

2021 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・第1次募集)

専門科目

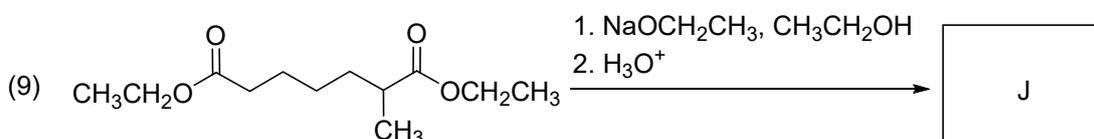
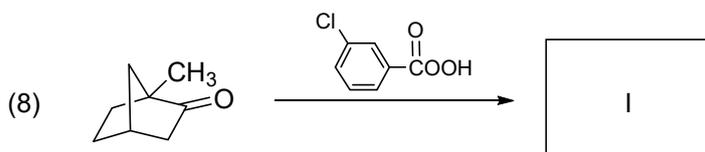
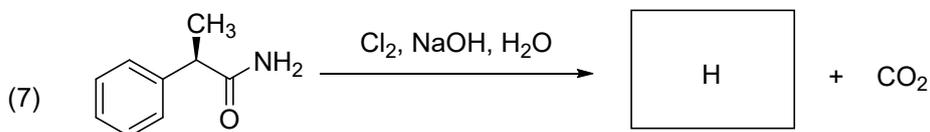
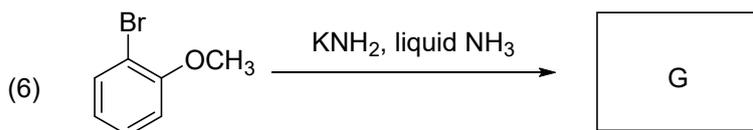
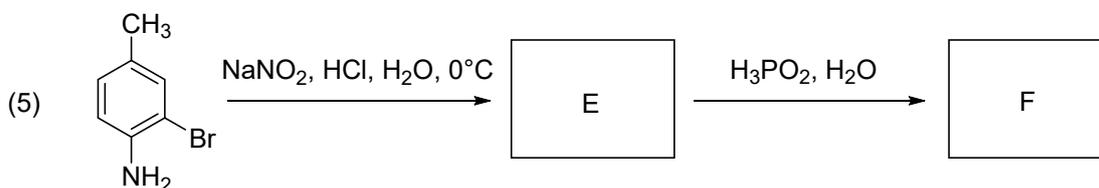
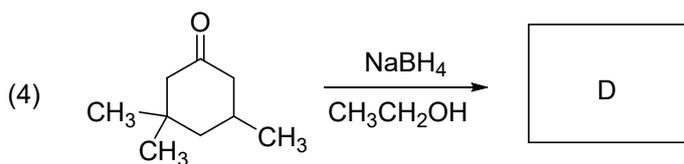
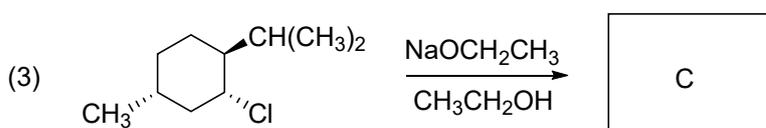
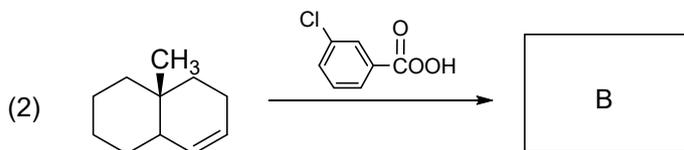
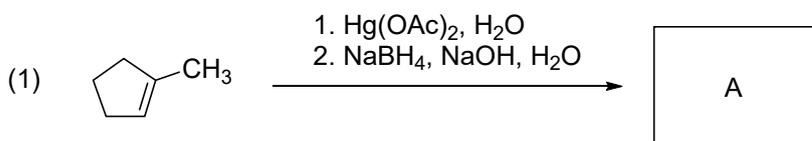
試験時間 : 13:00 ~ 16:30

配点 : 350 点

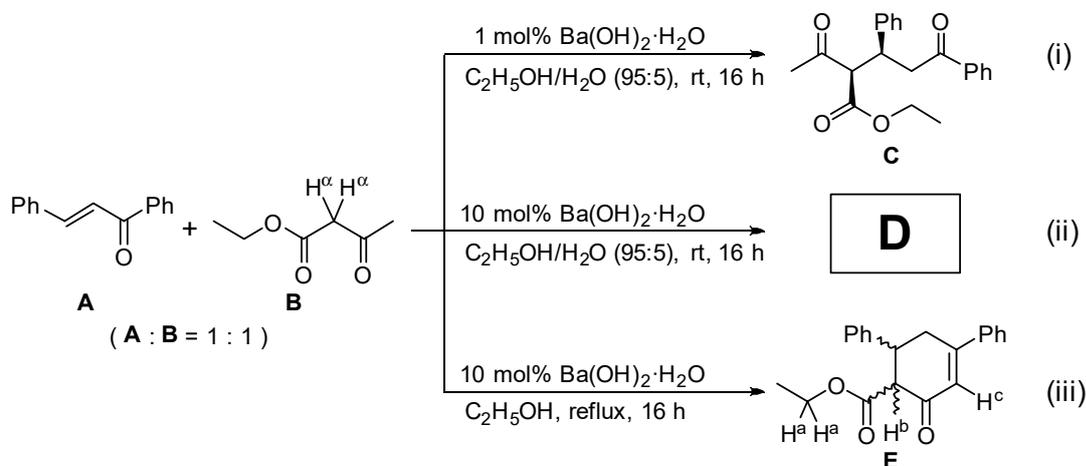
【注意】

- (1) 問題冊子(1部)、解答用紙(8枚)を配布する。
設問8題から7題を選び、解答を指定された解答用紙に記入すること。
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静かに手を挙げること。
- (2) すべての解答用紙の所定の場所に、受験番号と氏名とを必ず記入すること。
- (3) 問題番号3, 4, 5, 6, 7, 8については、解答用紙の裏面を使用してもよい。
- (4) 選択しない設問の解答用紙の表の面に、大きく×印を書くこと。

1 次の (1)~(9) 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。解答は所定の解答欄に記入すること。



2 水酸化バリウム水和物 ($\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 触媒存在下、反応条件 (触媒量、溶媒、あるいは、温度) を変えて chalcone (**A**) と等モル量の ethyl acetoacetate (**B**) との反応 (i) ~ (iii) を行ったところ、各々の反応から異なる化合物 **C**, **D**, **E** がそれぞれ主生成物として得られた。生成物 **C**, **D**, **E** はいずれも単一のジアステレオマーからなるラセミ混合物であった。以下のスキーム中、生成物 **C** については一方の鏡像体のみを示している。また、設問の都合上、生成物 **E** (シクロヘキセノン誘導体) についてはその立体化学を明示していない。一連の反応に関する以下の (1) ~ (4) の問いに答えよ。なお、解答は所定の解答欄に記入すること。



- (1) 生成物 **C** の赤外吸収スペクトルデータを以下に示す。生成物 **C** に含まれる 3 種類のカルボニル基、(a) ベンゾイル基 ($\text{PhC}(\text{O})-$)、(b) エトキシカルボニル基 ($\text{EtOC}(\text{O})-$)、(c) アセチル基 ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})-$)、の伸縮振動に帰属される吸収の波数 ($\tilde{\nu}$) をそれぞれ答えよ。また、そのように帰属した根拠を「誘起効果」と「共役」という語句を用いて簡潔に説明せよ。なお、吸収の強度や形状を示す各々の略語の意味は以下のとおりである：
- s: strong, m: medium, w: weak, br: broad

IR data for **C** (KBr, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 3058 (m), 2988 (m), 2910 (m), 1959 (w), 1899 (w), 1734 (s), 1711 (s), 1685 (s), 1598 (m), 1498 (m), 1450 (m), 1365 (s), 1281 (s), 1148 (s).

- (2) 生成物 **D** の赤外吸収スペクトルデータを以下に示す。生成物 **D** は、無水エタノール中、水酸化バリウム水和物 ($\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 触媒存在下で加熱還流すると、シクロヘキセノン誘導体 **E** へと変換される。これらの情報から推測される生成物 **D** の構造を解答欄に記せ。ただし、その立体化学については問わない。また、二重下線で示した赤外吸収が現れる要因となっている生成物 **D** の官能基を答えよ。

IR data for **D** (KBr, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 3392 (br s), 3085 (m), 3027 (m), 2981 (m), 1950 (w), 1876 (w), 1748 (s), 1709 (s), 1494 (m), 1446 (m), 1241 (s), 1159 (s).

- (3) シクロヘキセノン誘導体 **E** の ^1H NMR スペクトルデータを以下に示す (ただし、Ph 基以外の帰属は明示していない)。これに関する以下の (a) ~ (c) の問いに答えよ。なお、カップリングパターンを示す各々の略語の意味は以下のとおりである：

d: doublet, t: triplet, q: quartet, m: multiplet, dd: doublet of doublets, ddd: doublet of doublets of doublets.

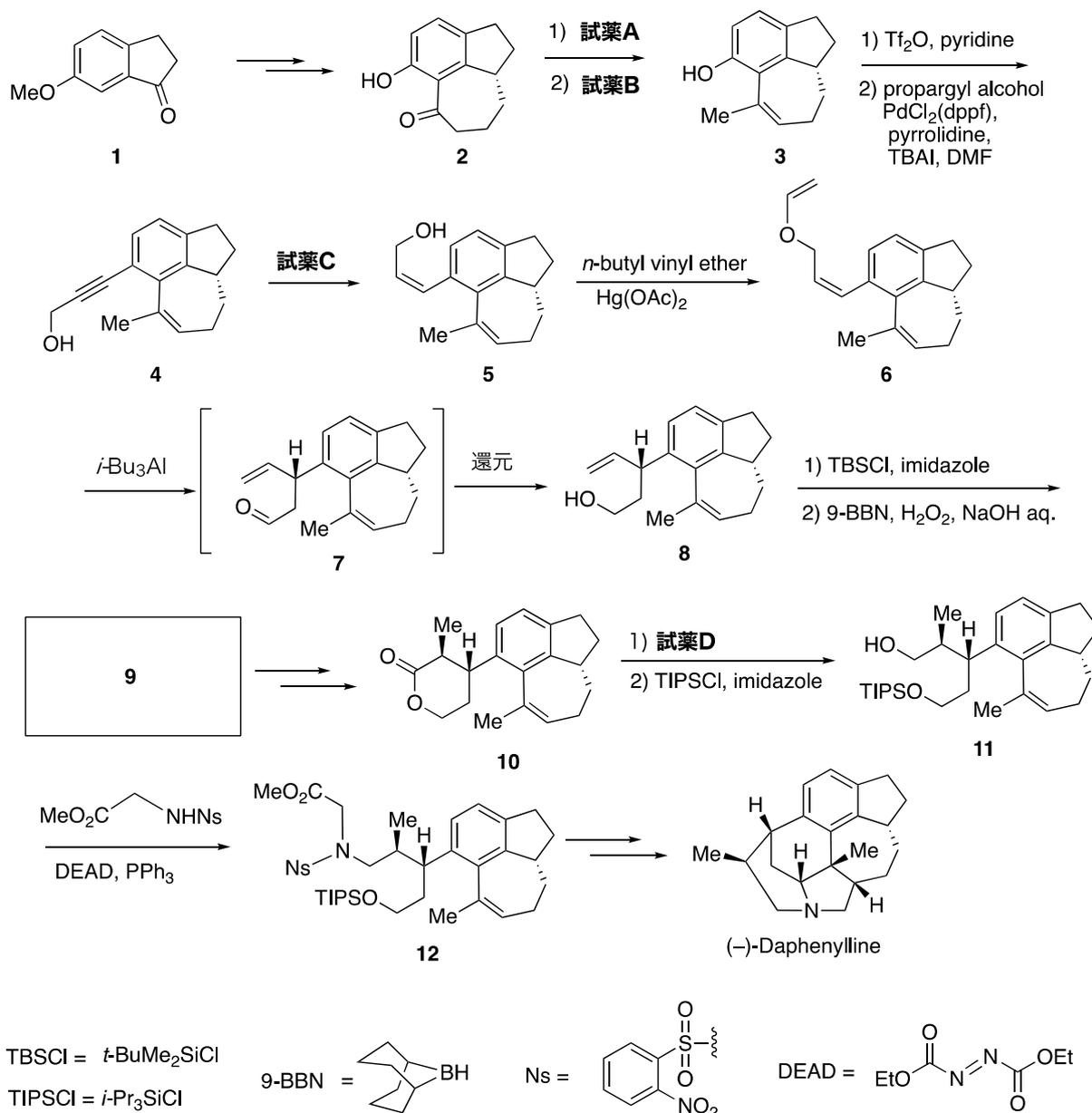
^1H NMR data for **E** (400 MHz, in DMSO- d_6 , δ/ppm): 7.71 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H, Ph), 7.52–7.40 (m, 5H, Ph), 7.38–7.30 (m, 2H, Ph), 7.28–7.24 (m, 1H, Ph), 6.56 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H), 4.12 (d, $J = 12.8$ Hz, 1H), 3.91 (q, $J = 7.0$ Hz, 2H), 3.65 (ddd, $J = 12.8, 11.6, 4.4$ Hz, 1H), 3.14 (ddd, $J = 17.8, 11.6, 2.0$ Hz, 1H), 3.01 (dd, $J = 17.8, 4.4$ Hz, 1H), 0.92 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H).

- (a) 上記スペクトルデータ中、下線を引いた結合定数 17.8 Hz は、ジェミナルカップリングとビシナルカップリングのうちどちらに該当するものが答えよ。
- (b) シクロヘキセノン誘導体 **E** 中のメチレン水素 H^a 、6 位メチン水素 H^b 、および、2 位アルケニル水素 H^c の ^1H NMR の化学シフト (ケミカルシフト) 値をそれぞれ答えよ。
- (c) シクロヘキセノン誘導体 **E** の NOESY 相関スペクトルから、6 位メチン水素 H^b はシクロヘキセノン環の axial を占めることが明らかとなった。この NOESY 測定の結果と上述の ^1H NMR スペクトルを踏まえ、シクロヘキセノン誘導体 **E** の構造を 5 位と 6 位の相対立体化学が分かるように図示せよ。また、そのように決定した根拠を簡潔に説明せよ。
- (4) 生成物 **C**, **D**, **E** の場合とは異なり、原料 **B** の ^1H NMR スペクトルを CDCl_3 や CD_3OD 溶液中で測定すると、原料 **B** とその互変異性体 (**B'**) に帰属される 2 種類のシグナルが観測されることが知られており、その存在比 **B** : **B'** は室温下においておよそ 9:1 となる。これに関する以下の (a), (b) の問いに答えよ。

- (a) 互変異性体 **B'** の構造を解答欄に記せ。
- (b) CD_3OD 中に溶解させた **B** の溶液を室温中、十分な時間静置した後に ^1H NMR を測定すると、1 位メチレン水素 H^a に帰属されるシグナルが消失した。これは、上述の互変異性により **B** の 1 位メチレン水素がすべて重水素 (D) に交換された化学種 (**B- d_2**) が生じたためである。さて、この反応の初期過程で生じる中間体 **B- d_1** の 1 位メチレン水素は、 ^1H NMR スペクトル上においてどのような分裂パターンを示すか、以下に示す【解答例】の二重下線の文言に倣って答えよ。なお、(重水素化されていない)原料 **B** の 1 位メチレン水素は、singlet として観察される。

【解答例】ethylbenzene のメチレン水素の分裂パターンは、強度比 1:3:3:1 の quartet として観察される。

3 2016年に福山らによって合成された(-)-Daphenyllineに関する以下の問いに答えよ。



- (1) 試薬 A~D にあてはまる適切な試薬を記せ。
- (2) 化合物 6 から中間体 7 に至る反応の反応機構を曲がった矢印を用いて示せ。ただし、立体化学は問わないものとする。
- (3) 化合物 9 にあてはまる化合物の構造式を記せ。
- (4) 化合物 10 から 11 に至る反応において TIPSCl が片方の第 1 級水酸基とのみ反応する理由を述べよ。
- (5) 化合物 11 から 12 に至る反応の反応機構を曲がった矢印を用いて示せ。

4 以下の (1) ~ (5) の問いに答えよ。

(1) 水素分子 H_2 の振動数は 4401 cm^{-1} である。 D_2 の振動数 (cm^{-1}) を求めよ。水素分子を調和振動子とし、同位体置換によって力の定数は変わらないとする。原子量 (u) は H, 1.008; D, 2.014 を用いよ。

(2) 水銀原子 Hg の電子の束縛エネルギーは低い順に 10.4, 14.8, 16.7 eV である。58.4 nm の電磁波を水銀原子に照射したときに放出される電子のうち、最も速度が大きい電子の速度 (m s^{-1}) を求めよ。導出過程も記せ。

(3) 光の吸収によって電子励起した分子は、輻射遷移や無輻射遷移によって緩和する。内部転換、蛍光、項間交差、振動緩和、りん光がそれぞれどのような緩和過程であるか説明せよ。また、これらの緩和過程が輻射遷移である場合は A、無輻射遷移である場合は B とそれぞれの解答に示せ。

(4) 光パルスの強度の時間幅が 1.0 ps のとき、その光パルスのスペクトル幅(エネルギー幅)が 15 cm^{-1} とする。時間幅を $1.0 \times 10^2 \text{ fs}$ と 10 fs にしたときの光パルスのスペクトル幅 (cm^{-1}) はそれぞれいくらになるか、有効数字 2 桁で答えよ。

(5) メタン (気体) の定圧モル熱容量の温度 (T) 依存性は 1.00 bar のとき

$$C_{P,m} = 23.6 + 6.02 \times 10^{-3}T - 1.90 \times 10^{-5} T^{-2} \text{ (J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\text{)}$$

で表される。298 K のメタン 1.00 mol を 1.00 bar の定圧下で温度を 500 K にしたときのエントロピー変化 $\Delta S \text{ (J K}^{-1}\text{)}$ を求めよ。導出過程も記せ。

(参考)

光速 $c = 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$

プランク定数 $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$

アボガドロ定数 $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

電子の質量 $m_e = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$

$1 \text{ eV} = 8065 \text{ cm}^{-1} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$

5 以下の (1) ~ (3) の問いに答えよ。

(1) 実在気体に関する以下の (a) ~ (c) の問いに答えよ。

(a) ファンデルワールスの状態方程式は、以下の式で表される。

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

ただし、 P は圧力、 R は気体定数、 T は絶対温度、 V_m はモル体積、 a と b はパラメータである。パラメータ a が大きくなると分子間にどのような影響を及ぼすか述べよ。

(b) Xe(g) (分子量 131) の 288 K における密度が 5.58 kg m^{-3} であるとき、ファンデルワールスの状態方程式を用いて圧力 P (bar) を有効数字 3 桁で求めよ。ただし、Xe(g) の a と b は、それぞれ $4.19 \text{ bar dm}^6 \text{ mol}^{-2}$ および $0.0516 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ である。

(c) 圧縮因子 z が 0.65 の条件下にある 1.00 kg のメタン(g) (分子量 16.0) が $T = 230 \text{ K}$, $P = 68.0 \text{ bar}$ で占める体積 V (L) を有効数字 3 桁で求めよ。

(2) エネルギー準位が $\epsilon_m = m^2 \alpha$ で表される区別できない粒子 N 個からなる系がある。 α は定数、 $m = 0, 1, 2, 3, \dots, \infty$ である。この系について、以下の (a) ~ (c) の問いに答えよ。

(a) 系の分配関数 Q を書け。

(b) $\alpha \ll k_B T$ であるとき、(a) の分配関数 Q は $\frac{1}{N!} \left(\frac{\pi}{4\alpha\beta} \right)^{N/2}$ で良好に近似することができる。この近似式を導出せよ。

(c) $\alpha \ll k_B T$ であるとき、系の定容熱容量 C_V を求めよ。

(3) 以下の (a) ~ (c) の問いに答えよ。

(a) 質量 m をもつ粒子の一次元井戸型ポテンシャル

$$V(x) = \begin{cases} \infty & (x < 0 \text{ および } x > L) \\ 0 & (0 \leq x \leq L) \end{cases}$$

の波動関数は $\psi(x) = A \sin kx$ として表される。 k が満たすべき条件を導け。

(b) オゾン分子は C_{2v} の点群に属し、折れ曲った構造をしている。分子面に垂直な 3 個の 2p 軌道がつくる分子軌道が属する既約表現の寄与を求め、例にならって書け。

例) $\Gamma = 2a_1 + b_2$

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1

(c) 1 次元座標 r におけるポテンシャル関数を $V(r) = \frac{1}{2}kr^2$ とする。ただし、 k は定数である。関数 e^{-ar^2} は a が一定の条件を満たすとき、シュレーディンガー方程式の解となる。この時、質量を m として、エネルギー E はいくらになるか求めよ。

[ヒント]

$$\int_0^\infty e^{-ax^2} dx = \left(\frac{\pi}{4a}\right)^{1/2} \quad , \quad H = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \nabla^2 + V \quad , \quad N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \quad , \quad k_B = 1.38 \times 10^{-25} \text{ dm}^3 \text{ bar K}^{-1}$$

$$f_1 = k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_T \quad , \quad f_2 = -\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta}\right)_V$$

6 以下の (1) ~ (2) の問いに答えよ。

(1) 難溶性塩であるヨウ化銅 (I) CuI に関する以下の (a) ~ (d) の問いに答えよ。温度は 25°C とし、電解質の平均活量係数は 1 として考えよ。

CuI の溶解平衡 ($\text{CuI} \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + \text{I}^-$) の熱力学的溶解度積は $K_{\text{SP}} = 1.3 \times 10^{-12}$ である。

標準電極電位 (E°) の値は次ページの表の値を用いよ。なお、純水中では Cu^+ イオンは不均化反応 ($2\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Cu}$) を起こすことが知られているが、以下の問題を解く上でこの不均化反応は起こらないものとして考えよ。

(a) 純水中での CuI の溶解度 S (mol/dm^3) を求めよ。

(b) 純水に難溶性塩 CuI を加え、沈殿が溶け残っている状態の水溶液に Cu 電極を浸すことで半電池を作製した。この半電池における Cu 電極の電極電位 E_{Cu} (V vs. SHE) を求めよ。

(c) 半反応 $\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + \text{e}^- = \text{CuI}$ の標準電極電位 E_{CuI}° (V vs. SHE) を求めよ。

(d) Cu^{2+} イオンの水溶液に過剰の I^- イオンを加えると、 CuI が沈殿し、 I_3^- が生成する。以下の (i), (ii) の問いに答えよ。なお、 I^- イオン存在下で、 CuI が錯イオン CuI_2^- を生成する副反応は起こらないものとして考えよ。

(i) この酸化還元反応のイオン反応式を記せ。

(ii) この反応の標準ギブズエネルギー変化 $\Delta_R G^\circ$ および、熱力学的平衡定数 K を求め、

反応が自発的に進行する理由を説明せよ。

(2) ギブズエネルギー G に関する以下の (a) ~ (e) の問いに答えよ。

(a) 非膨張仕事のない可逆過程では、次の (2.1) 式が成り立つことを導出せよ。

$$dG = VdP - SdT \quad (2.1)$$

(b) (2.1) 式から、次の (2.2) 式を導出せよ。

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad (2.2)$$

(c) (2.1) 式から、次の (2.3) 式を導出せよ。

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \quad (2.3)$$

(d) (2.2) 式から、化学反応の標準ギブズエネルギー変化 $\Delta_R G^\circ$ に関して

$$\left(\frac{\partial \Delta_R G^\circ}{\partial T}\right)_P = -\Delta_R S^\circ \quad (2.4)$$

が導かれる。この (2.4) 式が成り立つことから、酸化還元反応の $\Delta_R S^\circ$ を電気化学的な測定により求める方法を提案せよ。

(e) (2.2) 式から、純物質のある相 α における化学ポテンシャル $\mu(\alpha)$ の一定圧力下での温度変化は、その相 α におけるモルエントロピー $S_m(\alpha)$ を用いて、次の (2.5) 式のように表すことができる。

$$\left(\frac{\partial \mu(\alpha)}{\partial T}\right)_P = -S_m(\alpha) \quad (2.5)$$

一定圧力下で温度が高くなると、通常、純物質の状態が固相→液相→気相の順に変化するが、その理由をこの (2.5) 式を用いながら説明せよ。適宜、図を用いて説明してもよい。

必要なら、以下の値、式を用いること。

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

298.15 K において、 $\frac{RT}{F} \ln x = 0.059 \text{ (V)} \log x$ である。

表 298.15 K における標準電極電位 (E°)

半反応式	E° vs SHE
$\text{I}_3^- + 2\text{e}^- = 3\text{I}^-$	+0.54 V
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$	+0.34 V
$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- = \text{Cu}^+$	+0.15 V
$\text{Cu}^+ + \text{e}^- = \text{Cu}$	+0.52 V
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2(\text{SHE})$	0 V (定義)

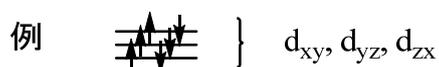
8 以下の (1), (2) の問いに答えよ。

(1) アセチルアセトナート (acac^-) 配位子を有する八面体構造の 9 族コバルト錯体 $\text{Co}(\text{acac})_3$ および 7 族マンガン錯体 $\text{Mn}(\text{acac})_3$ に関する以下の問い (a) ~ (e) に答えよ。

(a) $\text{Mn}(\text{acac})_3$ は過マンガン酸カリウム KMnO_4 と酢酸マンガン $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ をアセチルアセトン acacH ($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$) 存在下で加熱することで合成できる。この化学反応式を示せ。

(b) $\text{Co}(\text{acac})_3$ 、および、 $\text{Mn}(\text{acac})_3$ の d 電子数を答えよ。

(c) $\text{Co}(\text{acac})_3$ は反磁性を示す。 $\text{Co}(\text{acac})_3$ の d 電子配置を例に倣って示せ。



(d) エバンス法により、 $\text{Mn}(\text{acac})_3$ の不対電子の数が 4 と求められた。不対電子の数から d 電子配置について分かることを述べよ。

(e) $\text{Co}(\text{acac})_3$ と $\text{Mn}(\text{acac})_3$ の八面体構造にはどのような違いが見られるか、その理由とともに説明せよ。

(2) 10 族パラジウム錯体 $\text{cis-PdEt}_2(\text{PEt}_3)_2$ 、および、 $\text{trans-PdEt}_2(\text{PEt}_3)_2$ に関する以下の問い (a), (b) に答えよ。

(a) Pd 周りの幾何構造を明確にして $\text{cis-PdEt}_2(\text{PEt}_3)_2$ と $\text{trans-PdEt}_2(\text{PEt}_3)_2$ の構造を示せ。また、それらの中心金属の酸化数と d 電子数を答えよ。

(b) $\text{cis-PdEt}_2(\text{PEt}_3)_2$ を CO と反応させると、プロピオンアルデヒドとエチレンが生成する。一方、 $\text{trans-PdEt}_2(\text{PEt}_3)_2$ と CO との反応では、ジエチルケトンが主生成物として得られる。これらの反応の反応機構を示したうえで、生成物が異なる理由を説明せよ。