

平成 26 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

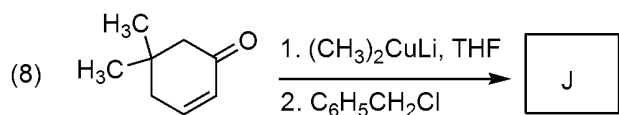
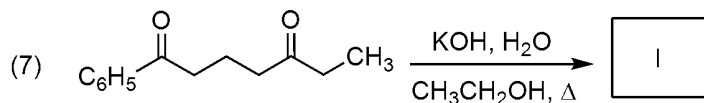
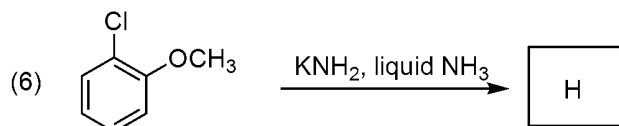
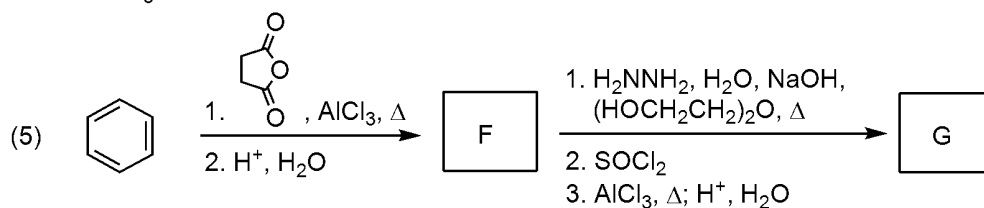
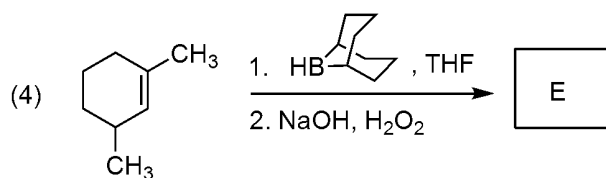
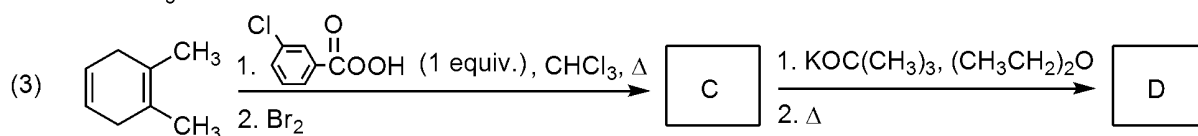
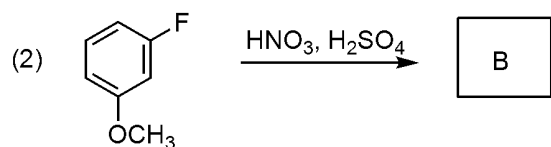
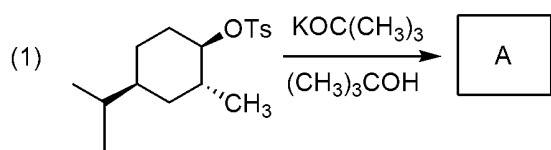
試験時間 : 13:00 ~ 16:30

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 5~10 については、解答用紙の裏面を使用してもよい。

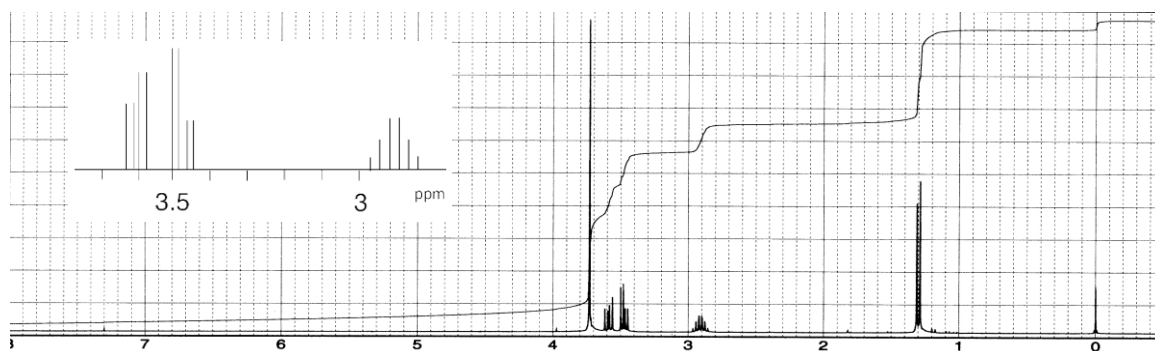
1 次の(1)~(8)における主生成物 **A**~**J** を構造式で書け。立体化学が問題になる場合には、立体化学を明確に示せ。



## 2

(1) メタクリル酸メチルを、酸性条件下 HBr と反応させると分子式  $C_5H_9O_2Br$  を有する化合物 **A** が得られた。以下に化合物 **A** の  $^1H$  NMR (TMS 基準、 $CDCl_3$  溶媒) を示す。

- (i) 化合物 **A** の構造を示すと共に、例に示す帰属方法に従い、 $^1H$  NMR スペクトルに対応するすべての水素を帰属せよ。
- (ii) 3.44~3.62 ppm に見られるシグナルが、なぜこのような分裂パターンで観測されるのか説明せよ。

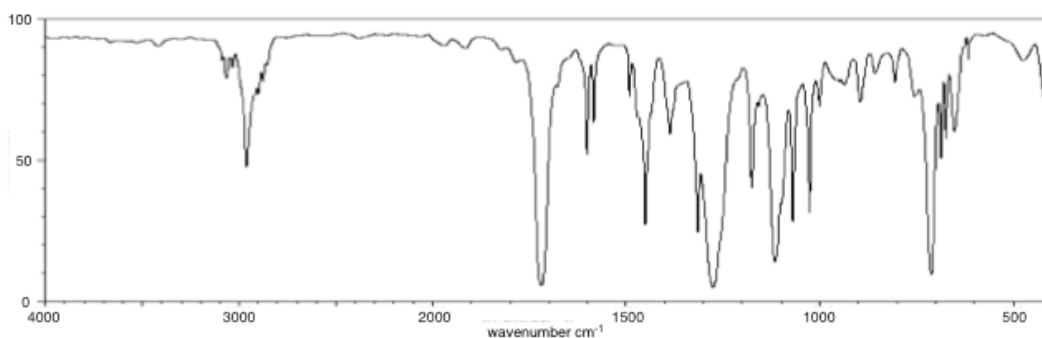


(例)	1	2	3	$\delta = 1.2$ (t, 3H, H-1)
	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH			3.3 (bs, 1H, H-3)
				3.7 (q, 2H, H-2)

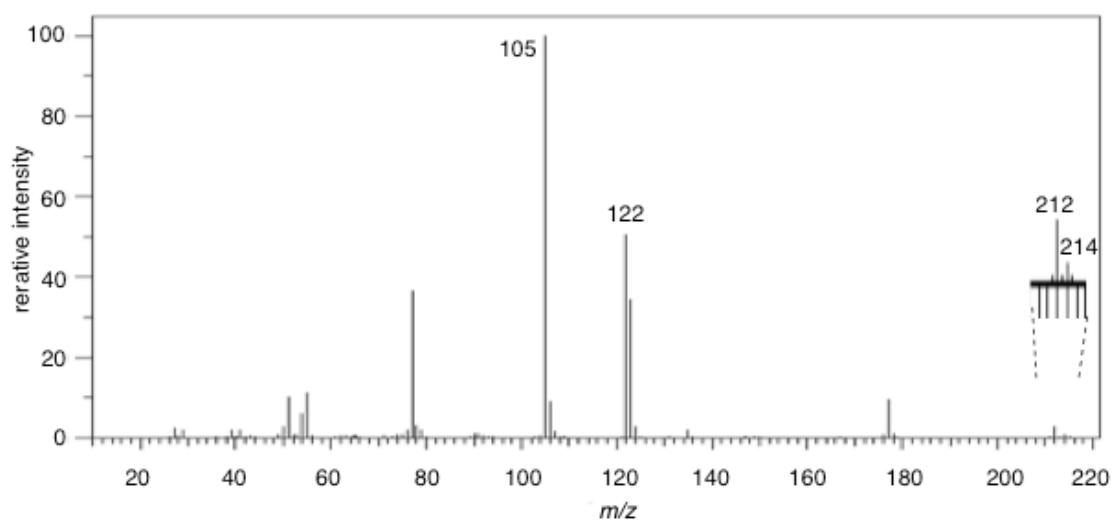
(2) ある化合物の IR、MS、 $^1H$  NMR および  $^{13}C$  NMR スペクトルを以下に示す。この化合物の構造に関して、下記の問いに答えよ。

- (i) マススペクトルにおいて、 $m/z = 212$  ( $M^+$ ) に加えて、 $214$  ( $M^+ + 2$ ) のピークが観測された。このことからどのような官能基の存在が考えられるか。
- (ii) IR スペクトルの  $1710\text{ cm}^{-1}$  における吸収は、どのような官能基に基づく吸収であるかを示せ。
- (iii) この化合物の構造を決定せよ。
- (iv) マススペクトルの  $m/z = 105$  のフラグメントイオンの構造、および  $m/z = 122$  のフラグメントイオンの構造とその生成機構を示せ。

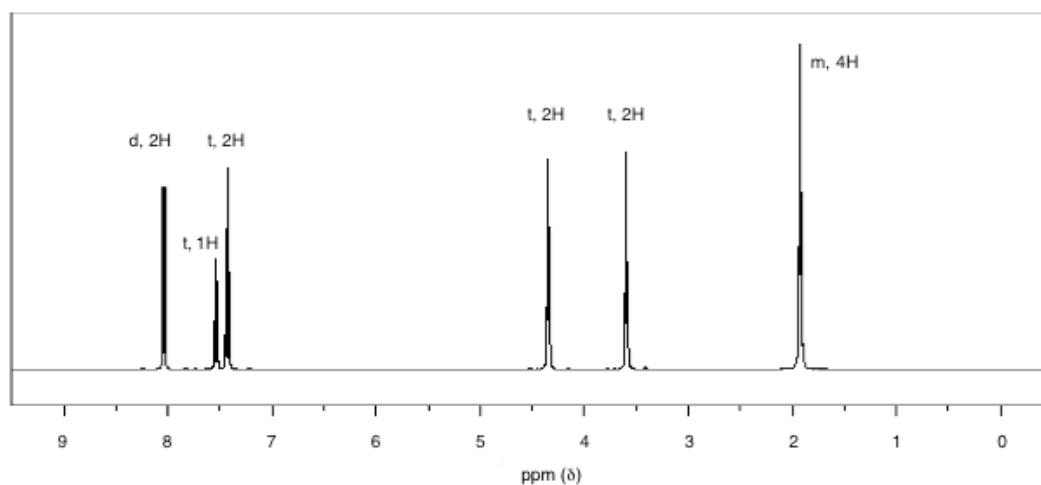
IR (neat)



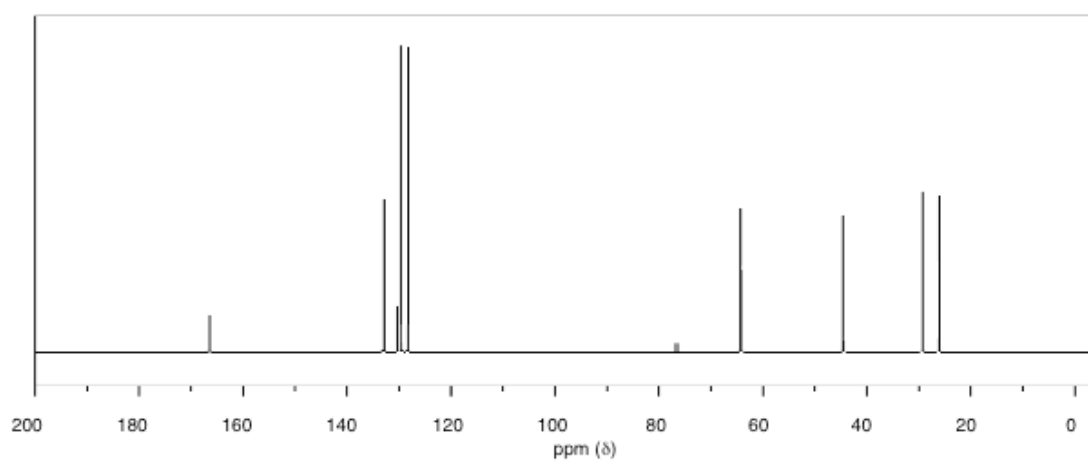
MS (EI)



$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )



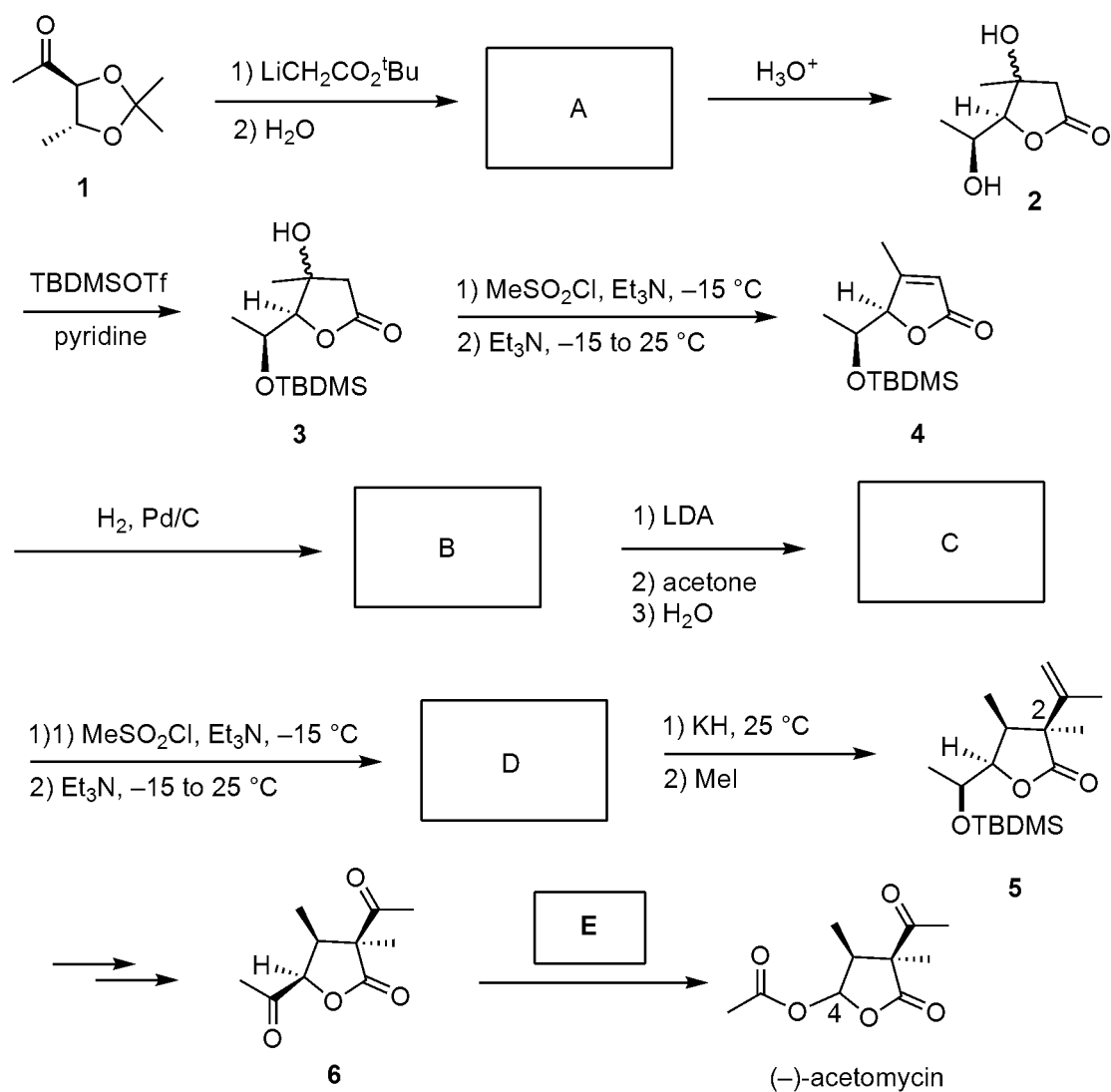
$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )



**3** 以下の問いに答えよ。

- (1) 3-メチルシクロヘキサノンとベンジルアミンとを酸触媒存在下に反応させた。この反応では不安定中間体 **A** がまず生成し最終生成物である **B** と **C** に至る。**A**、**B** および **C** の構造を示せ。
- (2) シクロヘキサノンとグリシンのメチルエステルとを酸触媒存在下に反応させたところ **D** が生成した。つづいてメチルエステル部分をカルボン酸へと変換したところ、スピロ環構造を持つ化合物 **E** が生成した。**D** と **E** の構造を示せ。
- (3) シクロヘキサノンとジエチルアミンとを酸触媒存在下に反応させたところ **F** が生成した。**F** とヨウ化メチルを反応させ、つづいて水を加えたところ、**G** が得られた。**F** と **G** の構造を示せ。またヨウ化メチルとの高い反応性を、**F** の共鳴形を示して説明せよ。
- (4) **G** とピロリジンとを酸触媒存在下に反応させたところ **H** が主に得られた。**H** の構造を示せ。また、この反応では **H** の位置異性体も生成可能であるが **H** が選択性良く生成した理由を説明せよ。

4 抗菌および抗腫瘍活性を有する抗生物質(-)-acetomycin の全合成に関する以下の問いに答えよ。



- (1) **A**、**B**、**C** および **D** に当てはまる構造式を記せ。なお、**B** および **C** については、その立体化学がわかるように、構造式を明記すること。
- (2) **3** から **4** に至る変換反応の反応機構を記せ。
- (3) **D** から **5** が生成する際、2 位の炭素における立体化学が、表記されたように発現する理由について説明せよ。
- (4) **E** に当てはまる適切な試薬を記せ。また、この反応は人名反応であるが、その名称を答えよ。
- (5) (-)-acetomycin の 4 位の炭素における立体化学を明示せよ。

5 以下の問いに答えよ。必要であれば、下の式を用いよ。

- (1) 水素原子の1s軌道の電子について考察する。ただし、水素原子の1s軌道は次の式であらわされるものとする。

$$\psi_{1s}(r) = \frac{1}{\pi^{1/2} a_0^{3/2}} e^{-r/a_0}$$

- (a) 電子の存在確率を求める式を書け。  
(b) 電子の存在確率が最大になる距離  $r_{mp}$  を導出せよ。  
(c) 原子核から電子までの距離の平均  $\langle r \rangle$  を導出せよ。

- (2) 底が傾いた一次元の箱 ( $0 \leq x \leq a$ ) の中にある質量  $m$  の粒子について、1次の摂動論によりエネルギーを計算したい。ただし、傾きは

$$V(x) = \frac{V_0 x}{a} \quad (0 \leq x \leq a)$$

で表わされるものとする。

- (a) この系のハミルトニアンを書け。  
(b) 摂動の1次の補正エネルギー  $E^{(1)}$  を計算する式を記し、1次の摂動を含む系のエネルギー準位を求めよ。

- (3) シクロブタジエン分子の  $\pi$  電子エネルギーを、 $\pi$  電子近似のヒュッケル分子軌道法を用いて計算したい。

- (a) 永年行列式を書け。ただし、 $\pi$  電子エネルギーを  $E$ 、クーロン積分を  $\alpha$ 、共鳴積分を  $\beta$  とせよ。  
(b)  $\pi$  電子エネルギーを導出せよ。  
(c) 基底状態の分子のスピン多重度を理由も含めて記せ。

---

なお、一次元の井戸型ポテンシャル ( $0 \leq x \leq a$ ) の解は  $\psi(x) = \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} \sin \frac{n\pi x}{a}$ 、 $E_n = \frac{n^2 h^2}{8ma^2}$

ただし、 $m$  は質量、 $h$  はプランク定数、および  $n$  は正の整数とする。

$$\int_0^\infty x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}、\int_0^L x \sin^2 \frac{n\pi x}{a} dx = \frac{L^2}{4}、dx dy dz = r^2 dr \sin \theta d\theta d\phi$$

6 分子の対称性に関する以下の問いに答えよ。

- (1)  $\sigma''$  の表現行列を対角形に変換する行列  $S$  とする。 $S$  と  $S^{-1}$  の行列を用いて相似変換を行い、1行1列と2行2列の既約表現の行列に簡約せよ。演算の過程も記述すること。

$$S = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{3} & 0 & -\sqrt{2/3} \\ 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{6} \\ 1/\sqrt{3} & -1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{6} \end{pmatrix} \quad S^{-1} = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} \\ 0 & 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \\ -\sqrt{2/3} & 1/\sqrt{6} & 1/\sqrt{6} \end{pmatrix} \quad \sigma'' = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

- (2)  $R$  を対称操作として、 $\chi(R)$  と  $\chi_i(R)$  をそれぞれ可約表現と既約表現の指標とする。

$$\sum_R \chi_i(R)\chi_j(R) = h\delta_{ij} \quad \text{と} \quad \chi(R) = \sum_i a_i \chi_i(R) \quad \text{であることを用いて、} a_i \text{ を与える式を導出}$$

せよ。ここで、 $h$  は群の位数で、 $\delta_{ij}$  はクロネッカーの  $\delta$  で  $i = j$  のときは1、 $i \neq j$  の時は0である。

- (3)  $\text{SO}_3$  分子は平面構造をしている。矢印はそれぞれの結合の伸縮振動を示し、+と-の符号は、紙面から垂直方向での振動運動を示す。指標表を用いて、下記に示した  $\text{SO}_3$  分子の  $\nu_1$  と  $\nu_2$  の振動がどの対称種 ( $A_1, E$  等で表される1次元または2次元の既約表現) に属するかと赤外活性かどうかを答えよ。判断した理由も記述すること。



$C_{3v}$	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$		
$A_1$	1	1	1	$z$	$x^2 + y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	$R_z$	
$E$	2	-1	0	$(x, y) (R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy) (xz, yz)$

$D_{3h}$	$\hat{E}$	$2\hat{C}_3$	$3\hat{C}_2$	$\hat{\sigma}_h$	$2\hat{S}_3$	$3\hat{\sigma}_v$		
$A_1'$	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
$A_2'$	1	1	-1	1	1	-1	$R_z$	
$E'$	2	-1	0	2	-1	0	$(x, y)$	$(x^2 - y^2, xy)$
$A_1''$	1	1	1	-1	-1	-1		
$A_2''$	1	1	-1	-1	-1	1	$z$	
$E''$	2	-1	0	-2	1	0	$(R_x, R_y)$	$(xz, yz)$



7 以下の問いに答えよ。

- (1) 酵素反応について、基質 S、酵素 E、生成物 P、酵素-基質錯合体を ES とした場合、P の生成速度  $v$  を、ミカエリス-メンテン機構により、次の各反応を用いて考える。



ただし、 $[E]$ 、 $[S]$  はそれぞれ酵素 E、基質 S の濃度を表し、 $k_1$ 、 $k_{-1}$ 、 $k_2$  はそれぞれの反応の速度定数を表す

- (a) 反応速度式  $\frac{d[ES]}{dt}$  について、定常状態の近似を適用した場合、

$$[ES] = \frac{[E][S]}{K_m}$$

と表せる。 $[ES]$  の導出過程を記せ。このとき、 $K_m$  はミカエリス定数であり、 $K_m$  を

$k_1$ 、 $k_{-1}$ 、 $k_2$  を用いて表せ。

- (b) P の生成速度  $v$  を  $k_2$ 、 $K_m$ 、 $[S]_0$ 、 $[E]_0$  を用いて表せ。ただし、 $[E]_0$  を酵素の初濃度とする。また、基質が酵素に対して大量に存在しており、基質の濃度は基質の初濃度  $[S]_0$  に対して、 $[S] = [S]_0$  とする。

- (c)  $[S]_0 \approx K_m$  のとき、P の生成速度を  $v_{\max}$  とする。 $\frac{1}{v}$  を  $\frac{1}{v_{\max}}$ 、 $K_m$ 、 $[S]_0$  を用いて表せ。

また、この式を用いて、 $v_{\max}$  と  $K_m$  を求めるために必要な実験データと解析方法を簡潔に述べよ。

(2) 分子が  $u$  から  $u + du$  までの速さをもつ確率分布  $F(u)du$  は以下の式で表される。

$$F(u)du = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} u^2 e^{-mu^2/2k_B T} du$$

ただし、 $m$  は分子の質量、 $T$  は温度、 $k_B$  はボルツマン定数である

- (a) 平均の速さ  $\langle u \rangle$  を求めよ。導出過程も記せ。
- (b)  $F(u)du$  を運動エネルギー  $\varepsilon$  で表したときの  $F(\varepsilon)d\varepsilon$  を記せ。
- (c) (b) の結果を用いて、運動エネルギーの平均  $\langle \varepsilon \rangle$  を求めよ。導出過程も記せ。

---

必要であれば、下の式を用いよ。

$$\int_0^{\infty} x^{2n+1} e^{-\alpha x^2} dx = n! / (2\alpha^{n+1}) \quad n; \text{正の整数}$$

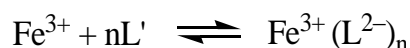
$$\int_0^{\infty} x^{n/2} e^{-\alpha x} dx = \frac{n(n-2)(n-4)\cdots(1)}{(2\alpha)^{(n+1)/2}} \left( \frac{\pi}{\alpha} \right)^{1/2} \quad n; \text{奇数}$$
$$= \frac{(n/2)!}{\alpha^{(n+2)/2}} \quad n; \text{偶数}$$

8 分析化学に関する、以下の問いに答えよ。なお、水温は 25 °C とし、与えられている各種平衡定数は 25 °C での値である。また、問題中の全てのイオンの活量係数は 1 として考えよ。

- (1) 0.030 M ( $M = \text{mol/dm}^3$ )のシュウ酸二ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) 水溶液の pH を求めよ。ここで、シュウ酸 ( $\text{HOOC-COOH}$ ) の酸解離定数は  $\text{p}K_{\text{a}1} = 1.04$ ,  $\text{p}K_{\text{a}2} = 3.82$  である。
- (2) リン酸 ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) 水溶液と水酸化カリウム ( $\text{KOH}$ ) 水溶液を混合することにより、 $\text{pH}=2.00$  の緩衝溶液を作製したい。0.10 M のリン酸水溶液  $50 \text{ cm}^3$  に対し、加える必要のある 0.10 M の水酸化カリウム水溶液の量 ( $\text{cm}^3$ )を求めよ。ここで、リン酸の酸解離定数は  $\text{p}K_{\text{a}1} = 1.82$ ,  $\text{p}K_{\text{a}2} = 6.43$ ,  $\text{p}K_{\text{a}3} = 11.46$  である。
- (3) 0.0020 mol の  $\text{Fe}^{3+}$  イオンと 0.030 mol のシュウ酸二ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) を、 $\text{pH}=2.00$  の緩衝溶液 1.0 L ( $L = \text{dm}^3$ )に溶解させた。以下の (a)~(d)の問いに答えよ。ここで、 $\text{Fe}^{3+}$  イオンとシュウ酸二ナトリウムの溶解による pH 変化は無いものとし、緩衝溶液の成分イオンは  $\text{Fe}^{3+}$  イオンに配位しないものとして考えること。 $\text{Fe}^{3+}(\text{L}^{2-})_n$  錯体 ( $\text{L}^{2-} = \text{OOC-COO}^-$ )系の全生成定数 $\beta_n$  は  $\log \beta_1 = 9.40$ ,  $\log \beta_2 = 16.20$ ,  $\log \beta_3 = 20.20$  である。また、シュウ酸 ( $\text{HOOC-COOH}$ ) の酸解離定数は  $\text{p}K_{\text{a}1} = 1.04$ ,  $\text{p}K_{\text{a}2} = 3.82$  である。

(a) 二座配位子  $\text{L}^{2-}$  ( $\text{L}^{2-} = \text{OOC-COO}^-$ )は弱塩基であり、副反応としてプロトン付加を受ける。 $\text{pH}=2.00$  の条件下における、二座配位子  $\text{L}^{2-}$  の副反応係数 $\alpha_{\text{L}(\text{H})} = [\text{L}^-]/[\text{L}^{2-}]$ を求めよ。ここで $[\text{L}^-]$ は金属イオンに配位していない配位子の全濃度 ( $[\text{L}^-] = [\text{L}^{2-}] + [\text{HL}^-] + [\text{H}_2\text{L}]$ )である。

(b)  $\text{pH}=2.00$  の条件下における  $\text{Fe}^{3+}(\text{L}^{2-})_n$  錯体系の条件付き全生成定数 $\beta'_n$ を求めよ。ここで、 $n$  個の二座配位子  $\text{L}^{2-}$ が配位する錯生成平衡



の条件付き全生成定数 $\beta'_n$ は次式で与えられる。

$$\beta'_n = \frac{[\text{Fe}^{3+}(\text{L}^{2-})_n]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{L}^{2-}]^n}$$

(c)  $\text{pH}=2.00$  の条件下における  $\text{Fe}^{3+}$ の平衡濃度 $[\text{Fe}^{3+}]$  (M)を計算せよ。

(d) この溶液の pH を  $\text{pH}=1.00$  へ変化させると、溶液中の  $\text{Fe}^{3+}$  イオンの平衡濃度 $[\text{Fe}^{3+}]$ はどうかと考えられるか、根拠を示して答えよ。

9 以下の問いに答えよ。

(1) 二酸化炭素について以下の①～③を示せ。

- ① 分子軌道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 原子軌道の重なるの様子

(2) 二酸化炭素と水酸化物イオンとの反応により生成する物質の化学構造式を記せ。

(3) (2)の反応が、二酸化炭素のどのオービタルと水酸化物イオンのどのオービタルとの相互作用により進行するのかを、(1)をふまえて説明せよ。

10 以下の問いに答えよ。

- (1) 9 族元素であるコバルトの金属錯体イオン  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  (**A**) は 6 配位 8 面体型構造を有している。**(A)** の定性的な分子軌道のエネルギー準位図と基底状態における電子配置を示せ。中心金属のどのオービタルと配位子のどのオービタルとがどのように重なり合った結果として分子軌道が形成されるかを図示したうえで、考え方の筋道を簡潔かつ明快な文章で記せ。
- (2) **(A)** の基底状態における電子配置としては、(1) で記したのものとは異なるものもあり得る。それはどのような電子配置であるかを示せ。
- (3) 6 配位 8 面体型構造を有する Co(III) 錯体の基底状態における電子配置は(1)、(2) で記した 2 通りが可能であるが、ほとんどの場合(1) で記したものとなっている。その理由を考察し、簡潔に記せ。
- (4)  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  (**B**) は 6 配位 8 面体型構造を有する Co(III) 錯体の基底状態における電子配置が(2) で記したものとなる稀な例である。なぜ**(B)** の基底状態における電子配置が(2) で記したものとなるのかを、 $\text{NH}_3$  と  $\text{F}^-$  の配位子としての性質の違いに注目して説明せよ。