平成 24 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

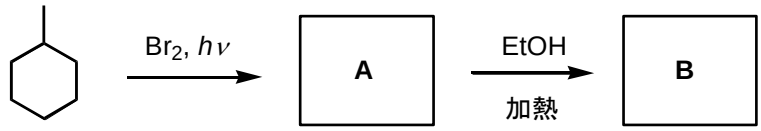
【注意】

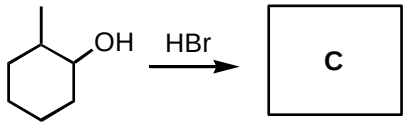
(1) 問題冊子（1 部）、解答用紙（10 枚）を配付する。
各解答用紙には、解答すべき問題番号があらかじめ記されている。
手元に上記のすべてが所定枚数配付されていることを確認すること。
過不足がある場合には速やかに申し出ること。

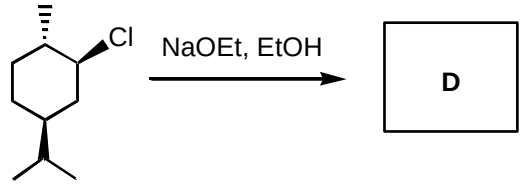
(2) すべての解答用紙に受験番号と氏名を必ず記入すること。

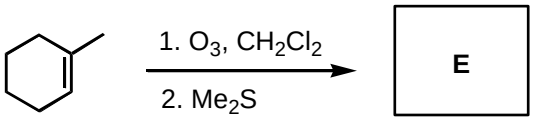
(3) 解答は、指定された解答用紙に記入すること。
問題番号 **5** ～ **8** および **10** については、解答用紙の裏面を使用してもよい。

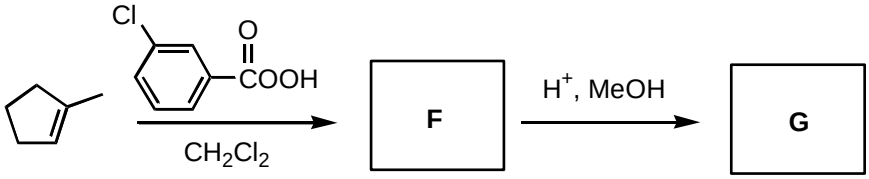
1 次の（1）～（9）における主生成物 **A**～**L** を構造式で書け。立体化学が問題になる場合には、立体化学を明確に示せ。また、（9）では、生成物を与える反応機構を曲がった矢印で示せ。

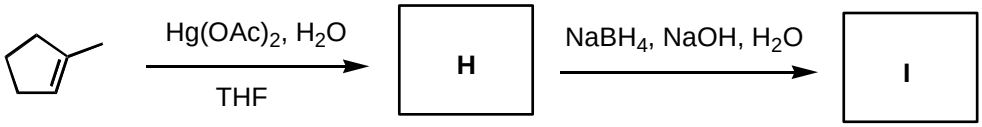
(1) 

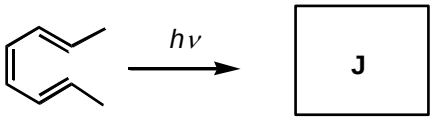
(2) 

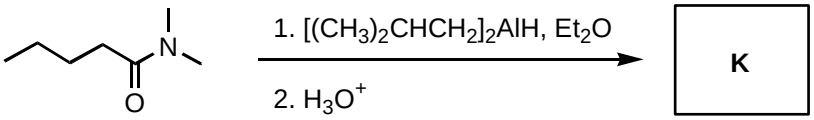
(3) 

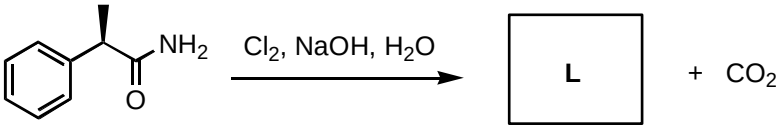
(4) 

(5) 

(6) 

(7) 

(8) 

(9) 

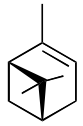
2　下記の（１）～（３）の問いに答えよ。

（１）１−メチルシクロヘキセンと BH_3 を反応させると、ヒドロホウ素化反応が繰り返し３回進行し、化合物 **A** が生成した。続いて化合物 **A** を NaOH 存在下、過酸化水素で処理したところ、化合物 **B** が得られた。

(i)　化合物 **B** の構造を示せ。立体化学を明確に示すこと。

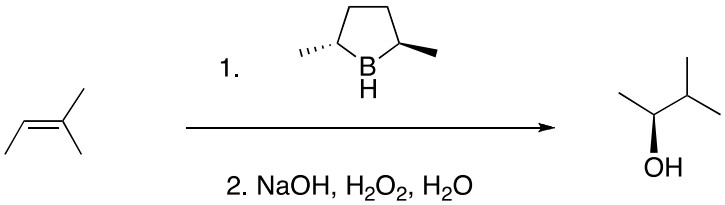
(ii)　１回目のヒドロホウ素化反応における遷移状態の構造を示せ。

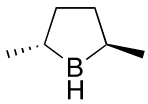
（２）ボランに 2 当量の (+)−α−ピネンを反応させることで得られる(−)−ジイソピノカンフェイルボラン ((−)−Ipc_2BH) は、不斉ヒドロホウ素化反応の試薬として有機合成において広く用いられている。(−)−Ipc_2BH の構造を示せ。立体化学を明確に示すこと。



(+)-α-ピネン

（３）*trans*−(*R*, *R*)−2, 5−ジメチルボロランを用いて 2−メチル−2−ブテンのヒドロホウ素化を行い、続いて NaOH 存在下、過酸化水素で処理すると、(*S*)−3−メチル−2−ブタノールが立体選択的に得られた。ヒドロホウ素化反応の遷移状態の構造を示し、*S* 体の 3−メチル−2−ブタノールが立体選択的に得られる理由を説明せよ。



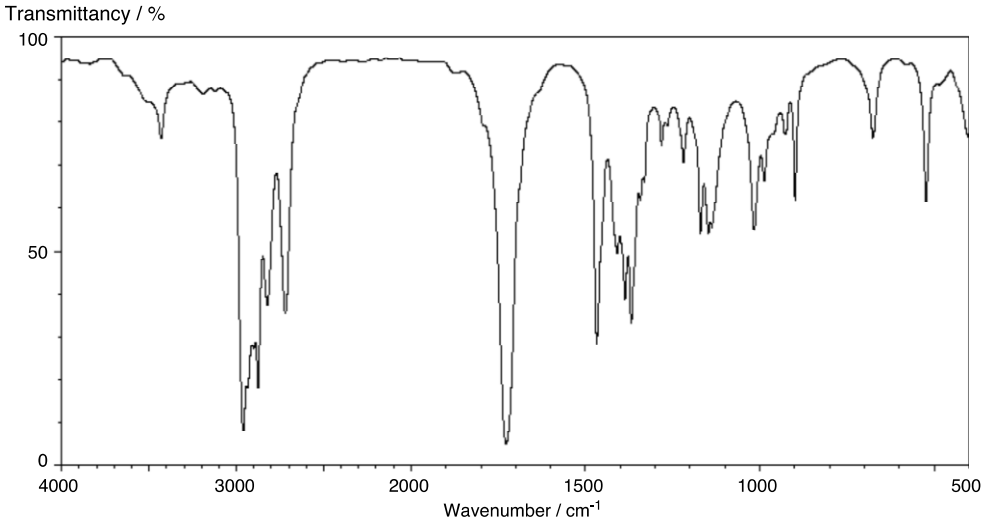


trans-(*R, R*)-2,5-ジメチルボロラン

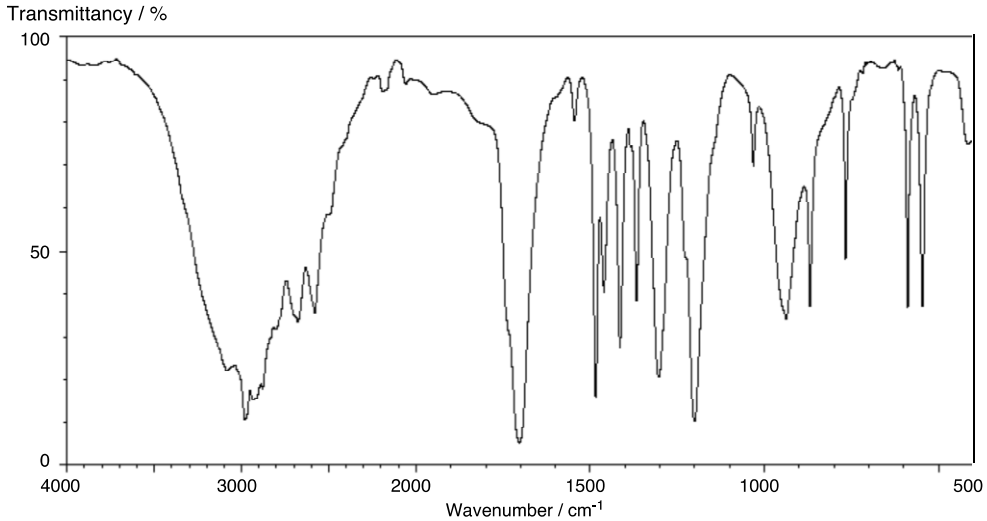
3　下記の（１）～（２）の問いに答えよ。

（１）つぎの(a)~(c)はカルボニルを含む官能基を有する化合物の IR スペクトルである。それぞれの化合物がカルボニルを含むどのような官能基を有するか、その名称を答えよ。また、その結論に至る根拠を記せ。

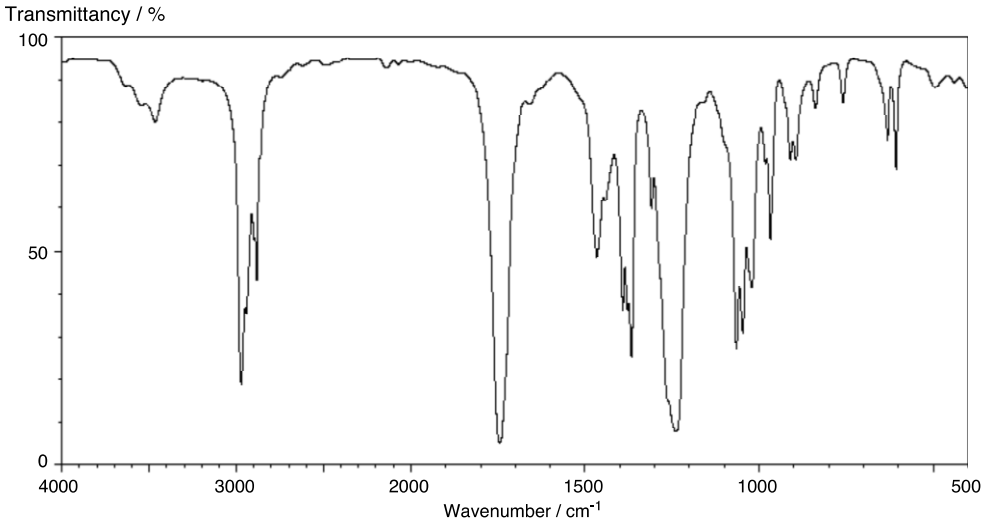
(a)



(b)



(c)



（２）ある化合物の MS，IR，^{1}H-NMR および ^{13}C-NMR スペクトルを以下に示す。この化合物の構造に関して、下記の問いに答えよ。

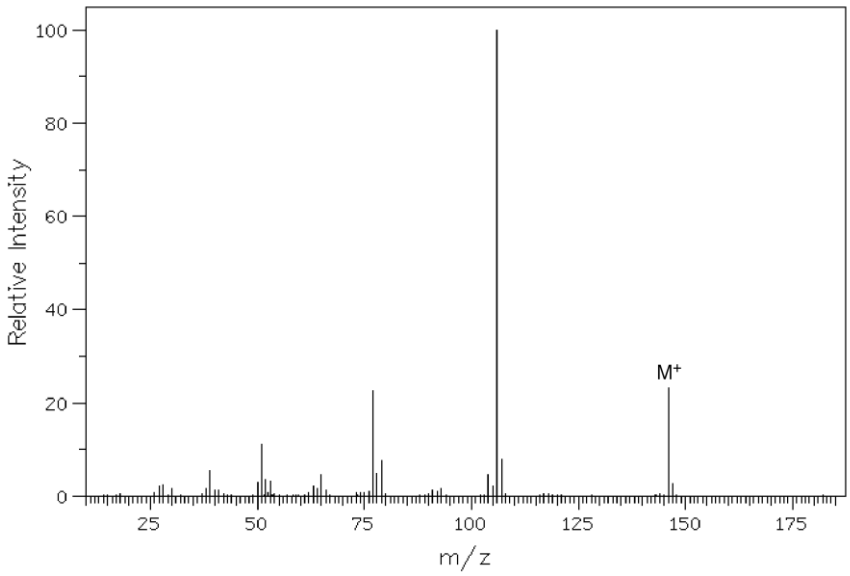
(i)　IR の(a)2200 cm^{-1} と(b)3350, 1600 cm^{-1} における吸収は、それぞれどのような官能基に基づく吸収であるかを示せ。

(ii)　^{1}H-NMR の 6.5~7.3 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示せ。

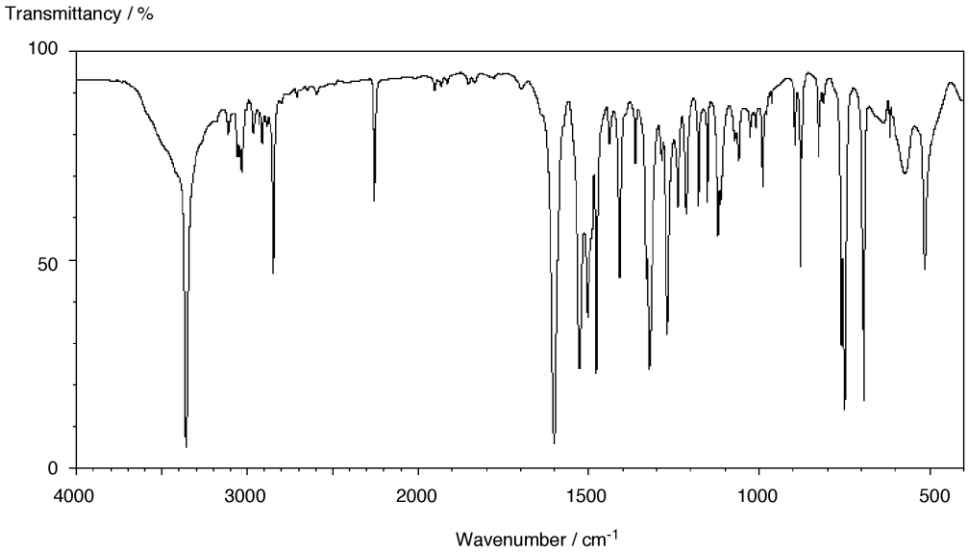
(iii)　(ii)で答えた部分構造の存在を支持する情報を MS, IR および ^{13}C-NMR から読み取ってそれぞれ答えよ。

(iv)　この化合物の構造を決定せよ。構造決定に至る過程も説明すること。

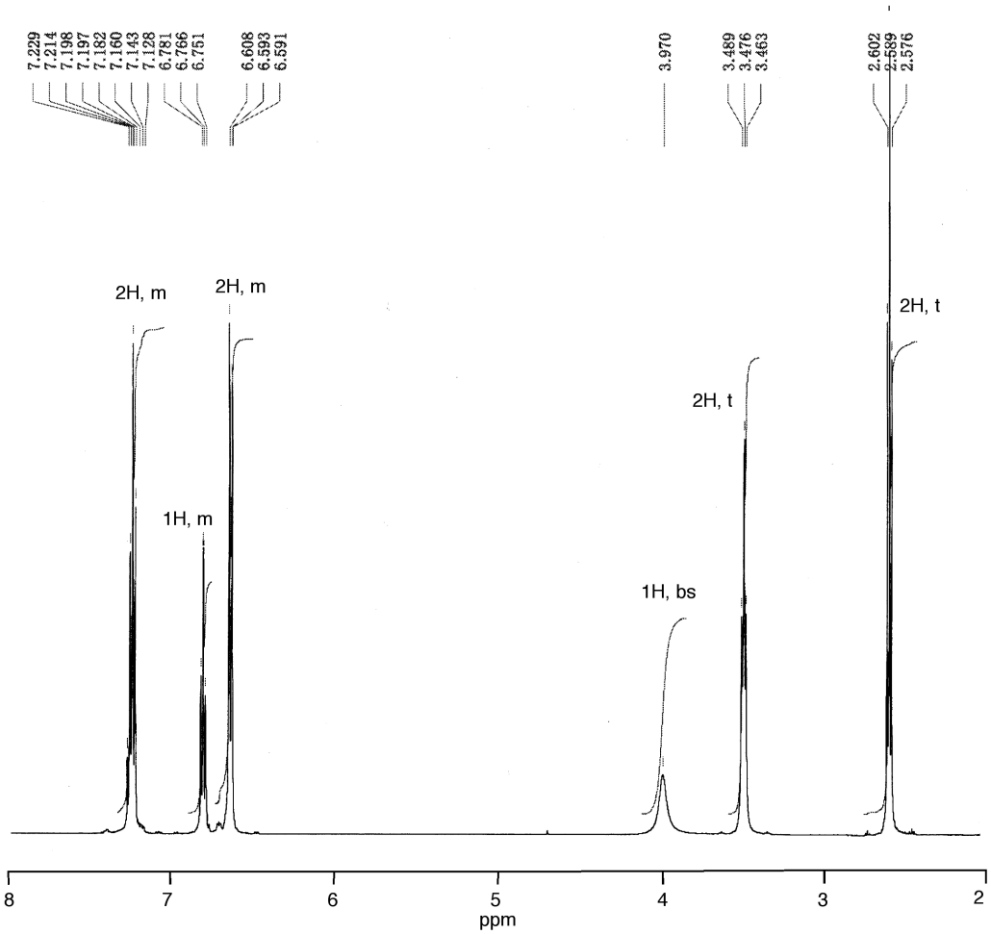
MS（EI）



IR（KBr）

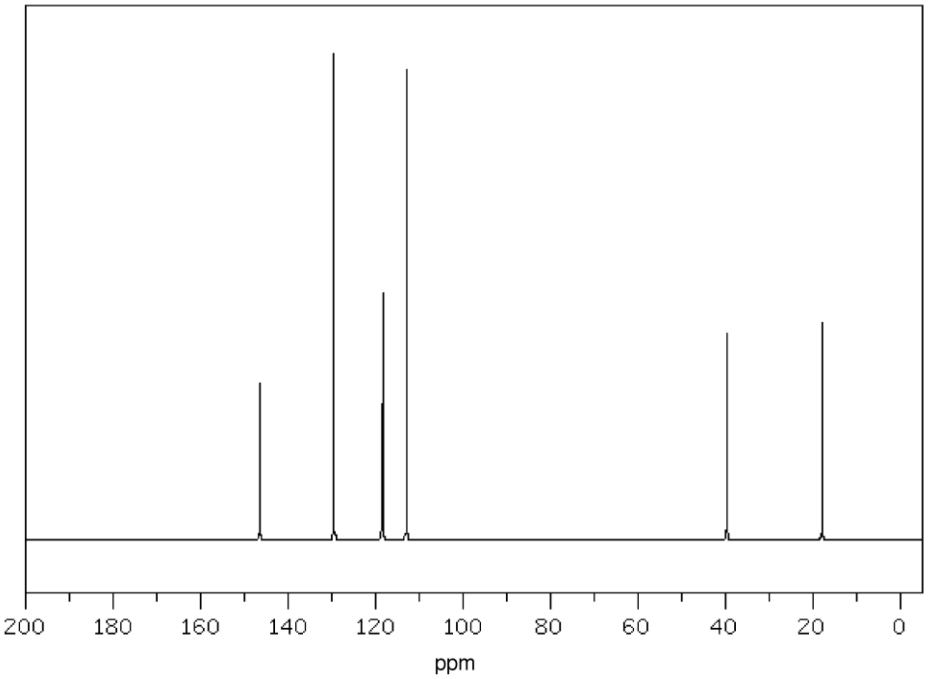


^{1}H-NMR（500 MHz in $CDCl_3$）



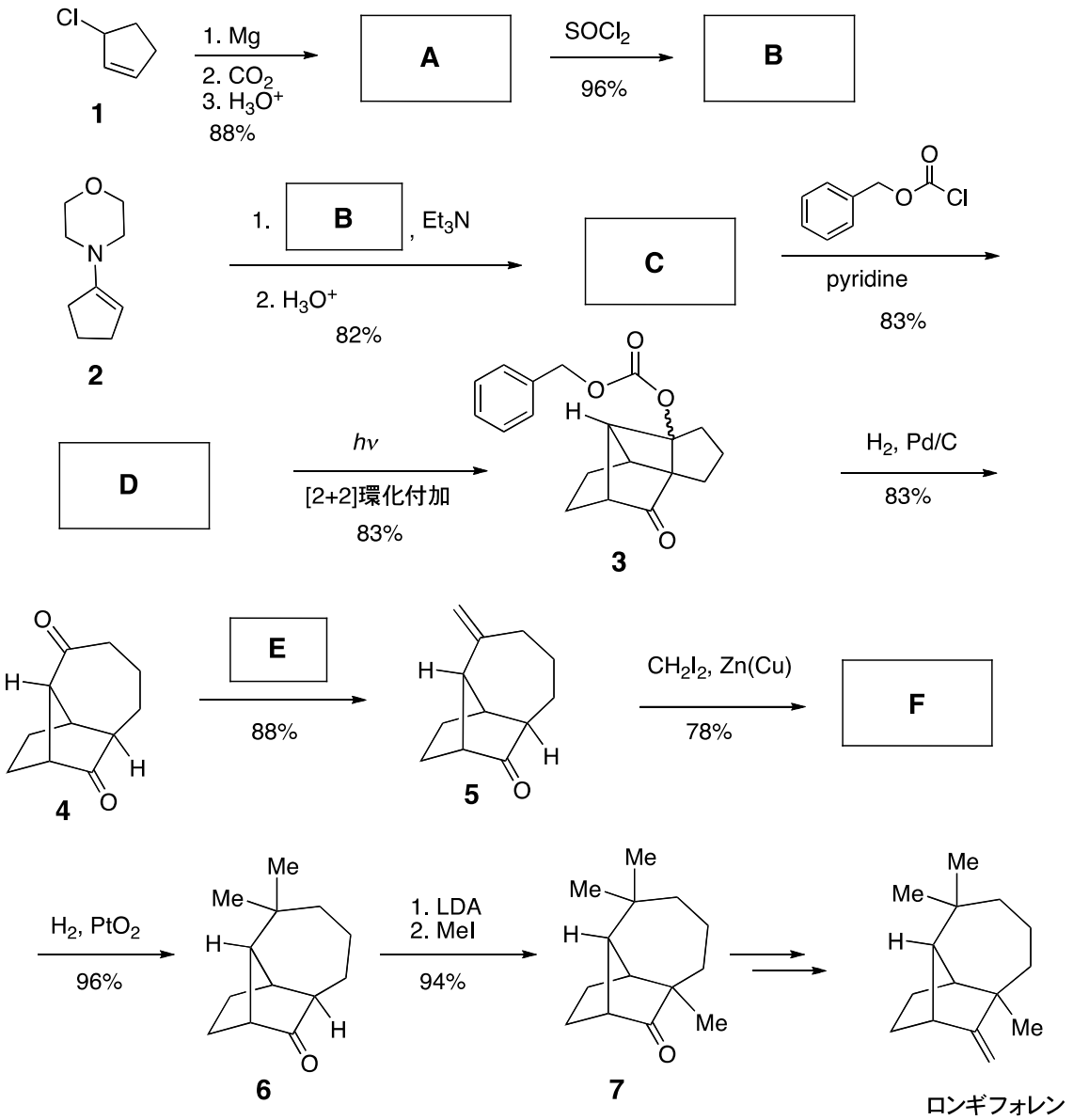
注 1：4 ppm の幅の広いシグナルは重水を加えると消失する。

^{13}C-NMR（in $CDCl_3$）



注 2：118 ppm のシグナルは 2 本のシグナルが重なっている。

4 ロンギフォレン(longifolene)の合成に関する下記の（１）～（４）の問いに答えよ。



（１） 化合物 **A**～**D** および **F** の構造を示せ。また、化合物 **F** を与える反応は、人名反応としてよく知られている。この人名反応の名称を答えよ。

（２） 化合物 **5** を合成するために必要な試薬 **E** を示せ。

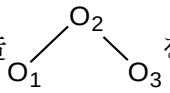
（３） ベンジルオキシカルボニル基は水酸基の保護基して活用されている。化合物 **3** に対して、H_2 および Pd/C を作用させ、ベンジルオキシカルボニル基の除去（水酸基の脱保護）を行ったところ、続いて環拡大反応が進行し、化合物 **4** が得られた。この環拡大反応が起こる反応機構を曲がった矢印を用いて示せ。

（４） 化合物 **6** に対して、LDA および MeI を作用させたところ、位置選択的にメチル化が進行し、化合物 **7** が得られた。このようなメチル化における位置選択性が発現する理由を考察せよ。

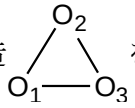
5 オゾン分子について、（1）～（5）の問いに答えよ。

（1）系の Hamiltonian $\hat{H}$ が骨格をあらわすσ部分 $\hat{H}_\sigma$ とπ部分 $\hat{H}_\pi$ に分けることができるとする：$\hat{H}=\hat{H}_\sigma+\hat{H}_\pi$。このとき、系の波動関数Ψをσ部分 Ψ_σ（エネルギーは E_σ）とπ部分 Ψ_π（エネルギーは E_π）の積で表した場合（変数分離）に、系の全エネルギーE はどのように表されるか。ただし、その導出過程も記せ。

（2）オゾン分子を xy 平面上に配置し、各酸素原子に主量子数２までの原子軌道を用いた場合、σ部分とπ部分に属する原子軌道関数をそれぞれすべて羅列し、それらの総数を記せ。ただし、“1s 軌道”のような原子軌道の名称を用いて記述せよ。

（3）屈曲構造 

をとるとき、π電子近似（Hückel 近似）を用いてπ分子軌道 $\{\phi_i\}$ を求めよ。ただし、π部分に属する原子軌道を χ_i (i=1,2, …)とし、クーロン積分αと共鳴積分βを用い、導出過程も記せ。

（4）正三角形構造 

をとるとき、π軌道エネルギーは $\varepsilon_1=\alpha+2\gamma$、$\varepsilon_2=\varepsilon_3=\alpha-\gamma$ と得られた。ただし、結合状況が異なるので、共鳴積分γを用いた。さて、オゾン分子における電子構造を解析すると、π電子は４個であることが明らかになった。このとき、σ部分のエネルギー E_σ は一定と仮定し、屈曲構造と正三角形構造のエネルギーが等しくなる（E_π が等しくなる）ときの共鳴積分βとγの関係式を求めよ。

（5）正三角形構造をとったときの電子状態について、下記の単語をすべて用いて解説せよ。

分子対称性、縮退、スピン関数、スピン多重度、
フント則、π電子近似の問題点、開殻構造

6 下記の図は HCl 分子の振動回転スペクトルである。図内の数値はそれぞれの吸収ピークの波数[cm^{-1}]である。ただし、一部のピークの数値は消している。異核２原子分子の振動回転励起の選択則は$\Delta n = 1, \Delta J = \pm 1$ である。解答には数値とともに必ず単位を記すこと。必要ならば、下記の各種定数と式を用い、原子の質量[u]としては H:1.008、^{35}Cl : 34.97、^{37}Cl : 36.97 を用いよ。

（１）P 枝と R 枝の相違と、それぞれに多くのピークが観測される理由を述べよ。

（２）R 枝の３組目の強度の強い方のピーク(波数 2944.90 cm^{-1})を与える遷移は、どんな分子の、どの振動回転状態から、どの振動回転状態への遷移かを記述せよ。

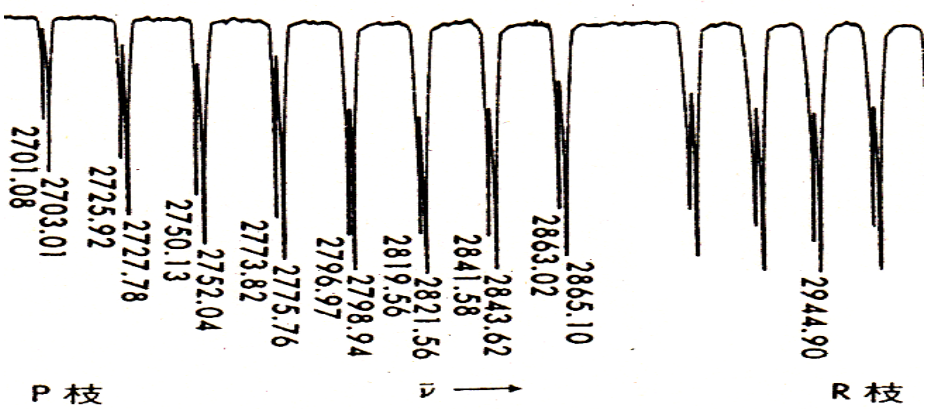
（３） 2944.90 cm^{-1} と他のどれかのピークの波数を用いて振動状態 n =0 での cm^{-1} 単位の回転定数 $\tilde{B}_0$ と、ジュール単位の回転定数 B_0 を求めよ。

（４）（３）の値を用いて HCl の慣性モーメント I と H と Cl の核間距離 r を求めよ。

（５）$n = 0, J = 0$ から $n = 1, J = 0$ の遷移はスペクトル中には観測されていない。この遷移に相当する波数を適切なピークの波数と（３）の $\tilde{B}_0$ から求めよ。

（６）（５）で求めた値を用いて、HCl 分子の振動の力の定数 k を求めよ。

（７）eV 単位での零点振動のエネルギーを求めよ。



各種定数と式

電気素量 e ＝ 1.602×10^{-19} C，プランク定数 h ＝ 6.626×10^{-34} J･s，円周率 $\pi = 3.142$

真空中の光速度 c ＝ 2.998×10^{8} m･s^{-1}，　原子質量単位 m_u＝ 1.661×10^{-27} kg

$$E_n = \frac{n^2h^2}{8ma^2},\ E[T] = \frac{3}{2}k_BT,\ E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\tilde{\nu},\ E_n = \left(n+\frac{1}{2}\right)\frac{h}{2\pi}\left(\frac{k}{\mu}\right)^{1/2},$$

$$E_J = B_0J(J+1) = \frac{h^2}{8\pi^2 I}J(J+1) = \frac{h^2}{8\pi^2\mu r^2}J(J+1),\quad \mu = \frac{m_1m_2}{m_1+m_2}$$

7 以下の（１）～（２）の問いに答えよ。

（１）化学平衡の温度依存性に関する以下の (a) ～ (c) の問いに答えよ。

(a) ギブズエネルギー変化 $\Delta_r G^o$ と圧平衡定数 K_P の関係を示せ。

(b) ギブズ - ヘルムホルツの式は次式で与えられる。（$\Delta_r H^o$ は反応のエンタルピー変化を表す。）

$$\left(\frac{\partial \Delta_r G^o/T}{\partial T}\right)_P = -\frac{\Delta_r H^o}{T^2}$$

上式を利用し、K_P の温度依存性について $\Delta_r H^o$ との関係を表した、ファント・ホッフの式を導け。

また、温度が $T_2 > T_1$ の場合、$\ln\dfrac{K_P(T_2)}{K_P(T_1)}$ と $\Delta_r H^o$ の関係を示せ。　ただし $\Delta_r H^o$ を一定とする。

(c) 次の化学反応の圧平衡定数 K_P について、1000 K のとき $K_P = 7.29\times10^{-1}$、1200 K のときは $K_P = 1.44$ であった。

$$CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$$

$\Delta_r H^o$ を一定とした場合、この化学反応の $\Delta_r H^o$ を求めよ。また、単位も記せ。必要ならば、気体定数 $R = 8.31\ \mathrm{JK^{-1}mol^{-1}}$ を用いよ。

（２）気相反応において、原子 A どうしの反応に第３体 M が関与し、分子 A_2 が生成する３体衝突について考える。[M]は M の濃度を表す。

$$A + A + M \xrightarrow{k} A_2 + M$$

(a) 上記の３体衝突を次の連続する２回の衝突と考える。

$$A + A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} A_2^* \qquad \text{(i)}$$

$$A_2^* + M \xrightarrow{k_2} A_2 + M \qquad \text{(ii)}$$

k_1、k_{-1}、k_2 はそれぞれ反応速度定数を表し、A_2*は衝突錯体を表す。
今、[A_2*]について、定常状態の近似が適用できる場合、
[A_2*]を k_1、k_{-1}、k_2 、[A]、[M]を用いて示せ。

(b) (a)について $k_{-1} >> k_2$[M]である場合、A_2 の生成する速度を k_1、k_{-1}、k_2、[A]、[M]を用いて示せ。また、３体衝突により A_2 が生成する反応の反応速度定数を k とした場合、k を k_1、k_{-1}、k_2 で示し、その単位も記せ。ここでは、濃度の単位として molecule・$\mathrm{cm^{-3}}$ を用いよ。

8 以下の（１）～（２）の問いに答えよ。温度はいずれも 25 °C として考えよ。

（１）難溶性塩である水酸化カドミウム(II)（$Cd(OH)_2$）について、以下の(a) ～ (b)の問いに答えよ。25 °C における $Cd(OH)_2$ の濃度溶解度積 K_{sp} は $K_{sp} = 5.3 \times 10^{-15}$ M^3 である。なお、すべてのイオンの活量係数は 1 として考えること。

(a) pH = 7.00 の純水中での $Cd(OH)_2$ の溶解度 S (M)を求めよ。

(b) 1.0×10^{-3} M の Cd^{2+}イオンを含む pH = 7.00 の水溶液に水酸化ナトリウムを少しずつ加えて溶液を塩基性にしていったとき、$Cd(OH)_2$ の沈殿が生じ始める pH を求めよ。

（２）難溶性塩である硫酸鉛(II)（$PbSO_4$）について、以下の(a)～(d)の問いに答えよ。25 °C における $PbSO_4$ の濃度溶解度積 K_{sp} は $K_{sp} = 3.5 \times 10^{-8}$ M^2 である。なお、すべてのイオンの活量係数は 1 として考えること。

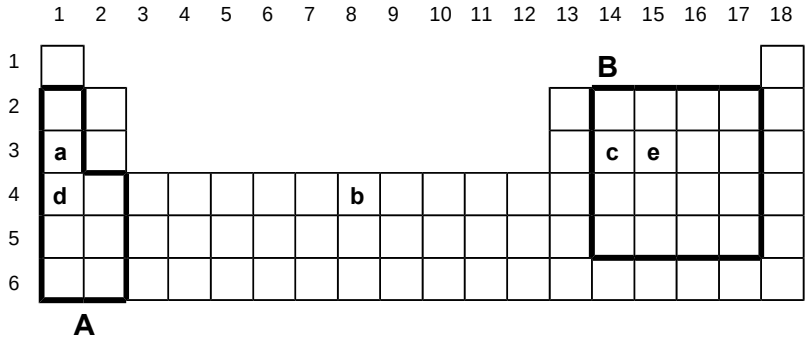
(a) pH = 7.00 の純水中での $PbSO_4$ の溶解度 S (M)を求めよ。

(b) 0.10 M の Na_2SO_4 水溶液中での $PbSO_4$ の溶解度 S (M)を求めよ。また、(a)の純水の場合と比べて、溶解度が変化した理由について、化学平衡の考え方に基づいて述べよ。

(c) pH = 1.00 の硝酸水溶液中での $PbSO_4$ の溶解度 S (M)を求めよ。また、(a)の純水の場合と比べて、溶解度が変化した理由について、化学平衡の考え方に基づいて述べよ。ここで、硫酸（H_2SO_4）は２段階に酸解離し、１段階目は完全解離、２段階目は濃度酸解離定数 $K_a = 1.8 \times 10^{-2}$ M で解離するものとする。

(d) 0.10 M の EDTA を含む pH = 12.00 の水溶液に 0.010 mol の Pb^{2+}イオンと 0.010 mol の SO_4^{2-}イオンを加えた際、$PbSO_4$ の沈殿が生じるかどうか、$PbSO_4$ の溶解度 S (M)を求めて判断せよ。ここで、Pb^{2+}-$edta^{4-}$キレート錯体の濃度錯生成定数 K_f は $K_f = 1.1 \times 10^{18}$ M^{-1} とし、pH = 12.00 での配位子 $edta^{4-}$の副反応係数$\alpha_{L(H)} = 1$ として考えよ。

9 下図は元素の周期表を表す。以下の文章を読み、設問に答えよ。



太線 **A** 内の元素は（　1　）と呼ばれる水素化物をつくる。(a)元素 **a** の水素化物 **1** はそれぞれの元素の単体の反応により得られる。**1** は 2 種類のイオンからなる固体であり、結晶中でそれぞれのイオンは（　2　）格子を形成している。

水素化物 **1** は強塩基として利用される。例えば(b) **1** とシクロペンタジエンとの反応では塩 **2** が得られる。**2** を元素 **b** の塩化物と反応させると(c)橙色のサンドイッチ化合物が得られる。

太線 **B** 内の元素は、一般的な分子式 EH_x（$x = 1$〜4）で表される水素化物をつくる。これらの水素化物はいずれもブレンステッド酸となりうるが、その酸性度は同周期元素では周期表の（　3　）側のものほど高い。また、同族元素では（　4　）側のものほど高い。

(d)元素 **c** の水素化物 **3** を元素 **d** の単体と反応させると化合物 **4** が得られる。**4** はイオン性の化合物であり、元素 **e** の水素化物と等電子的な(e)陰イオンを含んでいる。(f)**3** と **4** における H–E–H 結合角を比較すると **4** の方が小さい。

問 1　空欄（　1　）、（　2　）のそれぞれにあてはまる化学用語を記せ。

問 2　下線部(a)、(b)、(d)の反応の化学反応式を記せ。

問 3　下線部(c)の化合物および下線部(e)の陰イオンの構造式を記せ。

問 4　太線 **B** 内の第 2 周期元素の EH_x について共役塩基の化学式および名称を記せ。

問 5　空欄（　3　）、（　4　）のそれぞれにあてはまる漢字 1 文字を記せ。
　　また、そのようになる理由を（　3　）、（　4　）のそれぞれについて述べよ。

問 6　下線部(f)の理由を説明せよ。

10 以下の文章を読み、設問に答えよ。

5 族元素である V の金属錯体 $V(CO)_6$ はほぼ 6 配位 8 面体構造の分子である。この錯体は当初 2 量体$[V(CO)_6]_2$ ではないかと考えられていたが、その後の研究により単量体 $V(CO)_6$ であることが判明した。また、$V(CO)_6$ は容易に 1 電子還元を受けて$[V(CO)_6]^-$を生成することが知られている。

(1) $V(CO)_6$ における V 中心と CO との結合が、V のどのようなオービタルと CO のどのようなオービタルとがどのように重なり合うことで形成されているかを図示し、かつ文章にて説明せよ。

(2) (1)をふまえて $V(CO)_6$ の基底状態における d 電子配置を予想し$(t_{2g})^x(e_g)^y$ の形で示せ。次いでそのように予想した根拠を記せ。

(3) $V(CO)_6$ は当初なぜ 2 量体であると考えられたかを、$V(CO)_6$ の電子数（最外殻 d 電子数と配位子から供与される電子数の和）に注目して記せ。

(4) $V(CO)_6$ と$[V(CO)_6]^-$の赤外線吸収スペクトルにおいて観測されるν_{CO} の値の相対的な大小関係を予想し、根拠と共に記せ。