

2020 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・第1次募集)

専門科目

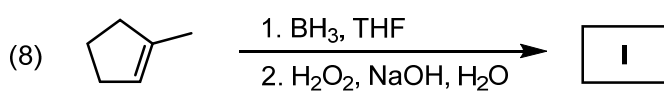
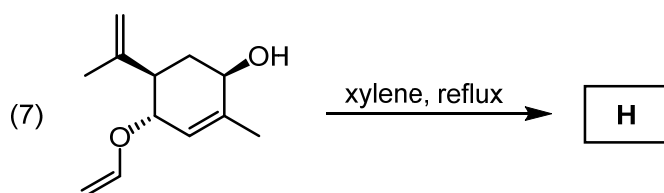
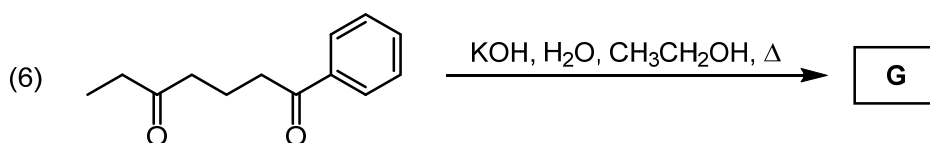
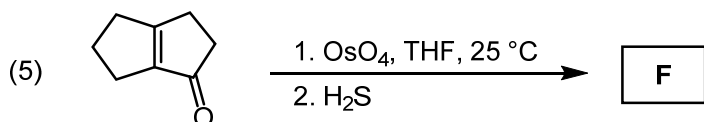
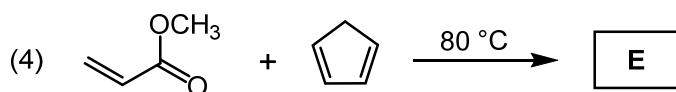
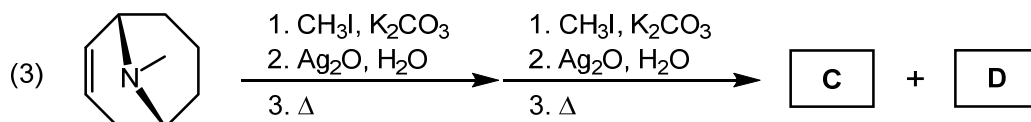
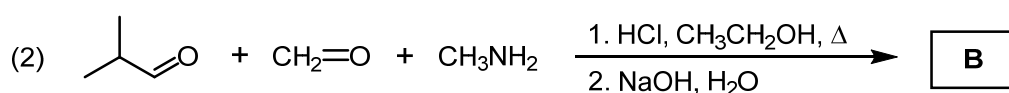
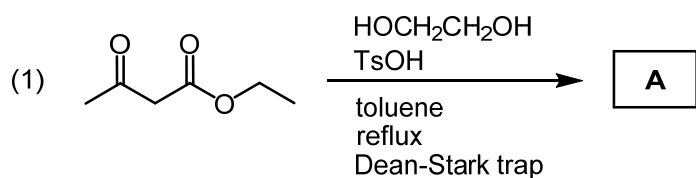
試験時間 : 13:00 ~ 16:30

配点 : 350 点

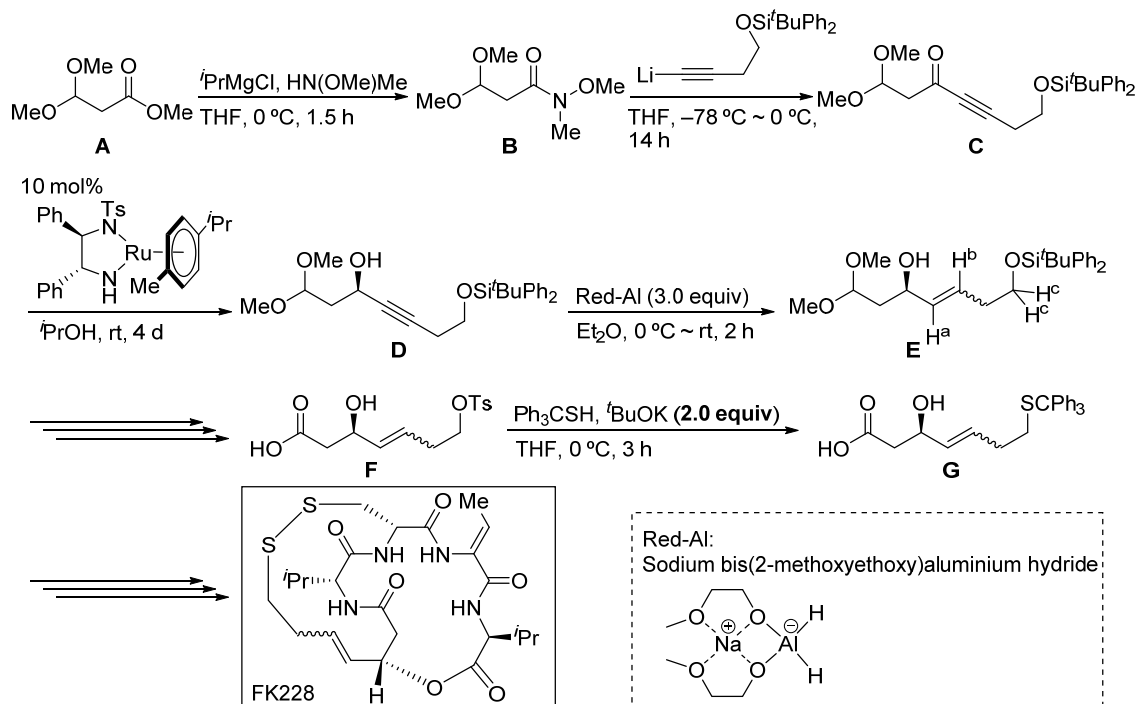
【注意】

- (1) 問題冊子（1部）、解答用紙（8枚）を配布する。
設問8題から7題を選び、解答を指定された解答用紙に記入すること。
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静かに手を挙げること。
- (2) すべての解答用紙の所定の場所に、受験番号と氏名とを必ず記入すること。
- (3) 問題番号4, 5, 6, 7, 8については、解答用紙の裏面を使用してもよい。
- (4) 選択しない設問の解答用紙の表の面に、大きく×印を書くこと。

1 次の (1)~(8) において主に生成する有機化合物 **A**~**I** を構造式で示せ。解答は所定の解答欄に記入すること。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、(8) では、曲がった矢印を用いて有機化合物 **I** を与える反応機構を示せ。



2 抗がん剤の1つである romidepsin (FK228) の合成ルートの一部を以下に示す。これに関する以下の (1)~(4) の問いに答えよ。解答は所定の解答欄に記入すること。なお、以下の反応スキームでは、酸水溶液を用いた後処理工程はすべて省略されている。また、設問の都合上、化合物 **E**, **F**, **G**、および、FK228 のアルケン部位の立体化学は明記していない。

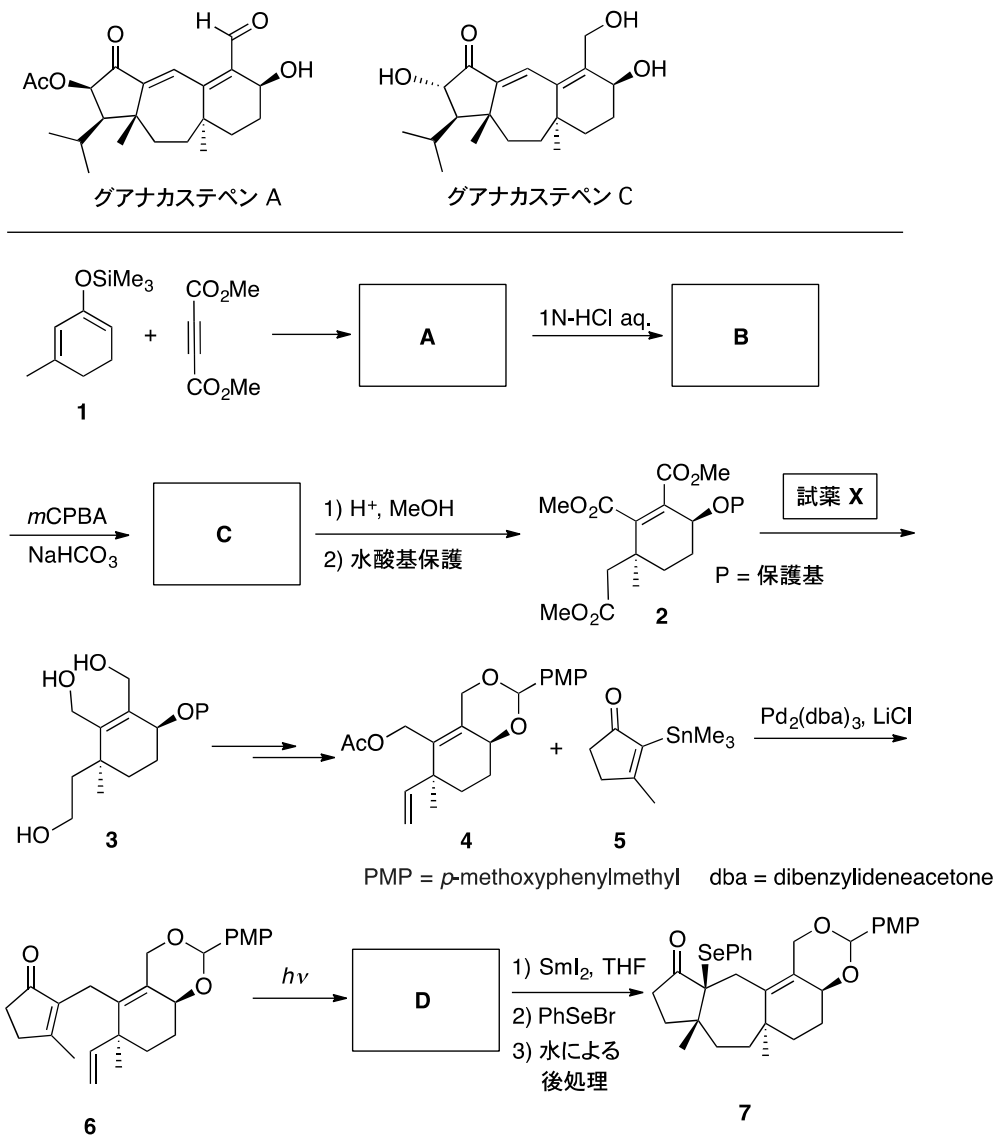


- (1) 4,4-dimethoxy-2-butanone のカルボニル伸縮振動の波数 ($\nu_{\text{CO}} = 1719 \text{ cm}^{-1}$) と比較した場合、エステル **A**、および、アミド **B** の ν_{CO} は高波数シフトするか低波数シフトするか、それぞれ答えよ。また、このようにシフトする理由をそれぞれ簡潔に説明せよ。
- (2) アミド **B** とアルキニルリチウムとの反応からイノン **C** を得る反応において、アミド **B** の代わりにエステル **A** を同じ条件下で用いた際に得られる生成物の構造式を図示せよ。
- (3) プロパルギルアルコール **D** の立体選択的な水素化を経て得られるアリルアルコール **E** の $^1\text{H NMR}$ スペクトルデータを以下に示す。これに関する以下の (a) と (b) の問いに答えよ。ただし、 4J 以上の遠隔カップリングの値は十分小さく、無視できるものとする。また、カップリングパターンを示す各々の略語の意味は以下のとおりである：
s: singlet, t: triplet, dd: doublet of doublets, dt: doublet of triplets, m: multiplet, br: broad

$^1\text{H NMR}$ data for **E** (400 MHz, in CDCl_3 , δ/ppm): 7.65–7.62 (m, 4H, Ph), 7.42–7.33 (m, 6H, Ph), 5.66 (dt, $J = 15.0, 7.0 \text{ Hz}$, 1H), 5.49 (dd, $J = 15.0, 7.0 \text{ Hz}$, 1H), 4.54 (dd, $J = 6.0, 6.0 \text{ Hz}$, 1 H), 4.22 (m, 1H), 3.68 (t, $J = 7.0 \text{ Hz}$, 2 H), 3.33 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$), 3.31 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$), 2.64 (br s, 1H, $-\text{OH}$), 2.27 (dt, $J = 7.0, 7.0 \text{ Hz}$, 2 H), 1.84–1.73 (m, 2 H), 1.02 (s, 9H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

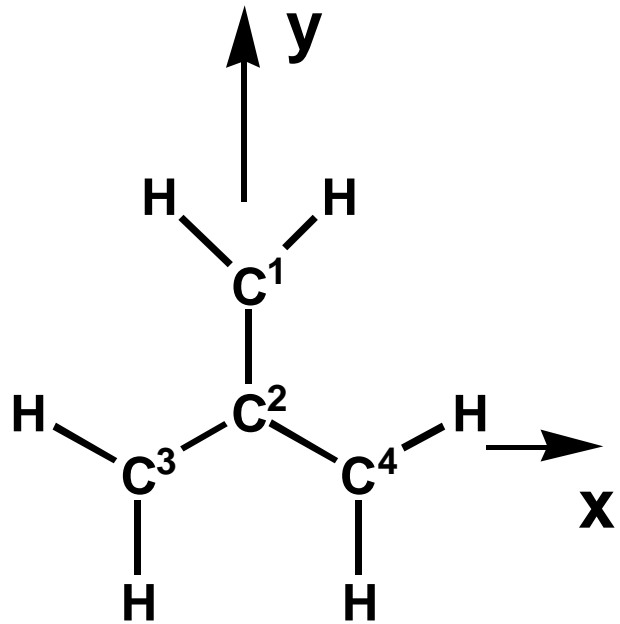
- (a) アリルアルコール **E** 中の 2 つのビニル位水素 H^a , H^b 、および、メチレン水素 H^c の 1H NMR の化学シフト (ケミカルシフト) 値をそれぞれ答えよ。
- (b) アリルアルコール **E** の二置換アルケン部位の立体化学 (*E* or *Z*) を与えられた情報から決定し、答えよ。また、そのように決定した根拠を簡潔に説明せよ。
- (4) トシラート **F** からチオエーテル **G** を得る反応を円滑に進行させるためには、**F** に対して等モル量のトリチルチオール (Ph_3CSH) 存在下、**F** に対して二当量の $tBuOK$ を用いる必要があり、等モル量の $tBuOK$ を用いた場合には、チオエーテル **G** はほとんど生成しない。その理由はなぜか、簡潔に説明せよ。

3 コスタリカ産の植物内生菌類から単離されたグアナカステペン類の基本骨格の合成に関する以下の (1)~(4) の問いに答えよ。解答は所定の解答欄に記入すること。



- (1) 市販の 3-メチルシクロヘキセノンから化合物 **1** を合成するために、どのような試薬を用いて反応を行えば良いか反応式を用いて記せ。
- (2) **A**、**B**、および **C** にあてはまる化合物の構造式を記せ。
- (3) **試薬 X** にあてはまる適切な試薬を化学式を用いて記せ。
- (4) **D** は、光照射下で化合物 **6** の分子内環化反応を行うことにより得られる。さらに、**D** に対してヨウ化サマリウムを用いた一電子還元反応による骨格開裂反応を行い、フェニルセレンニルブロミドで処理すると化合物 **7** が得られた。化合物 **7** の立体化学を参考にして **D** にあてはまる化合物の構造式を立体化学を含めて記せ。

4 平面構造を有するモデル分子トリメチレンメチルの π 電子状態について、以下の(1)~(6)の問いに答えよ。なお、分子は xy 面上にあり、 C^1 および C^2 炭素は y 軸上に存在する。各炭素原子の $2p_z$ オービタルをそれぞれ χ_1, χ_2, χ_3 、および、 χ_4 で表し、それぞれの線形係数を C_1, C_2, C_3 、および、 C_4 とせよ。また、 π 電子近似を仮定し、クーロン積分 α 、および、共鳴積分 β を用いよ。



- (1) yz 面について反対称な π オービタルはひとつしかない。それを ψ_A とし、線形係数 C_1, C_2, C_3 、および、 C_4 の間の関係式、および、それらに必要な条件を書け。
- (2) (1) の ψ_A を規格化し、対応するオービタルエネルギー ϵ_A を求めよ。なお、導出過程も詳細に記すこと。
- (3) yz 面について対称な π オービタル ψ_S における線形係数 C_1, C_2, C_3 、および、 C_4 の間の関係式、および、それらに必要な条件を書け。
- (4) yz 面について対称な 3 つの π オービタル ψ_{S1}, ψ_{S2} 、および、 ψ_{S3} に対応するオービタルエネルギーをそれぞれ $\epsilon_{S1}, \epsilon_{S2}$ 、および、 ϵ_{S3} とする (ただし、 $\epsilon_{S1} < \epsilon_{S2} < \epsilon_{S3}$)。このとき、変分法を用いてオービタルエネルギー ϵ_{S2} を求めよ。なお、導出過程も詳細に記すこと。
- (5) 対称な π オービタル ψ_{S1} のオービタルエネルギーは $\epsilon_{S1} = \alpha + \sqrt{3}\beta$ であった。対称な π オービタル ψ_{S1} を求めよ。なお、導出過程も詳細に記すこと。
- (6) 結合性オービタル、非結合性オービタル、反結合性オービタルの相違を記せ。また、上記の π オービタル $\psi_{S1}, \psi_{S2}, \psi_{S3}$ 、および、 ψ_A はそれぞれどれに属するか答えよ。

5 以下の (1)~(4) の問いに答えよ。

- (1) 次に示すポテンシャル関数が最小エネルギーをとるときの距離 r_{\min} を求めよ。また、その時のエネルギー E_{\min} を求めよ。ただし、 α と γ はパラメータ、 r は距離を表している。

$$E(r) = \alpha \left[\left(\frac{\gamma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\gamma}{r} \right)^6 \right]$$

- (2) O_2 分子 (分子量 32) について、実験で求めた 140 bar, 298 K における密度は 192 g/L であった。この条件において、以下の (a) と (b) の問いに答えよ。
- (a) 1 モル当たりのモル体積 V_m を単位とともに記せ。
- (b) 圧縮因子 Z はいくらか有効数字 3 桁で求めよ。また、 O_2 分子間にどのような分子間相互作用が働いているか簡潔に述べよ。
- (3) 2 個のエネルギー準位だけを取り、相互作用がなく区別のつかない粒子 N 個からなる系の平均エネルギーを求めたい。以下の (a)~(c) の問いに答えよ。ただし、エネルギー準位の間隔は $h\nu$ である。
- (a) 1 個の粒子の分子分配関数 q を書け。
- (b) 粒子 N 個からなる系の平均エネルギー $\langle E \rangle$ を求めよ。
- (c) 温度が高くなると、平均エネルギー $\langle E \rangle$ はどのような値に近づくか求めよ。
- (4) バナジウム原子のエネルギー準位が 4 個あり、そのエネルギーと縮退度を以下の表に示す。1000 K で基底状態以外の準位にある原子の割合は何 % になるか有効数字 3 桁で求めよ。

準位 n	波数 / cm^{-1}	縮退度
0	0	4
1	137	6
2	323	8
3	553	10

[ヒント]

$$k_B = 0.6950 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 1.381 \times 10^{-25} \text{ dm}^3 \cdot \text{bar} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$f_1 = -k_B T \ln Q$$

$$f_2 = k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)$$

$$f_3 = - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)$$

6 以下の (1)~(4) の問いに答えよ。導出過程も記せ。

原子量 [u] は H, 1.0078; D, 2.0141; ^{35}Cl , 34.9689 を用いよ。

(1) 金属ナトリウムの仕事関数は 2.28 eV である。以下の (a) と (b) の問いに答えよ。

(a) 電磁波を照射したとき、光電効果で電子が飛び出すのに必要な最低の振動数 [Hz] を求めよ。

(b) 355 nm の電磁波を照射したとき、光電効果で飛び出す電子の速度 [m s^{-1}] を求めよ。

(2) 塩化水素 H^{35}Cl の振動数は 2991 cm^{-1} である。 D^{35}Cl の振動数 [cm^{-1}] を求めよ。
塩化水素を調和振動子とし、同位体置換によって力の定数は変わらないとする。

(3) 塩化水素 H^{35}Cl の振動基底状態の回転分光に関する以下の (a) と (b) の問いに答えよ。

(a) H^{35}Cl の回転スペクトルに $J=3 \rightarrow J=4$ の遷移が 83.32 cm^{-1} に観測された。
ここから、 H^{35}Cl の回転定数 [cm^{-1}] と核間距離 [nm] を求めよ。

(b) $J=10 \rightarrow J=11$ の遷移の観測値から求めた H^{35}Cl の回転定数と核間距離は、
上記 (a) の計算結果と比べてそれぞれ大きくなるか小さくなるか答えよ。
その理由も記せ。

(4) 定圧熱容量 C_p と定積熱容量 C_v の定義より

$$C_p - C_v = \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

の式が導かれる。理想気体の場合、この式からどのような関係が成り立つか、理由と共に答えよ。

(参考)

$$\text{光速度 } c = 2.9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$$

$$\text{プランク定数 } h = 6.6261 \times 10^{-34} \text{ J s}$$

$$\text{アボガドロ定数 } N_A = 6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$\text{ボルツマン定数 } k_B = 1.3806 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

$$\text{電子の質量 } m_e = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$$

$$1 \text{ eV} = 8065.5 \text{ cm}^{-1} = 1.6022 \times 10^{-19} \text{ J} = 1.6022 \times 10^{-19} \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$$

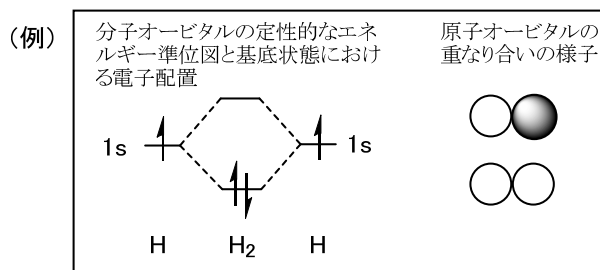
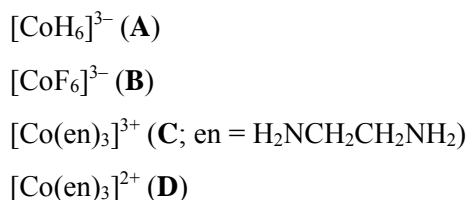
$$E_J = hcBJ(J + 1)$$

$$B = \frac{h}{8\pi^2 cI} \text{ [cm}^{-1}\text{]}$$

$$I = \mu r^2$$

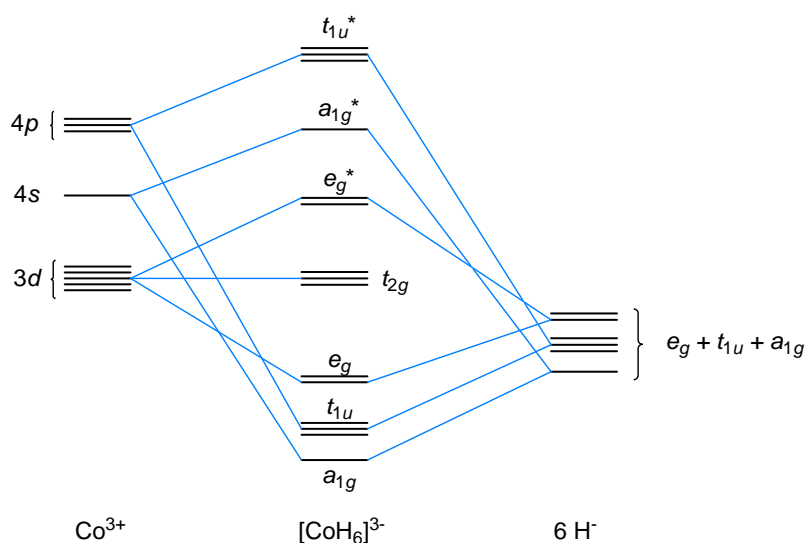
$$\pi = 3.1416$$

7 六配位八面体型構造を有するコバルト錯体 **A**~**D** について、以下の (1)~(4) の問いに答えよ。なお、基底状態において錯体 **A**, **C** は低スピン、錯体 **B**, **D** は高スピンの電子配置をとる。



(1) 錯体 **A** の定性的なエネルギー準位図を以下に示す。これについて以下の (a)~(c) の問いに答えよ。

- (a) 錯体 **A** の a_{1g} 、 t_{1u} および e_g オービタルにおける原子オービタルの重なり合いの様子を例にならって図示せよ。
 (b) 錯体 **A** の t_{2g} および e_g^* オービタルの電子配置を例にならって図示せよ。
 (c) 錯体 **A** が低スピン配置をとる理由を説明せよ。



- (2) フッ化物イオンが π 供与性配位子であることに着目して、錯体 **B** が高スピン配置をとる理由を説明せよ。
 (3) 錯体 **C** には Δ 体と Λ 体の 2 種類の鏡像異性体が存在する。それぞれの構造式を記せ。
 (4) 錯体 **C** では Δ 体と Λ 体の光学分割が可能であるのに対して、錯体 **D** では困難である。この違いが生じる理由を錯体の電子配置の違いに基づいて説明せよ。

8 右図を参考にして、第2周期元素の等核二原子分子に関する以下の(1)~(6)の問いに答えよ。

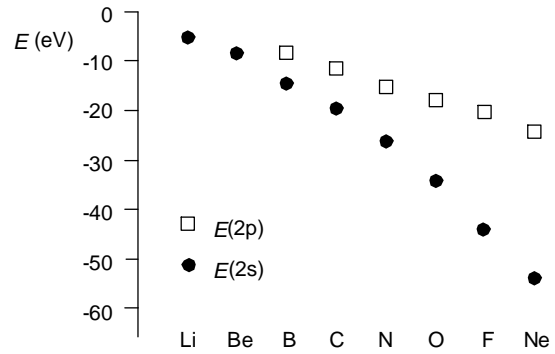


図 第2周期元素の2sおよび2pオービタルのエネルギー準位

- (1) O_2 について、設問7の例にならって以下の①~③を示せ。
- ① 分子オービタルの定性的なエネルギー準位図
 - ② 基底状態における電子配置
 - ③ 原子オービタルの重なるの様子

- (2) O_2 の励起状態の電子配置を、最もエネルギーの低いものから2種類示せ。ただし、2種類の電子配置のどちらがよりエネルギーが低いかは示さなくてよい。
- (3) N_2 の分子オービタルと O_2 の分子オービタルはエネルギーの順番に関してどのような違いがあるか。また、なぜそのような違いが現れると考えられるか。上記(1)と同様、 N_2 について①~③を示したうえで記せ。
- (4) N_2 と O_2 とは外部磁場に対する挙動が明らかに異なる。どのように異なるか。また、なぜそのような違いが現れると考えられるか。
- (5) 第2周期元素の等核二原子分子のうち、外部磁場に対する挙動が O_2 と類似している分子を挙げよ。
- (6) 次のイオン化過程に伴い、結合長と結合エネルギーは各々どう変化すると考えられるか。根拠とともに記せ。

