

## 専門科目(化学専攻)

27大修

化学(専門)

午後 1時30分～3時30分

### 注意事項

---

1. 次の問題 1～6 のうち、3 題を選択して解答せよ。
  2. 解答は 1 題ごとに別々の解答用紙に記入せよ。
  3. 各解答用紙には、必ず問題番号および受験番号を記入せよ。
  4. やむを得ず解答用紙の裏側に解答する場合には、その表側にその旨を明記せよ。
  5. 英語で解答してもよい。
-

1. 12族元素 (Zn、Cd、Hg) とその化合物に関し、つぎの間 a)~d)に答えよ。

a) Zn、Cd、Hg の基底状態の電子配置を以下の例にならって示せ。

例: Sn [Kr]  $5s^2 5p^2$

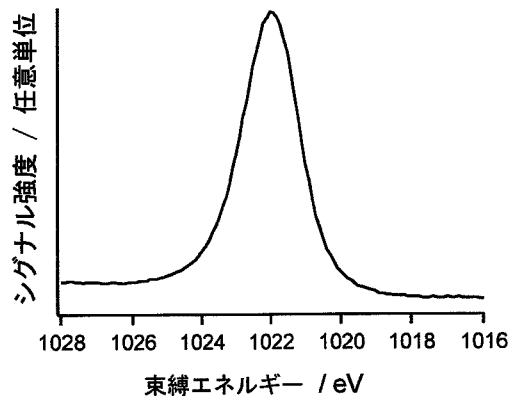
b) ZnO、CdO、HgO を塩基性の強い順に並べよ。また、その理由を1~2行程度で説明せよ。

c)  $Cd^{2+}$ について、イオン半径比 (陽イオン/陰イオン) に基づく配位数を考えると、CdSでは6配位、CdTeでは4配位をとると予想される。実際にCdTeは4配位をとるが、CdSは予想とは異なり4配位となる。この理由を3~4行程度で説明せよ。

d) X線光電子分光法に関し、つぎの間に答えよ。

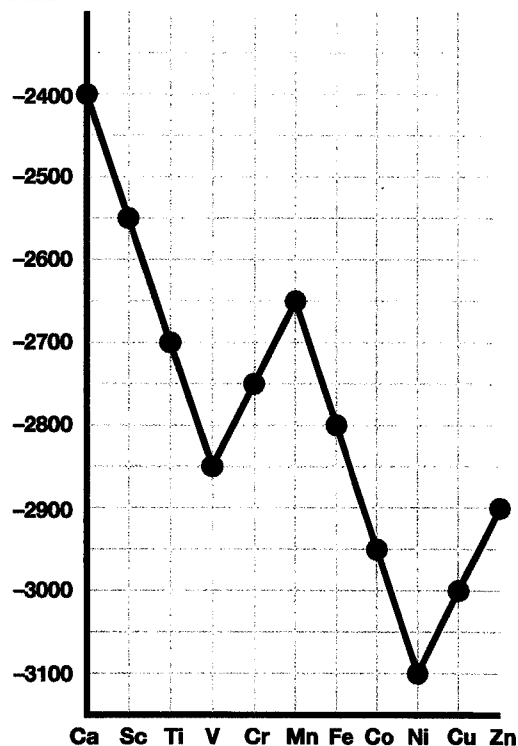
i) この方法の原理と得られる情報について4~5行程度で説明せよ。

ii) Zn、ZnO、ZnF<sub>2</sub>の3つの試料の光電子スペクトルを測定した。以下の図は、ZnOに対して得られたZnのある軌道のスペクトルを示している。ZnとZnF<sub>2</sub>の対応する光電子ピークも下図と同じエネルギー範囲 (1028~1016 eV) に現れるが、それらのピーク位置はZnOとは異なる。ZnとZnF<sub>2</sub>それぞれにおいて、光電子ピークはZnOに比べて高エネルギー側に現れるか、それとも低エネルギー側に現れるか。理由 (それぞれ1~2行程度) とともに答えよ。

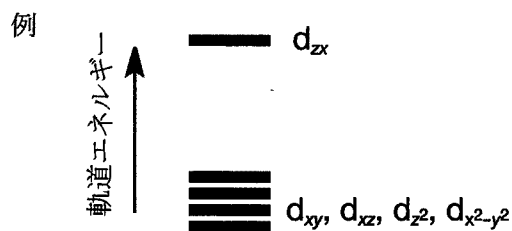


2. 第4周期の金属イオン  $M^{2+}$  の水和エンタルピーについて考える。水和により正八面体構造をもつ  $[M(H_2O)_6]^{2+}$  が生成し、配位子場分裂の大きさは金属イオンの種類にはよらず一定であると仮定した場合の水和エンタルピーは、右図のようになる。この図に基づいて、つぎの間 a) ~ f) に答えよ。

水和エンタルピー  
kJ mol<sup>-1</sup>



- $Cr^{2+}$  の配位子場安定化エネルギーを求めよ。
- 右図の水和イオンの配位子場分裂の大きさを求めよ。
- $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$  に予想される磁気モーメントをボーア磁子単位 ( $\mu_B$ ) で求めよ。
- すべての金属イオンが低スピン状態をとると仮定した場合、水和エンタルピーの絶対値が最大となる金属元素を答えよ。また、そのときの水和エンタルピーを求めよ。ただし、配位子場分裂の大きさ、 $Ca^{2+}$  と  $Zn^{2+}$  の水和エンタルピーは図の値と同じものとする。
- Jahn-Teller 効果を考慮すると、図に示した水和エンタルピーから大きく異なった値を示す金属イオンがある。その金属をすべて答えよ。
- $H_2O$  のひとつを塩化物イオンに置換した  $[M(H_2O)_5Cl]^+$  の定性的な d 軌道のエネルギー準位図を例にならって描け。



3. 二原子分子の振動と赤外発光に関する以下の問 a)~e)に答えよ。ただし、二原子分子の振動運動の Schrödinger 方程式は

$$\frac{d^2\phi_v}{dx^2} + \left( \frac{2\mu}{\hbar^2} E_v - \alpha^2 x^2 \right) \phi_v = 0$$

で与えられ、式中の  $x$  は平衡核間距離（平衡結合長）からの変位、 $E_v$  は振動エネルギー、 $\mu$  は換算質量、 $\hbar = \frac{h}{2\pi}$  ( $h$  はプランク定数)、 $\alpha = \frac{\sqrt{\mu k}}{\hbar}$ 、 $k$  は力の定数を表す。また振動量子数  $v$  に対する波動関数は

$$\phi_v = N_v H_v e^{-\frac{\alpha}{2}x^2}$$

である。式中の  $N_v$  は規格化定数、 $H_v$  はエルミート多項式である。 $v=0$  と  $1$  の場合、

$$H_0 = 1, \quad H_1 = 2\sqrt{\alpha}x$$

である。また、分子の回転運動は考慮しなくてよい。

- a) 振動量子数  $v=0$  と  $1$  の状態のエネルギー差  $\Delta E$  を、 $\hbar$ 、 $k$ 、 $\mu$  を用いて記せ。  
 b) 振動量子数  $v$  の状態における粒子の変位の期待値は  $0$  である。これを、振動の波動関数を用いて示せ。ただし、エルミート多項式の漸化式

$$(\sqrt{\alpha}x)H_v = vH_{v-1} + \frac{H_{v+1}}{2}$$

を用いてよい。

- c) この分子が  $v=1$  の状態をとるとき、 $\Delta E$  に相当する振動数をもつ赤外発光が電気双極子の遷移モーメントに依存して起こる。いま、この分子の電気双極子モーメント  $\mathbf{p}$  を以下の式で近似する。

$$\mathbf{p} = \mathbf{p}_e + \left( \frac{d\mathbf{p}}{dx} \right)_{x=0} x$$

ただし、 $\mathbf{p}_e$  は  $x=0$  における電気双極子モーメントである。この場合、 $v=1$  から  $0$  への

赤外発光に関する遷移モーメントは  $\int_{-\infty}^{\infty} \phi_0^* \left\{ \boxed{A} \right\} \phi_1 dx$  で表される。空欄  $A$  に当てはまる式を記せ。

- d) 前問 c) の積分を実行し、遷移モーメントを  $\left( \frac{d\mathbf{p}}{dx} \right)_{x=0}$ 、 $N_1$ 、 $N_0$ 、および  $\alpha$  の式で表せ。

- e)  $v=1$  の状態をとる水素分子および塩化水素分子について、 $v=1$  から  $0$  への赤外発光が起こるか否かを簡潔に説明せよ。

4. 理想気体の定圧熱容量  $C_p$  と定容熱容量  $C_v$  の比  $\gamma$  ( $\gamma = C_p / C_v$ ) に関する以下の問 a)~c) に答えよ。ただし、分子の振動励起および電子的励起エネルギーは熱エネルギーに比べてはるかに大きく、気体の熱容量には寄与しないものとする。

a) 理想気体の断熱変化では、圧力  $P$ 、体積  $V$  の間に

$$PV^\gamma = \text{一定} \quad (1)$$

の関係がある。Mayer の関係  $C_p - C_v = R$  (1 mol 当り) と、 $dU = C_v dT$  であることを用いて(1)式を導け。ただし、 $R$ 、 $U$ 、 $T$  はそれぞれ、気体定数、気体の内部エネルギー、気体の温度である。

b) 単原子分子、直線分子、非直線分子について、それぞれの室温における  $\gamma$  の値を求めよ。ただし、いずれの分子も理想気体として振る舞うものとする。また、理想気体の内部エネルギーはエネルギー等分配則に従うものとする。

c) ここで、分子分配関数を用いて単原子分子および異核二原子分子の  $\gamma$  について考える。

i) 長さ  $X$  の 1 次元空間での温度  $T$  における並進分配関数  $q_1^T$  は(2)式で近似できる。

$$q_1^T = \frac{\sqrt{2\pi m k_B T} X}{h} \quad (2)$$

ただし、 $k_B$  はボルツマン定数、 $h$  はプランク定数、 $m$  は分子の質量である。一次元系における平均の並進エネルギー  $\langle \epsilon_1^T \rangle$  が(3)式となることを示せ。また、三次元系における平均の並進エネルギー  $\langle \epsilon_3^T \rangle$  を求めよ。

$$\langle \epsilon_1^T \rangle = \frac{1}{2} k_B T \quad (3)$$

ii)  $hcB \ll k_B T$  が成り立つとき、温度  $T$  における異核二原子分子の回転分配関数  $q^R$  は(4)式で近似できる。

$$q^R = \int_0^\infty (2J+1) \exp\left(-\frac{hcBJ(J+1)}{k_B T}\right) dJ \approx \frac{k_B T}{hcB} \quad (4)$$

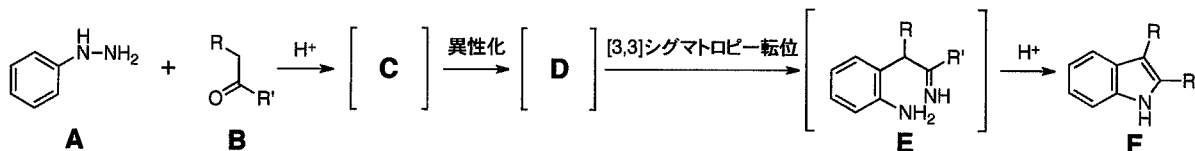
ただし、 $c$  は光速、 $B$  は分子回転の回転定数、 $J$  は回転の量子数である。 $hcB \ll k_B T$  が成り立つ場合の異核二原子分子の平均の回転エネルギー  $\langle \epsilon^R \rangle$  を求めよ。

iii) 前問 i), ii) の結果を用いて、 $hcB \ll k_B T$  のときの単原子分子および異核二原子分子の  $\gamma$  の値を導け。

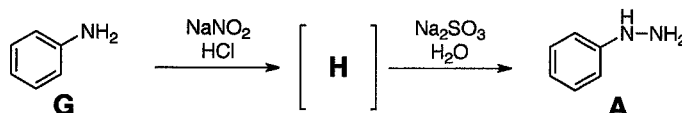
iv)  $T$  が小さくなり、 $hcB \ll k_B T$  が満たされなくなるときに、異核二原子分子の  $\gamma$  がどうなるか、2~3 行で論ぜよ。ただし、気体は凝縮しないものとする。

5. 以下の問 a)~c)に答えよ。

a) つぎの一連の反応は Fischer インドール合成と呼ばれる。その第一段階は、酸触媒存在下での化合物 **A** と化合物 **B** との反応による化合物 **C** の生成である。化合物 **C** は化合物 **D** へと異性化し、[3,3]シグマトロピー転位により化合物 **E** に変換される。化合物 **E** は、化合物 **C** の生成と類似の過程を経てインドール誘導体 **F** へと変換される。下の問に答えよ。



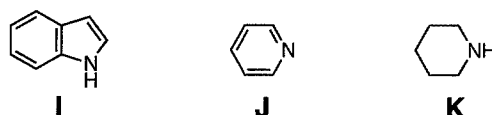
i) 化合物 **A** は下式により合成される。すなわち、アニリン (**G**) に塩酸存在下で亜硝酸ナトリウムを作用させて化合物 **H** とし、これを亜硫酸ナトリウムで還元して化合物 **A** を得る。化合物 **H** の構造とその生成機構を示せ。



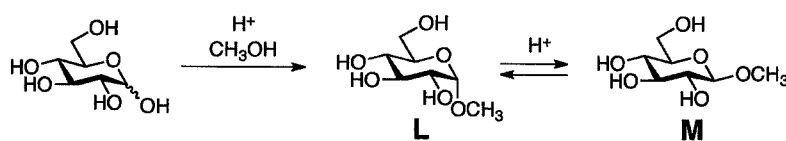
ii) 化合物 **C** の構造を示せ。

iii) 化合物 **D** の構造を示せ。ただし、立体化学は考慮しなくてよい。

iv) インドール (**I**) は有機塩基の一つである。これを含め、以下の含窒素化合物 **I**~**K** を塩基性が強い順に並べよ。また、その順序になる理由を説明せよ。

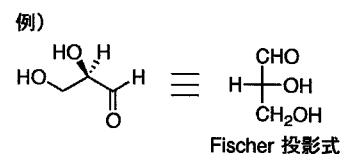


b) 酸触媒存在下、D-グルコースをメタノールと反応させると、化合物 **L** と化合物 **M** が平衡混合物として得られる。下の問に答えよ。

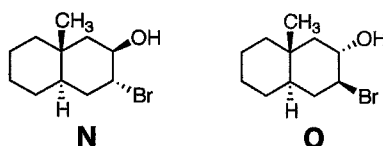


i) 直鎖状の D-グルコースの Fischer 投影式を、例にならひ示せ。

ii) 化合物 **L** から化合物 **M** が生成する反応機構を示せ。



c) 化合物 **N** と化合物 **O** のうち、塩基で処理したときにエポキシドへと変換される速度が大きいのはどちらか。その理由を、化合物の立体配座に基づいて説明せよ。



6. 以下の合成経路に関し、つぎの間 a)~f)に答えよ。

a) **step 1** における、以下の二つの事項について説明せよ。

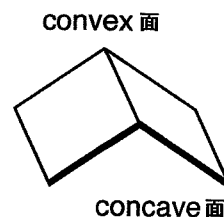
i) 第三級臭化アルキル **2** が生成し、対応する第一級臭化アルキルは生成しないこと。

ii) 化合物 **1** の二つの C=C 結合のうち、側鎖部分の C=C 結合で反応が起きること。

b) **step 2** の反応機構を示せ。

c) **step 3** の変換を行う方法を、その反応機構とともに示せ。何段階の反応でもよく、また、どのような反応剤を用いてもよい。

d) **step 4** の Diels-Alder 反応では、互いに立体異性体の関係にある **5a** と **5b** が生成する。これらのうち **5a** が主生成物となる理由を示せ。なお、屋根型構造を有する分子の反応では、convex 面（凸面、屋根の上側）から反応剤が接近する傾向があることを考慮に入れること。



e) **step 5** で、**step 4** の生成物を塩基で処理すると、異性化が起きて **5b** が主生成物となる。この **5b** から **6** への変換 (**step 6**) を行う方法を考案せよ。何段階の反応でもよく、また、どのような反応剤を用いてもよい。

f) **step 9** の変換反応の機構を示せ。

