

平成 27 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

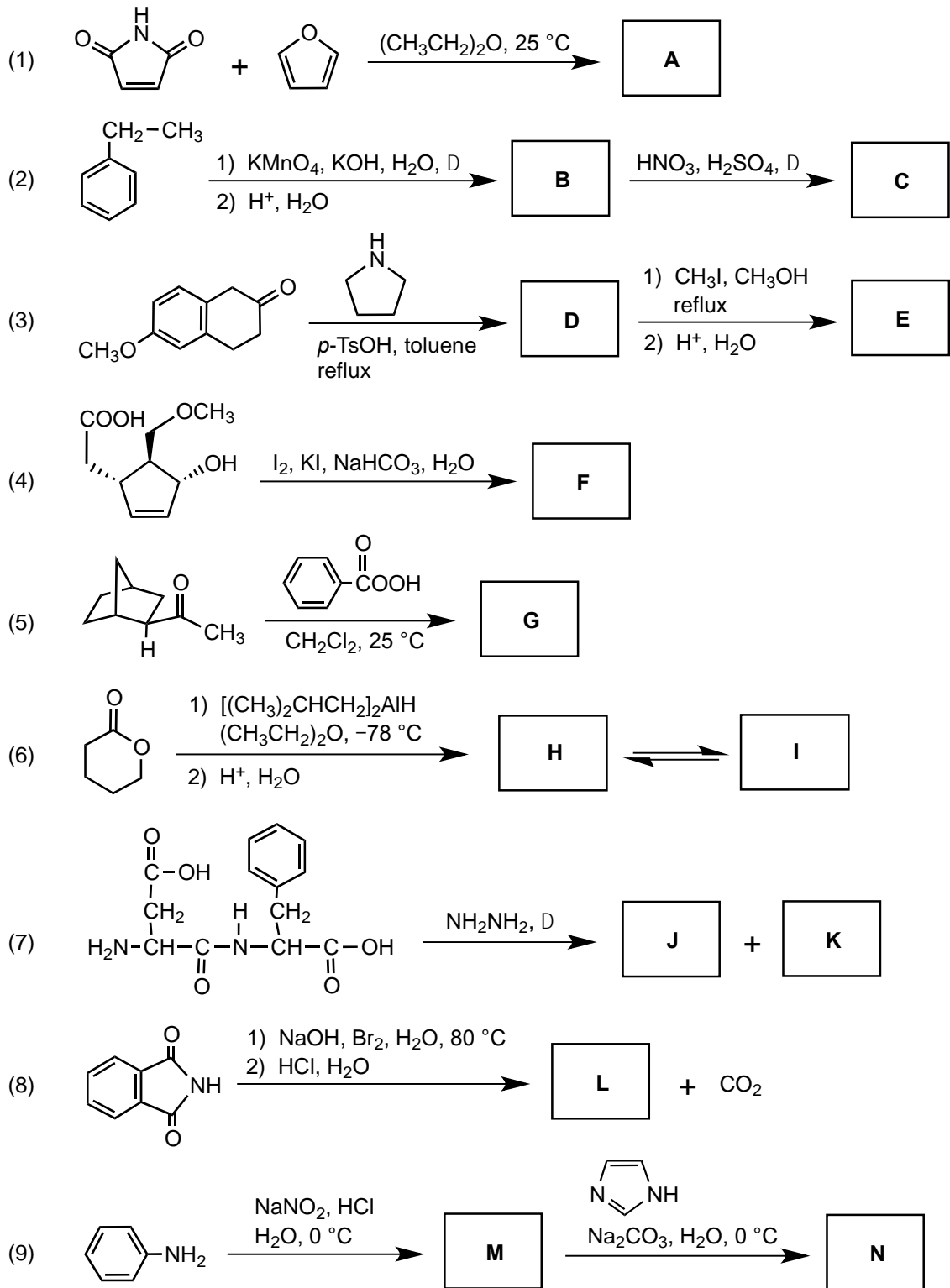
試験時間 : 13:00 ~ 16:30

配点 : 300 点

【注意】

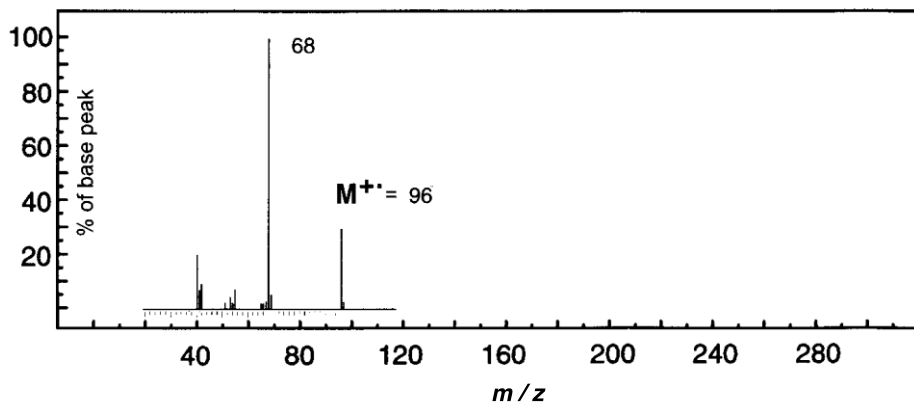
- (1) 問題冊子 (1 部)、解答用紙 (10 枚) を配付する。
各解答用紙には、解答すべき問題番号があらかじめ記されている。
手元に上記のすべてが所定枚数配布されていることを確認すること。
過不足がある場合には速やかに申し出ること。
- (2) すべての解答用紙に受験番号と氏名とを必ず記入すること。
- (3) 解答は、問題番号ごとにそれぞれ指定された解答用紙に記入すること。
問題番号 1~8 および 10 については、解答用紙の裏面を使用してもよい。

1 次の(1)~(9)における主生成物 **A**~**N** 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。

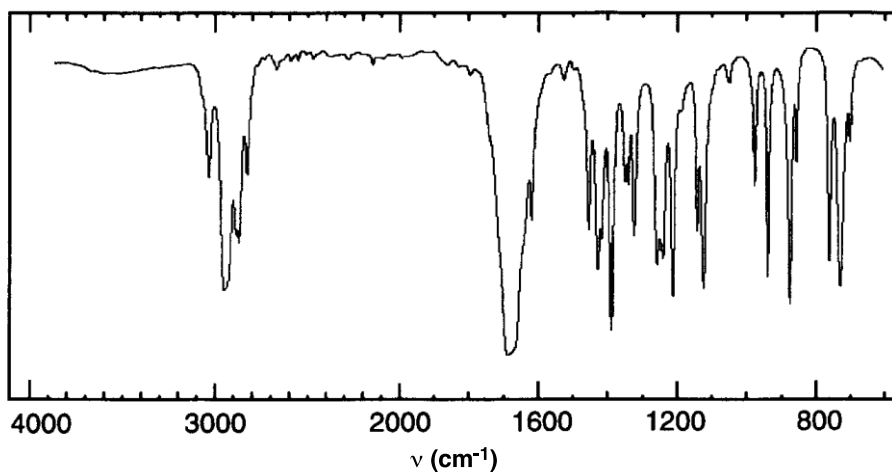


3 以下に炭素、水素、酸素のみからなる化合物 X の質量スペクトル、赤外吸収スペクトル、 ^{13}C -NMR および ^1H -NMR スペクトルを示す。以下の問いに答えよ。なお必要であれば、電卓を用いてもよい。

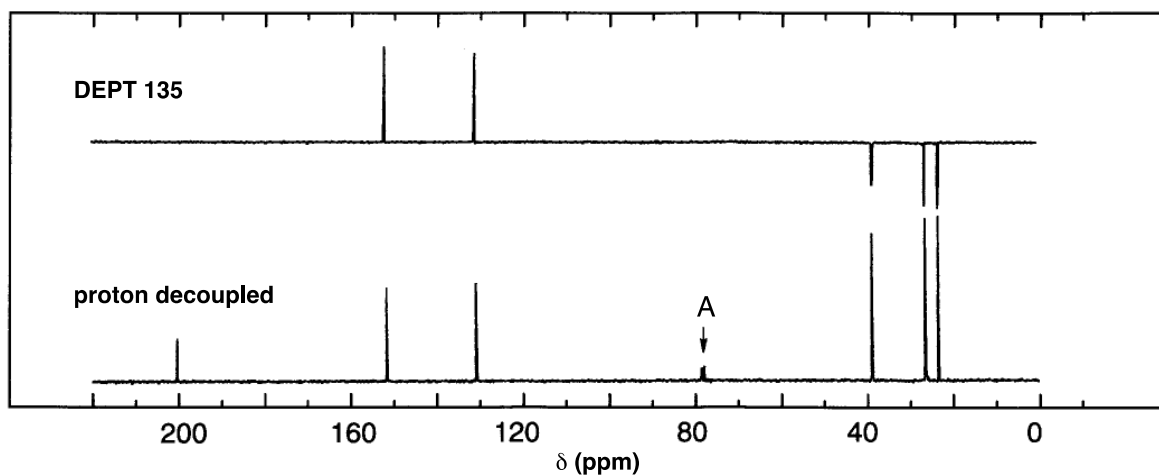
・質量スペクトル (EI)



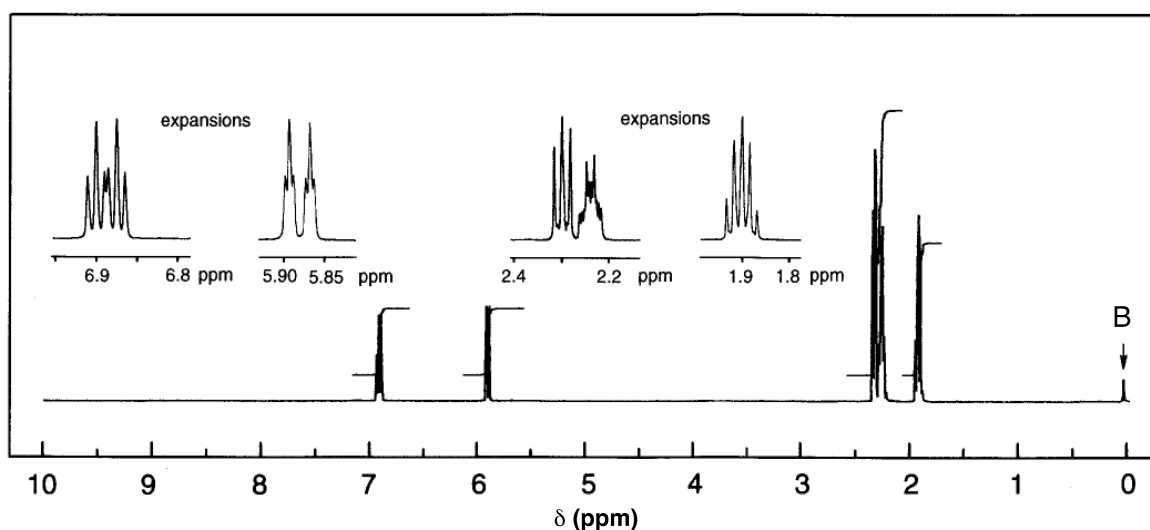
・赤外吸収スペクトル (liquid film)



・ ^{13}C -NMR スペクトル (100 MHz)



• $^1\text{H-NMR}$ スペクトル (400 MHz)



- (1) 分子イオンピークの精密質量を測定したところ、96.0572 であった。精密質量より化合物 X の分子式を求めよ。但し、 ^1H , ^{12}C , ^{16}O の原子量はそれぞれ 1.00783, 12.0000, 15.9949 とし、電子の質量は無視してよい。
- (2) 赤外吸収スペクトルの 1600–1700 cm^{-1} 付近は 2 種類の吸収が重なっている。2 つの吸収を例にならって帰属せよ。(例: O-H の変角振動)
- (3) $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトル中のピーク A は溶媒のピークであり 3 本に分裂している。測定に用いられている溶媒を分子式で示せ。また、ピーク A が 3 本に分裂している理由を記せ。
- (4) $^1\text{H-NMR}$ スペクトル中のピーク B は基準物質のピークである。その構造を記せ。また名称 (略称ではなく正式名称) を英語で答えよ。
- (5) 化合物 X の構造を決定せよ。決定に至る過程もあわせて述べる。さらに $^1\text{H-NMR}$ スペクトル中の各ピークを決定した構造に帰属せよ。
- (6) 質量スペクトル中の主要なフラグメントピークである $m/z = 68$ は分子イオンから何が脱離したものであるか答えよ。

5 以下の問いに答えよ。

(1) 酸素分子 $O_A - O_B$ の 2p 原子オービタルを、それぞれ $\chi_{Ax}, \chi_{Ay}, \chi_{Az}, \chi_{Bx}, \chi_{By}$ および χ_{Bz} で表すものとする。以下の (a)、(b) の問いに答えよ。

(a) π 型の分子オービタル $\phi_{\pi x}, \phi_{\pi y}, \phi_{\pi x}^*$ および $\phi_{\pi y}^*$ をそれぞれの原子オービタルを用いて表せ。ただし、アスタリスク “*” は反結合性を表し、結合軸を z 軸、すべての重なり積分を S とし、規格化すること。なお、導出過程も詳細に記すこと。

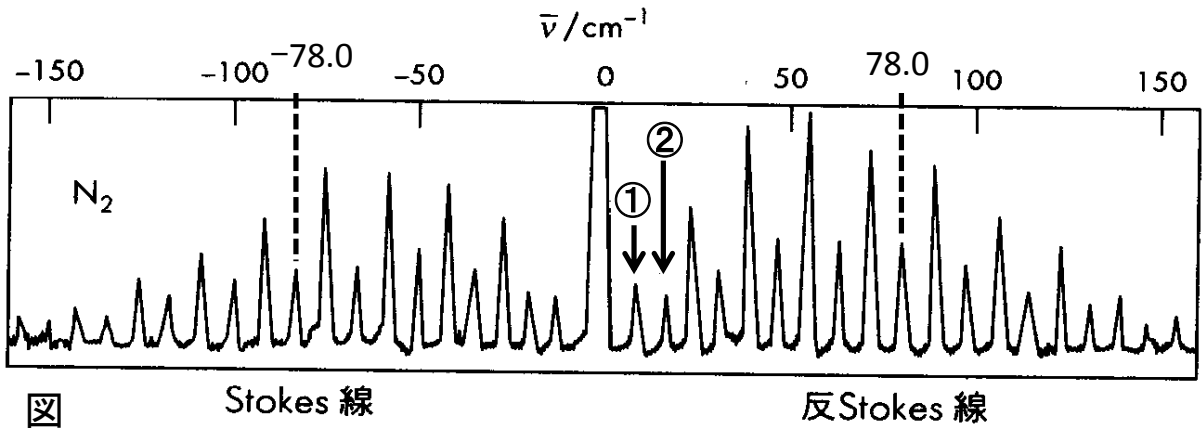
(b) π 型の分子オービタル $\phi_{\pi x}$ と $\phi_{\pi y}$, $\phi_{\pi x}^*$ と $\phi_{\pi y}^*$ はそれぞれ二重縮退していて、基底状態は三重項状態である。このとき、基底状態の波動関数は、スレーター行列式を用いて $|\cdots \phi_{\pi x} \bar{\phi}_{\pi x} \phi_{\pi y} \bar{\phi}_{\pi y} \phi_{\pi x}^* \phi_{\pi y}^*|$ と表される。なお、 α スピンの電子の分子オービタルには何もつけず、 β スピンの電子の分子オービタルにはバーを付けて表している。基底状態の波動関数としてスレーター行列式が用いられる理由を述べよ。簡単のため、二重占有されている分子オービタルを無視したスレーター行列式 $|\phi_{\pi x}^* \phi_{\pi y}^*|$ を用いて記述せよ。

(2) 電子スピンについて、以下の (a)、(b) の問いに答えよ。

(a) 電子状態を表す波動関数は、スピン演算子の固有関数でなければならない。 \hat{S}^2 が上昇演算子 $\hat{S}_+ = \hat{S}_x + i\hat{S}_y$ と下降演算子 $\hat{S}_- = \hat{S}_x - i\hat{S}_y$ および $\hat{S}_0 = \hat{S}_z$ を用いて $\hat{S}^2 = \frac{1}{2} \{ \hat{S}_+ \hat{S}_- + \hat{S}_- \hat{S}_+ \} + \hat{S}_0^2$ と書くことができることを証明せよ。なお、導出過程も詳細に記すこと。

(b) (1) で用いた $|\phi_{\pi x}^* \phi_{\pi y}^*|$ が三重項状態を表す固有関数であることを示せ。なお、証明の過程も詳細に記すこと。

- 6 分子の回転と振動に関する以下の問いに答えよ。CとNの原子量は、それぞれ12.0と14.0として計算せよ。



- (1) 上図は N_2 分子の回転ラマンスペクトルである。各ピークの波数は中央の Rayleigh 散乱を 0 として波数単位 $[cm^{-1}]$ で記載されている。回転ラマンスペクトルの選択則は $\Delta J = \pm 2$ である。以下の (a)~(d) の問いに答えよ
- (a) N_2 分子では通常のリターン励起スペクトルが観測されない。その理由を述べよ。
- (b) 反 Stokes 線の①と②で示した線の波数を、波数単位 $[cm^{-1}]$ での回転定数 (\tilde{B}) を用いて表せ。
- (c) 10 本目のピークの波数は図中に記載されているように $\pm 78.0 cm^{-1}$ に観測される。この値を用いて 波数単位 $[cm^{-1}]$ での回転定数 (\tilde{B}) とジュール単位での回転定数 (B_J) を求めよ。
- (d) N_2 分子の慣性モーメント I と N_2 分子の核間距離 r を求めよ。単位も必ず添える事。
- (2) 二原子分子の振動は、極小値の近傍では極小値からの距離に比例した力が働く一次元調和振動子として取り扱う事ができ、そのシュレディンガー方程式は一次元の調和ポテンシャルの中で、換算質量 μ の粒子が運動をしているとして、(*) 式であらわされる。

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} k x^2 \right) \psi(x) = E_v \psi(x) \quad (*)$$

角速度 $\alpha = \left(\frac{k\mu}{\hbar^2} \right)^{1/2}$ と置くことにより、 $v=0$ と $v=1$ の波動関数は次式で与えられる。

$$\psi_0(x) = \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/4} \exp(-\alpha x^2/2) \quad \psi_1(x) = \left(\frac{4\alpha^3}{\pi} \right)^{1/4} x \exp(-\alpha x^2/2)$$

$\psi_1(x)$ をシュレディンガー方程式に代入し、 $v=1$ の時の振動のエネルギー E_1 を求めよ。算出方法を記述する事。

【各種定数と式】

プランク定数 $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ $\hbar = 1.055 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ 真空中の光速 $c = 3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$

原子質量単位 $m_{\text{u}} = 1.66 \times 10^{-27} \text{ kg}$ Boltzmann 定数 $k_{\text{B}} = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}, \quad E = h \nu = \frac{hc}{\lambda} = hc \tilde{\nu}, \quad E = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \frac{h}{2\pi} \left(\frac{k}{\mu} \right)^{1/2}$$

$$E_J = B_J J(J+1) = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) = \frac{h^2}{8\pi^2 \mu r^2} J(J+1) \quad \text{但し、この } E_J \text{ と } B_J \text{ はジュール単位(J)}$$

7 以下の問いに答えよ。

(1) ある二原子分子の気体の基準振動数が $214.0[\text{cm}^{-1}]$ であった。 $1000 [\text{K}]$ におけるこの気体のモル定容熱容量に及ぼす振動の寄与 \overline{C}_v を計算せよ。有効数字 4 桁で単位を $[\text{J/mol}]$ として答えること。

(2) つぎの分配関数

$$Q(N, V, \beta) = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi mn}{h^2 \beta} \right)^{3N/2} (V - Nb)^N \exp(\beta a N^2 / V)$$

から得られる状態方程式を導出せよ。導出過程も示せ。ここで、 a, b は定数、 N は分子数、 m は分子の質量、 h はプランク定数、 $\beta = 1/k_B T$ 、 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度、および V は体積である。得られた状態方程式は何方程式と呼ばれているか。

(3) 一次元調和振動子の分子分配関数 $q_{vib}(T)$ が次の式であらわされることを示せ。

$$q_{vib}(T) = \frac{e^{-\theta_{vib}/2T}}{1 - e^{-\theta_{vib}/T}}$$

(4) 一次元調和振動子の分子分配関数 $q_{vib}(T)$ から、一次元調和振動子の平均エネルギー $\langle \varepsilon \rangle$ を導出せよ。導出過程も示せ。

【各種定数と式】

$$\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x} \quad |x| < 1, \quad \langle P \rangle = k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N, \beta}, \quad q = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{1/2} a, \quad \varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) h\nu,$$

$$\langle \varepsilon \rangle = - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_{N, V}, \quad \overline{C}_v = R \left(\frac{\theta_{vib}}{T} \right)^2 \frac{e^{-\theta_{vib}/T}}{(1 - e^{-\theta_{vib}/T})^2}, \quad \theta_{vib} = \frac{h\nu}{k_B}, \quad q = \frac{8\pi^2 I}{h^2 \beta},$$

$$h = 6.626 \times 10^{-34} [\text{J} \cdot \text{s}], \quad c = 2.998 \times 10^8 [\text{m} \cdot \text{s}^{-1}], \quad k_B = 1.381 \times 10^{-23} [\text{J} \cdot \text{K}^{-1}],$$

$$N_A = 6.022 \times 10^{23}$$

8 以下の問いに答えよ。 a は水溶液中の成分の活量を表す。温度はいずれも 298 K としよ。

(1) 酸化体 Ox と還元体 Red の間の半電池の電極反応 $\text{Ox} + ne^- = \text{Red}$ について、以下の(a)、(b)の問いに答えよ。

(a) この電極反応における自由エネルギー変化 ΔG を、標準自由エネルギー変化 ΔG° と各成分の活量 $a(\text{Ox})$ 、 $a(\text{Red})$ を用いて表せ。ここで、電極反応の各成分の化学ポテンシャル μ は、標準状態での化学ポテンシャル μ° と成分の活量 a から、 $\mu = \mu^\circ + RT \ln a$ として与えられる。

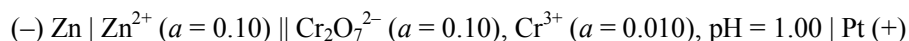
(b) 電極反応が可逆に進むとき最大の電気的工作が得られ、それは自由エネルギーの減少分に等しい。このことから、この電極反応の電極電位 E を求めるためのネルンスト式を導け。

(2) 電極反応 $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Cu} + 2\text{H}_2\text{O}$ について、以下の(a)、(b)の問いに答えよ。

(a) この電極反応の標準電極電位 E° を求めよ。ここで、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の熱力学的溶解度積は $K_{\text{sp}}(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 1.3 \times 10^{-20}$ である。

(b) この電極反応について、その電極電位 E を標準電極電位 E° と溶液のpHを用いて求めるネルンスト式を書け。

(3) 次の電池図式で表される電池について、以下の(a)～(d)の問いに答えよ。



(a) この電池の全体の反応式を示せ。

(b) この電池の標準起電力 ΔE_c° を求めよ。

(c) この電池の起電力 ΔE_c を求めよ。

(d) この電池反応の熱力学的平衡定数 K について、 $\log K$ を求めよ。

【各種定数と式】

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

水のイオン積 (熱力学的) $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$

298 K における $\frac{RT}{F} \ln x = 0.059 \text{ (V)} \log x$

なお、298 K における標準電極電位 (E°) は、以下の値を用いよ。

電極反応	E°	電極反応	E°
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1.36 V	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$	0 V
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23 V	$\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- = \text{Cr}^{2+}$	-0.42 V
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$	+0.34 V	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn}$	-0.76 V

9 以下の問いに答えよ。

- (1) 以下の(a)、(b)の各組について、与えられた化合物の酸としての相対的な強さの序列を記せ。また、その順序になる理由をそれぞれの組について述べよ。

(a) HF HCl HBr HI

(b) BF₃ BCl₃ BBr₃

- (2) 以下のそれぞれの反応について、係数の合った化学反応式を記せ。

(a) 三塩化ホウ素の加水分解によりホウ酸を生じる反応

(b) 元素の単体から窒化マグネシウムを生じる反応

(c) 四塩化ケイ素と水素化リチウムアルミニウムからシランを合成する反応

(d) 塩化パラジウム存在下、エチレンと水からアセトアルデヒドが生じる反応

(e) オクタカルボニルニコバルトが高压水素下で 18 電子の単核錯体を生じる反応

- (3) 以下の分子またはイオンのルイス構造式を記せ。中心元素まわりの立体構造が分かるように記すこと。

(a) 四フッ化硫黄

(b) 四フッ化キセノン

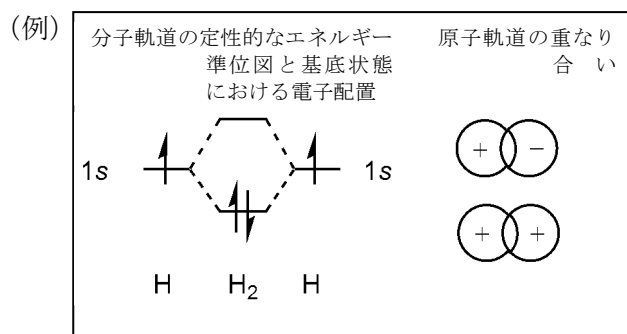
(c) トリクロロスズ (II) 酸イオン

(d) 五塩化リン

(e) 亜硫酸イオン

10 三級ホスフィン PR_3 は遷移金属錯体を触媒とする数々の分子変換反応において、反応場となる金属周りの電子的および立体的環境を制御するための補助配位子として広く活用されている。それらの電子的性質（金属中心に対する電子供与性、電子吸引性の度合い）に関する情報を得るために、一連の $\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)$ が合成され、それらの赤外吸収スペクトルが測定されている。以下の問いに答えよ。

- (1) 遷移金属中心と一酸化炭素分子との結合は、互いのどのようなオービタル同士のような重なり合いの結果形成されているか。例にならって図示したうえで文章で記せ。



- (2) $\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)$ の赤外吸収スペクトルから、 PR_3 の電子的性質に関する情報をどのように得ることができるのか。(1)をふまえて記せ。

