

平成 23 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。

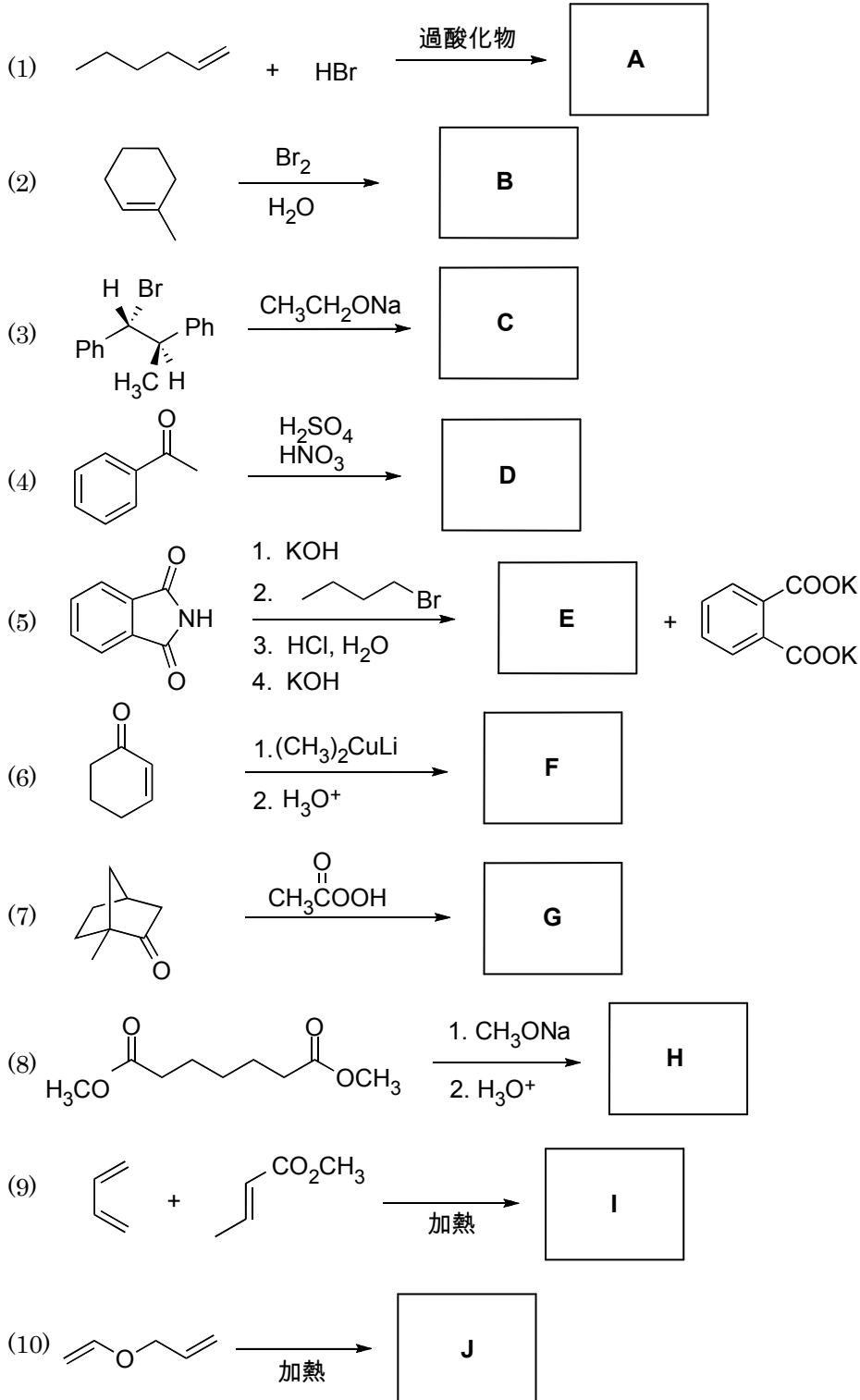
(3) 解答は、指定された解答用紙に記入すること。

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

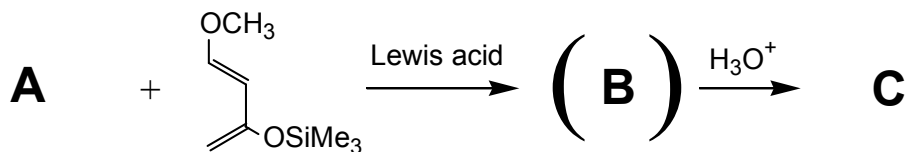
1 下記の問いに答えよ。

次の(1)~(10)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 下記の問いに答えよ。

ホルミル基を有する化合物 **A** と Danishefsky ジエンとのヘテロディールス-アルダー反応を行い、次いで脱保護すると、分子式 $C_{12}H_9NO_2$ をもつ生成物 **C** が得られた。生成物 **C** の IR, 1H -NMR, および ^{13}C -NMR スペクトルは下図のようであった。それらにもとづく数値データは以下のとおりである。



ν_{max} (KBr): 2228, 1678, 1593, 1405, 1267, 1230, 1039, 830 cm^{-1} .

M^+ : m/z 199.

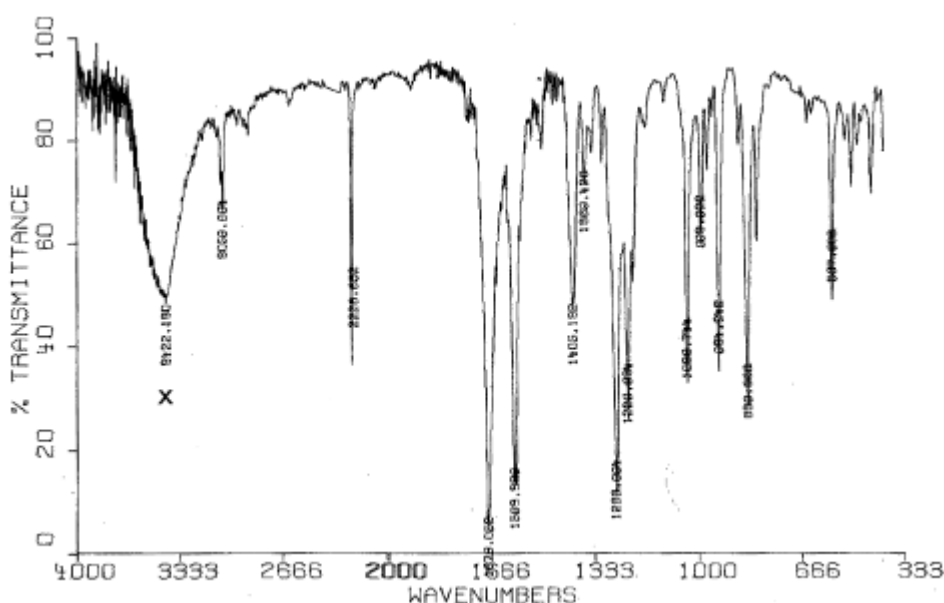
^{13}C -NMR (75.0 MHz, $CDCl_3$): δ 190.7 (C), 162.6 (CH), 143.0 (C), 132.7 (CH), 126.5 (CH), 116.2 (C), 112.6 (C), 107.6 (CH), 79.7 (CH), 43.3 (CH_2).

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 7.73 (2H, d, $J=8.4$ Hz), 7.53 (2H, d, $J=8.4$ Hz), 7.50 (1H, d, $J=6.6$ Hz), 5.56 (1H, d, $J=6.6$ Hz), 5.50 (1H, dd, $J=13.8$ Hz and $J=3.7$ Hz), 2.82 (1H, dd, $J=17.0$ Hz and $J=13.8$ Hz), 2.69 (1H, dd, $J=17.0$ Hz and $J=3.7$ Hz).

- (1) 生成物 **C** の不飽和度 (水素不足指数) を求めよ。計算式も示せ。
- (2) IR スペクトルから生成物 **C** に特徴的な官能基を2つあげ、対応する波数とともにそれぞれ記せ。
- (3) 生成物 **C** の構造式を記せ。また、その構造に至った理由をスペクトルデータにもとづき記せ。
- (4) 出発物 **A** および脱保護する前の生成物 **B** の構造式をそれぞれ記せ。

(以下にスペクトルを示す)

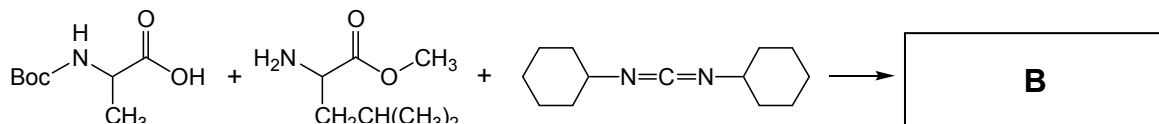
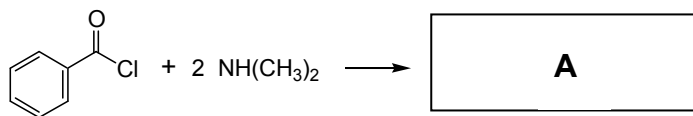
IR スペクトル(KBr disk)



注) 3422 cm^{-1} 付近の吸収は、不純物に由来するものである。

3 下記の問いに答えよ。

(1) 反応の生成物をすべて記せ。



(2) 次の文章を読み(i)~(iii)の問いに答えよ。

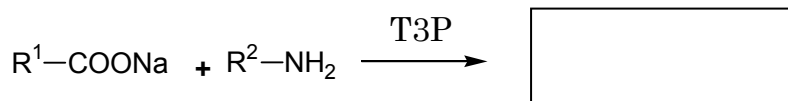
アミド合成の縮合剤としてジシクロヘキシルカルボジイミド (DCC) を用いる欠点は、副生成物を除くのに手間がかかることや、近年、DCC に発がん性が指摘されていることなどである。そこで、新しい縮合剤として Archimica 社から販売されている 1-propane phosphonic acid anhydride (T3P) が注目されている。これは、分子式が $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{O}_6\text{P}_3$ で表される 3 量体の環状化合物である。

(Archimica 社の説明文から抜粋)

T3P converts the oxygen of the carboxylic acid into a leaving group. The by-product formed by the leaving group can be easily extracted at low costs – even at commercial scale. The yield advantages made possible by high selectivities and minor product losses through easy purification, makes T3P attractive for late stage synthesis steps.

(i) 1-Propane phosphonic acid anhydride (T3P) の構造を記せ。

(ii) 次の反応の生成物と反応機構を記せ。

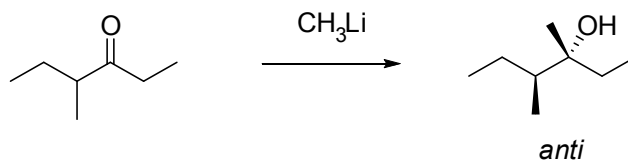


(iii) 下線部の “easily extracted at low costs” とはどのような方法か。

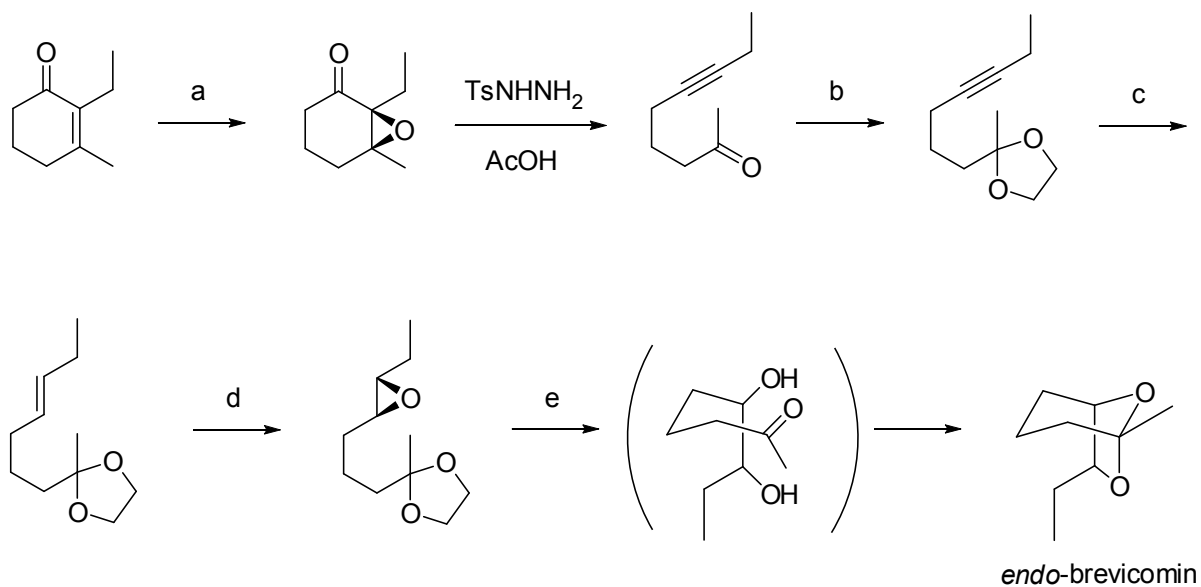
具体的に説明せよ。

4 下記の問いに答えよ。

(1) 次の反応で *anti* 体が主生成物として得られる理由を、Newman 投影式を用いて説明せよ。



(2) 下に *endo*-brevicommin のラセミ体合成を示した。a ~ e に適する試薬を書け。



物理化学

5 水素類似原子について、次の公式を用いて (1) ~ (5) の問いに答えよ。

ただし、 (x, y, z) は電子の直交座標、 (r, θ, ϕ) は電子の極座標であり、原子単位を用いた。

$$\text{公式 1. } \int_0^{\infty} x^n \exp(-ax) dx = \frac{n!}{a^{n+1}} \quad (n \text{ は正の整数})$$

$$\text{公式 2. } \int_0^{\infty} x^{2n} \exp(-ax^2) dx = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2n-1)}{2^{n+1} a^n} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad (n \text{ は零または正の整数})$$

$$\text{公式 3. } \int_0^{\infty} x^{2n+1} \exp(-ax^2) dx = \frac{n!}{2a^{n+1}} \quad (n \text{ は零または正の整数})$$

$$\text{公式 4. } dx dy dz = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$$

(1) 1s 軌道の関数は、スレーター関数 ψ によって表される：

$$\psi = N \cdot \exp(-\beta r) \quad (N \text{ および } \beta \text{ は定数})$$

規格化定数 N を求めよ。ただし、導出過程も記せ。

(2) 近年の分子軌道計算では、スレーター関数 ψ の代わりにガウス関数 ϕ が用いられる：

$$\phi = M \cdot \exp(-\alpha r^2) \quad (M \text{ および } \alpha \text{ は定数})$$

このとき、規格化条件より $M = \pm \left(\frac{2\alpha}{\pi} \right)^{3/4}$ を得る。原子の電子状態を表すためにガウス関数を用いたときの問題点について簡単に述べよ。

(3) Hamilton 演算子は次のように与えられる：

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \frac{1}{r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \left\{ \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin^2 \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right\} \right] - \frac{1}{r}$$

スレーター関数を用いたときのエネルギー E_s を求めよ。ただし、導出過程も記せ。

(4) ガウス関数を用いると、エネルギーとして $E_G = \frac{3}{2} \alpha - 2 \sqrt{\frac{2\alpha}{\pi}}$ を得る。エネルギー E_s および E_G

に変分法を適用し、 β および α の値を求め、そのときのエネルギーもそれぞれ求めよ。なお、導出過程も記せ。

(5) 分子の電子状態を記述するためにガウス関数を用いたとき、主にどのような問題が現れ、その解決方法として用いられている方法について述べよ。(4) の結果と結びつけて述べよ。

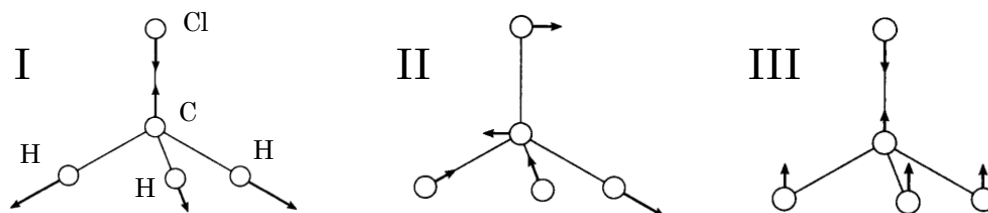
6 以下の (1) ~ (2) の問いに答えよ。

(1) CH₃Cl 分子の運動 (15 次元) に関する下記の (a) ~ (c) に答えよ。

(a) 下図に示すような CH₃Cl 分子の図を描き、その図に恒等操作以外の対称操作とそれに対応する対称要素をすべて記入せよ。また、CH₃Cl 分子が属する点群を記せ。

(b) 与えられた表を用いて、各対称操作の可約表現の指標 $\chi(\hat{R})$ を記せ。次に指標表を用いて、それらの運動を簡約し既約表現 (対称種) の種類と数を記せ。

(c) 振動に関する既約表現 (対称種) の種類と数を記せ。次に図に示す I、II、III の振動運動に対応する 1 次元または 2 次元の既約表現 (対称種) を記せ。



操作 \hat{R}	不動原子当たりの $\chi(\hat{R})$ への寄与
\hat{E}	3
$\hat{\sigma}$	1
i	-3
\hat{C}_2	-1
\hat{C}_3, \hat{C}_3^2	0
\hat{C}_4, \hat{C}_4^3	1

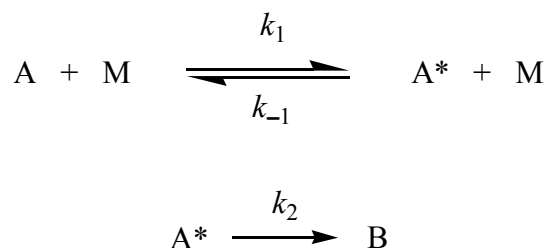
指標表

C_{2v}	\hat{E}	\hat{C}_2	$\hat{\sigma}_v$	$\hat{\sigma}'_v$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz

C_{3v}	\hat{E}	$2\hat{C}_3$	$3\hat{\sigma}_v$		
A_1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	$(x, y) (R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy) (xz, yz)$

(2) 反応物 A が生成物 B となる単分子反応について、下記の(a)~(b)に答えよ。

(a) Lindemann は次のような式で示される反応機構を提案した。



ここで、A*は活性化した分子、Mは衝突分子を表し、 k_1, k_{-1}, k_2 はそれぞれの反応の反応速度定数を示す。この反応機構では、2分子衝突により活性化された A*が生成し、それから B が生じると考える。A*に対して定常状態の近似が適用できる場合、B が生じる反応速度を記せ。導出の過程も記述すること。

(b) (a)で求めた反応速度について、M の濃度[M]が十分大きい場合は一次反応となり、[M]が小さい場合は二次反応となる。このことを反応速度の式を用いて説明せよ。

7 以下の(1)～(3)の問いに答えよ。

(1) 質量 m の単原子理想気体が体積 $V = a^3$ の箱の中を並進運動するとき、並進の分配関数 q_{trans} は、常温以上で並進エネルギーを用いた和を積分で近似することができる。積分公式を用いて分配関数 q_{trans} を体積 V と温度 T の関数として求めよ。ただし、 h はプランク定数、 n は量子数、 a は箱の一辺の距離、 k_B はボルツマン定数とする。

$$q_{\text{trans}}(V, T) = \left(\int_0^\infty \exp\left(-\frac{h^2 n^2}{8 m a^2 k_B T}\right) dn \right)^3, \quad \int_0^\infty \exp(-\alpha n^2) dn = \left(\frac{\pi}{4\alpha}\right)^{1/2} \quad (\alpha \text{ は定数})$$

(2) 異核二原子分子の理想気体の回転状態（常温以上）について(a)～(c)の問いに答えよ。

(a) 二原子分子を剛体回転子とした場合、そのエネルギー準位は

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2I} \quad J = 0, 1, 2, 3, \dots$$

で与えられる。ただし、 $\hbar = h/2\pi$ はプランク定数、 J は回転量子数、 I は慣性モーメントである。回転の分配関数 $q_{\text{rot}}(T)$ を和の式で記せ。ただし、縮退度を考慮し、回転温度 $\Theta = \hbar^2/2Ik_B$ を用いること。

(b) (a)の和を積分で近似できるとした場合、積分の式を記し、分配関数 $q_{\text{rot}}(T)$ を求めよ。導出過程も記せ。

(c) (b)の結果を用いて J 番目の回転準位にある分子の割合 f の式を求めよ。

(3) 異核二原子分子の理想気体について(a)～(b)の問いに答えよ。

(a) 粒子数 N の理想気体の分配関数 Q を分子分配関数 q_{trans} 、 q_{rot} 、 q_{vib} 、 q_{elec} を用いて表せ。

(b) 1モルの内部エネルギー \bar{U} に及ぼす並進の寄与の式 \bar{U}_{trans} と回転の寄与の式 \bar{U}_{rot} を上記の(1)と(2)の結果を用いて、それぞれ導出せよ。ただし、二原子分子の質量は M とし、アボガドロ定数は N_A とする。

$$U = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N, V}, \quad \ln N! = N \ln N - N$$

8 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。

(1) 金属 Fe と金属 Cu を塩酸水溶液に浸けると、一方の金属表面からのみ気体が発生する。以下の(a)~(b)の問いに答えよ。

(a) 気体が発生している金属側の化学反応式を書き、化学反応の熱力学的平衡定数 K を求めよ。

(b) 一方の金属表面からのみ気体が発生し、他方の金属表面から気体が発生しない理由を、化学反応の熱力学的平衡定数 K を用いて説明せよ。

(2) 水中における以下の Au^+ イオンの不均化反応について、標準反応ギブズエネルギー ΔG° (kJ mol^{-1}) を求め、不均化反応が自発的に進行するかどうか答えよ。



(3) KMnO_4 ($a = 0.10$) と MnSO_4 ($a = 0.010$) を含む水溶液に白金電極を浸けた半電池について考える。以下の(a)~(b)の問いに答えよ。ここで、 a は水溶液中の成分の活量を表す。

(a) この半電池の電極電位 E を求めるネルンスト式を書け。

(b) この KMnO_4 水溶液の酸化力は水溶液の pH に依存する。pH から半電池の電極電位 E を求める式を導き、pH によって KMnO_4 水溶液の酸化力がどう変化するか説明せよ。

必要なら、以下の値と式を用いよ。

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

$$298 \text{ K における } \frac{RT}{F} \ln x = 0.059 \text{ (V)} \log x, \text{ 化学ポテンシャル } \mu = \mu^\circ + RT \ln a$$

ここで、298 K における標準電極電位 (E°) は、以下の値を用いよ。

半反応式	E° (V)	半反応式	E° (V)
$\text{Au}^+(\text{aq}) + \text{e}^- = \text{Au}(\text{s})$	+1.83	$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	+0.77
$\text{Au}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- = \text{Au}(\text{s})$	+1.52	$\text{Cu}^+(\text{aq}) + \text{e}^- = \text{Cu}(\text{s})$	+0.52
$\text{Mn}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- = \text{Mn}^{2+}(\text{aq})$	+1.51	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- = \text{Cu}(\text{s})$	+0.34
$\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 8\text{H}^+(\text{aq}) + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{liq})$	+1.51	$2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- = \text{H}_2(\text{g})$	0
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- = 2\text{Cl}^-(\text{aq})$	+1.36	$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- = \text{Fe}(\text{s})$	-0.44
$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}(\text{liq})$	+1.23		

無機化学

9 以下の(1)～(6)の問いに答えよ。

H, Mg, Feの原子半径はそれぞれ 0.37, 1.60, 1.26 Å である。

Mg と Fe の粉末をモル比 2:1 で混合し、高温高压下に水素ガスと反応させると暗緑色の水素化物 Mg_2FeH_6 が得られる。 Mg_2FeH_6 の結晶中では、六配位八面体構造の $[\text{FeH}_6]^{4-}$ イオンが面心立方格子を形成しており、その格子中の四面体型のすきまを Mg^{2+} イオンが占めている。全ての水素原子は結晶学的に等価な位置に存在し、結合距離は $\text{Fe-H} = 1.56 \text{ \AA}$, $\text{Mg-H} = 2.27 \text{ \AA}$ である。後者は MgH_2 にみられる Mg-H 結合距離 1.95 \AA よりも長い。関連する三成分水素化物として Mg_2NiH_4 などが知られている。 Mg_2FeH_6 と Mg_2NiH_4 はいずれも反磁性である。

- (1) Mg_2FeH_6 に含まれる各元素の形式酸化数を記せ。
- (2) Mg_2FeH_6 中の Mg の配位数 (結合している H 原子の個数) を記せ。
- (3) Mg_2FeH_6 における Mg-H 結合と Fe-H 結合は、それぞれどのような種類の結合に分類されるか。
- (4) 1つの $[\text{FeH}_6]^{4-}$ イオンに注目したとき、3d 軌道の定性的なエネルギー準位図と電子配置を記せ。ただし、 Fe-H 結合軸を xyz 座標軸とし、各 d 軌道には x, y, z を用いた添字を付けよ。
- (5) Mg_2FeH_6 と $\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ のうち、d-d 遷移エネルギーが大きいのはどちらか。根拠とともに答えよ。
- (6) Mg_2NiH_4 において、Ni 中心はどのような立体構造をとっているか。根拠とともに答えよ。

10 以下の (1) ~ (6) の問いに答えよ。

酢酸パラジウムは化学式 $[\text{Pd}_3(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_6]$ で表される 3 核錯体であり、水素原子を無視すれば D_{3h} 点群に属する。

- (1) この錯体におけるパラジウムの形式酸化数を記せ。
- (2) パラジウム中心の立体構造を表現する適切な用語を記せ。
- (3) この錯体の構造式を記せ。

酢酸モリブデン $[\text{Mo}_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_4]$ は Mo-Mo 間に四重結合を有する 2 核錯体であり、水素原子を無視すれば D_{4h} 点群に属する。この錯体は、モリブデンヘキサカルボニルを酢酸中で加熱すると生成する。

- (4) この錯体が生成する反応を係数の合った化学反応式で表せ。
- (5) この錯体の構造式を記せ。
- (6) Mo-Mo 四重結合は、1 つの σ 結合、2 つの π 結合、および 1 つの δ 結合によりつくられる。それぞれの結合を形成する d 軌道同士の重なり合いを図示せよ。各 d 軌道には、下の例のように、位相を表す符号と x, y, z の添字を付すこと。座標軸は、Mo-Mo 結合軸を z 軸、Mo-O 結合軸を x 軸および y 軸とせよ。

