

平成 31 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

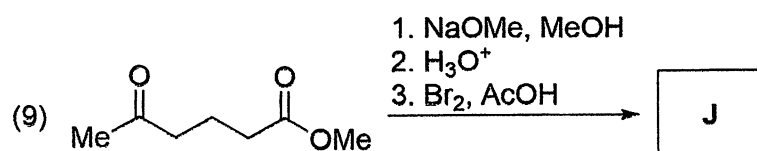
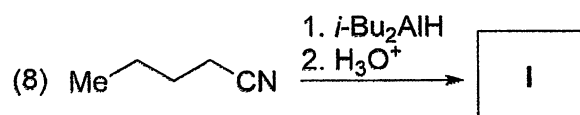
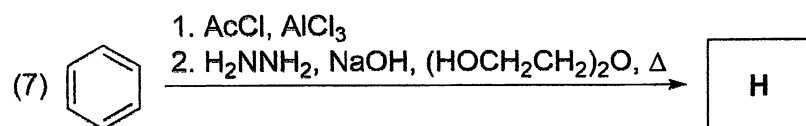
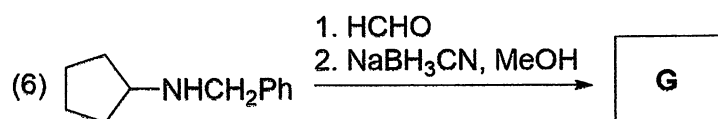
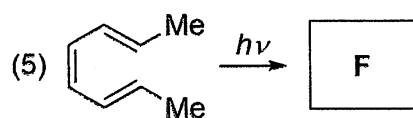
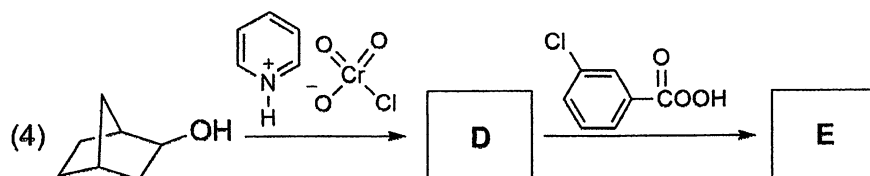
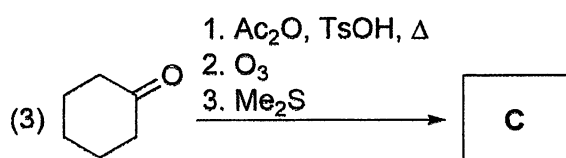
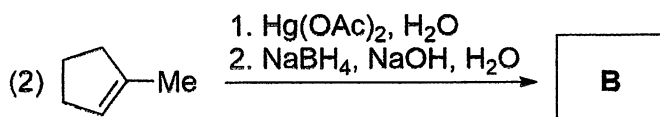
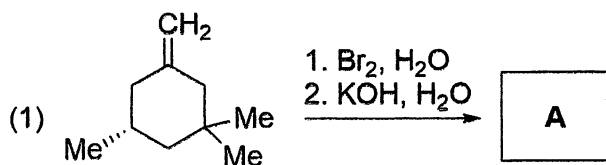
試験時間 : 13:00 ~ 16:30

配点 : 350 点

【注意】

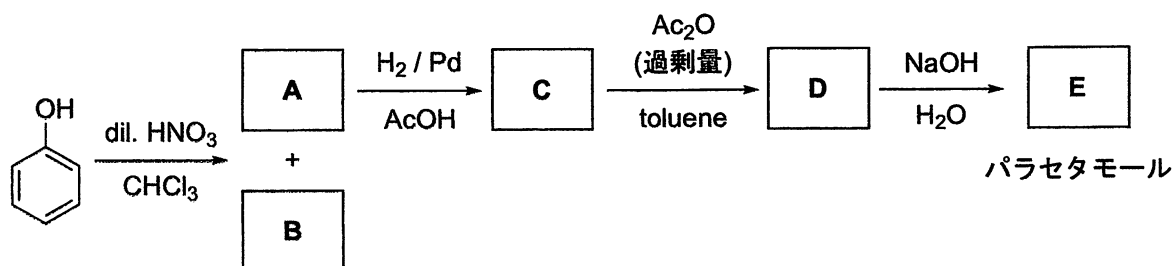
- (1) 問題冊子（1部）、解答用紙（8枚）を配付する。
設問 8 題から 7 題を選び、解答を指定された解答用紙に記入すること。
各解答用紙には、解答すべき問題番号があらかじめ記されている。
手元に上記のすべてが所定枚数配付されていることを確認すること。
過不足がある場合には静かに手をあげて下さい。
- (2) すべての解答用紙の所定の場所に、受験番号と氏名とを必ず記入すること。
- (3) 問題番号 4, 6, 7, 8 については、解答用紙の裏面を使用してもよい。
- (4) 選択しない設問の解答用紙の表の面に、大きく×印を書くこと。

1 次の (1) ~ (9) 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。

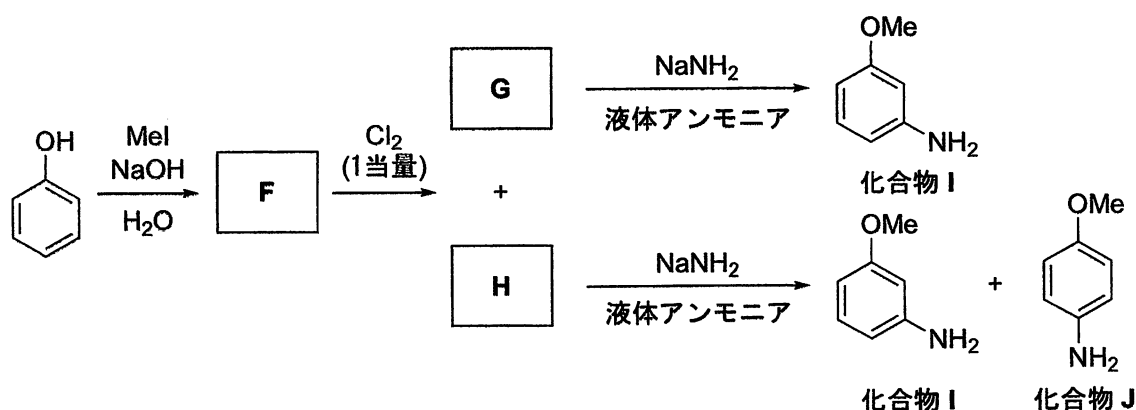


2 次の (1) ~ (4) の問いに答えよ。

鎮痛剤パラセタモールの一般的合成法を以下に示す。



- (1) フェノールのクロロホルム溶液に希硝酸を加えたところ、化合物 **A** と共に化合物 **B** が得られた。そこで、**B** を単離し $^1\text{H NMR}$ を測定したところ、図 1 に示すスペクトルが得られた。**A** および **B** の構造式を示せ。また、**B** に関しては、図 1 に示す $^1\text{H NMR}$ スペクトルの帰属も例に従って示せ。
- (2) フェノールから **A** および **B** が生成する反応機構を示せ。
- (3) 化合物 **C** ~ **E** の構造式を示せ。
- (4) パラセタモール類縁体の合成中間体 (化合物 **I**) を、以下の方法で合成した。以下の(a)、(b)の問いに答えよ。



- (a) 化合物 **G** と化合物 **H** は混合物として得られたため、それぞれを単離し、上記の条件で反応を行った。その結果、**G** からは **I** のみが、**H** からは **I** と **J** が約 1 : 1 の比率で得られた。化合物 **F** ~ **H** の構造式を示せ。
- (b) 化合物 **G** から化合物 **I** が生成する反応機構を示せ。また、**I** のみが選択的に得られる理由も述べよ。

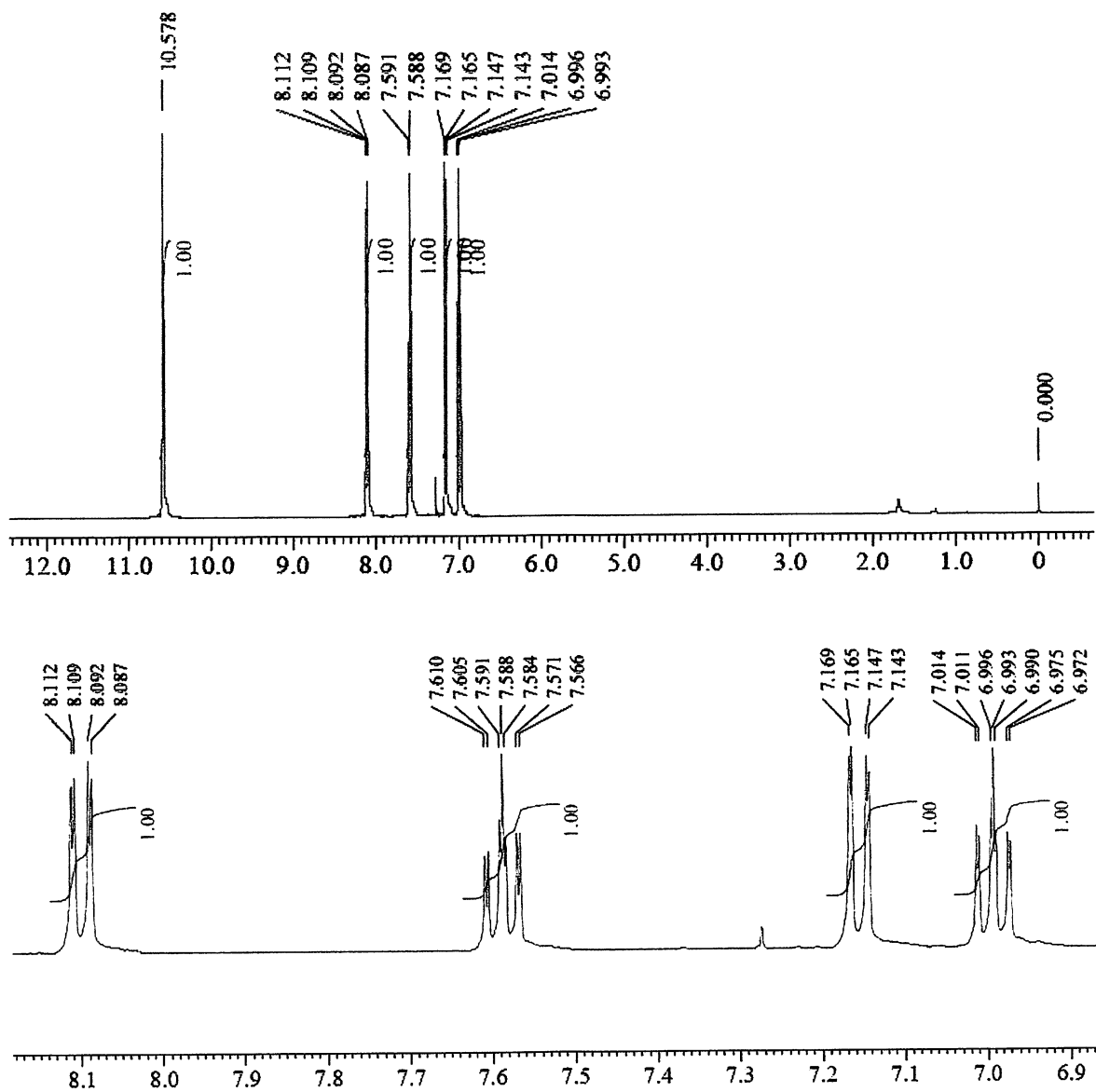
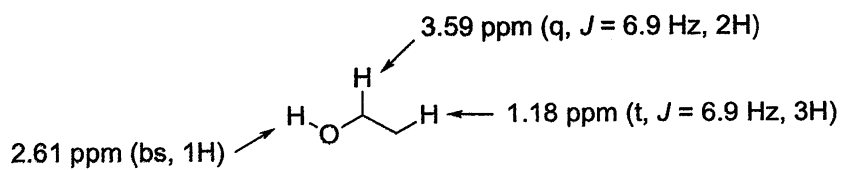


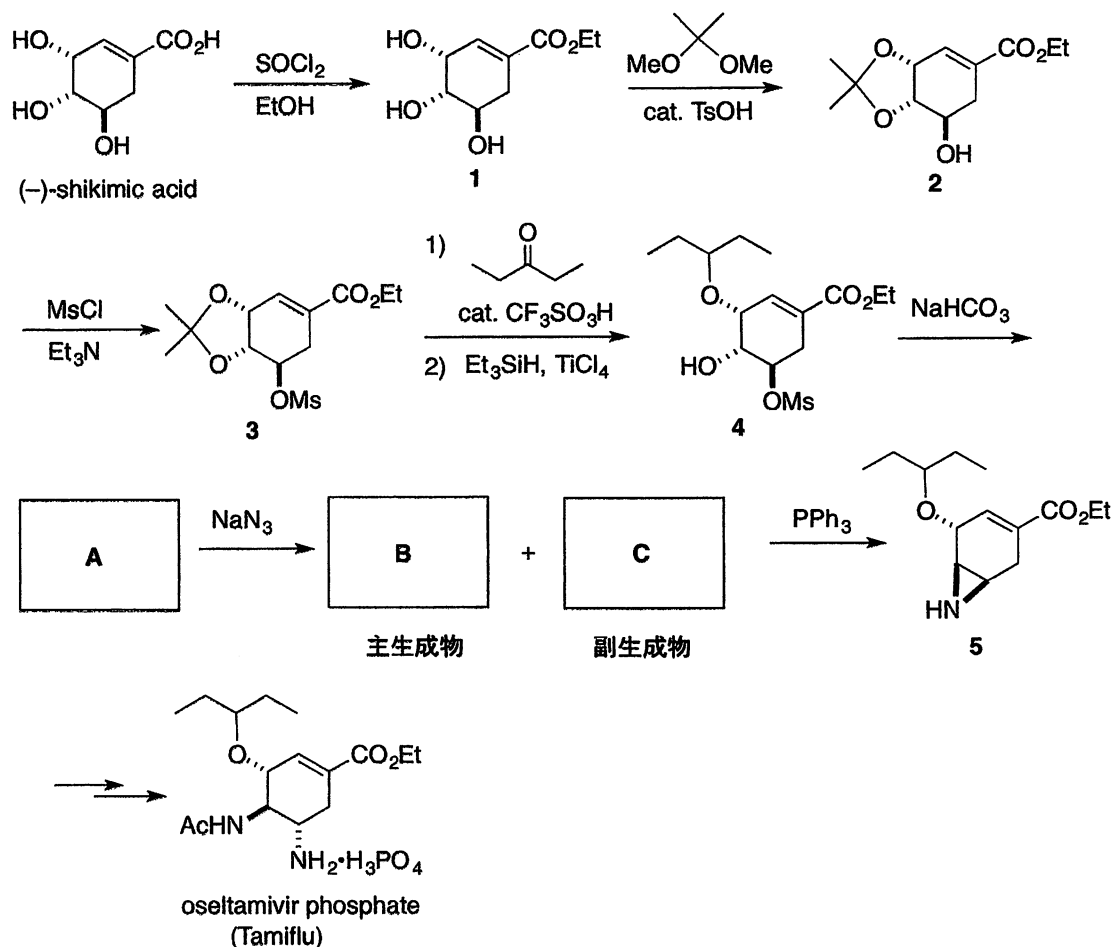
図 1. 化合物 **B** の ¹H NMR スペクトル (400 MHz、TMS 基準、CDCl₃ 溶媒)

上図：全体図、下図：6.9～8.2 ppm の拡大図



例. ¹H NMR スペクトルの帰属の示し方

3 インフルエンザ治療薬タミフルの合成に関する以下の(1)～(4)の問いに答えよ。



- (1) 化合物 **1** から **2** を与える反応の反応機構を記せ。
- (2) **A**、**B** および **C** にあてはまる化合物の構造式を記せ。なお、生成物の立体化学を明記すること。
- (3) 化合物 **B** が主生成物として得られる理由を述べよ。
- (4) **B** および **C** の混合物に対して PPh_3 を作用させると、途中でホスフィンイミン (R-N=PPh_3) の生成を経由して単一の生成物である化合物 **5** を与える。**B** から化合物 **5** を与える反応の反応機構を記せ。

4 以下の (1) ~ (5) の問いに答えよ。

(1) i 番目 ($i=1\sim\infty$) の量子化されたエネルギーが ε_i である縮退のない分子について、以下の (a), (b) の問いに答えよ。

(a) i 番目の状態をとる確率 P_i は、どのように表されるか書け。

(b) 温度 T における分子の物理量 A の平均値 $\langle A \rangle$ はどのように表されるか書け。
ただし、 i 番目の状態における A の値を A_i とする。

(2) エネルギーの間隔が 1.00×10^{-20} J である縮退のない二準位だけが許される静止した粒子を考える。1.00 mol の粒子の内部エネルギーが 1.00 kJ mol^{-1} となる温度 (K) はいくらか、有効数字 3 桁で求めよ。ただし、最低エネルギーを 0 とする。

(3) 理想気体の異核二原子分子について、以下の (a), (b) の問いに答えよ。ただし、量子化された回転の分配関数は $q_{\text{rot}}(T) = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1)e^{-\Theta_{\text{rot}}J(J+1)/T}$ で表されるものとする。ここで、 Θ_{rot} は回転温度である。

(a) 高温近似をした際の回転の分配関数が $q_{\text{rot,h}}(T) = \frac{T}{\Theta_{\text{rot}}}$ で表されることを示せ。

(b) 高温近似における J 番目の回転準位にある分子の割合 f_J を書け。

(4) 水素原子の 2p オービタルの規格化された動径関数 $R(r)$ は、次のように表される。

$$R(r) = \frac{1}{\sqrt{24}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0}$$

ここで、 a_0 はボーア半径である。この動径関数において電子を見出す確率が最も高くなる半径 r_{mp} を求めよ。

(5) ハミルトニアンが \hat{H} で表される、ある原子の $2p_x, 2p_y$ オービタル ϕ_{2p_x}, ϕ_{2p_y} は縮退していて、ともにエネルギーが E_{2p} であるとする。このとき、 c_1, c_2 を係数とする ϕ_{2p_x}, ϕ_{2p_y} の任意の一次結合の波動関数 $\phi_c = c_1\phi_{2p_x} + c_2\phi_{2p_y}$ も \hat{H} の固有関数となることを示せ。また、その固有値 E_c はいくらか。導出過程も記せ。

[各種定数と式]

ボルツマン定数 $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

アボガドロ定数 $N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

$\beta = 1/k_B T$

5 空欄 ～ に適した語句または式を入れよ。

内部エネルギー変化を dU 、系に与えられた熱量を δq 、系になされた仕事を δw とすると、熱力学の第1法則は

$$dU = \text{ア} \quad (1)$$

と表される。仕事が体積変化 dV によるものだけの場合、圧力を p として

$$\delta w = \text{イ} \quad (2)$$

となる。一方、エントロピー変化を dS 、温度を T とすると、熱力学の第2法則より、可逆過程では

$$\delta q = \text{ウ} \quad (3)$$

となる。(1)～(3) より可逆過程では、 T, V, p, S を用いて

$$dU = \text{エ} \quad (4)$$

と表される。不可逆過程では、 δq は不等式を用いて

$$\text{オ} \quad (5)$$

と表されるので、この場合 dU は、 T, V, p, S を用いて

$$\text{カ} \quad (6)$$

と表される。式 (4) と (6) より、第1法則と第2法則、可逆過程と不可逆過程を考慮した式

$$\text{キ} \quad (7)$$

を得る。式 (7) で体積とエントロピーを一定とすると

$$\text{ク} \quad (8)$$

となる。これは、体積とエントロピーが一定の条件下での不可逆過程では、系の自発変化は U が する方向に進行し、 でその変化が止まり平衡状態になることを表している。

エントロピー一定の条件下で実験を行なうことは、実際には困難である。そこで Helmholtz エネルギー ($A = U - TS$) の変化 dA を考えてみる。可逆過程では T, V, p, S を用いて

$$dA = \boxed{\text{サ}} \quad (9)$$

と表される。可逆過程と不可逆過程の両方を考慮した式は、不等式を用いて

$$\boxed{\text{シ}} \quad (10)$$

となる。式 (10) で温度と体積を一定とすると

$$\boxed{\text{ス}} \quad (11)$$

を得る。これは、温度と体積が一定の条件下では、系の自発変化は A が $\boxed{\text{セ}}$ する方向に進行し、 $\boxed{\text{ソ}}$ でその変化が止まり平衡状態になることを表している。

Gibbs エネルギー ($G = H - TS$) でも同様に、可逆過程では T, V, p, S を用いて

$$dG = \boxed{\text{タ}} \quad (12)$$

と表され、可逆過程と不可逆過程の両方を考慮した式は、不等式を用いて

$$\boxed{\text{チ}} \quad (13)$$

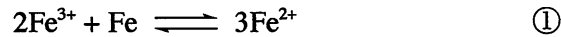
となる。式 (13) で温度と圧力を一定とすると

$$\boxed{\text{ツ}} \quad (14)$$

を得る。これは、温度と圧力が一定の条件下では、系の自発変化は G が $\boxed{\text{テ}}$ する方向に進行し、 $\boxed{\text{ト}}$ でその変化が止まり平衡状態になることを表している。以上から、実験での観測条件である温度と体積が一定、または温度と圧力が一定の条件下で系が自発的にどの方向に進むかを判定することが可能になる。

6 以下の (1) ~ (3) の問いに答えよ。温度はいずれも 298 K として考えよ。SHE は標準水素電極を示す。

(1) 水中の平衡反応①について、以下の (a) ~ (c) の問いに答えよ。



ここで、各半反応の 298 K での標準電極電位 E° は以下の値を用いよ。



(a) 平衡反応①の標準反応ギブスエネルギー ΔG° (kJ mol^{-1}) を求めよ。

(b) 平衡反応①の熱力学的平衡定数 K を求めよ。

(c) 平衡反応①について、鉄イオンの均化反応と不均化反応のどちらが進行するか、理由とともに答えよ。

(2) 水中での edta^{4-} イオンとの錯生成反応により、 Fe^{3+} イオンおよび Fe^{2+} イオンは、それぞれ $\text{Fe}(\text{edta})^-$ 錯体および $\text{Fe}(\text{edta})^{2-}$ 錯体を形成する。以下の (a), (b) の問いに答えよ。

ここで、各錯生成反応の 298 K での熱力学的錯生成定数 K_f は、以下の値を用いよ。



(a) 半反応 $\text{Fe}(\text{edta})^- + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{edta})^{2-}$ の標準電極電位 E° (V vs SHE) を求めよ。

(b) 錯生成をしていない場合と比較して、 edta^{4-} イオンとの錯生成により Fe^{3+} イオンの酸化力はどのように変化したか、理由とともに答えよ。

(3) 金属 Fe 結晶の構造は体心立方構造に属する。以下の (a) ~ (c) の問いに答えよ。

(a) 単位胞中に含まれる Fe 原子の個数および Fe 原子まわりの配位数を答えよ。

- (b) Fe 原子の原子散乱因子を f_{Fe} とし、この金属 Fe 結晶の結晶構造因子 F_{hkl} を原子散乱因子とミラー指数から求める式を導け。また、その結果を用い、ミラー指数によって回折 X 線強度がどのようになるか、その観測条件（消滅則）を示せ。

ここで、ミラー指数 h, k, l の組に対して、 $(h k l)$ 面からの回折の結晶構造因子 F_{hkl} は、原子種 j の散乱因子を f_j とし、格子点の座標を (x_j, y_j, z_j) とすると、以下の式のように表される。

$$F_{hkl} = \sum_j f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

- (c) 金属 Fe 結晶の単位胞の 1 辺の長さは 287 pm である。下の図 1 に示すように、この Fe の単結晶を、入射 X 線が結晶の a 軸に直角になるように向けた。回折 X 線の検出器は結晶から 29.5 mm のところに入射 X 線に対して垂直に設置されている。以下の (i), (ii) の問いに答えよ。

- (i) 70.9 pm の波長の入射 X 線を用いた場合、 $(2 0 0)$ 面からの一次反射の回折斑点が観測される際の回折角 α を求めよ。

- (ii) 70.9 pm の波長の入射 X 線を用いた場合、 $(2 0 0)$ 面からの一次反射の回折斑点と $(4 0 0)$ 面からの一次反射の回折斑点の間の検出器上の距離 x (mm) を求めよ。

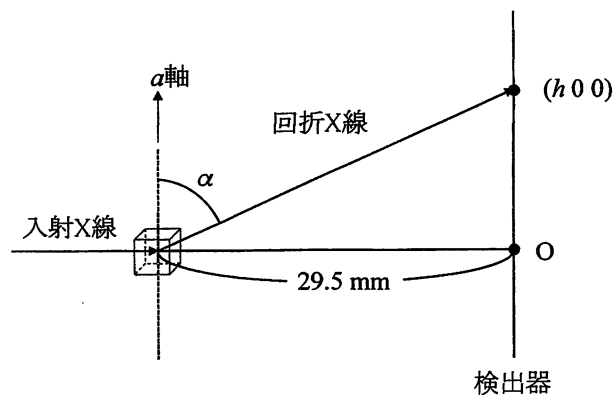


図 1 単結晶 X 線回折の模式図

[各種定数と式]

$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$, 気体定数 $R = N_A k_B = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $1 \text{ J} = 1 \text{ C} \times 1 \text{ V}$

298 K における $\frac{RT}{F} \ln x = 0.059 \text{ (V)} \log x$, $\mu = \mu^\circ + RT \ln a$

- 7 原子番号 (Z) と、対応する原子の第1イオン化エネルギー (IE_1) との関係を図1に示す。図1からは、以下の (1) ~ (4) の事実を読みとることができる。(1) ~ (4) の各々は、各原子の基底状態の電子配置や原子オービタルのエネルギーと関係づけてどのように理解することができるかを説明せよ。

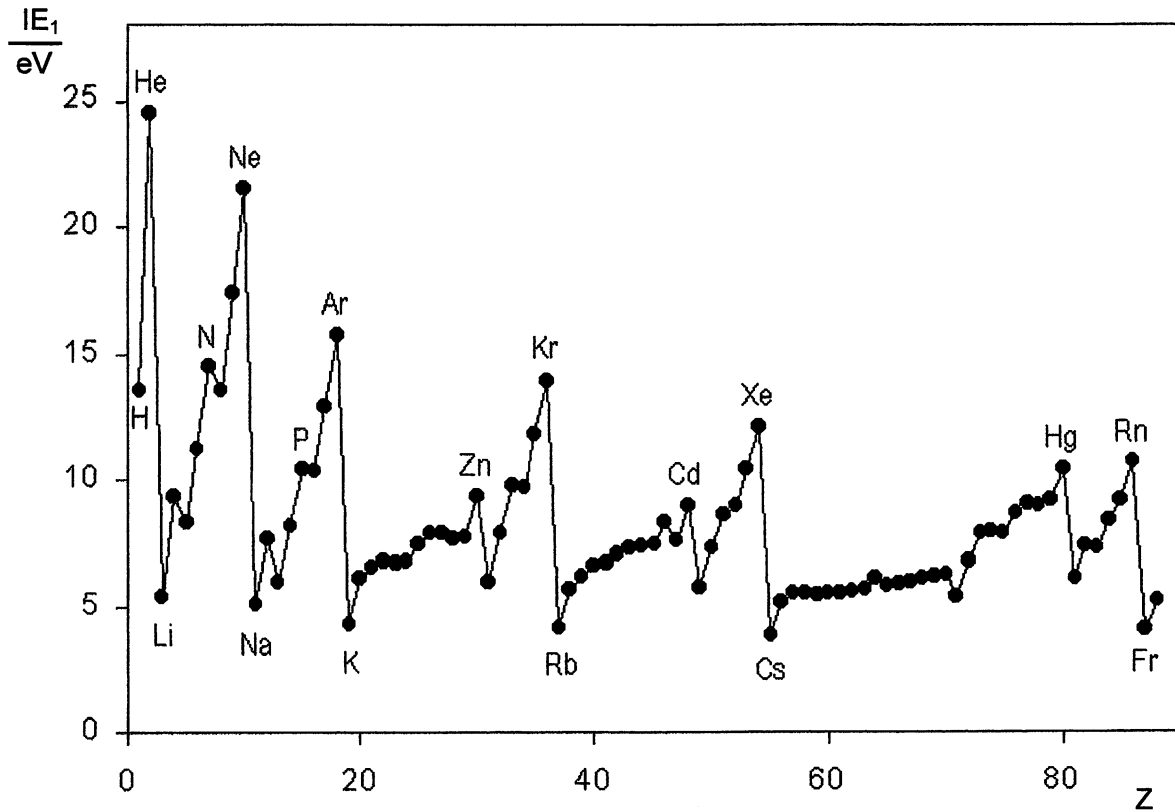


Fig.1 原子番号(Z)と第1イオン化エネルギー(IE_1)との関係

- (1) 同一周期内の元素同士を比較すると、特に第1~3周期においてグラフが全般に右上がりの傾向を示している。
- (2) 第n周期から第n+1周期へ移るところで、 IE_1 が急激に減少する。
- (3) BeからB、MgからAlへ移るところで、 IE_1 が減少する。
- (4) NからO、PからSへ移るところで、 IE_1 が減少する。

8 以下の (1) ~ (3) の問いに答えよ。なお、右図は周期表の一部を示したものである。

Mn	Fe	Co	Ni
Tc	Ru	Rh	Pd
Re	Os	Ir	Pt

(1) 結晶場理論に関する以下の (a) ~ (c) の問いに答えよ。

- (a) 正八面体結晶場の影響のもとでは、 d_{xy} 軌道のエネルギー準位は相対的に低くなり、 d_{z^2} 軌道のエネルギー準位は相対的に高くなる。この理由を説明し、他の3つの d 軌道がどのような影響を受けるのかも述べよ。また、これらの軌道のエネルギー準位は何を基準として相対的に高くなったり低くなったりするのかを述べよ。
- (b) $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ と $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ は、一方が高スピン、他方が低スピンの基底状態をとる。それぞれの錯体の基底状態における 3d 軌道の電子配置を、定性的なエネルギー準位図を用いて示すとともに、両錯体が異なるスピン状態をとる理由を説明せよ。
- (c) 高スピン錯体 $\text{Mn}(\text{acac})_3$ (acac = acetylacetonate) の Mn-O 結合の結合長のうち、2本は 1.95 Å で、他の4本は 2.00 Å である。結合長に違いが現れる理由を説明せよ。また、この錯体の2つの異性体の構造式を示し、それらがどのような種類の異性体であるかを述べよ。

(2) カルボニル錯体 $[\text{M}(\text{CO})_4]^{n-}$ (M = Fe, Co) について、以下の (a) ~ (c) の問いに答えよ。

- (a) M = Co では $n = 1$ 、M = Fe では $n = 2$ の場合に 18 電子則を満たすことを示せ。
- (b) M-CO 結合は、M と CO のどのような軌道のどのような相互作用によって生じるか。図と文章により説明せよ。
- (c) より低い CO 伸縮振動数を示すのは Fe、Co どちらの錯体か。理由とともに答えよ。

(3) 配位子置換反応に関する以下の (a), (b) の問いに答えよ。

- (a) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ または $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ から出発して *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)(\text{tu})]$ を選択的に合成する最適な経路を示せ。ここで、tu はチオ尿素 $\text{S}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$ である。試薬として tu、 Cl^- 、 NH_3 の各々の水溶液を使用できるものとする。トランス効果の序列は $\text{NH}_3 < \text{Cl}^- < \text{tu}$ である。
- (b) *trans*- $[\text{PtPhCl}(\text{PEt}_3)_2]$ (A) と CN^- との反応 (式 (1)) は、式 (2) の反応速度式に従い、活性化エントロピーは $\Delta S^\ddagger = -30.3 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ であった。反応機構を推定し、その根拠を述べよ。



$$\text{反応速度} = -d[\text{A}]/dt = k[\text{A}][\text{CN}^-] \quad (2)$$