

2022 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)

専門科目

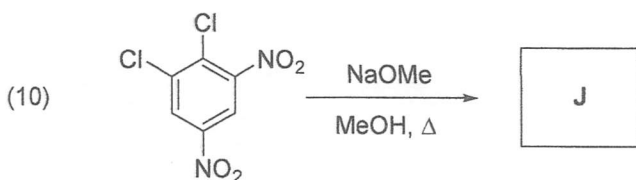
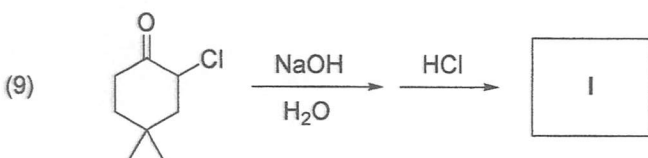
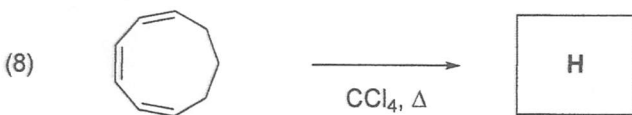
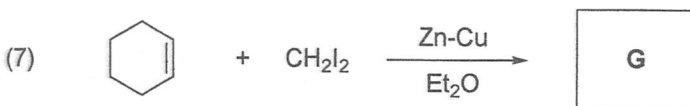
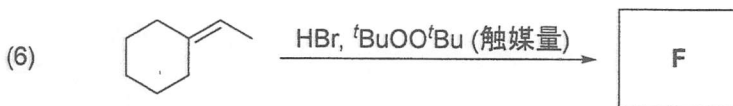
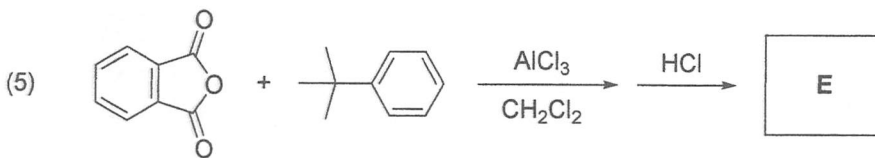
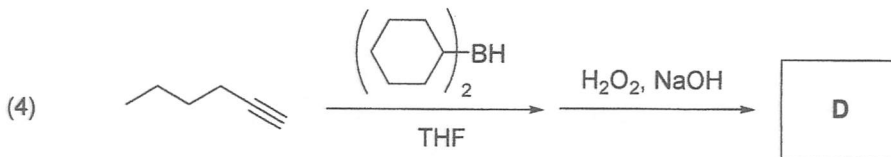
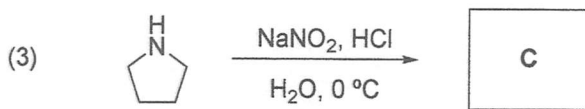
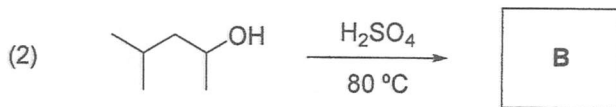
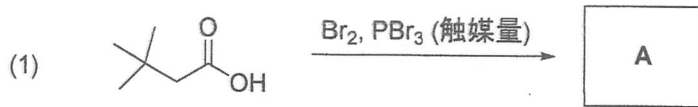
試験時間 : 13:00 ~ 16:30

配点 : 350 点

【注意】

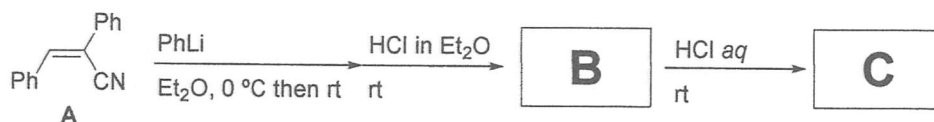
- (1) 問題冊子（1部）、解答用紙（8枚）を配付する。
設問 8 題から 7 題を選び、解答を指定された解答用紙に記入すること。
各解答用紙には、解答すべき問題番号があらかじめ記されている。
手元に上記のすべてが所定枚数配付されていることを確認すること。
過不足がある場合には静かに手をあげてください。
- (2) すべての解答用紙の所定の場所に、受験番号と氏名とを必ず記入すること。
- (3) 問題番号 4, 5, 6, 7, 8 については、解答用紙の裏面を使用してもよい。
- (4) 選択しない設問の解答用紙の表の面に、大きく×印を書くこと。

1 次の (1)~(10) 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。

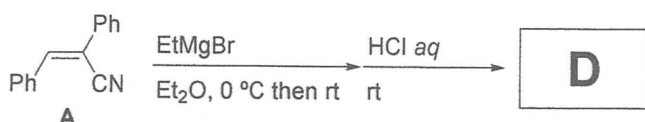


2 *trans*- α -phenylcinnamitrile (**A**) と 2 種類の有機金属試薬との反応をスキーム i, ii に示す。以下の (1) ~ (4) の問いに答えよ。解答は所定の解答欄に記入すること。

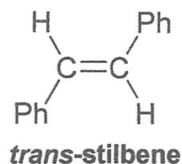
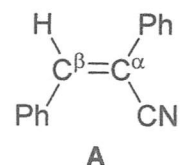
スキーム i



スキーム ii



- (1) 化合物 **A** の ^{13}C NMR スペクトル上に現れるシグナルのうち、最も高磁場側 (δ_{C} 111.8 ppm)、および、最も低磁場側 (δ_{C} 142.4 ppm) のシグナルは、それぞれ化学的に非等価な 2 つのアルケン炭素 C^α 、および、 C^β に帰属される。これらの ^{13}C 化学シフトは *trans*-stilbene のアルケン炭素のそれ (δ_{C} 128.7 ppm) と比較すると大きくシフトしている。さて、化合物 **A** の α 炭素 (C^α) の ^{13}C 化学シフトが高磁場シフトする理由、および、化合物 **A** の β 炭素 (C^β) の ^{13}C 化学シフトが低磁場シフトする理由をそれぞれ簡潔に説明せよ。



- (2) 化合物 **A** に対して PhLi を作用させたところ、原料 **A** の速やかな消費が確認された。この溶液に塩化水素ジエチルエーテル溶液 (HCl in Et₂O) を加えたところ、ジエチルエーテルに不溶性の有機化合物 **B** が析出した。濾別した化合物 **B** を酸性水溶液で処理したところ、定量的に生成物 **C** を与えた (スキーム i)。生成物 **C** の赤外吸収スペクトル上には 1665 cm^{-1} に特徴的な吸収が観測された。また、原料 **A** と生成物 **C** のノミナル質量 (整数質量) の差は 79 であった。

スキーム i に関する以下の (a) ~ (d) の問いに答えよ。

- 生成物 **B** の構造を記せ。
- 生成物 **C** の構造を記せ。
- 生成物 **C** の赤外吸収スペクトルに現れた 1665 cm^{-1} の吸収は、どのような官能基の伸縮振動に帰属されるものか答えよ。
- 生成物 **C** の CDCl_3 溶液を用いて ^{13}C NMR を十分な S/N 比となるまで測定・積算した。この ^{13}C NMR スペクトル上に現れるシグナルのうち、 δ_{C} 100 ppm よりも低磁場側に現れるシグナルの本数を記せ。

- (3) 一方、同じ原料 **A** に対して EtMgBr を加えた際も原料 **A** は速やかに消費された。この溶液を塩酸で処理したところ、生成物 **D** を 2 種類のジアステレオマー混合物 (diastereomer ratio = 3:1) として得た (スキーム ii)。生成物 **D** の赤外吸収スペクトルを測定したところ、 2245 cm^{-1} に特徴的な吸収が観測された。また、原料 **A** と生成物 **D** のノミナル質量 (整数質量) の差は 30 であった。原料 **A** の赤外吸収スペクトル、および、生成物 **D** の主要なジアステレオマーの $^1\text{H NMR}$ スペクトルのデータを以下に示す。

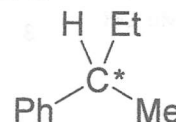
IR data for **A** (KBr, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 3055, 3032, 2219, 1492, 1447, 1020.

$^1\text{H NMR}$ data for the major diastereomer in **D** (300 MHz, in CDCl_3 , δ/ppm): 7.27–7.22 (m, 6 H), 7.09–7.04 (m, 4 H), 4.04 (d, $J = 6.9\text{ Hz}$, 1 H), 2.94–2.83 (m, 1 H), 1.87–1.78 (m, 2 H), 0.80 (t, $J = 7.5\text{ Hz}$, 3 H).

スキーム ii に関する以下の (a) ~ (c) の問いに答えよ。

- (a) 生成物 **D** の構造を記せ。なお、生成物 **D** の相対立体配置は問わないが、構造中に不斉炭素があれば右の例のようにアスタリスク(*) を付して明示すること。

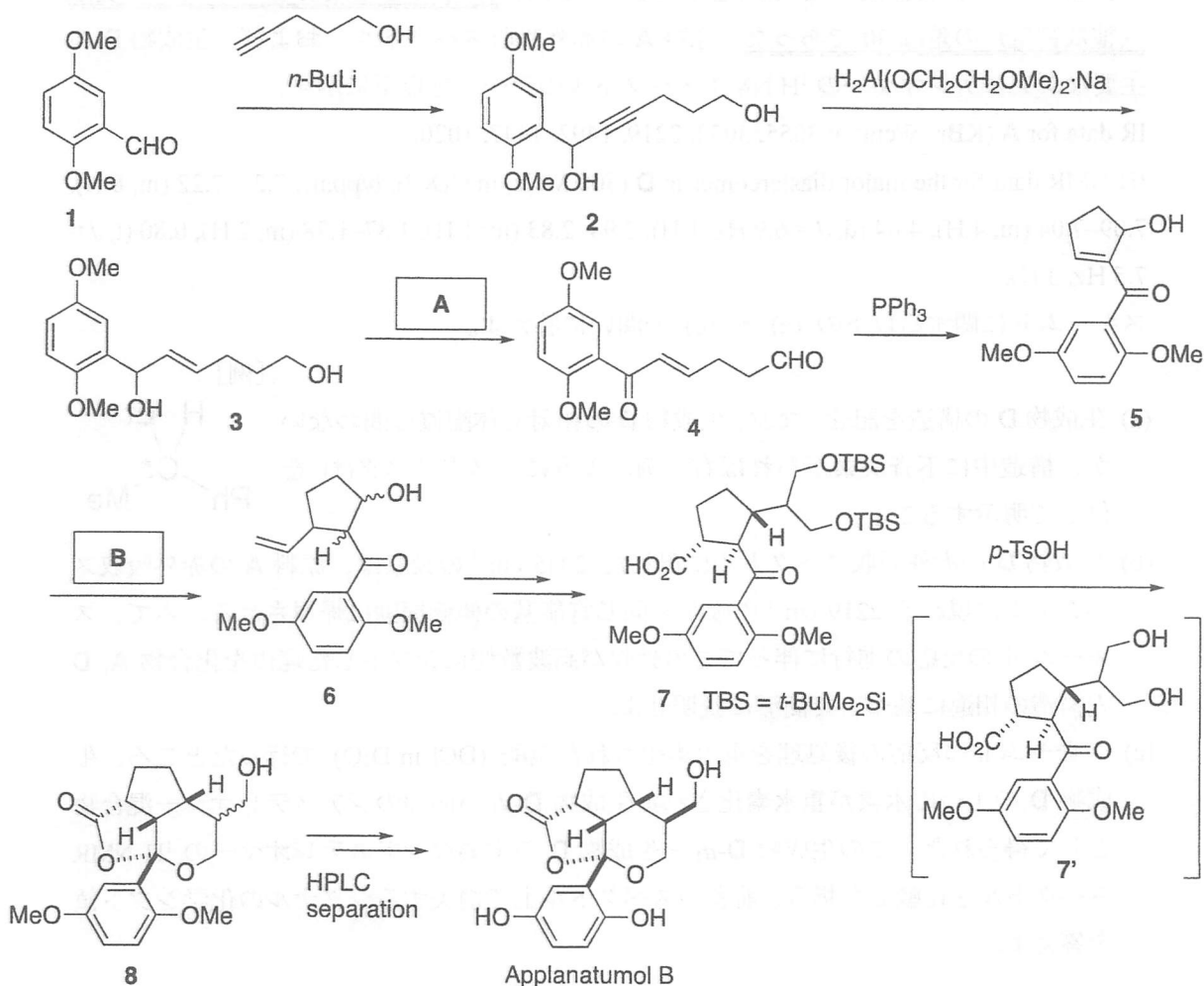
[例]



- (b) 生成物 **D** の赤外吸収スペクトルに現れた 2245 cm^{-1} の吸収は、原料 **A** の赤外吸収スペクトルに現れる 2219 cm^{-1} の吸収と同じ官能基の伸縮振動に帰属される。さて、スキーム ii の反応の進行に伴ってこの吸収が高波数側にシフトした理由を化合物 **A**, **D** の構造の相違に基づいて簡潔に説明せよ。
- (c) スキーム ii の反応の後処理を重水素化された塩酸 (DCl in D_2O) で行ったところ、生成物 **D** の 1 つの水素が重水素化された生成物 **D-d₁** が同様のジアステレオマー混合物として得られた。この生成物 **D-d₁** と生成物 **D** の主要なジアステレオマーの $^1\text{H NMR}$ スペクトルを比較した場合、前者のスペクトル上で消失するシグナルの化学シフト値を答えよ。

- (4) 上記 (2), (3) の問いの中で二重下線を引いた箇所の相違について、質量分析における窒素則に基づいて簡潔に説明せよ。

3 Applanatumol Bの合成経路を以下に示す。以下の(1)～(5)の間に答えよ。ただし、問い(4)、(5)の解答においては芳香族置換基をArと省略しても良い。解答は所定の解答欄に記入すること。



- (1) **A** および **B** に当てはまる試薬を示せ。
- (2) 化合物 **1** から化合物 **2** を合成する反応において、理論上必要な *n*-BuLi の当量数を示せ。また、その理由を述べよ。
- (3) 化合物 **2** から化合物 **3** の *Z* 体を合成するのに必要な試薬を示せ。
- (4) 化合物 **4** から化合物 **5** への変換反応は触媒量の PPh₃ を加えることで進行する。曲がった矢印を用いて化合物 **4** から化合物 **5** が得られる反応機構を示せ。
- (5) 化合物 **7** から化合物 **8** への変換反応は TBS 基の除去を伴い化合物 **7'** を経て進行する。シクロペンタン環の置換基の立体化学に注意し、曲がった矢印を用いて化合物 **7'** から化合物 **8** が得られる反応機構を示せ。

4 以下の (1) ~ (5) の問いに答えよ。

原子量 (u) は H, 1.0078; D, 2.0141; ^{35}Cl , 34.9689 を用いよ。

- (1) 二酸化炭素 (気体) の定圧モル熱容量の温度 (T) 依存性は 1.00 bar のとき

$$C_{P,m} = 44.2 + 8.79 \times 10^{-3} T - 8.62 \times 10^{-5} T^2 \text{ (J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\text{)}$$

で表される。300 K の二酸化炭素 1.00 mol を 1.00 bar の定圧下で温度を可逆的に 500 K にした。二酸化炭素を理想気体として、この過程における系が外界にした仕事 w 、もらった熱 q 、内部エネルギー変化 ΔU 、エンタルピー変化 ΔH を求めよ。導出過程も記せ。

- (2) 理想気体 n mol を次の 3 つの過程でサイクル変化させる。(I) 定圧で可逆的に加熱して状態 1 (P_1, V_1, T_1) から状態 2 (P_1, V_2, T_2) にする。ここで P, V, T はそれぞれ圧力、体積、温度を表す。次に (II) 等温で可逆的に圧縮して状態 2 から状態 3 (P_2, V_1, T_2) にする。(III) 定積で可逆的に冷却して状態 3 からもとの状態 1 にもどす。各過程 (I)、(II)、(III) のエントロピー変化をそれぞれ示せ。ただし、理想気体の定積モル熱容量 $C_{V,m}$ と定圧モル熱容量 $C_{P,m}$ は温度に依存せず一定とし、気体定数は R とする。

- (3) 水素分子 H_2 の振動数は 4401 cm^{-1} である。HD 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ものとする。導出過程も記せ。

- (4) 気体の塩化水素 H^{35}Cl の回転スペクトルにおいて回転量子数 $J=9 \rightarrow J=10$ の遷移が 206.60 cm^{-1} に観測された。ここから、 H^{35}Cl の回転定数 (cm^{-1}) と核間距離 (nm) を求めよ。導出過程も記せ。また、これらの計算値は $J=3 \rightarrow J=4$ の遷移の観測値から求めた H^{35}Cl の回転定数と核間距離と比べてそれぞれ大きい小さいか答えよ。その理由も記せ。

(5) 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。

下図の緩和過程 ~ に当てはまる語句を答えよ。

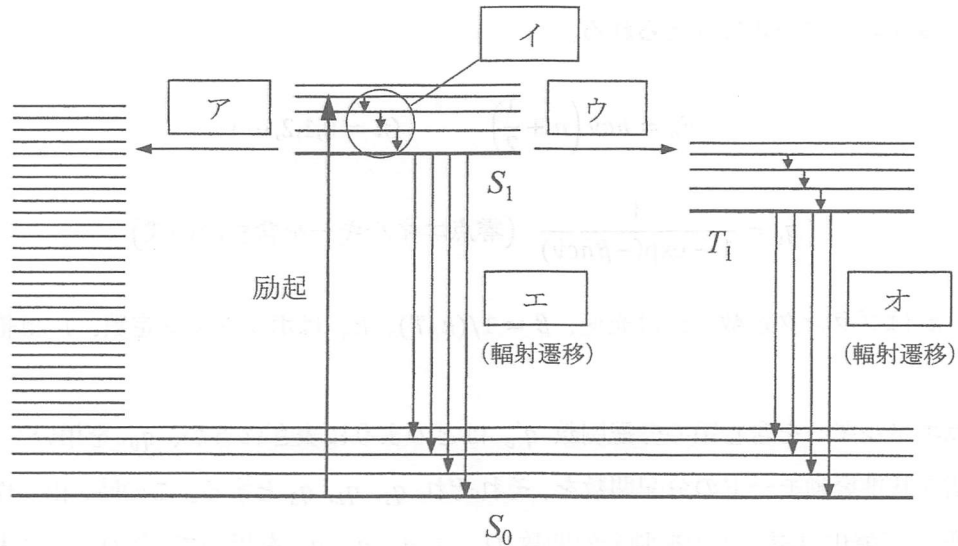


図. 分子の励起状態からの緩和過程の模式図

参考

光速 $c = 2.9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$

プランク定数 $h = 6.6261 \times 10^{-34} \text{ J s}$

アボガドロ定数 $N_A = 6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

ボルツマン定数 $k_B = 1.3806 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

気体定数 $R = 8.3144 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$1 \text{ eV} = 8065.5 \text{ cm}^{-1} = 1.6022 \times 10^{-19} \text{ J} = 1.6022 \times 10^{-19} \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$

$E_J = hcB J(J + 1)$

$B = \frac{h}{8\pi^2 c I} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$

$I = \mu r^2$

$\pi = 3.1416$

5 以下の (1) ~ (3) の問いに答えよ。

- (1) 三原子分子の二酸化塩素 (OCIO) には基準振動モードが 3 個あり、その振動数 $\tilde{\nu}$ は 450, 945, 1100 cm^{-1} である。この系について、以下の (a) ~ (c) の問いに答えよ。振動のエネルギー E_n と分配関数 q_v は次の式で与えられる。

$$E_n = hc\tilde{\nu} \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (n = 0, 1, 2, \dots)$$

$$q_v = \frac{1}{1 - \exp(-\beta hc\tilde{\nu})} \quad (\text{零点エネルギーを含まない式})$$

ただし、 h はプランク定数、 c は光速、 $\beta = 1/(k_B T)$ 、 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度である。

- (a) 零点エネルギーを含む系の分配関数 q'_v はどのように表されるか、 q_v を用いた式で記せ。
- (b) 3 個の基準振動モードの分配関数を、それぞれ q_1, q_2, q_3 とする。この時、相互作用がない N 個の二酸化塩素分子の振動分配関数 Q_v は q_1, q_2, q_3 を用いて、どのように表されるか記せ。また、基準振動の温度 T (K) における平均エネルギー $\langle E \rangle$ は、 Q_v を用いてどのように表されるか記せ。
- (c) 300 K において、最も低い振動数の基準振動モードについて、零点エネルギーを占有する割合 p は何パーセント (%) か記せ。
- (2) ホルムアルデヒド分子は C_{2v} の対称性をもつ。以下の (a) ~ (c) の問いに答えよ。

- (a) 炭素原子と酸素原子の 1s, 2s, 2p と水素原子の 1s 原子オービタルの計 12 個の原子オービタルからは、どのような既約表現に属する分子オービタルが、それぞれいくつつ生じるか例にならって記せ。

例) $\Gamma = 2a_1 + b_2$

- (b) x 軸方向の並進運動が属する既約表現を記せ。
- (c) HOMO は b_1 、LUMO は b_2 に属する。この時、HOMO-LUMO 遷移が光学的に許容か禁制かを示せ。理由についても記せ。ただし、並進運動の既約表現は A_1, B_1, B_2 (順不同) に 1 つずつ属するものとする。また ϕ_i から ϕ_j への光学遷移の遷移モーメント μ は

$$\mu = \int \phi_i r \phi_j d\tau$$

であらわされる。

指標表

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

(3) 水素原子について、以下の (a) ~ (c) の問いに答えよ。ただし、1s 原子オービタルの波動関数 ϕ_{1s} は、次の式であらわされる。

$$\phi_{1s} = \left(\frac{1}{\pi a_0^3} \right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)$$

- (a) 主量子数が n の原子オービタルの縮退度はいくらか記せ。
- (b) 原子核からの距離 r における 1s 原子オービタルの電荷密度を表す動径電荷密度の関数 $\rho(r)$ の式を記せ。
- (c) 動径電荷密度が最大となる距離 r_{\max} を導出せよ。

参考

$$\int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi = 4\pi, \quad dV = r^2 dr \sin \theta d\theta d\phi, \quad h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}, \quad N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1},$$

$$k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}, \quad c = 3.00 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1}, \quad f_1 = k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T, \quad f_2 = - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_V$$

6 以下の (1) ~ (3) の問いに答えよ。

(1) 以下の (a)~(d) の水溶液の pH をそれぞれ求めよ。なお、すべての物質の活量係数は 1 として考えて良い。水温は 298.15 K とし、問題文中の各種平衡定数は 298.15 K の値である。

(a) 0.010 M アニリン ($C_6H_5NH_2$) 水溶液 (アニリンの $K_b = 4.3 \times 10^{-10}$ M)

(b) 0.010 M アニリン塩酸塩 ($C_6H_5NH_3^+Cl^-$) 水溶液 (アニリンの $K_b = 4.3 \times 10^{-10}$ M)

(c) 0.200 M アンモニア水溶液 10.0 cm^3 と 0.080 M 塩酸 10.0 cm^3 を混合して調製された水溶液 (アンモニアの $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$ M)

(d) 0.10 M 炭酸水素ナトリウム水溶液 (炭酸の $K_{a1} = 4.3 \times 10^{-7}$ M, $K_{a2} = 5.6 \times 10^{-11}$ M)

(2) 1.00 bar の定圧下における反応 $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$ について、以下の (a)~(e) の問いに答えよ。ここで、 $\Delta_R H^\circ$ や $\Delta_R S^\circ$ は温度に依存しないものとせよ。

298.15 K における標準生成エンタルピー $\Delta_f H^\circ_{298.15}$ 、モル標準エントロピー $S_m^\circ_{298.15}$ は以下の表の値を用いよ。

物質	$\Delta_f H^\circ_{298.15}$ (kJ/mol)	$S_m^\circ_{298.15}$ (J/K mol)
$N_2O_4(g)$	11.1	304.4
$NO_2(g)$	33.2	240.1

(a) この反応の 298.15 K での $\Delta_R H^\circ_{298.15}$ 、 $\Delta_R S^\circ_{298.15}$ 、 $\Delta_R G^\circ_{298.15}$ と圧平衡定数 K_p を求めよ。

(b) この反応の温度を上昇させると、反応の平衡はどのように変化するか、根拠とともに答えよ。

(c) 298.15 K において、反応容器にそれぞれ 0.500 bar の分圧の $N_2O_4(g)$ と $NO_2(g)$ を入れた場合、1.00 bar の定圧下における反応はどちら向きに進行するか、 $\Delta_R G$ を求めて説明せよ。

(d) $\left(\frac{\partial(\Delta_R G/T)}{\partial(1/T)}\right)_p = \Delta_R H$ の関係式から、 $\ln K_p$ の温度依存性を表す式を導け。

(e) 400.00 K におけるこの反応の圧平衡定数 K_p を求めよ。

(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。



298.15 K における標準電極電位 (E°) は、以下の表の値を用いよ。

電極反応	E°
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$	+0.80 V
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ni}$	-0.26 V

- (a) この電池反応が自発的に進行する際の全体の反応式を示せ。
- (b) この電池の 298.15 K における標準起電力 ΔE_c° を求めよ。
- (c) この電池の 298.15 K における起電力 ΔE_c を求めよ。
- (d) この電池の正極側の半電池に Cl^- イオンを加えると、電池の起電力はどのように変化する
か、根拠とともに答えよ。

参考

$$\text{気体定数 } R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0.08314 \text{ bar L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$1 \text{ J} = 1 \text{ C} \times 1 \text{ V}$$

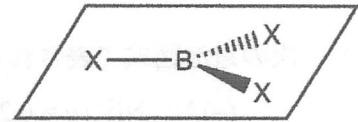
$$1 \text{ F} = 96485 \text{ C mol}^{-1}$$

$$298.15 \text{ K における水のイオン積 } K_w = 1.0 \times 10^{-14} \text{ M}^2$$

$$298.15 \text{ K における } \frac{RT}{F} \ln x = 0.059 \log x \text{ (V)}$$

7

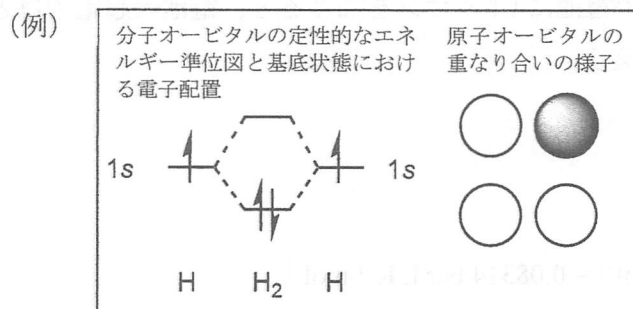
典型的なルイス酸の一種である三ハロゲン化ホウ素 BX_3 ($X = F, Cl, Br$) は、右に示すような平面型構造を有している。次の問いに答えよ。なお、 BX_3 分子を構成する各原子の最外殻オービタルのエネルギー（単位・eV）を以下に示す。



$2p(B), -8.4; 2p(F), -19.9; 3p(Cl), -13.8; 4p(Br), -12.4.$

- (1) BF_3 をジエチルエーテルと反応させるとルイス酸-ルイス塩基付加体が生成する。このルイス酸-ルイス塩基付加体の構造を示せ。ホウ素周りの立体構造の特徴がわかるように留意すること。
- (2) BF_3 分子における B-F 間 π 結合はどのように形成されているかを、例にならって以下の①～③を示したうえで、文章で説明せよ。考えの筋道を明確に記すよう留意すること。

- ① 分子オービタル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 原子オービタルの重なり合いの様子



- (3) BX_3 ($X = F, Cl, Br$) のルイス酸としての相対的な強さの序列を実験により調べてみると次の通りであった。この事実はどのように理解することができるかを、 BX_3 分子中の B-X 間 π 結合に注目して述べよ。



8

遷移金属カルボニル錯体について、以下の (1) ~ (3) の問いに答えよ。

(1) 次の3種類の錯体について、以下の (a)、(b) の問いに答えよ。



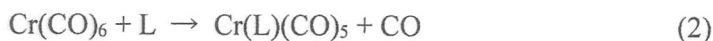
- (a) これらの錯体が等電子的であることを説明せよ。
 (b) これらの錯体のうち、C-O結合長が最も長いものはどれか。理由とともに答えよ。

(2) カルボニル錯体の配位子置換反応について、以下の (a)、(b) の問いに答えよ。

- (a) 式 (1) の反応の速度は $\text{Cr}^{12}\text{CO}_6$ の濃度に関して1次であり、 ^{13}CO の濃度には依存しなかった。この事実から反応機構に関して考えられることを述べよ。



- (b) THF 中での式 (2) の反応の速度は式 (3) の速度式に従う。この事実から反応機構に関して考えられることを述べよ。(L = P(*n*-Bu)₃; THF = tetrahydrofuran)



$$\text{Rate} = k_1[\text{Cr}(\text{CO})_6] + k_2[\text{Cr}(\text{CO})_6][\text{L}] \quad (3)$$

(3) 八面体構造を有する Mn(I) 錯体 *fac*-Mn(CH₂CH₂CH₃)(CO)₃(R₂PCH₂CH₂PR₂) (1; R = *i*-Pr) を水素ガスと反応させると、16 電子のヒドリド錯体 MnH(CO)₂(R₂PCH₂CH₂PR₂) (2) およびブタナールが生成した。以下の (a)、(b) の問いに答えよ。

- (a) 錯体 1 の構造式を記せ。金属まわりの立体構造を明確にすること。
 (b) 錯体 1 と水素ガスから錯体 2 およびブタナールが生成する機構をスキームで示した上で、文章で説明せよ。