

平成 25 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

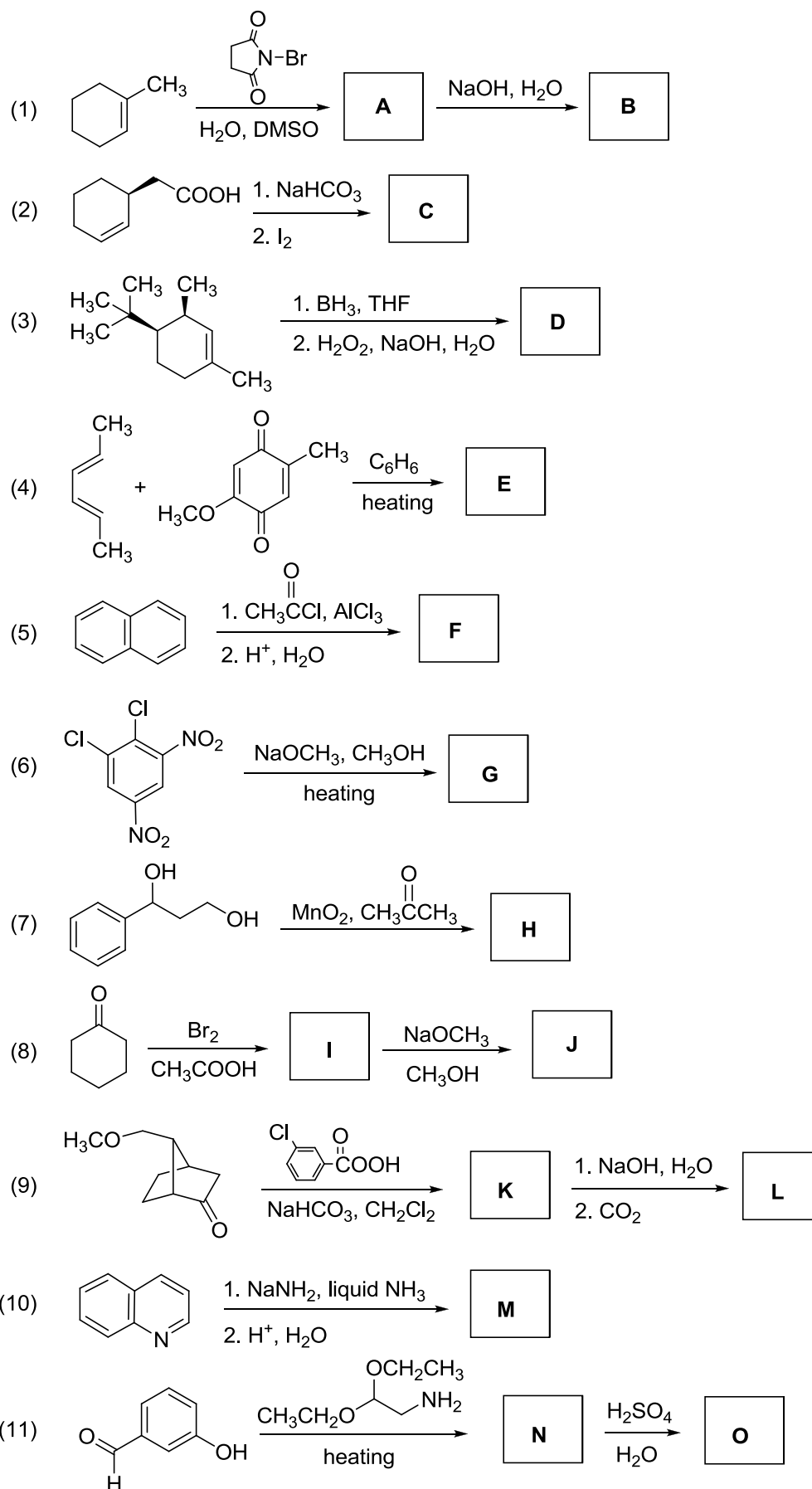
試験時間 : 13:00 ~ 16:30

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とを必ず記入すること。
- (3) 解答は、問題番号ごとにそれぞれ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。

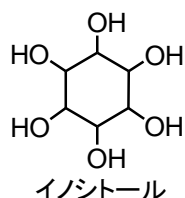
1 次の (1) ~ (11) における主生成物 **A** ~ **O** を構造式で示せ。立体化学が問題になる場合には、立体化学を明確に示せ。



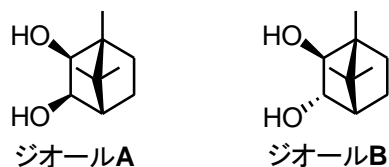
2 下記の(1)~(3)の問いに答えよ。

(1) イノシトールについて、(i) と (ii) の問いに答えよ。

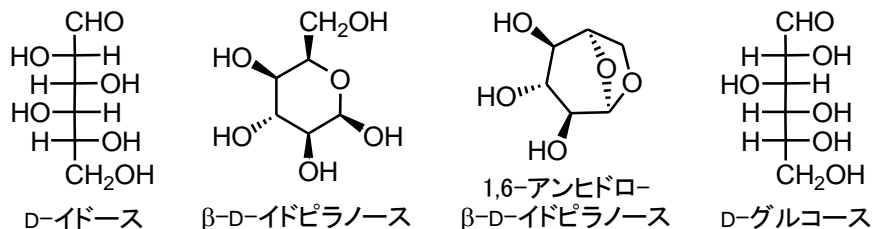
- (i) イノシトールの立体異性体の中から最も安定と考えられる立体配座をとるものを選び、その立体配座を示せ。なお、水素結合は考慮しなくてよい。
- (ii) イノシトールの立体異性体の中からキラリティーを有するものを一つ選び、その構造を示せ。なお、立体化学を明確に示すこと。



(2) 下に示したジオール **A** と **B** は、(+)-ショウノウから合成された二環性化合物である。これらジオールの過ヨウ素酸( $\text{HIO}_4$ )による酸化について、(i)と(ii)の問いに答えよ。

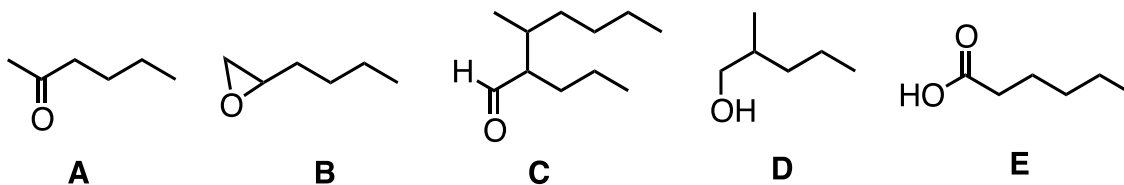


- (i) ジオール **A** を過ヨウ素酸による酸化を行なった時の主生成物の構造を構造式で示せ。
- (ii) ジオール **A** と **B** の過ヨウ素酸酸化においては反応性に大きな差が見られた。この反応性の差を、立体構造を示して説明せよ。
- (3) D-イドースを酸性水溶液中で加熱すると、6員環ヘミアセタールである $\beta$ -D-イドピラノースを経て、1,6-アンヒドロ- $\beta$ -D-イドピラノースが主に生じる。これは、 $\beta$ -D-イドピラノースのC1位とC6位のヒドロキシ基間で脱水が起きて生じるものである。しかし、D-グルコースを同じ条件下で加熱しても、1,6-アンヒドロ形のはほとんど生じない。その理由を、6員環ヘミアセタールの立体構造を示して説明せよ。

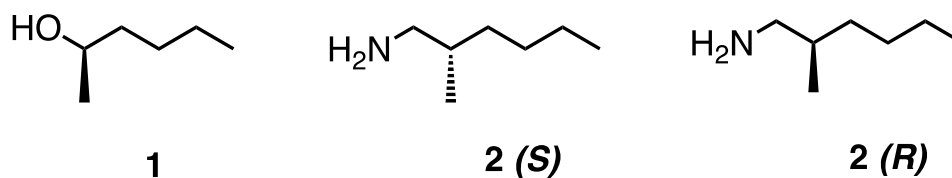


**3** 次の各問いに答えよ。

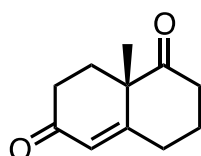
- (1) ペンタナールと炭素数が1の各種反応試薬を必ず使い、以下のAからEの化合物を作りたい。それぞれについて用いる試薬と経路を提案せよ。



- (2) 光学活性なアルコール1を出発基質として光学活性なアミン2(S)と2(R)を作りたい。それぞれの合成経路を提案せよ。



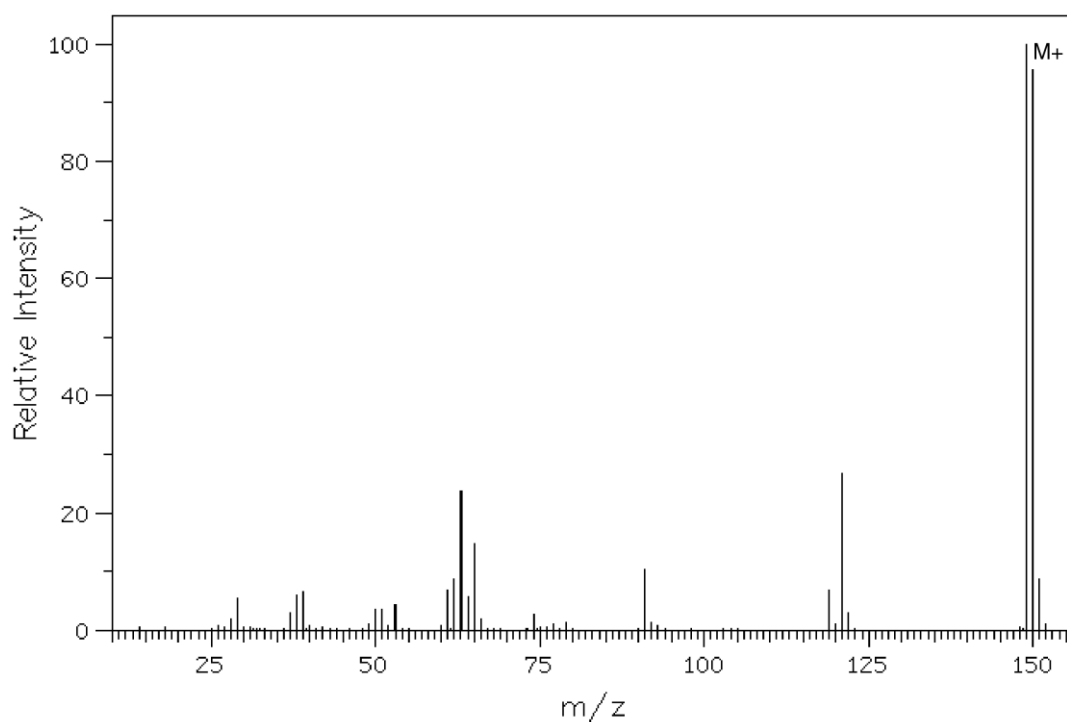
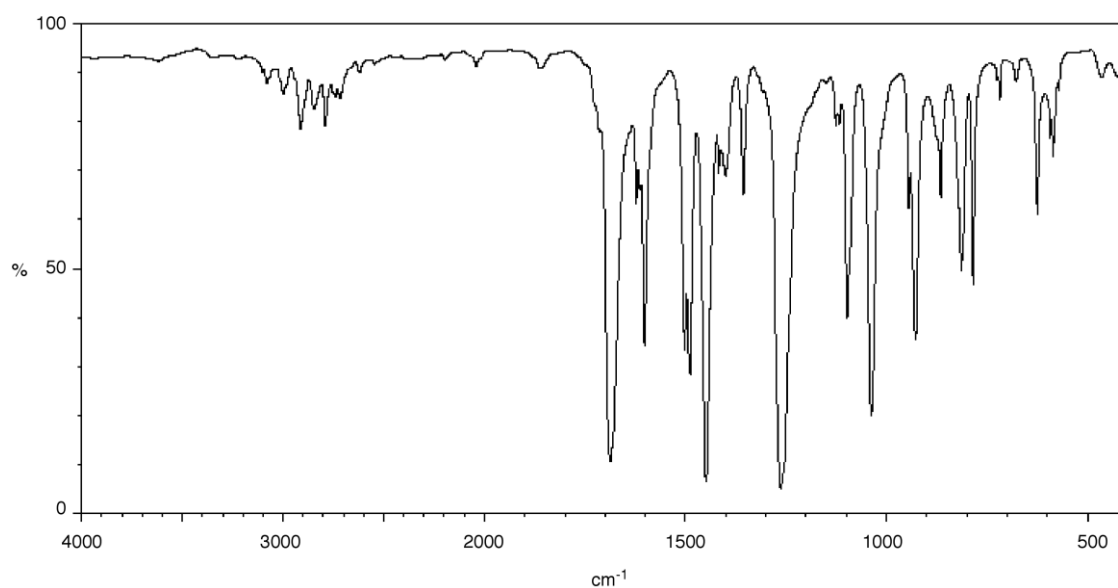
- (3) Wieland-Miescher ketone は天然物合成の中間体として広く利用されている。cyclohexane-1,3-dione から出発して Wieland-Miescher ketone を合成する方法を提案せよ。

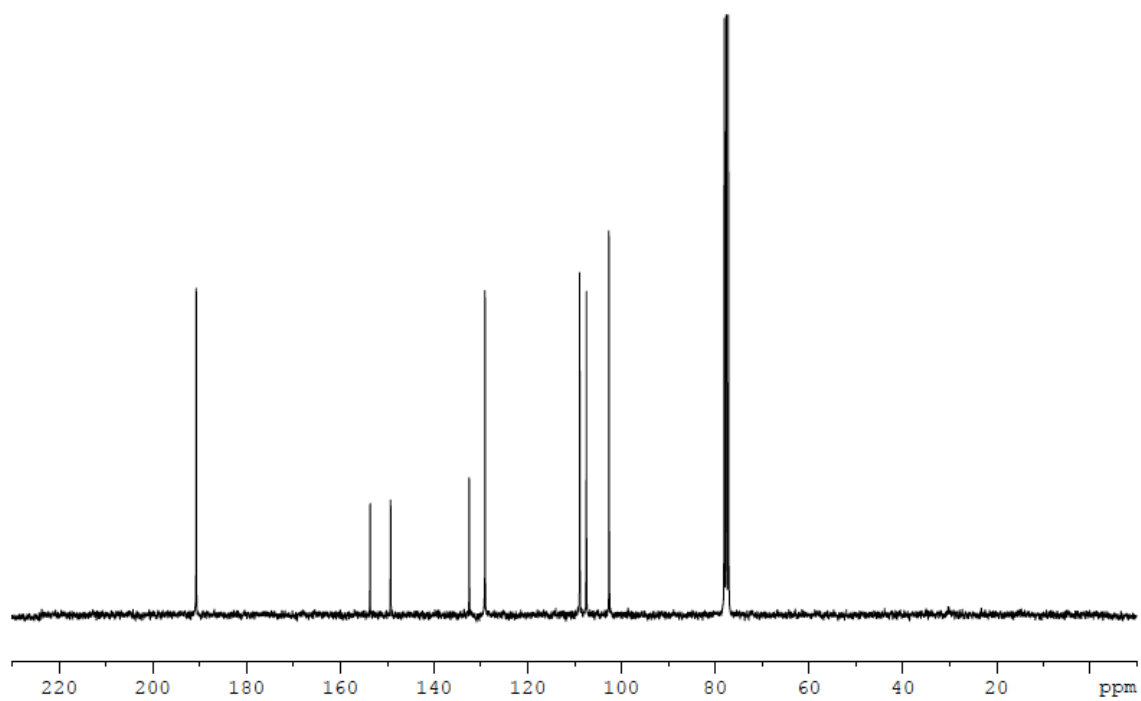
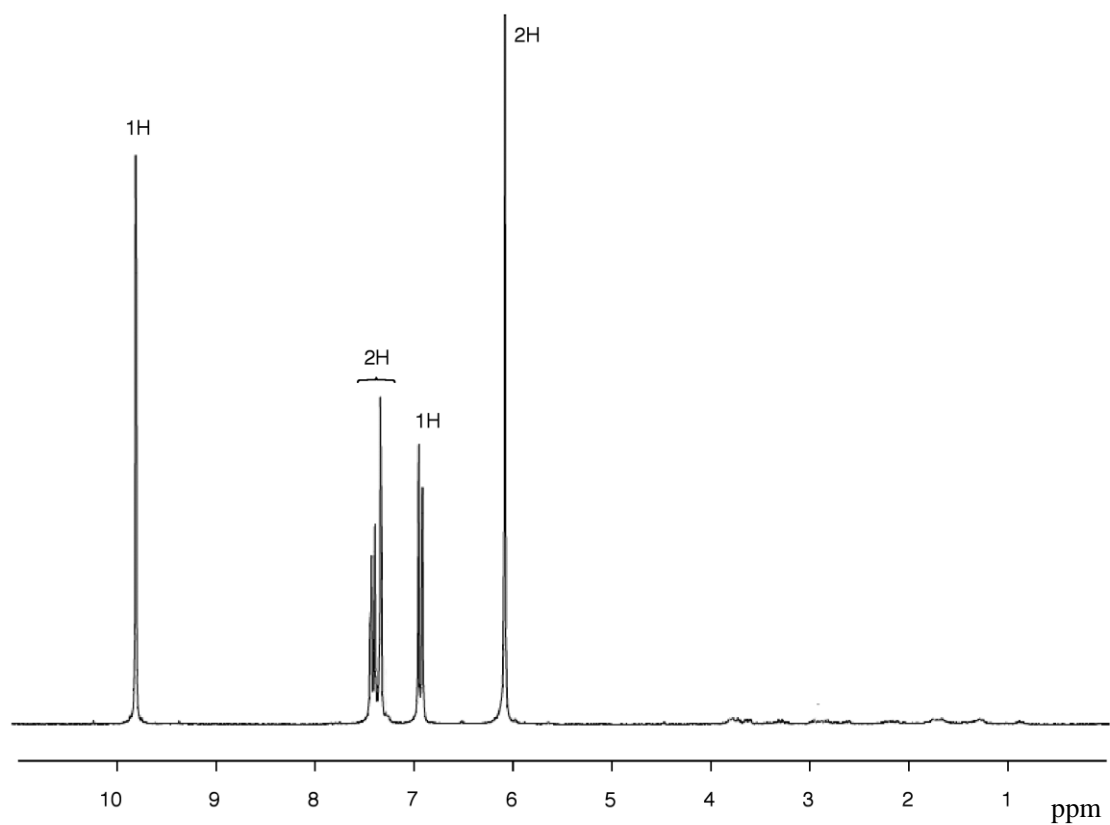


Wieland-Miescher ketone

4 炭素、水素、酸素からなる有機化合物について IR, MS,  $^1\text{H-NMR}$  および  $^{13}\text{C-NMR}$  スペクトルをそれぞれ測定した。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。

- (1) IR の  $1690$  と  $1260\text{ cm}^{-1}$  の吸収は、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。
- (2)  $^1\text{H-NMR}$  の  $9.8\text{ ppm}$  付近のシグナルから、どのような部分構造が考えられるかを示せ。
- (3) MS の  $m/z = 121$  のシグナルは分子イオン ( $m/z = 150$ ) からどのようなフラグメントが脱離したものと考えられるか。フラグメントを構造式で示せ。
- (4) 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。





測定溶媒: CDCl<sub>3</sub>

5 ホルムアルデヒド分子  $\text{CH}_2 = \text{O}$  について、以下の (1) ~ (7) の問いに答えよ。

- (1) この分子は平面構造をとるが、分子面を  $xy$  平面とし、“混成”の概念を用いて、なぜこのような構造になるのか説明せよ。
- (2) 炭素原子と酸素原子の間の  $\pi$  結合を表す分子軌道は  $\psi = C_c \chi_c + C_o \chi_o$  と近似することができる。ただし、 $\chi_c$  と  $\chi_o$  は炭素原子および酸素原子の  $\pi$  結合を形成する原子軌道、 $C_c$  と  $C_o$  は係数（実数）である。ハミルトニアンを  $\hat{H}$  としたとき、この分子軌道の軌道エネルギー  $\varepsilon$  を表す式を書け。
- (3) 変分法を用いて係数  $C_c$  と  $C_o$  を求めるときの条件式を書け。
- (4)  $\langle \chi_c | \hat{H} | \chi_c \rangle = \alpha_c$ 、 $\langle \chi_o | \hat{H} | \chi_o \rangle = \alpha_o$ 、 $\langle \chi_c | \hat{H} | \chi_o \rangle = \langle \chi_o | \hat{H} | \chi_c \rangle = \beta$  および  $\langle \chi_c | \chi_o \rangle = \langle \chi_o | \chi_c \rangle = S$  とおいて、軌道エネルギー  $\varepsilon$  を求めるための固有値方程式を導け。ただし、原子軌道  $\chi_c$  と  $\chi_o$  は規格化されているとし、導出過程も詳細に記せ。
- (5) 簡単のため、 $S = 0$  と近似して固有値方程式を解き、分子軌道のエネルギー  $\varepsilon$  を求めよ。ただし、その導出過程も詳細に記せ。
- (6)  $\frac{\beta^2}{(\alpha_c - \alpha_o)^2}$  は 1 に比べて十分小さいとして、結合性軌道の係数  $C_c$  と  $C_o$  の関係式を求めよ。ただし、 $\alpha_c > \alpha_o$ 、 $\beta < 0$  であり、 $d$  が 1 に比べて十分小さいとき、 $\sqrt{1+d^2} \approx 1 + \frac{d^2}{2}$  と近似できるものとし、導出過程も記せ。
- (7) 炭素原子と酸素原子の結合において、 $\pi$  電子の偏りはどのようになっていると考えられるか。その理由とともに記せ。

6 温度変化がある場合の化学熱力学に関する以下の (1) ~ (5) の問いに答えよ。必要であれば、下の式および表の値を用いよ。圧力は 1 bar で一定とし、数値の答えには単位も記せ。

- (1) 標準状態での液体ベンゼン 1.00 mol の標準生成エントロピー ( $\Delta_f S^\circ$ ) の値を求めよ。
- (2) 標準状態でのベンゼン 1.00 mol の蒸発のエントルピー変化 ( $\Delta_{\text{vap}} H^\circ$ ) とエントロピー変化 ( $\Delta_{\text{vap}} S^\circ$ ) の値を求めよ。
- (3) 定圧熱容量 ( $C_P$ ) が温度によらず一定として、1 bar での定圧過程において系の温度が  $T_1$  から  $T_2$  へ変化した時のエントルピー変化 ( $\Delta H$ ) とエントロピー変化 ( $\Delta S$ ) を与える式を導出せよ。
- (4) 100°C でのベンゼン 1.00 mol の蒸発のエントルピー変化 ( $\Delta_{\text{vap}} H$ ) とエントロピー変化 ( $\Delta_{\text{vap}} S$ ) の値を求めよ。
- (5) 25°C と 100°C での蒸発のギブズエネルギー変化 ( $\Delta_{\text{vap}} G$ ) の符号と、1 bar を基準とする圧平衡定数 ( $K_P$ ) との関係およびベンゼンの状態について述べよ。

式  $\Delta_r G^0(T) = -RT \ln K_P(T)$ ,

$$\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0(T) - T\Delta_r S^0(T),$$

$$C_P = \left( \frac{\delta q}{\delta T} \right)_P = \left( \frac{dH}{dT} \right)_P$$

表 標準状態 (1 bar, 298.15 K 25 °C) での物質 1 mol の熱力学データ

物質	$\Delta_f H^\circ$ kJ mol <sup>-1</sup>	$\Delta_f G^\circ$ kJ mol <sup>-1</sup>	$S^\circ$ J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>	$C_P^\circ$ J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>
H <sub>2</sub> (gas)	0	0	130.68	28.84
C (graphite)	0	0	5.74	8.50
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (liquid)	49.0	124.3	173.3	136.1
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (gas)	82.9	129.7	269.3	81.7



7 分子分配関数に関する以下の(1)～(4)の問いに答えよ。

- (1) 体積 $V$ に入っている質量 $m$ の $N$ 個の単原子理想気体について、分配関数 $Q(N, V, \beta)$ を用いて温度 $T$ における平均圧力 $\langle P \rangle$ を導出せよ。ただし、 $\beta = \frac{1}{k_B T}$ 、 $h$ はプランク定数、 $k_B$ はボルツマン定数とする。なお、必要ならば次の式を用いてもよい。

$$Q(N, V, \beta) = \frac{[q(V, \beta)]^N}{N!}$$

$$q(V, \beta) = \left( \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2} V$$

$$\langle P \rangle = k_B T \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N, \beta}$$

- (2) 振動数 $\nu$ をもつ調和振動子のエネルギー準位 $n$ の振動エネルギー $\varepsilon_n$ は $\varepsilon_n = \left( n + \frac{1}{2} \right) h\nu$ である。振動の分配関数 $q_{vib}(T)$ を導出せよ。ただし、以下の幾何級数の公式を用いてもよい。

$$\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x}$$

- (3) 剛体回転子のエネルギー準位は

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

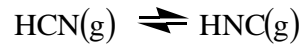
で与えられる。ここで、 $I$ は回転子の慣性モーメントである。また、各エネルギー準位は $2J+1$ の縮退度をもつものとする。

- (a) 回転温度を $\Theta_{rot} = \frac{\hbar^2}{2Ik_B}$ とすると、剛体回転子の分配関数 $q_{rot}(T)$ を、回転温度 $\Theta_{rot}$ を用いて書け。
- (b)  $J$ 番目の回転準位にある分子の割合 $f_J$ を、分配関数 $q_{rot}(T)$ を用いて表せ。
- (c) 高温極限で $q_{rot}(T) = \frac{T}{\Theta_{rot}}$ と近似できるとき、高温極限における最も起こりやすい $J$ の値を、回転温度 $\Theta_{rot}$ を用いて書け。ただし、高温極限では $J$ が連続変数であると近似できるものとする。

- (4) 体積と温度が一定の容器内で起きる気体の異性化反応



では、濃度平衡定数 $K_C(T)$ は分子分配関数を用いて、 $K_C(T) = \frac{q_B}{q_A} \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right)$ で表される。ここで、 $q_A, q_B$ は、それぞれ気体Aと気体Bの分子分配関数、 $\Delta E$ は気体Aに対する気体Bの基底状態の相対エネルギーである。



の異性化反応における濃度平衡定数  $K_c(T)$  を与える式を導け。ただし、気体分子  $M$  に対する並進、電子状態、回転、および振動の分配関数をそれぞれ  $q_{trans}(M)$ 、 $q_{elec}(M)$ 、 $q_{rot}(M)$ 、 $q_{vib}(M)$  とする。また分子の電子状態はすべて 1 重項の基底状態にあるものとし、HNC は HCN より  $\Delta E$  だけ基底状態のエネルギーが高いものとする。

8 KCl 結晶に関する、以下の (1)~(7)の問いに答えよ。

- (1) 図に KCl 結晶の単位胞の構造を示す。単位胞中の  $K^+$  イオンの配列構造の名称を答えよ。
- (2) 単位胞中に含まれる  $K^+$  イオンと  $Cl^-$  イオンの個数をそれぞれ答えよ。
- (3) この KCl 結晶の密度は  $1.98 \text{ g/cm}^3$  である。結晶中の  $K^+$  イオンと  $Cl^-$  イオンの間のイオン間距離  $r$  (pm) を有効数字 3 桁で求めよ。ここで、K と Cl の原子量はそれぞれ、39.4、35.4、アボガドロ定数は  $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  とせよ。

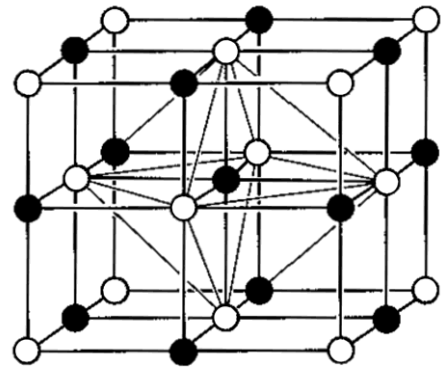
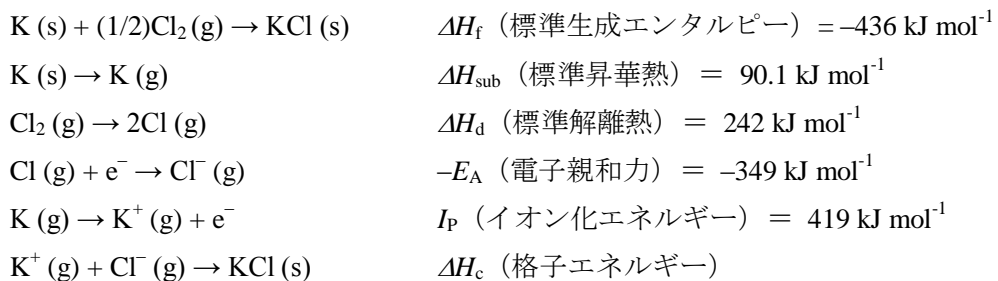


図 KCl 結晶の単位胞の構造  
●を  $K^+$  イオン、○を  $Cl^-$  イオンとする。

- (4) この KCl 結晶の (220) 面からの一次反射が、回折角  $\theta = 9.17^\circ$  に観測された。この X 線回折測定に用いられた入射 X 線の波長  $\lambda$  (pm) を有効数字 3 桁で求めよ。
- (5) KCl 結晶の X 線回折写真において、(111) や (315) のように、 $h, k, l$  の値が全て奇数の回折点は強度が 0 である。その理由を説明せよ。ここで、NaCl 型結晶の場合、結晶構造因子  $F(hkl)$  は、正イオンの散乱因子を  $f_+$ 、負イオンの散乱因子を  $f_-$  として
- $$F(hkl) = f_+[1 + (-1)^{h+k} + (-1)^{k+l} + (-1)^{h+l}] + f_-[(-1)^{h+k+l} + (-1)^h + (-1)^k + (-1)^l]$$
- で与えられるものとする。
- (6) 気体状態の  $K^+$  イオンと  $Cl^-$  イオンが凝集して、固体の KCl 結晶を形成する際の安定化エネルギーを格子エネルギーと呼び、ボルン-ハーバーサイクルを用いて実験的に求めることが可能である。以下のデータを用いて、標準状態における KCl 結晶の格子エネルギー  $\Delta H_c$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) を求めよ。ここで括弧内の s, g はそれぞれ固体状態、気体状態を表す。



- (7) イオン結晶の格子は静電的な力によって形成されている。距離  $r_{ij}$  離れた価数  $z_i$  と  $z_j$  のイオン間に働くクーロン相互作用エネルギー  $E_{ij}$  は、(i) 式で表される。

$$E_{ij} = \frac{z_i z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

(i)

KCl 結晶中での、中心の  $K^+$  イオンから隣接するイオンへのクーロン相互作用エネルギー  $E_{ij}$  の和を計算することにより、KCl 結晶のクーロン安定化エネルギーを見積もることが可能である。単位胞中の第3隣接イオンまで考慮した際の  $E_{ij}$  の和を計算し、(ii) 式に表されるマードリング定数  $M$  の値を有効数字3桁で求めよ。なお、隣接イオンについては、単位胞中に含まれる部分についてのみ考慮すること。

$$\dot{a}E_{ij} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} M \quad (\text{ii})$$

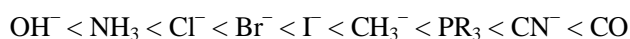
表に中心  $K^+$  イオンの周りのイオンの種類、個数、および中心  $K^+$  イオンからの距離を示す。

表 中心  $K^+$  イオンの周りのイオンの種類、個数、中心  $K^+$  イオンからの距離

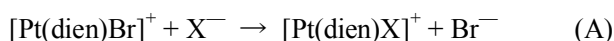
	イオンの種類	個数	距離
第1隣接イオン	$Cl^-$	6	$r$
第2隣接イオン	$K^+$	12	$\sqrt{2}r$
第3隣接イオン	$Cl^-$	8	$\sqrt{3}r$

9 遷移金属錯体に関する以下の問いに答えよ。

- (1) テトラクロロ白金(II)酸イオンから *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)(PPh<sub>3</sub>)] を合成する反応経路を示し説明せよ。トランス効果の系列は以下のとおりである。



- (2) 平面4配位錯体 [Pt(dien)Br]<sup>+</sup> (**1**; dien = H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>) の水溶液中における配位子置換反応(A)は、2つの項からなる反応速度式(B)に従う。この速度式を満たす反応機構を提示し説明せよ。



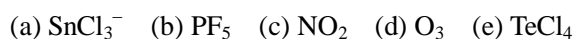
- (3) 前問の配位子置換反応における速度定数  $k_2$  は、下表に示すように入ってくる配位子 X<sup>-</sup> の種類に依存する。このことから反応機構について示唆される点を述べよ。

X <sup>-</sup>	$k_2 (\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}) \times 10^4$
OH <sup>-</sup>	1
Cl <sup>-</sup>	8.8
I <sup>-</sup>	2300

- (4) 次の反応について、係数の合った化学反応式を記せ。

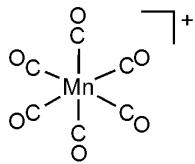
- (a) ジボランと水素化ナトリウムから水素化ホウ素ナトリウムを得る反応
- (b) 酸化ホウ素とフッ化カルシウムおよび硫酸から三フッ化ホウ素を得る反応
- (c) 二酸化ケイ素を水素気流下にアルミニウムで還元し、シランを得る反応
- (d) 分子状のリンの単体を燃焼させて酸化リン (V) を得る反応
- (e) ペンタアンミンアクアルテニウム(II)塩化物と窒素分子との反応

- (5) 次の (a) ~ (e) について分子の形を示せ。不対電子および孤立電子対を点で表し、結合を線で表すこと。

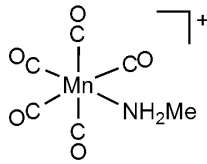


## 10 遷移金属錯体に関する以下の問いに答えよ。

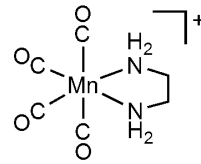
- (1) 遷移金属-NH<sub>3</sub> 結合および遷移金属-CO 結合の各々について、遷移金属のオービタルと配位子のオービタルとのどのような重なり合いの結果として形成されているかを模式的に示し、文章で説明せよ。
- (2) アンモニアと比較して一酸化炭素は分光化学系列においてより上位にあることが観測されている。6 配位 8 面体型錯体を例に、なぜそうなるのかを(1)をふまえて文章で説明せよ。必要であれば適宜図などを活用してもよい。
- (3) 以下の 4 種類のマンガン錯体について、赤外線吸収スペクトル中に観測される $\nu(\text{CO})$  の値の相対的な大小関係を予想し、根拠と共に記せ。



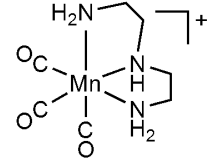
(I)



(II)



(III)



(IV)

