のシグナル

^(d)7.47 および 7.73 ppm のシグナル

- 4 ヤママユガの幼若ホルモン(juvenile hormone)を、次に示すルートにより全合成した。
以下の(1)~(3)の問いに答えよ。



- (1) 反応式中の化合物 A~E の構造を書け。ただし B および C は、括弧内の分子式で表される化合物である。
- (2) 化合物 C から化合物 2 が生成する反応機構を曲がった矢印を用いて示せ。
- (3) メチルグリニヤール試薬を化合物 3 に作用させたところ、高い立体選択性で化合物 4 が生成した。化合物 4 に示す立体化学が生じる理由を考察せよ。

物理化学

5~8 において必要であれば、下記の物理定数と式を用いること。また、特に指示がない場合には、有効数字3桁で求めよ。

物理定数

アボガドロ定数	$N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	電気素量	$e = 1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$
プランク定数	$h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}$, $\hbar = h/2\pi$	真空中の光速	$c = 3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
気体定数	$R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	原子質量単位	$m_u = 1.66 \times 10^{-27} \text{ kg}$
真空中の透磁率	$\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ J s}^2 \text{ C}^{-2} \text{ m}^{-1}$		
真空の誘電率	$\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1}$		
ボルツマン定数	$k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} = 0.695 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$		
ボーア半径	$a_0 = 0.529 \text{ \AA}$		

式

$$A = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) = \epsilon M l, \quad E = \frac{n^2 \hbar^2}{8ma^2}, \quad E = \frac{3}{2} k_B T, \quad E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\tilde{\nu},$$

$$E = \left(v + \frac{1}{2} \right) \frac{h}{2\pi} \left(\frac{k}{\mu} \right)^{1/2}, \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}, \quad \langle E \rangle = k_B T^2 \frac{d \ln Q}{dT},$$

$$E = \tilde{B} J(J+1) = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 I} J(J+1) = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) = \frac{h^2}{8\pi^2 \mu r^2} J(J+1),$$

$$q = \frac{T}{\Theta}, \quad q = \frac{e^{-\Theta/2T}}{1 - e^{-\Theta/T}}, \quad \Theta = \frac{\hbar^2}{2Ik_B}, \quad \Theta = h\nu/k_B$$

$$q = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V$$

5 水素類似原子の結果を用いて、以下の (1) ~ (3) の問いに答えよ。

$$1s \text{ 軌道} \quad \psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \exp[-Z\rho] \quad \rho = \frac{r}{a_0}, Z \text{ は核電荷}$$

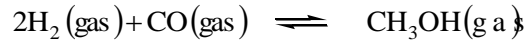
$$2s \text{ 軌道} \quad \psi_{2s} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} (2 - Z\rho) \exp\left[-\frac{Z\rho}{2}\right]$$

$$2p_z \text{ 軌道} \quad \psi_{2p_z} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} Z\rho \exp\left[-\frac{Z\rho}{2}\right] \cos\theta$$

- (1) 炭素原子の $2p_z$ 軌道にある電子の存在確率が最大になる点を求めよ。ただし、導出過程も記し、解説も加えること。
- (2) 炭素原子と水素原子の結合が電子の存在確率が最大になる点で形成されるとしたときに予測される C-H の結合距離を求めよ。ただし、導出過程も記し、解説も加えること。
- (3) C-H 結合距離は、一般に 1.10 \AA 程度であることが知られている。(2) で得られた距離との差を生じさせる最も大きな原因について“遮蔽”という言葉を用いて議論せよ。

6 以下の(1)～(2)の問いに答えよ。

(1) 下記に与えられる標準状態(298 K, 1 bar)での生成エンタルピー $\Delta_f H^\circ$ とエントロピー S° の値を用いて、次の化学反応に関する以下の(a)～(c)の問いに答えよ。



$$S^\circ[\text{H}_2(\text{gas})] = 131 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1},$$

$$\Delta_f H^\circ[\text{CO}(\text{gas})] = -111 \text{ kJ mol}^{-1},$$

$$S^\circ[\text{CO}(\text{gas})] = 198 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ[\text{CH}_3\text{OH}(\text{gas})] = -202 \text{ kJ mol}^{-1},$$

$$S^\circ[\text{CH}_3\text{OH}(\text{gas})] = 240 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

(a) 反応のエンタルピー変化 $\Delta_r H^\circ$ 、エントロピー変化 $\Delta_r S^\circ$ とギブズエネルギー変化 $\Delta_r G^\circ$ を求めよ。

(b) 標準状態での圧平衡定数 K_p を求めよ。

(c) ギブズ-ヘルムホルツの式は次式で与えられる。
$$\left(\frac{\partial \Delta_r G/T}{\partial T}\right)_p = -\frac{\Delta_r H}{T^2}$$

$\Delta_r H$ を一定として、500 Kでの圧平衡定数を求めよ。

(2) 気体の N_2 分子にレーザー光を与えると、そのレーザーの波数より高い領域と低い領域に複数のピークが現れる。これをラマンスペクトルと言う。レーザーの波数からの差は、最初のピークは 12.18 cm^{-1} で、次のピークは 20.3 cm^{-1} であった。(a)～(c)の問いに答えよ。窒素の原子量は14.0とする。

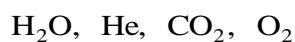
(a) cm^{-1} 単位の回転定数を \tilde{B} として、レーザーの波数とストークス線の波数の差を与える式を回転量子数 J の関数として導出せよ。

(b) ジュール単位の回転定数を求めよ。

(c) 回転定数の値から、 N_2 の核間距離を求めよ。

7 以下の (1) ~ (5) の問いに答えよ。

- (1) 次の 4 種類の気体に対して、古典的なモル定容熱容量が小さいと考えられる順番に並べ替えよ。また、その理由を述べよ。



- (2) 区別できない理想気体分子 N 個からなる系の分配関数 Q を分子分配関数 q を用いて表せ。
- (3) ある分子 A の電子状態が、300 K において第 1 励起状態をとる確率は何 % になるかを求めよ。ただし構造の変化による電子状態の変化は無視し、表にあげた 5 個の準位だけを考慮すればよいものとする。

表 分子 A のエネルギー準位

準位	縮退度	エネルギー/ cm^{-1}
1	4	0
2	2	404
3	6	102407
4	4	102681
5	2	102841

- (4) 各振動のモル定容熱容量への寄与の式を導出せよ。
- (5) 分子 A は慣性モーメント $I = 2.00 \times 10^{-46} \text{ kg m}^2$ 、振動数 $\tilde{\nu}_1 = 2000 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\tilde{\nu}_2 = 710 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\tilde{\nu}_3 = 3300 \text{ cm}^{-1}$ をもつ直線 3 原子分子であると特定された。3000 K におけるモル定容熱容量を計算せよ。ただし、電子状態は基底状態、 $\tilde{\nu}_2$ の縮退度は 2 である。また、回転については古典的に取り扱い、分子間相互作用は無視できるものとする。

8 X線回折に関する以下の(1)～(3)の問いに答えよ。

- (1) X線を結晶に入射すると、結晶の格子面によってX線は回折される。その際、回折X線はある条件下では互いに強められて回折X線像が観察される。格子面間の距離が d である格子面に対し、波長 λ のX線を入射角 θ で入射した際に回折X線像が観測されるための”ブラッグの回折条件”を、図を用いて説明しながら導け。
- (2) 岩塩型結晶では、正イオンの面心立方格子と、負イオンの面心立方格子が互いに侵入し合っ
て結晶構造を形成している。塩化ナトリウム(NaCl)結晶と塩化カリウム(KCl)結晶は、共にこの岩塩型結晶に属するが、図のようにNaCl結晶では観測されている回折X線像の中に、KCl結晶では観測されないものがある。そのような違いが生じる理由を説明せよ。

ここで、岩塩型結晶の場合の結晶構造因子 $F(hkl)$ は、正イオンの散乱因子を f_+ 、負イオンの散乱因子を f_- として

$$F(hkl) = f_+ \{1 + (-1)^{h+k} + (-1)^{k+l} + (-1)^{h+l}\} + f_- \{(-1)^{h+k+l} + (-1)^h + (-1)^k + (-1)^l\}$$

で与えられる。

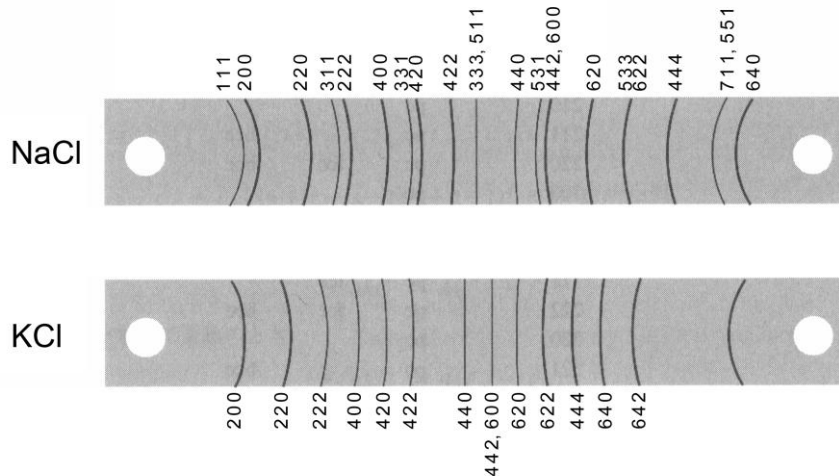


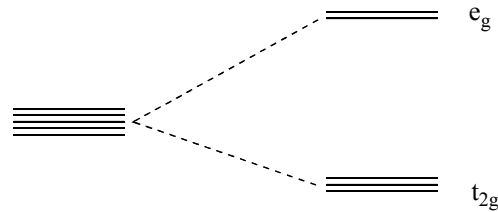
図 NaCl結晶とKCl結晶の回折X線像

- (3) NaCl結晶の回折X線写真において、波長0.154 nmの入射X線を用いた場合、(200)面からの1次の回折X線は回折角 19.0° の位置に観測される。このことから、NaCl結晶中の最近接Na-Cl間のイオン間距離(nm)を求めよ。

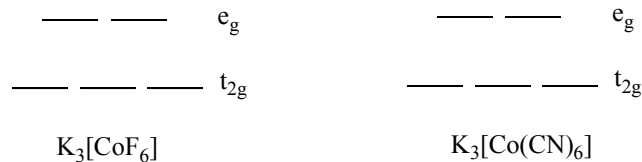
無機化学

9 次の文を読んで、(1) ~ (4) の問いに答えよ。

真空中に孤立した遷移金属イオンの 3d 軌道 (dx^2-y^2 , dz^2 , dxy , dyz , dzx) は五重に縮重しているが、分子やイオンが配位すると、この縮重は一部解ける。例えば、6 個の配位子が正八面体型に配位した錯体では、図に示すように三重縮重の t_{2g} 軌道と二重縮重の e_g 軌道とに分裂する。 t_{2g} 軌道と e_g 軌道のエネルギー差は、結晶場分裂エネルギー Δ_{oct} と呼ばれる。

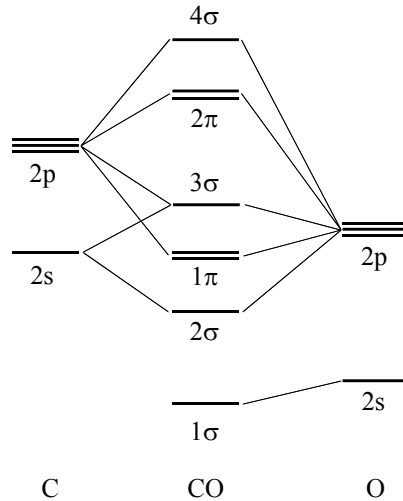


- (1) 5つの 3d 軌道 (dx^2-y^2 , dz^2 , dxy , dyz , dzx) のうち、 t_{2g} 軌道に属するのはどれか。ただし、座標軸は配位原子と金属を結ぶ直線の方向とする。
- (2) t_{2g} 軌道よりも e_g 軌道の方がエネルギー準位が高い理由を説明せよ。
- (3) $K_3[CoF_6]$ と $K_3[Co(CN)_6]$ のうち、一方は高スピン配置をとり、もう一方は低スピン配置をとる。下記のようなエネルギー準位図を描き、それぞれの錯体における d 軌道の占有状態を示せ。電子のスピンを \uparrow と \downarrow で表現せよ。

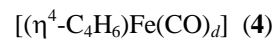


- (4) $K_3[CoF_6]$ と $K_3[Co(CN)_6]$ のうち、より大きな結晶場分裂エネルギー Δ_{oct} をもつのはどちらか。根拠とともに述べよ。

- 10 一酸化炭素の定性的な分子軌道エネルギー準位図を下に示す。ただし、内殻電子の軌道は省略してある。(1) ~ (4) の問いに答えよ。



- (1) 一酸化炭素の最高被占軌道と最低空軌道はどれか。図中の記号で答えよ。
- (2) 遷移金属原子への一酸化炭素の配位は、どのような軌道相互作用によりおこるか。定性的に説明せよ。
- (3) 以下の錯体 **1** ~ **5** に含まれる CO 配位子の個数 $a \sim e$ を答えよ。ただし、いずれの錯体も 18 電子則を満たすものとする。



- (4) 赤外吸収スペクトルにおいて、より低い CO 伸縮振動数を示すのは錯体 **1** または **2** のどちらか。根拠とともに答えよ。