

平成 30 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

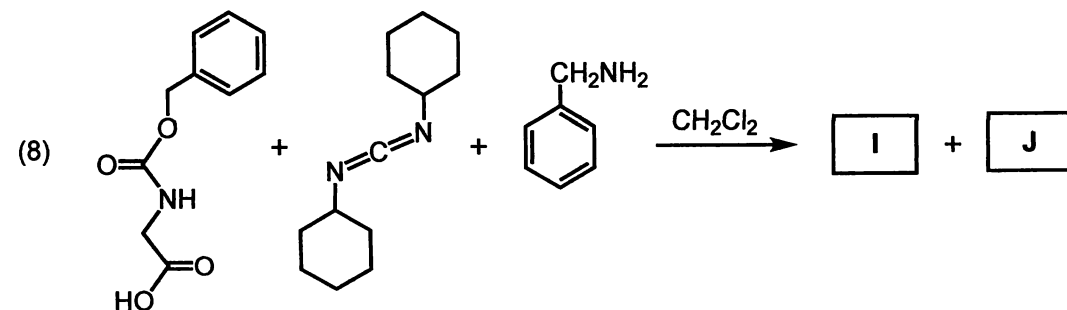
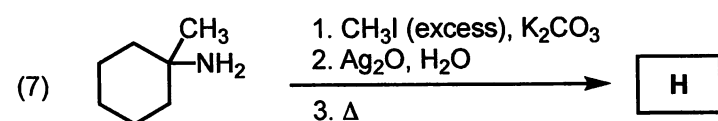
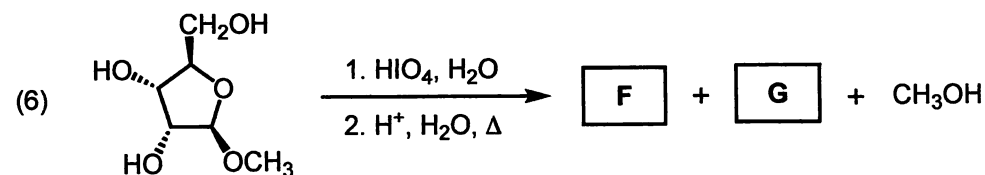
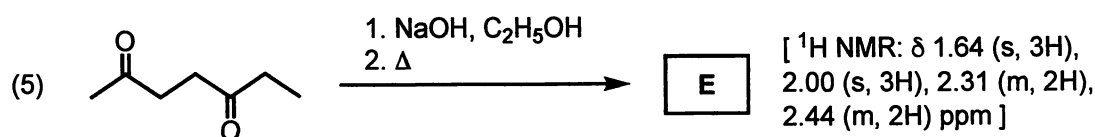
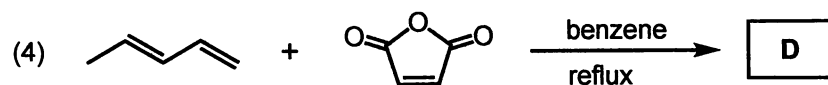
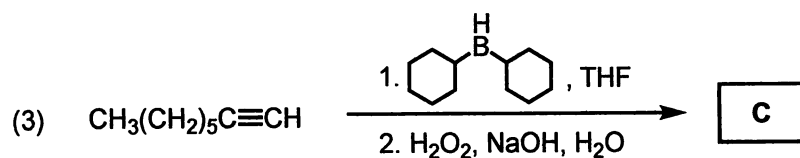
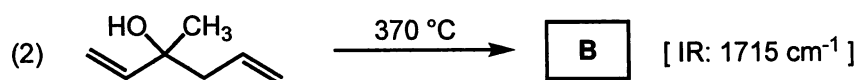
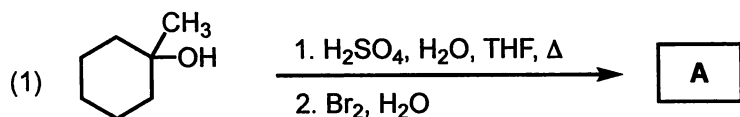
試験時間 : 13:00 ~ 16:30

配点 : 350 点

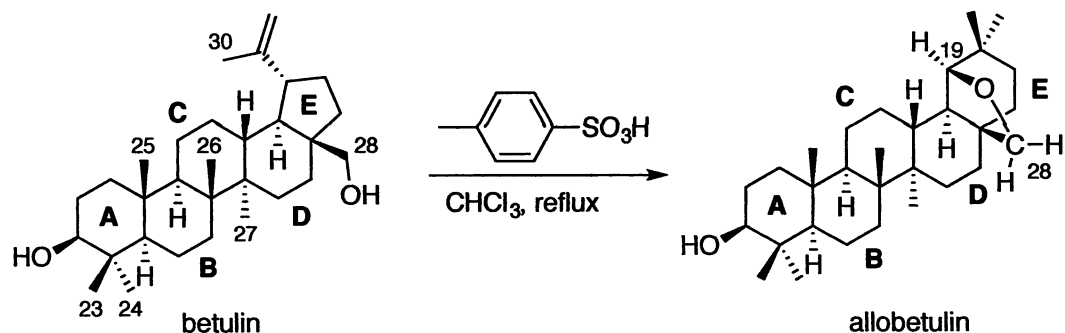
### 【注意】

- (1) 問題冊子（1部）、解答用紙（8枚）を配付する。  
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付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あげて下さい。
- (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, 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。

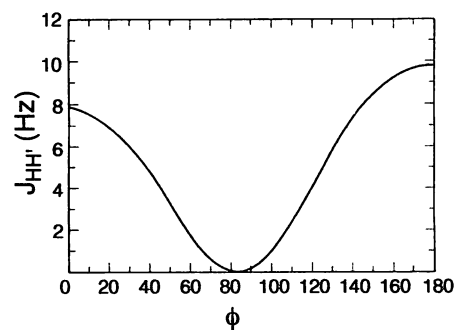
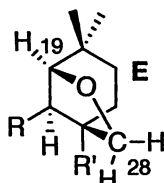
1 次の(1)~(8)における主生成物 **A**~**J** を構造式で示せ。立体化学が問題になる場合には、立体化学を明確に示せ。また、(7)と(8)では、曲がった矢印を用いて生成物を与える反応機構を示せ。



- 2 Betulin は5環性トリテルペンである。環内あるいは環外に示した A~E に対応して、それぞれの環を A~E 環と呼ぶ。以下の問いに答えよ。

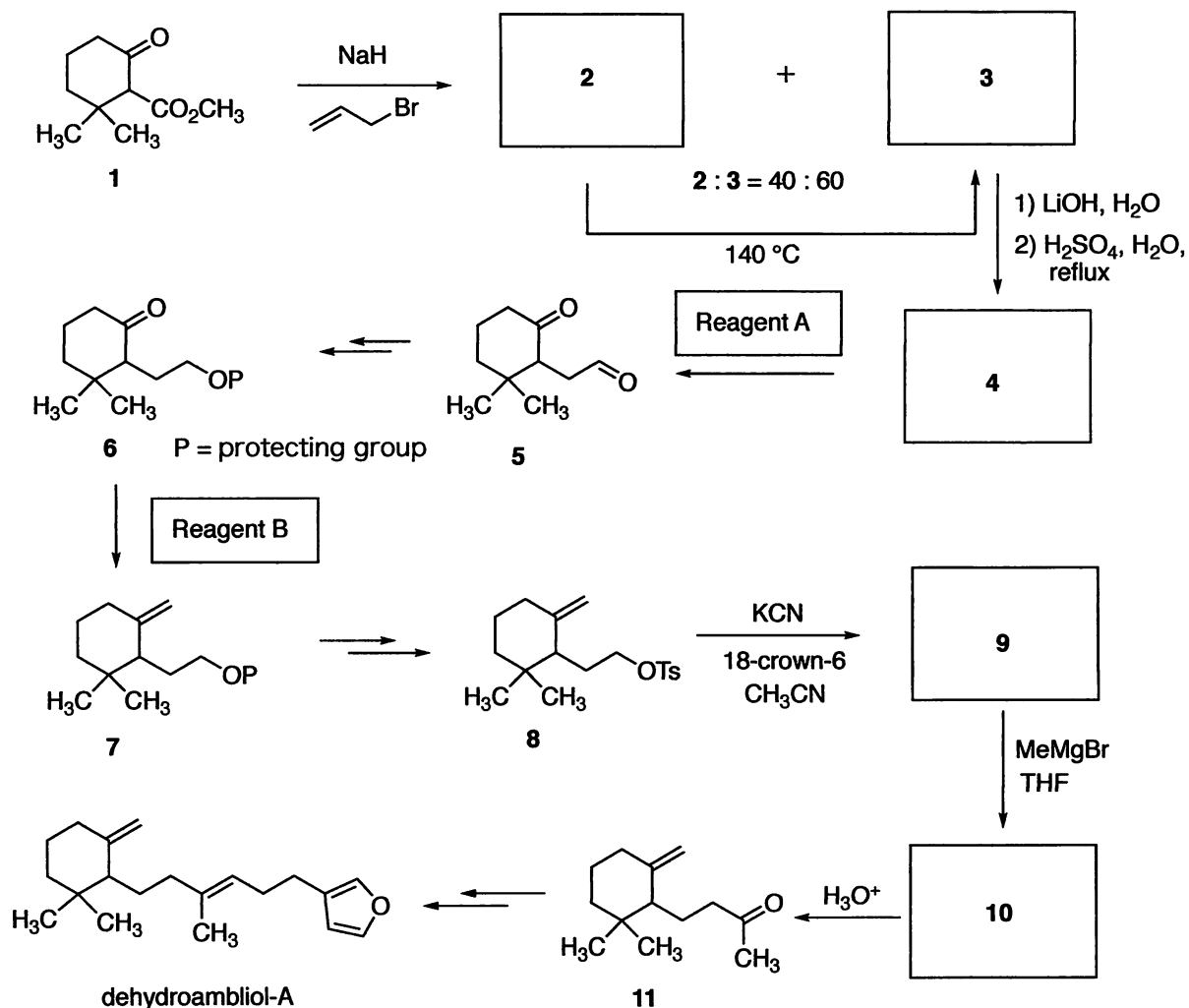


- (1) Betulin の IR スペクトルにおいて  $3600\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$  に幅広い吸収が観測された。また、 $1639\text{ cm}^{-1}$  にも吸収が観測された。それぞれの吸収はどの官能基によるものか示せ。
- (2) Betulin の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルにおいて  $1.0\text{--}0.75\text{ ppm}$  に5種類のメチル基、 $1.65\text{ ppm}$  に1種類のメチル基のシグナルが観測された。 $1.65\text{ ppm}$  のシグナルが、C-23, 24, 25, 26, 27, 30 のうちのどのメチル基のシグナルかを番号で答えよ。
- (3) Betulin をパラトルエンスルホン酸存在下、クロロホルム中、加熱還流を行うと allobetulin が得られた。曲がった矢印を用いて反応機構を示せ。ただし A~D 環部分は省略してもよい。
- (4) Allobetulin の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルにおいて C-28 のメチレンプロトンは、 $3.77\text{ ppm}$  と  $3.44\text{ ppm}$  にそれぞれダブレットとして観測された ( $J = 10.0\text{ Hz}$ )。この理由について説明せよ。
- (5) Allobetulin の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルにおいて C-19 のメチンプロトンは、隣接する炭素にプロトンがあるにもかかわらず  $3.52\text{ ppm}$  にブロードなシングレットとして観測された。右図に示す E 環部分の最も安定な立体配座を示し、シングレットとして観測された理由を、Karplus 曲線の図に基づいて説明せよ。



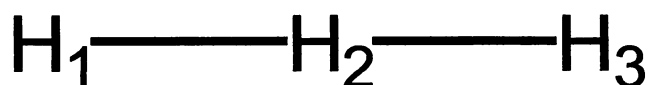
Karplus curve

3 Dehydroambliol-A の合成に関する以下の問いに答えよ。



- (1) 化合物 **2**, **3**, **4**, **9** および **10** に当てはまる化合物を構造式で示せ。
- (2) 化合物 **2** を 140 °C に加熱すると、化合物 **3** が定量的に得られた。曲がった矢印を用いて、化合物 **2** から **3** が得られる反応機構を示せ。
- (3) 曲がった矢印を用いて、化合物 **3** から **4** が得られる反応機構を示せ。
- (4) Reagent A および B に当てはまる試薬を示せ。
- (5) 化合物 **8** から **9** を合成する際に用いた、"18-crown-6" の構造式とその役割について述べよ。

4 水素原子3つからなる系の電子状態は、それぞれの水素原子が有する 1s 原子オービタルの線形結合で表わすことができるとする。これらの原子オービタルをそれぞれ  $\chi_1$ 、 $\chi_2$ 、 $\chi_3$  で表したとき、(1) ~ (4) の問いに答えよ。



(1) 3つの水素原子が上図のように直線上にあるとしたとき、中央の水素原子を通り、分子軸に垂直な平面（鏡映面）について反対称な分子オービタル  $\Psi_A$  を原子オービタル  $\chi_1$ 、 $\chi_2$ 、 $\chi_3$  を用いて表せ。また、その分子オービタル  $\Psi_A$  の特性について述べよ。ただし、すべての原子オービタル間の重なりは無視できるものと仮定し、規格化すること。

(2) (1)で定義した鏡映面について対称な分子オービタルは2つ存在する。これらの分子オービタル  $\Psi_{S1}$  および  $\Psi_{S2}$  は原子オービタル  $\chi_1$ 、 $\chi_2$ 、 $\chi_3$  の線形結合によって与えられる：

$$\Psi_X = c_1 \{\chi_1 + \chi_3\} + c_2 \chi_2 \quad (X = S1, S2)$$

すべての原子オービタル間の重なりを無視できるものとし、変分法を用いて係数  $c_1$  および  $c_2$  を求め、 $\Psi_{S1}$  および  $\Psi_{S2}$  に対応するオービタルのエネルギー  $\epsilon_{S1}$  および  $\epsilon_{S2}$  をそれぞれ求めよ。ただし、 $\epsilon_{S1} < \epsilon_{S2}$  とし、この分子のハミルトニアンを  $\hat{H}$  としたとき、

$$\langle \chi_1 | \hat{H} | \chi_1 \rangle = \langle \chi_2 | \hat{H} | \chi_2 \rangle = \langle \chi_3 | \hat{H} | \chi_3 \rangle = \alpha, \quad \langle \chi_1 | \hat{H} | \chi_2 \rangle = \langle \chi_2 | \hat{H} | \chi_1 \rangle = \langle \chi_2 | \hat{H} | \chi_3 \rangle = \langle \chi_3 | \hat{H} | \chi_2 \rangle = \beta,$$

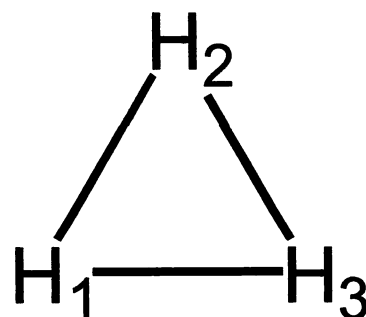
$\langle \chi_1 | \hat{H} | \chi_3 \rangle = \langle \chi_3 | \hat{H} | \chi_1 \rangle = 0$  とせよ。また、それぞれの分子オービタルは規格化し、導出過程も詳細に記すこと。

(3) この分子が直線構造から屈曲構造になった場合、 $\langle \chi_1 | \hat{H} | \chi_3 \rangle = \langle \chi_3 | \hat{H} | \chi_1 \rangle = \gamma < 0$  を無視できなくなる。このときの分子オービタル  $\Psi_A$ 、 $\Psi_{S1}$  および  $\Psi_{S2}$  に対応するエネルギー  $\epsilon_A$ 、 $\epsilon_{S1}$  および  $\epsilon_{S2}$  の変化について考察せよ。

(4) この分子が正三角形構造を取った場合、

$$\langle \chi_1 | \hat{H} | \chi_3 \rangle = \langle \chi_3 | \hat{H} | \chi_1 \rangle = \beta$$
 と近似することができる。直線構造

から正三角形構造に変化するときの分子オービタルとそれらに対応するエネルギーについて比較し考察せよ。



5 以下の(1)~(5)の問いに答えよ。

内部エネルギー  $U$  は分子分配関数  $q$  を用いると、次式のように表わされる。添え字の trans, rot および vib は並進、回転および振動を表わし、 $N$  は粒子数、 $k$  はボルツマン定数、 $T$  は絶対温度を表す。

$$\ln q = \ln q_{\text{trans}} + \ln q_{\text{rot}} + \ln q_{\text{vib}} \quad (5-1)$$

$$U = NkT^2 \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V \quad (5-2)$$

また、定容熱容量  $C_v$  と  $U$  の関係は式(5-3)で表される。

$$C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N,V} \quad (5-3)$$

- (1) 理想気体の並進分配関数  $q_{\text{trans}}$  が式(5-4)で与えられるとき、 $n$  モルの理想気体の  $U_{\text{trans}}$  と  $C_{v,\text{trans}}$  を求める式を導出せよ。ただし、 $m$  は質量、 $h$  はプランク定数および  $V$  は体積である。また、 $N_A$  はアボガドロ定数、 $R$  は気体定数とし、 $N = nN_A$ 、 $kN_A = R$  とする。

$$q_{\text{trans}} = \left[ \frac{2\pi mkT}{h^2} \right]^{3/2} V \quad (5-4)$$

- (2) 二原子分子の理想気体の剛体回転子の回転分配関数  $q_{\text{rot}}$  が式(5-5)で与えられるとき、 $n$  モルの理想気体の  $U_{\text{rot}}$  と  $C_{v,\text{rot}}$  を求める式を導出せよ。ここで、 $I$  は慣性モーメント、 $\sigma$  は対称数を表す。

$$q_{\text{rot}} = \frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2} \quad (5-5)$$

- (3) 二原子分子の理想気体の調和振動子の振動分配関数  $q_{\text{vib}}$  は式(5-6)で表わされる。ここで、 $\nu$  は分子の振動数を表す。以下の(i)、(ii)の問いに答えよ。

$$q_{\text{vib}} = \frac{e^{-\frac{h\nu}{2kT}}}{\left( 1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right)} \quad (5-6)$$

- (i) 二原子分子の振動に関して  $n$  モルの理想気体の  $U_{\text{vib}}$  が式(5-7)で与えられることを示せ。

$$U_{\text{vib}} = N h \nu \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{\left( e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 \right)} \right) \quad (5-7)$$

- (ii)  $n$  モルの二原子分子の理想気体の  $C_{v,\text{vib}}$  は、 $x = \frac{h\nu}{kT}$  とすると式(5-8)で与えられることを示せ。

$$C_{v,\text{vib}} = nR \left( \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \right) \quad (5-8)$$

- (4) 300 K における、1 モルの単原子理想気体の  $C_v$  を  $R$  を用いて示せ。また、1 モルの非直線形の三原子分子の理想気体の  $C_v$  を  $R$  を用いて示せ。非直線形の三原子分子の固有振動温度は 900 K、1500 K および 2100 K とする。なお、分子の振動数  $\nu_j$  における固有振動温度  $\theta_{\text{vib},j}$  は式(5-9)で表される。

$$\theta_{\text{vib},j} = \frac{h\nu_j}{k} \quad (5-9)$$

- (5) 1 モルの理想気体 CO の 298 K における  $C_v$  [ $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ] を計算せよ。ただし、 $C_{v,\text{trans}}$ 、 $C_{v,\text{rot}}$  および  $C_{v,\text{vib}}$  の値もそれぞれ示せ。CO の振動の波数  $\tilde{\nu}$  は  $2170\text{ cm}^{-1}$  とする。また、定圧熱容量  $C_p$  を計算し、その結果を実験値  $29.14\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  と比較せよ。

【各種定数と式】

$$h = 6.626 \times 10^{-34} [\text{J}\cdot\text{s}], \quad k = 1.381 \times 10^{-23} [\text{J}\cdot\text{K}^{-1}], \quad R = 8.314 [\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}],$$

$$c = 2.998 \times 10^8 [\text{m}\cdot\text{s}^{-1}],$$

$$\nu = c\tilde{\nu}$$

6 分析化学に関する、以下の(1)および(2)の問いに答えよ。

水温は25 °Cとし、問いの最後に与えられている各種平衡定数は25 °Cでの値である。また、問題の各水溶液中の全てのイオンの活量係数を1とし、標準電極電位と式量電位は同じ値として考えて良い。いずれの水溶液も平衡状態にあるものとする。SHEは標準水素電極を示す。

(1) 0.010 mol の AgBr を純水 1.0 dm<sup>3</sup> に加えることで水溶液①を調製した。一方、0.010 mol の AgNO<sub>3</sub> を純水 1.0 dm<sup>3</sup> に加えることで水溶液②を調製した。以下の(a)～(g)の問いに答えよ。

(a) 水溶液①における AgBr の溶解度  $S$  (mol/dm<sup>3</sup>) を求めよ。

(b) 電極反応  $\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$  について、標準電極電位  $E^\circ$  と溶液中の各成分の活量  $a_i$  ( $i$  は成分名) を用いて電極電位  $E$  を求めるためのネルンスト式を記せ。

(c) 水溶液①に Ag 電極を浸すことで半電池①を作製した。この半電池①における Ag 電極の電極電位  $E_1$  (V vs SHE) を求めよ。

(d) 水溶液②に Ag 電極を浸すことで半電池②を作製した。これら2つの半電池①、②の間を塩橋で液絡して作製した濃淡電池の起電力  $\Delta E_c$  (V) を求めよ。

(e) 電極反応  $\text{AgBr} + \text{e}^- = \text{Ag} + \text{Br}^-$  の標準電極電位  $E^\circ$  (V vs SHE) を求めよ。

(f) 水溶液①に 0.10 mol の NaBr を加えることで水溶液③を調製した。この水溶液③における AgBr の溶解度  $S$  (mol/dm<sup>3</sup>) を求めよ。

(g) この水溶液③に Ag 電極を浸すことで半電池③を作製した。この半電池③における Ag 電極の電極電位  $E_3$  (V vs SHE) を求めよ。

(2) 0.30 mol/dm<sup>3</sup> のアンモニア水 1.0 dm<sup>3</sup> に 0.010 mol の AgBr を加えることで水溶液④を調製した。以下の(a)～(d)の問いに答えよ。ここで、NH<sub>3</sub>の副反応 ( $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+$ )、Ag<sup>+</sup>の水酸化物 Ag<sup>+</sup>-(OH<sup>-</sup>)<sub>n</sub> ( $n = 1, 2$ ) や酸化銀(I) Ag<sub>2</sub>O の生成は起こらないとして考えよ。

(a) 水溶液④において溶解している全 Ag イオン濃度 [Ag'] に関する物質収支の式を示せ。



(b) 水溶液④における AgBr の溶解度  $S$  ( $\text{mol}/\text{dm}^3$ ) を求めよ。

(c) この水溶液④中の  $\text{Ag}^+$  イオンの濃度  $[\text{Ag}^+]$  ( $\text{mol}/\text{dm}^3$ ) を求めよ。

(d) この水溶液④に Ag 電極を浸すことで半電池④を作製した。半電池④における金属 Ag の還元力を、問い (1) の半電池①における金属 Ag の還元力と比較し、その強弱について根拠を示して説明せよ。

必要なら、以下の値、式を用いること。 ( $M = \text{mol}/\text{dm}^3$ )

AgBr の熱力学的溶解度積 :  $K_{\text{sp}} = 4.3 \times 10^{-13}$

電極反応  $\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$  の標準電極電位 :  $E^\circ = 0.80 \text{ V vs SHE}$  (SHE: 標準水素電極)

$\text{NH}_3$  の濃度塩基解離定数 :  $K_{\text{b}} = 2.3 \times 10^{-5} \text{ M}$

$\text{Ag}^+(\text{NH}_3)_n$  ( $n = 1, 2$ ) 錯体の全生成定数 :  $\beta_1 = 2.0 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ ,  $\beta_2 = 1.7 \times 10^7 \text{ M}^{-2}$

$F = N_{\text{A}}e = 96485 \text{ C mol}^{-1}$

気体定数  $R = N_{\text{A}}k_{\text{B}} = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$1 \text{ J} = 1 \text{ C} \times 1 \text{ V}$

水のイオン積  $K_{\text{w}} = 1.0 \times 10^{-14} \text{ M}^2$

$\frac{RT}{F} \ln x = 0.059 \log x \text{ (V)}$  ( $T = 298 \text{ K}$  において)

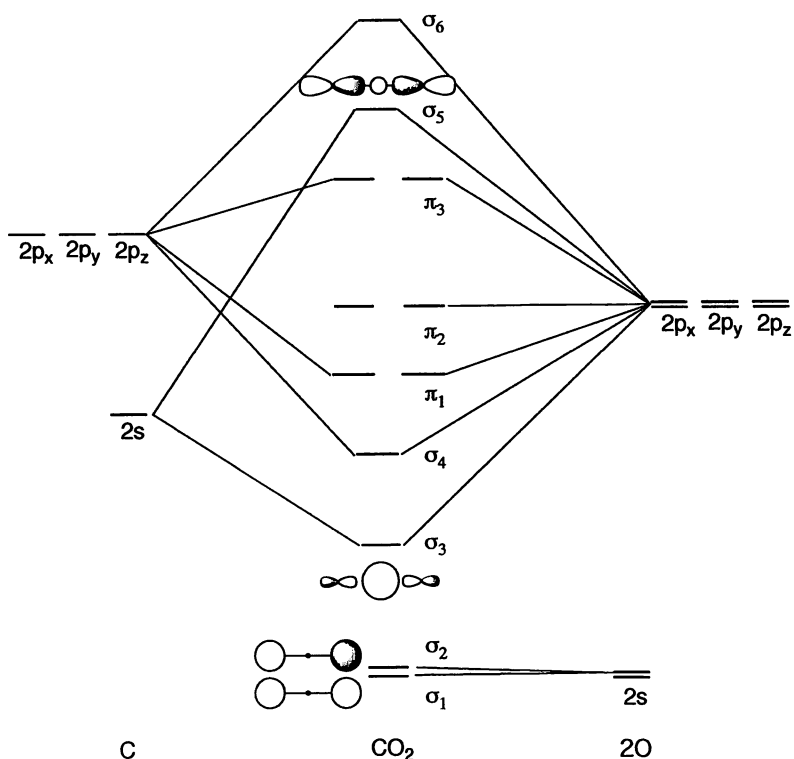
$\mu = \mu^\circ + RT \ln a$

7 二酸化炭素分子に関する以下の問いに答えよ。なお、原子オービタルおよび分子オービタルをそれぞれ AO および MO と略記する。

(1) 二酸化炭素およびそれと等電子的な化学種 (a)~(e) のそれぞれについて、共鳴に寄与するルイス構造式のうち最も安定なものを例にならって記せ。

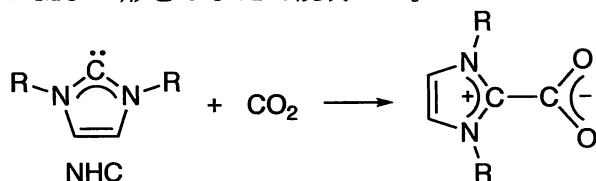
(a)  $\text{CO}_2$  (b)  $\text{NO}_2^+$  (c)  $\text{N}_2\text{O}$  (d)  $\text{N}_3^-$  (e)  $\text{NCO}^-$  例)  $:\bar{\text{C}}\equiv\text{O}^+$

(2) 下図は二酸化炭素の MO エネルギー図の概略を示している。MO  $\sigma_4, \sigma_6, \pi_1, \pi_2, \pi_3$  の形を、AO  $2p_x, 2p_y, 2p_z$  の組み合わせにより図示せよ。ただし、分子軸を z 軸とし、縮退（縮重）している MO については一方のみを示せ。



(3) MO の電子配置から結合次数を求める一般的な計算式を記せ。また、その式を用いて二酸化炭素の C-O 結合の結合次数が 2 であることを導け。

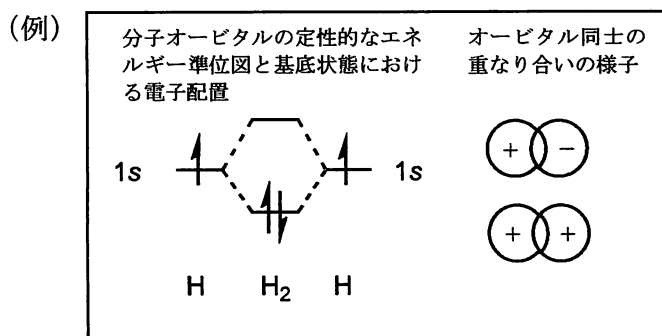
(4) 二酸化炭素に対する *N*-ヘテロサイクリックカルベン (NHC) の付加 (下式) は、①二酸化炭素の炭素原子上で起こり、②二酸化炭素の C-O 結合を弱める。①、②それぞれの理由を二酸化炭素の MO の形をふまえて説明せよ。



8 面体構造を有する第 4 周期元素の  $d^6$  金属錯体  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  (A)、 $\text{Cr}(\text{CO})_6$  (B)、 $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$  (C) について以下の問いに答えよ。

- (1) 遷移金属-NH<sub>3</sub> 結合および遷移金属-CO 結合は、互いのどのようなオービタル同士のどのような重なり合いの結果形成されているか。図示したうえで文章で記せ。
- (2) (1) をふまえ、(A) について以下の①~③を例にならって示せ。図等を適宜使い、結論に至る考え方の筋道を簡潔かつ明快な文章で記すこと。

- 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 オービタル同士の重なり合いの様子



- (3) (C) の可能な構造をすべて構造式で示せ。
- (4) (3) で挙げた構造のうちで、熱力学的に最も安定であると考えられるものはどれか。判断の根拠と共に記せ。
- (5) (A) および (B) は容易に合成・単離可能な化合物である。一方で、 $[\text{Co}(\text{CO})_6]\text{Cl}_3$  (D) および  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6$  (E) の合成・単離は困難である。なぜこのような差が生じると考えられるかを説明せよ。