

平成17年度大学院理学系研究科化学専攻
修士課程入学試験問題（専門科目）

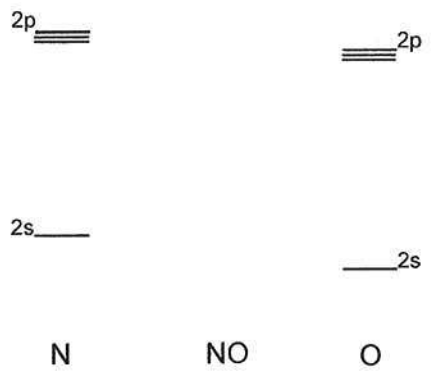
化 学

〔注意事項〕

1. 試験開始の合図があるまで、問題を開いてはならない。
2. 答には、必ず黒色鉛筆（または黒色シャープペンシル）を使用すること。
3. 問題は全部で6問ある。4問選んで解答せよ。
4. 答案用紙は、各問につき1枚、合計4枚配布してあるから、確実に配布されていることを確かめること。
5. 各答案用紙の所定欄に、科目名・問題番号・受験番号および氏名を必ず記入すること。
6. 解答は、各問ごとに所定の答案用紙を使用すること。
7. 答案用紙は点線より切り取られるから、裏面も使用する場合には、点線の上部を使用しないこと。
8. 答案用紙には、解答に関係ない文字、記号、符号などを記入してはならない。
9. 解答できない場合でも、答案用紙に科目名・問題番号・受験番号および氏名を記入して提出すること。
10. 答案用紙を草稿用紙に絶対に使用しないこと。

[第1問]

一酸化窒素 (NO) は、自動車排気ガスの中に含まれる公害物質であるが、生体内においては重要な役割を果たしている。NO に関する以下の設問(1)~(7)に答えよ。

- (1) NO 分子の分子軌道のエネルギー準位と N 原子および O 原子の原子軌道のエネルギー準位とはどのような関係になっているか。右図のように N 原子および O 原子の原子軌道のエネルギー準位を書き、その間に NO 分子の分子軌道のエネルギー準位を定性的に示せ。その図に、基底状態における上向きスピンと下向きスピンの電子配置を、それぞれ“↑”と“↓”を用いて書き入れよ。
- 
- The diagram shows energy levels for N, NO, and O. For N and O, the 2s level is a single line and the 2p level is a triple line. For NO, the 2s level is a single line and the 2p level is a triple line. The NO levels are positioned between the N and O levels.

- (2) NO 分子の最高被占軌道の電子を 1 個放出した NO⁺イオンの伸縮振動数は、基底状態の NO 分子の伸縮振動数より大きい小さいか。理由とともに述べよ。

- (3) 二つの NO 分子は N 原子どうしで結合して二量体 N₂O₂ を形成することが知られている。N₂O₂ の赤外線吸収スペクトルを測定すると、1700~1900 cm⁻¹ に NO 対称伸縮と NO 逆対称伸縮に帰属される二つの振動吸収ピークが観測された。この二量体 N₂O₂ の分子構造は次のうちのどれが適当と考えられるか。理由も述べよ。

(ア) 直線型 ONNO (*D_{∞h}*), (イ) シス型 ONNO (*C_{2v}*), (ウ) トランス型 ONNO (*C_{2h}*)

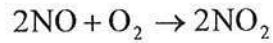
- (4) NO 分子の基底状態と第一電子励起状態のエネルギー差はわずか (約 120 cm⁻¹) であるため、第一電子励起状態へ熱的に到達することは容易である。一方、NO 分子の第二電子励起状態は基底状態より約 40000 cm⁻¹ もエネルギーが高いため熱的には到達が難しい。NO 分子の分子分配関数に対する電子の寄与 (q^e) を第一電子励起状態まで考慮して記せ。ただし、NO 分子の基底状態と第一電子励起状態のエネルギー差を ε とし、 $\beta = (kT)^{-1}$: k はボルツマン定数、 T は温度)を用いよ。また、NO 分子の基底状態および第一電子励起状態は、いずれも二重に縮重していることに注意せよ。

- (5) (4)で求めた q^e を用いて、NO 分子のモル定積熱容量に対する電子の寄与を求めよ。ただし、内部エネルギー U に関する以下の関係式を用いよ。

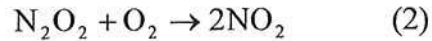
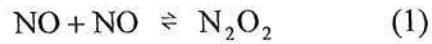
$$U = U(0) - N \left(\frac{\partial \ln q}{\partial \beta} \right)_V$$

ここで、 $U(0)$ は 0 K における内部エネルギー、 N は分子数、 q は分子分配関数、 V は体積である。

- (6) NO は O₂ と反応して NO₂ を生成する。反応式は次のようである。



この反応の速度式は $v = k_{\text{NO}_2}[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$ で表されることが知られている。ここで、 v は NO_2 の生成速度、 k_{NO_2} は速度定数、 $[\text{NO}]$ および $[\text{O}_2]$ はそれぞれ NO および O_2 の濃度である。この反応は以下のような二段階の過程によって進むものとする。



(1) は NO の二量化反応(エンタルピー変化が負)とその逆反応であり、両者とも(2)の反応に比べて十分速いので平衡が成り立っているとみなすことができる。その平衡定数を K とする。(2) は律速段階であり、その速度定数を k_2 とする。この反応機構に基づいて、 NO_2 の生成速度が $v = k_{\text{NO}_2}[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$ で表されることを示せ。

- (7) (6)の反応の NO_2 生成速度は温度が高くなるとともに減少する。(6)に示した反応機構に基づいて、この生成速度の温度依存性の原因を説明せよ。

[第2問]

金属を構成する原子から、それぞれ外殻電子が放出されて、金属結晶内を自由に動き回る伝導電子の集団が作られる。この伝導電子の性質を調べるために、イオン殻格子の存在を無視した自由電子近似を採用する。金属結晶内の伝導電子に関する、以下の設問(1)から(5)に答えよ。

- (1) 伝導電子は一辺の長さ L の立方体金属の中を、自由に運動しているものとして、ポテンシャルは内部でゼロ、金属表面では十分高いとする。この近似で伝導電子の性質を議論するには、電子の波動関数として、進行平面波 $\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = A \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ を用いる。ここで $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$ は波数ベクトルである。また、次の周期的境界条件を用いる。

$$\phi_{\mathbf{k}}(x + L, y, z) = \phi_{\mathbf{k}}(x, y, z)$$

$$\phi_{\mathbf{k}}(x, y + L, z) = \phi_{\mathbf{k}}(x, y, z)$$

$$\phi_{\mathbf{k}}(x, y, z + L) = \phi_{\mathbf{k}}(x, y, z)$$

この近似で電子のエネルギー準位が

$$E = (\hbar^2/8\pi^2 m) \mathbf{k}^2 = (\hbar^2/8\pi^2 m) (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad (\text{ここで } \hbar \text{ はプランク定数})$$

であることを示せ。また、 k_x, k_y, k_z は、それぞれどのような条件を満たすか。

- (2) 伝導電子のとりうる状態は、三次元波数ベクトル空間 (\mathbf{k} 空間) において、座標 (k_x, k_y, k_z) を用いて表示することができる。総数 N 個の伝導電子の系の基底状態においては、電子は \mathbf{k} 空間内で半径 k_F (フェルミ波数) の球 (フェルミ球) 内の状態を、エネルギーの低い状態から高い状態へ順に占有している。この時、電子が占める最も高いエネルギーを、フェルミエネルギー E_F という。電子スピンを考慮して、 \mathbf{k} 空間の体積 $(2\pi/L)^3$ 当たり、2 個の状態が存在しているとして、フェルミ球の半径 k_F とフェルミエネルギー E_F が、それぞれ電子密度 N/V によって定まる量であることを示せ。ただし、体積 $V = L^3$ である。

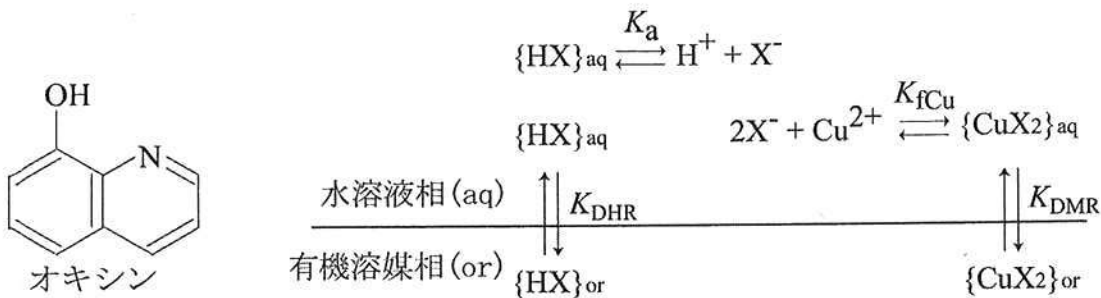
- (3) 単位エネルギー当たりのエネルギー準位の数 が状態密度 $D(E)$ である。状態密度は $D(E) = dN/dE$ で表される。伝導電子の状態密度 $D(E)$ はどのような式で表されるか。

- (4) フェルミエネルギー以下のエネルギーをもつ、伝導電子のそれぞれの状態は、互いに逆向きのスピンをもつ 2 つの電子により占められている。伝導電子に磁場 H がかった時、磁場に対して順方向 (磁場と同じ方向) と逆方向 (磁場と逆方向) の磁気モーメントをもつ電子のエネルギーには ΔE だけの差が生じる。ボーア磁子 μ_B を用いてこの ΔE の値を示せ。

- (5) (4)において、逆方向の磁気モーメントをもつ電子の数は減少し、一方、順方向の電子数が増える。この時、磁化 $M = \mu_B \Delta N$ が発生する。 ΔN は順方向と逆方向を向いている電子数の差である。フェルミエネルギー付近の状態密度は、一定と近似して、それを $D(E_F)$ とする。伝導電子の磁化率 M/H はどのように表されるか。また、この磁化率は何と呼ばれるか。

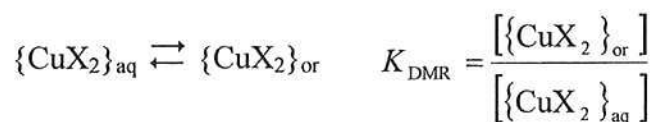
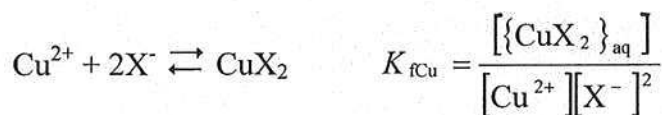
[第3問] 以下の設問に答えよ。

(1) オキシン (oxine) は様々な金属イオンとキレート化合物をつくることが知られている。図はオキシンの構造式と、オキシン (HX) が Cu^{2+} とキレート形成し水溶液相と有機溶媒相にそれぞれ分配される様子を模式的に示したものである。



(a) オキシン銅錯体の構造式を示せ。

(b) 図に示した4つの平衡状態を以下の様に表すことにする。



$K_a^2 \times K_{f\text{Cu}} \times K_{\text{DMR}}$ を, $[\text{H}^+]$, $[\{\text{CuX}_2\}_{\text{or}}]$, $[\text{Cu}^{2+}]$, $[\{\text{HX}\}_{\text{aq}}]$ を用いて表せ。

(c) 分配比 $D = [\{\text{CuX}_2\}_{\text{or}}] / [\text{Cu}^{2+}]$ を, K_{DHR} , K_a , $K_{f\text{Cu}}$, K_{DMR} , $[\text{H}^+]$, $[\{\text{HX}\}_{\text{or}}]$ で表せ。ただしオキシン銅錯体の大部分は有機溶媒相に分配され, かつ有機溶媒相内では解離しないとする。

(d) 酸性水溶液中に Cu^{2+} と他の金属イオン (M^{2+}) が, 等しいモル濃度で共存する場合を考える。一回の溶媒抽出操作で Cu^{2+} を 99% 以上で有機溶媒相に抽出でき, かつ他の金属イオ

ンは1%以下しか有機溶媒相に抽出されない金属イオンはどれか。以下の金属イオンから選
び理由を付して答えよ。

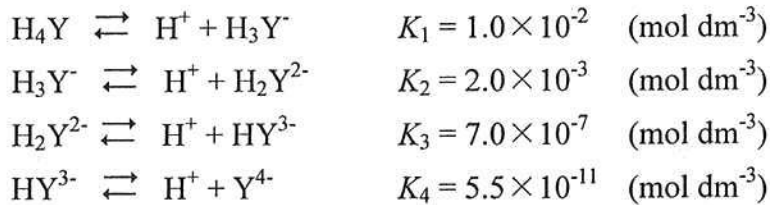
ただし $K_{fM} = \frac{[\{MX_2\}_{aq}]}{[M^{2+}][X^-]^2}$ としたときの $\log K_{fM}$ の値は以下の通りである。

| | | | | | |
|---------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 金属イオン | Cd^{2+} | Co^{2+} | Cu^{2+} | Ni^{2+} | Zn^{2+} |
| $\log K_{fM}$ | 15.2 | 19.5 | 25.4 | 22.0 | 17.1 |

(e) 分配クロマトグラフィーの段理論について、以下のキーワードを全て用いて 100~150
字で説明せよ。

分配平衡、理論段、理論段数、固定相、移動相

(2) EDTA (ethylenediaminetetraacetic acid) を用いた Ca^{2+} のキレート滴定に関する以下の
設問に答えよ。EDTA (H_4Y) は4個のプロトンの段階的解離に対応して、以下の4つの
酸解離定数 $K_1 \sim K_4$ を持つ。



また EDTA 全ての化学種の全濃度を C_Y で表すと

$$C_Y = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^-] + [H_4Y]$$

となる。

一方、 Ca^{2+} は Y^{4-} とのみキレート錯形成をし、次の錯生成定数をもつ。



(a) $C_Y/[Y^{4-}]$ を $[H^+]$ および K_1, K_2, K_3, K_4 を用いて表せ。

(b) $pH 10.0$ 及び $pH 5.0$ のときの $C_Y/[Y^{4-}]$ を有効数字2桁で求めよ。

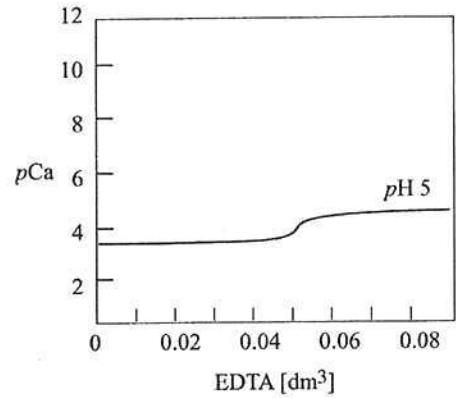
(c) $\alpha = [Y^{4-}]/C_Y$ とするとき、 αK_f を条件安定度定数という。 $pH 10.0$ における αK_f を計算せ
よ。また、EDTA を 7.2 mmol 、 Ca^{2+} を 7.2 mmol 含む溶液 0.10 dm^3 中の錯形成していない
 Ca^{2+} 濃度を求めよ。

(d) 0.14 mol dm^{-3} の Ca^{2+} を含む溶液 0.050 dm^3 を、 0.14 mol dm^{-3} の EDTA 溶液で滴定したとき、当量点以降の錯形成していない Ca^{2+} 濃度は以下の式で表されることを示せ.

$$p\text{Ca} = \log(\alpha K_f) + \log \frac{V - 0.050}{0.050}$$

ただし、 $p\text{Ca} = -\log[\text{Ca}^{2+}]$ 、 V は加えた EDTA 溶液の体積 (dm^3) である.

(e) (d) と同じ実験条件で滴定を行なったときの滴定曲線を $p\text{H} 10.0$ の場合について理由を付して図示せよ. ただし $p\text{H} 5.0$ のときの滴定曲線 (右図) と違いが分かるように答えること. また Ca^{2+} の EDTA 滴定は、 $p\text{H} 10.0$ と $p\text{H} 5.0$ ではどちらが実験を行なうのにより適切か、100 字以内で答えよ.



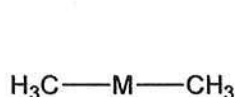
[第4問] 以下の設問(1)～(4)に答えよ。

(1) (a)～(e)のそれぞれの選択肢の中で、最も値が大きいものを記号ア、イ、ウで答え、それぞれを選んだ理由について1～3行で述べよ。

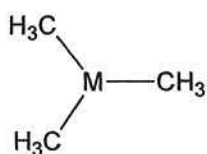
| | (ア) | (イ) | (ウ) |
|-----------------|------------------|--|--|
| (a) 電子親和力 | B | C | N |
| (b) 第一イオン化エネルギー | Li | Be | B |
| (c) イオン半径 | S ²⁻ | Cl ⁻ | K ⁺ |
| (d) pK_a | SiH ₄ | PH ₃ | H ₂ S |
| (e) pK_a | H ₂ O | [Co(H ₂ O) ₆] ²⁺ | [Co(H ₂ O) ₆] ³⁺ |

(2) Li, Be, B, Al, Hg, Pb について答えよ。

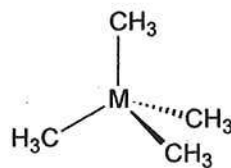
- (a) それぞれの元素の名称を英語で記せ。
 (b) Li, Be, Al, Hg, Pb のメチル化合物について、それぞれの元素を M としたときの代表的な分子の構造を以下の選択肢から選び、記号ア～キで答えよ。



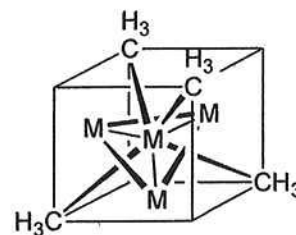
ア



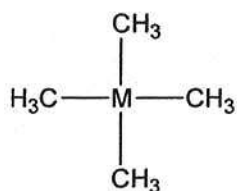
イ (平面構造)



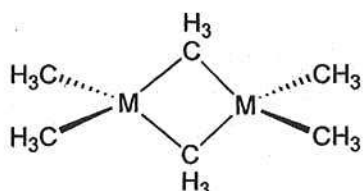
ウ



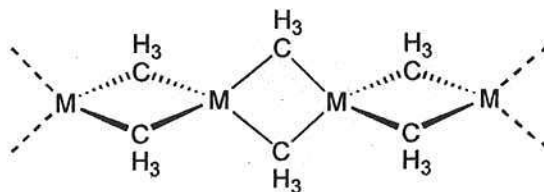
エ



オ (平面構造)



カ

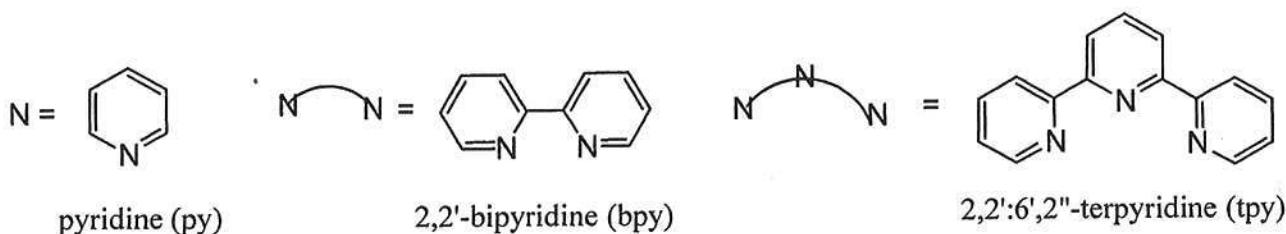
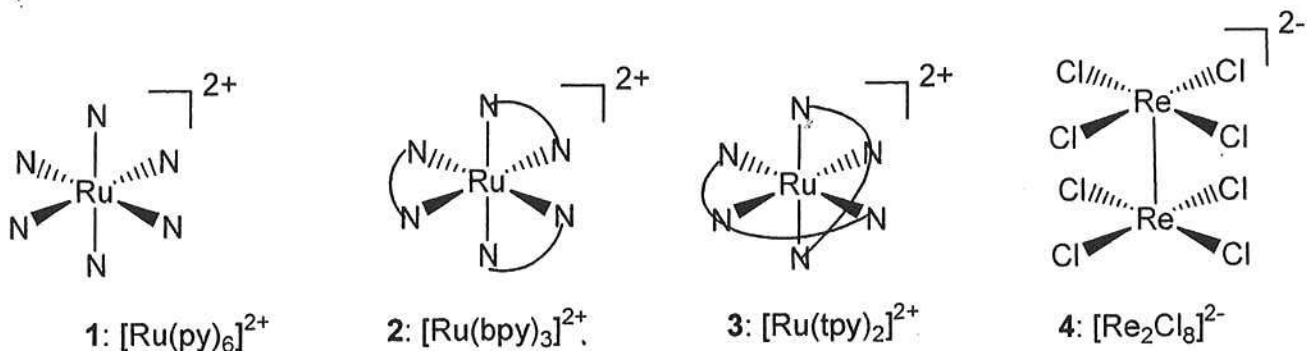


キ (無限鎖構造)

- (c) 下記の文章を読み、(ア)～(カ)に適切な用語または数字を答えよ。

ホウ素の水素化物はボラン(borane)と呼ばれ、その中で安定な最小のものは B₂H₆ である。B₂H₆ においては結合にかかわる電子数が (ア) 個で、隣接する 2 原子間の結合手の数が (イ) 個であるため、「電子 (ウ) 化合物」と呼ばれるが、「(エ) 中心 (オ) 電子結合」の概念を用いることによって分子構造を理解することができる。高級ボランである B₄H₁₀ の構造は Wade 則によってクロソ(closo), ニド(nido), アラクノ(arachno)のうち (カ) に分類される。

(3) 下に示した金属錯イオン 1 ~ 4 について以下の設問(a) ~ (d)に答えよ。



- (a) それぞれの錯イオンが属する点群を C_{2v} などの記号で示せ (1 ~ 3 については, 配位している N は正八面体の頂点の位置にあるとし, 配位子は錯イオン構造の対称性が最も高くなるコンホメーションをとるものとする.)
- (b) キラルなイオンはどれか, 記号で答えよ (ない場合には, 無しと書くこと).
- (c) 錯イオン 2 の可視吸収スペクトルおよびその吸収極大波長の光を照射したときの発光スペクトルを下図に示す. ア, イの二つのスペクトルのうち, どちらが吸収スペクトルであるかを記号で答え, その理由を 1~2 行で述べよ. この吸収スペクトルについては, 錯イオン 2 の塩のモル濃度が $0.40 \text{ mmol dm}^{-3}$ の水溶液を 3.0 cm^3 , 光路長が 5.0 mm の石英セルに入れて測定したとき, 吸収極大波長の吸光度が 1.0 であった. この結果からモル吸光係数 (ϵ , 単位 $\text{mol}^{-1}\text{dm}^3\text{cm}^{-1}$)を求めよ. また, この吸収は配位子場遷移, 電荷移動遷移のいずれであるかを, 1~2 行の理由をつけて答えよ.
- (d) 錯体 4 においては, 二つの Re の d 軌道の重なりによって Re-Re 結合が生じている. この金属-金属結合には σ , π , δ 結合があるが, それぞれについて d 軌道の重なり方を図示して説明せよ. また錯体 4 の Re-Re 結合の結合次数を答えよ.

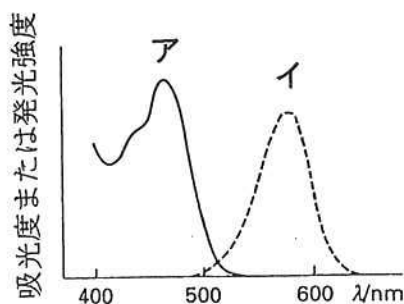


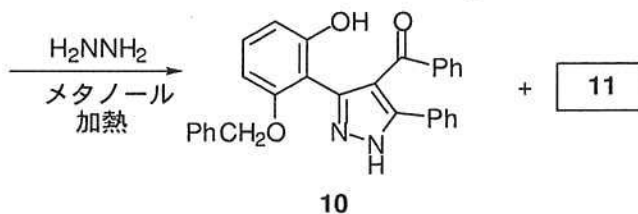
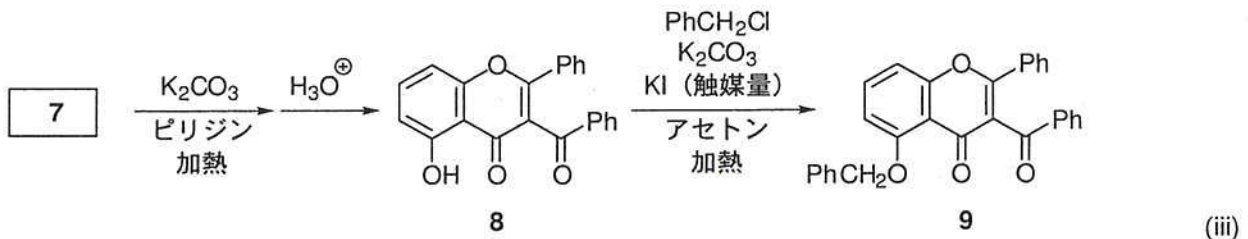
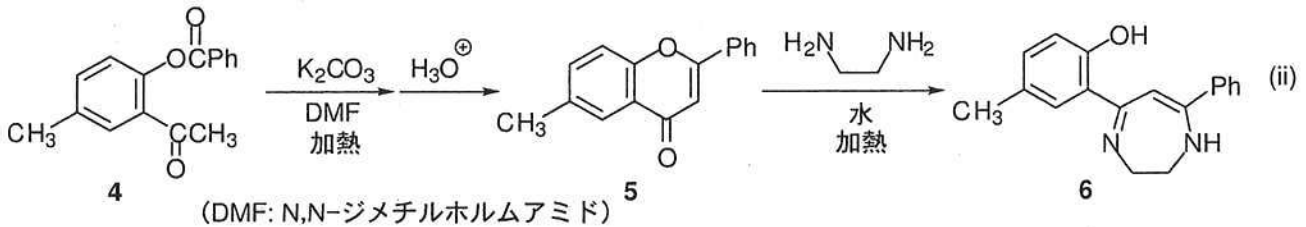
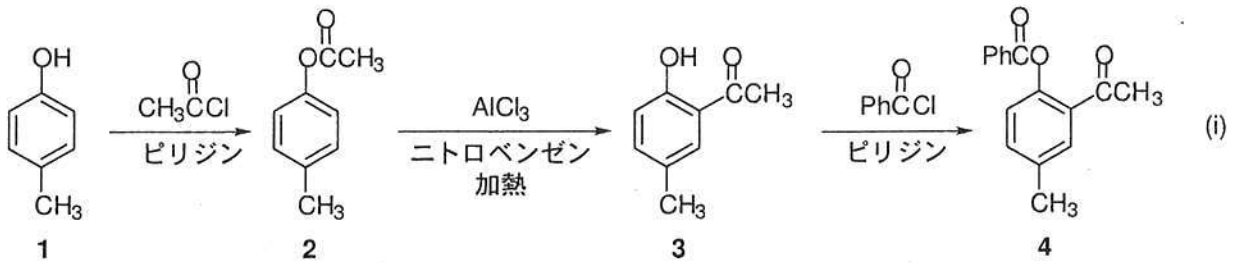
図. 錯イオン 2 の吸収スペクトルおよび発光スペクトル

(4) 有機金属錯体に関する以下の問いに答えよ。

四配位平面四角形の構造をもつ *cis*-および *trans*- $[\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{PPh}_3)_2]$ のいずれかと CO を反応させたところ、反応系(a)では $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO} + \text{C}_2\text{H}_4$ 、(b)では $\text{C}_2\text{H}_5\text{COC}_2\text{H}_5$ を生じた。以下の仮定にしたがって反応機構を図示して説明し、(a)、(b)が *cis* 体、*trans* 体のいずれの反応系かを答えよ。

- (i) 両反応系において、平面構造を保ちながら反応は進行する。
- (ii) 両反応系において、まず PPh_3 の脱離と CO の付加がおこり、 PPh_3 の位置に CO が置換される。
- (iii) 両反応系において、エチル基が隣接する M-CO に移動してアシル錯体が生成し、T字形3配位錯体となる。
- (iv) 片方の反応系では、さらに β 水素脱離反応が起こり、ヒドリドエチレン錯体を与える。
- (v) 両反応系において、還元的脱離反応が起こり、生成物を与える。

[第5問] 次の式 (i)~(iii) を見て (1) ~ (7) の間に答えよ。



(1) 化合物 3 を，化合物 1 の Friedel-Crafts アセチル化で合成するのは困難である．その理由を述べよ．

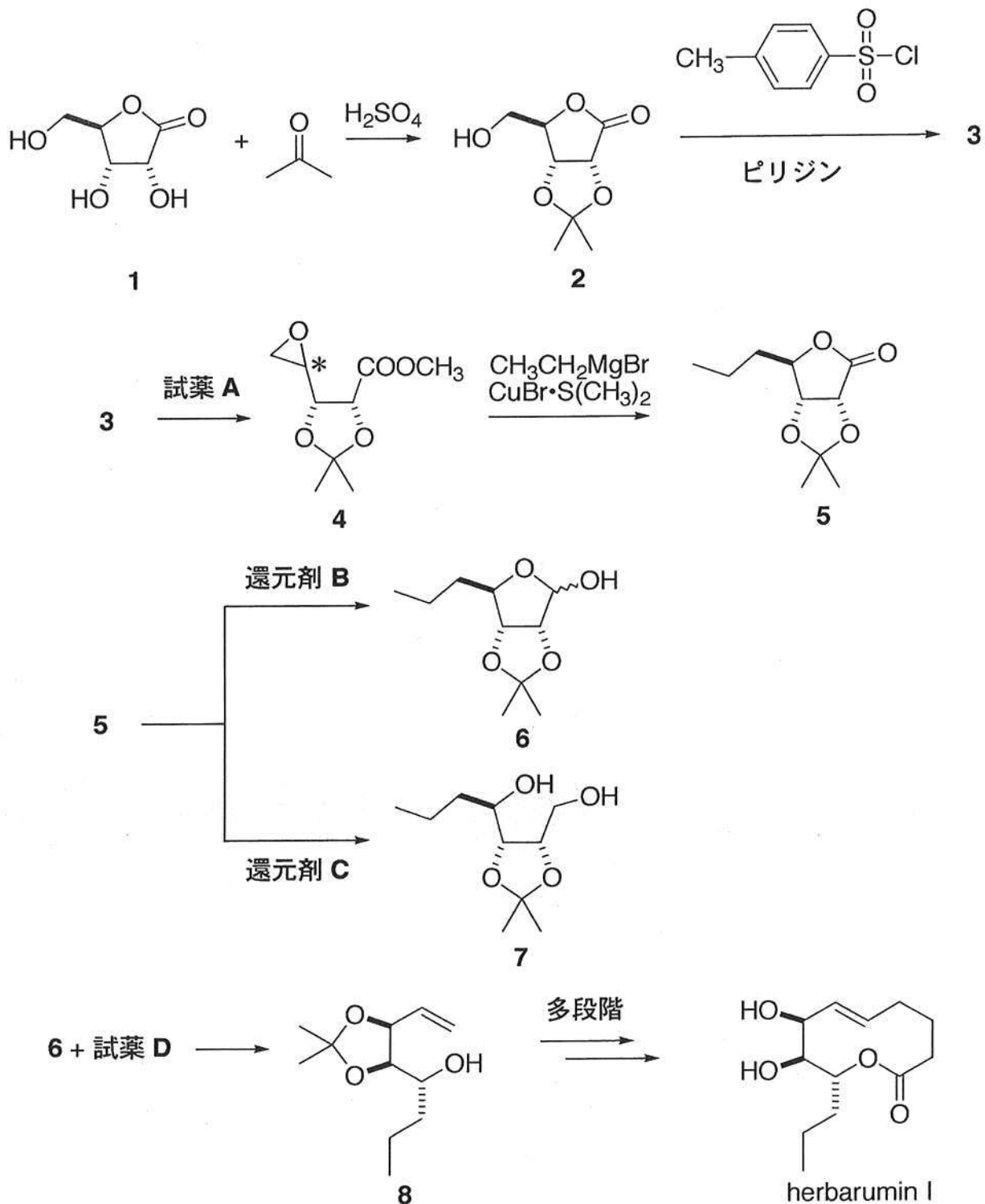
(2) 式(i)の化合物 2 から化合物 3 への反応のように，Lewis 酸存在下でフェニルエステルのアシル基が転位する反応は Fries 転位と呼ばれている．この反応は，分子内転位ではなく分子間転位と考えられている．このことを証明するためにはどのような実験を行えばよいか，予想される結果とともに述べよ．ただし，用いることのできる試薬は以下のものとする．

4-メチルフェノール，2-クロロ-4-メチルフェノール，ニトロベンゼン，ピリジン，塩化アセチル，塩化ベンゾイル，塩化アルミニウム

- (3) 化合物 1 および 3 の赤外線吸収スペクトルを、希薄な四塩化炭素溶液中で測定した。化合物 3 の O-H 伸縮振動に基づく吸収は、化合物 1 のそれに比べて高波数あるいは低波数のいずれの側に現れると予測されるか。根拠を付して述べよ。
- (4) 式(ii)で、化合物 4 を塩基とともに加熱した後に酸で処理すると化合物 5 が得られる。式(iii)で、化合物 7 に対して同様の反応を行うと化合物 8 が生成する。化合物 7 の分子式は、 $C_{22}H_{16}O_5$ である。化合物 7 の NMR スペクトル (溶媒: $CDCl_3$) を測定したところ、 1H NMR スペクトルにおいて、 δ 2.48 に 3H に相当する一重線が観測され、また、 ^{13}C NMR スペクトルにおいて、カルボニル炭素に由来するシグナルが 2 本観測された。化合物 7 の構造式を示せ。
- (5) 式(iii)で、化合物 8 から化合物 9 への反応は、触媒量のヨウ化カリウムにより加速される。この理由を述べよ。
- (6) 式(ii)で、化合物 5 から化合物 6 が生成する反応の機構を示せ。ただし、電子の流れを屈曲矢印 (巻き矢印) を使って示すこと。
- (7) 式(iii)で、化合物 9 とヒドラジンとの反応では、化合物 10 の他にもう 1 種類のピラゾール誘導体 11 が生成する。11 は 10 の構造異性体である。化合物 11 の構造式を示せ。

[第6問]

D-リボノラクトン **1** を出発物質とした herbarumin I の合成経路を以下に示す。これに関する (1) ~ (5) の各問に解答せよ。ただし、反応機構についての解答は、電子の流れを屈曲矢印（巻き矢印）を使って示すこと。



(1) D-リボノラクトン **1** を化合物 **2** に変換する反応の機構を示せ。

(2) 化合物 **2** に *p*-トルエンスルホン酸塩化物を加えピリジン中でかくはんしたところ、

化合物 **3** が得られた。その構造を示せ。

- (3) 化合物 **3** を化合物 **4** に変換する際に必要な試薬 **A** を化学式で示し、この反応の機構を示せ。得られる化合物 **4** の構造を *印で示した不斉中心の絶対立体配置がわかるように示すこと。
- (4) 化合物 **5** に対し還元剤 **B** を作用させると、化合物 **6** がジアステレオマー混合物として得られる。一方、還元剤 **C** を作用させると化合物 **7** が得られた。還元剤 **B** と **C** を、それぞれ化学式で示せ。
- (5) 臭化メチルとトリフェニルホスフィンを混合して得られた生成物に対し、ブチルリチウムを作用させることで試薬 **D** を調製した。この試薬 **D** を化合物 **6** と反応させたところ、化合物 **8** が得られた。化合物 **6** と試薬 **D** との反応の機構を示せ。