

# 平成 30 年 度

## 大学院 入 学 試 験 問 題

### 化 学

(応用化学専攻受験者用)

午前 9 : 00 ~ 11 : 00

#### 注 意 事 項

1. 試験開始の合図があるまで、問題冊子を開かないこと。
2. 本冊子に落丁、乱丁、印刷不鮮明の箇所などがあつた場合には申し出ること。
3. 7 問のうち、修士課程出願者は 5 問、博士課程出願者は 4 問を選んで解答すること。
4. 解答用紙は、修士課程出願者へは 5 枚、博士課程出願者へは 4 枚が渡される。1 問ごとに必ず 1 枚の解答用紙を使用すること。必要があれば、解答用紙の裏面を用いてもよい。
5. 解答用紙上方の指定された箇所に、受験番号およびその用紙で解答する問題番号を忘れずに記入すること。また、上方にある「くさび型マーク」のうち、記入した問題番号および修士課程と博士課程の区別に相当する箇所を、試験終了後に監督者の指示に従い、正しく切り取る。したがって、解答用紙 1 枚につき 2ヶ所切り取ることとなる。
6. 草稿用白紙は本冊子から切り離さないこと。
7. 解答に関係のない記号、符号などを記入した答案は無効とする。
8. 解答用紙および問題冊子は持ち帰らないこと。

受験番号	No.
------	-----

上欄に受験番号を記入すること。

## 第 1 問 基礎物理化学

原子、分子に関する以下の問いに答えよ。必要であれば表 1.1 の数値を用いること。

表 1.1 原子軌道のエネルギー (eV)

原子	1s 軌道	2s 軌道	2p 軌道	原子	1s 軌道	2s 軌道	2p 軌道
H	-13.6	—	—	C	-308.2	-19.2	-11.8
He	-25.0	—	—	N	-425.3	-25.7	-15.4
Li	-67.4	-5.3	—	O	-562.4	-33.9	-17.2
Be	-128.8	-8.4	—	F	-717.9	-42.8	-19.9
B	-209.4	-13.5	-8.4	Ne	-891.8	-52.5	-23.1

- I. 表 1.1 の中から、1 価の陽イオンになりやすい原子をすべて選べ。また、選んだ原子のイオン化エネルギー(eV)を答えよ。
- II. Bohr モデルを用いて、核電荷 $+Ze$ 、電子 1 つの陽イオンについて考える。Bohr モデルでは、図 1.1 に示すように電子は等速円運動をしており、その遠心力は、電子と核の間の Coulomb 力とつり合っている。また、その等速円運動は、(1)式の条件を満たす必要がある (Bohr の量子条件)。遠心力と Coulomb 力のつり合いおよび Bohr の量子条件を考慮に入れて、(2)式を導け。核の質量は電子の質量と比べて十分大きいとする。ここで、 $Z$ : 陽子の数、 $e$ : 電気素量、 $m$ : 電子の質量、 $v$ : 電子の速度、 $r$ : 電子と核の間の距離、 $h$ : Planck 定数、 $n$ : 量子数、 $E_n$ : 量子数  $n$  におけるエネルギー準位、 $\epsilon_0$ : 真空の誘電率、である。

$$mvr = \frac{hn}{2\pi} \quad (1)$$

$$E_n = -\frac{me^4 Z^2}{8\epsilon_0^2 h^2 n^2} \quad (2)$$

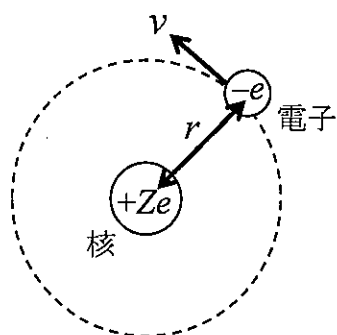


図 1.1

III. 反応(3), (4), (5)に要するエネルギー (eV) をそれぞれ答えよ。また、ヘリウム原子中の電子間反発エネルギー (eV) を答えよ。



IV.  $\text{B}_2$ ,  $\text{C}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{F}_2$  のうち常磁性を示す分子をすべて選べ。また、それらを選んだ理由を説明せよ。

V. 酸素 ( $\text{O}_2$ ) と過酸化水素 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) では、どちらの分子がより長い酸素間結合距離を有するか。 $\text{O}_2$  および  $\text{O}_2^{2-}$  の電子配置を示して理由とともに答えよ。電子配置は図 1.2 に示す例に従って描くこと。

水素分子 ( $\text{H}_2$ ) の電子配置

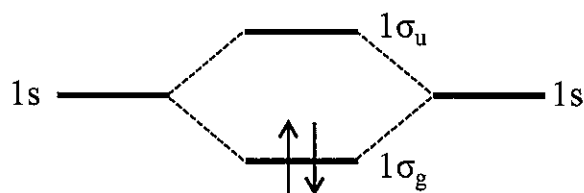


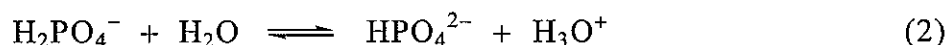
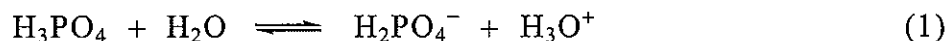
図 1.2

VI. 水素化リチウム ( $\text{LiH}$ ) とフッ化水素 ( $\text{HF}$ ) の単分子を考える。 $\text{LiH}$  の水素の性質と  $\text{HF}$  の水素の性質の違いを、 $\text{LiH}$ ,  $\text{HF}$  の電子配置を示して論ぜよ。電子配置は図 1.2 に示す例に従って描くこと。

## 第 2 問 基礎無機化学

以下の問いに答えよ。

I.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  は水溶液中で以下の反応に従い解離する。



ある温度における  $\text{H}_3\text{PO}_4$  および  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  の  $\text{p}K_a$  はそれぞれ 2.0, 7.0 である。この温度で,  $\text{pH} = 5.0$  の水溶液中での濃度比  $[\text{H}_3\text{PO}_4] : [\text{H}_2\text{PO}_4^-] : [\text{HPO}_4^{2-}]$  を  $1 : x : y$  の形式で答えよ。

II. 図 2.1 に正方晶系ルチル型結晶構造をとる  $\text{TiO}_2$  の単位格子を示す。 $\text{Ti}^{4+}$  イオンは 6 個の  $\text{O}^{2-}$  イオンが作る八面体間隙に位置している。以下の問いに答えよ。

1. カチオン (イオン半径  $r_c$ ) が周囲のアニオン (イオン半径  $r_a$ ) と理想的に 6 配位している場合を考える。このとき, イオン半径比  $r_c/r_a$  が  $\sqrt{2}-1$  となることを示せ。
2. Ti 原子と O 原子のモル質量をそれぞれ  $m_{\text{Ti}}$ ,  $m_{\text{O}}$  ( $\text{g mol}^{-1}$ ),  $\text{TiO}_2$  の格子定数を  $a$ ,  $c$  (cm) とする。Avogadro 定数を  $N_A$  ( $\text{mol}^{-1}$ ) とする。 $\text{TiO}_2$  の密度  $d$  ( $\text{g cm}^{-3}$ ) を,  $m_{\text{Ti}}$ ,  $m_{\text{O}}$ ,  $a$ ,  $c$ ,  $N_A$  を用いて表せ。

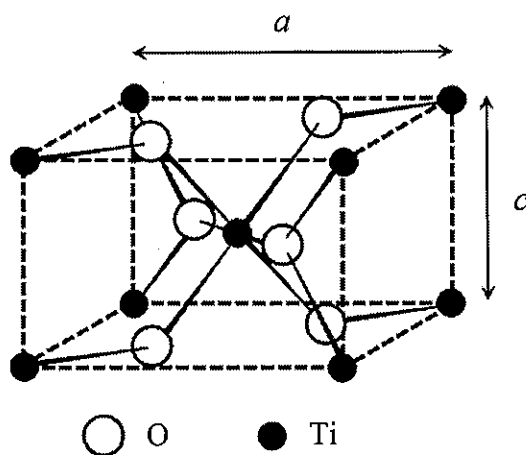
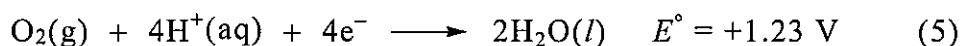
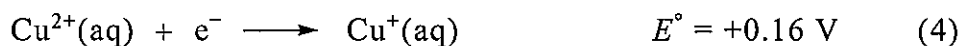
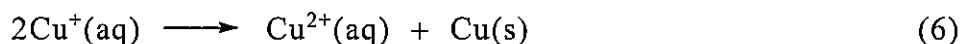


図 2.1

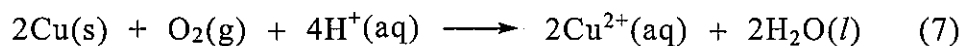
III. 298 K における以下の反応を考える。還元反応(3)~(5)とこれらの標準電位  $E^\circ$  を用いて、以下の問いに答えよ。標準状態では、すべての物質が 1 bar の圧力下であり、活量は 1 である。



1. 反応(6)の標準電位  $E^\circ$  を求め、この反応が標準状態で自発的に進行するか、理由とともに答えよ。



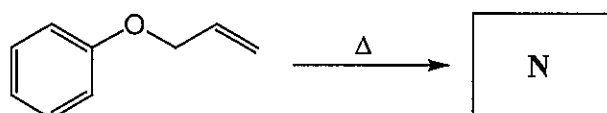
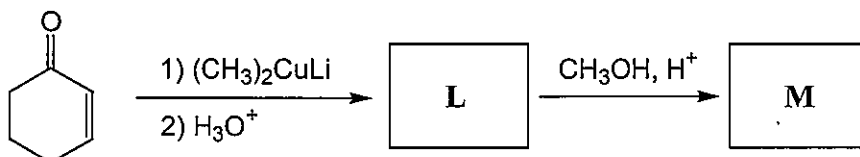
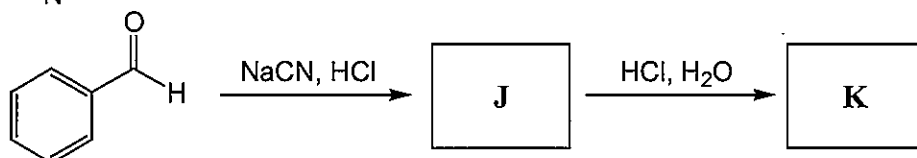
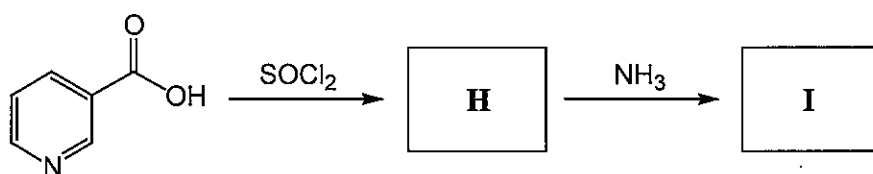
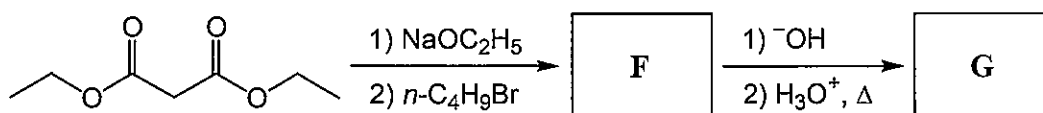
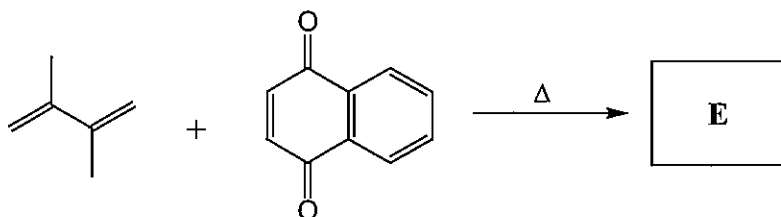
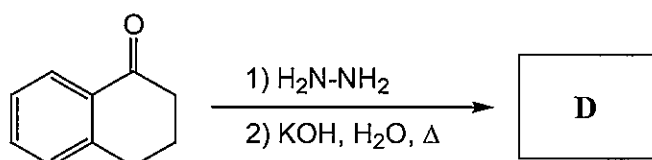
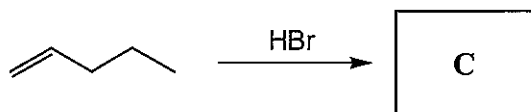
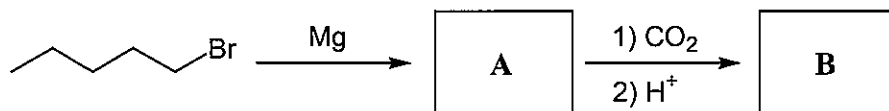
2.  $\text{O}_2$  分圧 1 bar,  $\text{pH} = x$  の水溶液における反応(5)を考える。反応(5)の電位の  $\text{pH}$  依存性を表す式を示せ。必要ならば、式中に Faraday 定数  $F$ , 気体定数  $R$ ,  $\ln 10$  を用いてよい。
3. 反応(7)の標準電位  $E^\circ$  を求め、この反応が標準状態で自発的に進行するか、理由とともに答えよ。



### 第 3 問 基礎有機化学

以下の問いに答えよ。

I. 以下の反応における主生成物 A~N の構造式を描け。



II. 2,3,4-トリヒドロキシペンタンには、複数のジアステレオマーが存在する。この中から、*meso* 体の構造式を全て描け。

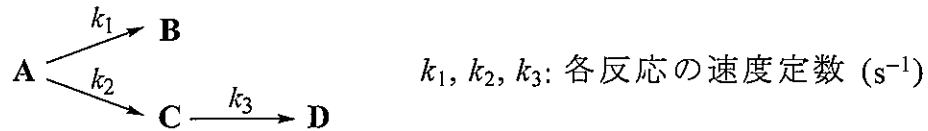
III. *N,N*-ジメチルホルムアミドの  $^1\text{H}$  NMR スペクトルでは、室温でメチル基由来のシグナルが 2 つ観測される。その理由を説明せよ。

IV. 次の現象が起こる理由を、反応機構を示して答えよ。

1. (*S*)-2-フェニル-2-ペンタノールをギ酸中で加熱すると、対応するギ酸エステルが生成し、その溶液の旋光度が 0 度になった。
2. (*R*)-2-ブロモペンタンのアセトン溶液に臭化ナトリウムを加えると、次第に旋光度が 0 度になった。

## 第 4 問 物理化学

水溶液中での以下の化合物 **A** の分解反応を考える。反応は一定温度でおこない、反応液の pH は反応中に変わらないものとする。水のイオン積は、 $1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$  とする。



化合物 **A**~**D** の濃度の時間変化は以下の式で表される。

$$\frac{d[\mathbf{A}]}{dt} = -(k_1 + k_2)[\mathbf{A}] = -(\alpha[\text{OH}^-] + \beta[\text{H}^+])[\mathbf{A}]$$

$$\frac{d[\mathbf{B}]}{dt} = k_1[\mathbf{A}] = \alpha[\text{OH}^-][\mathbf{A}]$$

$$\frac{d[\mathbf{C}]}{dt} = k_2[\mathbf{A}] - k_3[\mathbf{C}] = \beta[\text{H}^+][\mathbf{A}] - \gamma[\text{H}^+][\mathbf{C}]$$

$$\frac{d[\mathbf{D}]}{dt} = k_3[\mathbf{C}] = \gamma[\text{H}^+][\mathbf{C}]$$

ここで、 $[\mathbf{A}]$ ,  $[\mathbf{B}]$ ,  $[\mathbf{C}]$ ,  $[\mathbf{D}]$ : 時刻  $t$  (s)における各化合物の濃度 ( $\text{mol L}^{-1}$ ),  $\alpha, \beta, \gamma$ : 定数 ( $\text{mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$ ),  $[\text{H}^+]$ : 水素イオン濃度 ( $\text{mol L}^{-1}$ ),  $[\text{OH}^-]$ : 水酸化物イオン濃度 ( $\text{mol L}^{-1}$ ), である。化合物 **A** の初期濃度 ( $\text{mol L}^{-1}$ ) を  $[\mathbf{A}]_0$  と表す。化合物 **B**, **C**, **D** の初期濃度は 0 とする。

異なる pH および  $[\mathbf{A}]_0$  のもとで反応をおこない、表 4.1 に示すデータが得られた。ここで、 $t_{1/2}$  (s) は化合物 **A** の半減期である。

表 4.1

	pH	$[\mathbf{A}]_0$ ( $\text{mol L}^{-1}$ )	$t_{1/2}$ (s)
条件 1	1.0	1.0	10
条件 2	13	2.0	20

以下の問いに答えよ。必要であれば以下の値を用いよ。

$$\log_{10} 2 = 0.30, \quad \log_{10} 3 = 0.48, \quad \log_{10} 5 = 0.70$$



I. 酸性条件 ( $k_1 \ll k_2$ ) では、反応  $A \rightarrow B$  は無視できる。酸性条件での  $[A]$  を、 $[A]_0$ ,  $k_2$ ,  $t$  を用いて表せ。

II.  $[A]_0 = 1.0 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 1.0 \sim 3.0$  の範囲で、 $t_{1/2}$  と  $\text{pH}$  の関係を示すグラフを描け。また、 $\text{pH} = 1.0$ ,  $[A]_0 = 1.0 \sim 3.0 \text{ mol L}^{-1}$  の範囲で、 $t_{1/2}$  と  $[A]_0$  の関係を示すグラフを描け。グラフは図 4.1 に示す例に従って描くこと。

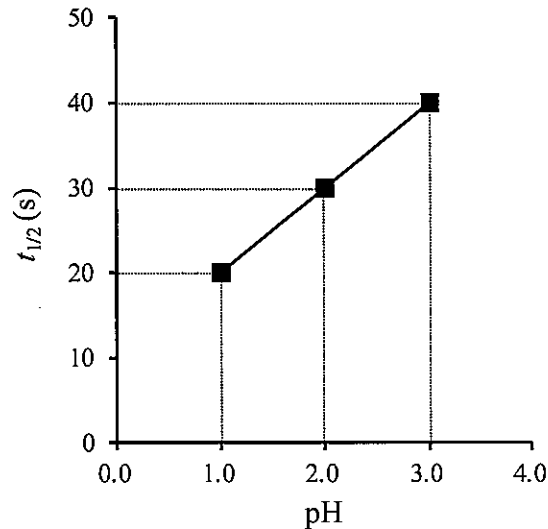


図 4.1

III. 酸性条件において、 $[C]$  は以下の式で表される。

$$[C] = \frac{k_2[A]_0}{k_3 - k_2} \{ \exp(-k_2 t) - \exp(-k_3 t) \}$$

ここで、 $2k_2 = k_3$  の場合を考える。 $\text{pH} = x$ ,  $[A]_0 = 1.0 \text{ mol L}^{-1}$  での反応に対して、 $[C]$  が最大になる時刻 ( $t_{\max}$  (s)) を、 $x$  を用いて表せ。

IV. 酸性条件において、 $k_2 \ll k_3$  の場合を考える。この場合の  $[D]$  を、 $[A]_0$ ,  $k_2$ ,  $t$  を用いて表せ。

V. 塩基性条件 ( $k_1 \gg k_2$ ) では、反応  $A \rightarrow C$  および  $C \rightarrow D$  は無視できる。反応  $A \rightarrow B$  に対する反応熱は、 $\text{pH} = 13$  において  $50 \text{ kJ mol}^{-1}$  である。 $\text{pH} = 12$  での反応熱 ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) を答えよ。

VI. 化合物 A の分解速度が最小になる  $\text{pH}$  を答えよ。

## 第 5 問 無機化学

金属錯体に関する以下の問いに答えよ。各金属の原子番号は以下の通りである。

Cr: 24, Mn: 25, Fe: 26, Co: 27, Ni: 28, Cu: 29, Zn: 30, Ru: 44, Rh: 45

I. 図 5.1 に Wilkinson 触媒によるエチレンの水素化の反応機構を示す。以下の問いに答えよ。

1. 錯体 A の全価電子数を示せ。
2. 錯体 B および C の構造をそれぞれ示せ。
3. 錯体 D から錯体 A とエタンが生成する反応の名前を答えよ。

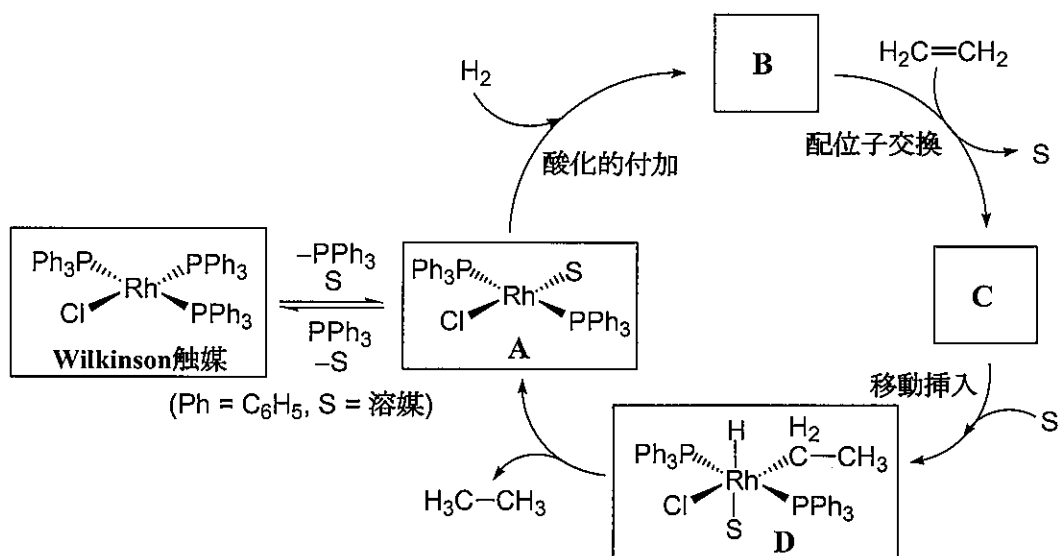


図 5.1

II. 以下の問いに答えよ。

1. ヘモグロビン, ビタミン B<sub>12</sub> は, いずれも 1 つの金属中心と大環状配位子から構成されている。表 5.1 は中心金属と大環状配位子の組み合わせをまとめたものである。下に示す金属と配位子の中から, 表 5.1 の各空欄 (i)~(iv) にあてはまるものを 1 つ選べ。

Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, ポルフィリン, フタロシアニン, コリン, トリエチレンテトラミン, サイクラム

表 5.1

	中心金属	大環状配位子
ヘモグロビン	(i)	(iii)
ビタミン B <sub>12</sub>	(ii)	(iv)

2. 一酸化炭素は、ヘモグロビン中の金属中心に結合し酸素運搬を阻害するため、生体毒性を示す気体である。一般に、一酸化炭素は  $\sigma$ -供与性および  $\pi$ -逆供与性相互作用により遷移金属と強く結合する。図 5.2 に  $\sigma$ -供与における軌道間相互作用を図示する。これを参考に、 $\pi$ -逆供与における軌道間相互作用を図示せよ。

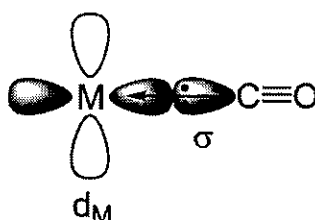


図 5.2

3. 四配位構造を有する  $Zn^{2+}$  イオンを含む金属タンパク質は、一般に吸収スペクトルにおいて可視光領域に有意な吸収を示さない。この理由を説明せよ。

III. 以下の問いに答えよ。

1.  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$  について、可能な異性体の構造を全て図示せよ。ただし、bpy の構造は完全に平面であるとする。また、bpy の構造は図 5.3 のように記述してよい。

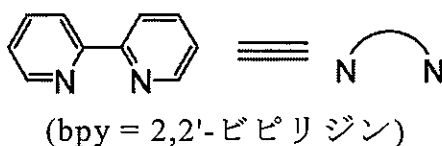


図 5.3

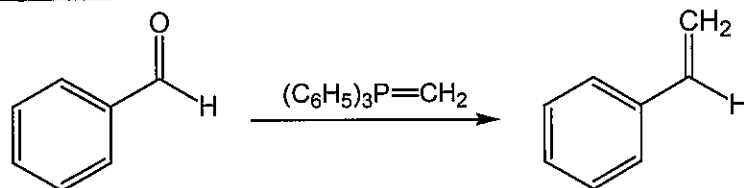
2.  $[NiCl_4]^{2-}$  は正四面体配位構造、 $[Ni(CN)_4]^{2-}$  は平面四配位構造を有する。それぞれの錯体について、常磁性、反磁性のいずれであるかを答えよ。また、そのように答えた理由をこれら 2 つの錯体における d 軌道分裂の様子と電子配置を示して説明せよ。

## 第 6 問 有機化学

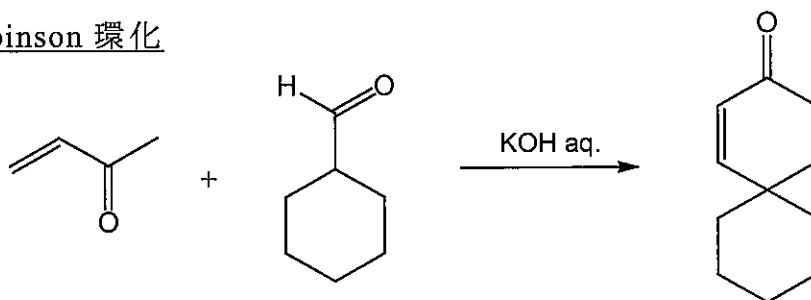
以下の問いに答えよ。

I. 以下の人名反応の機構を示せ。

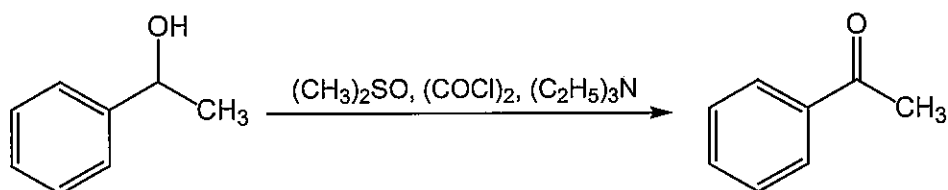
1. Wittig 反応



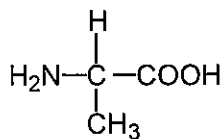
2. Robinson 環化



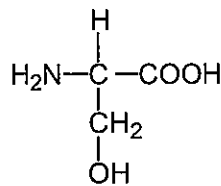
3. Swern 酸化



II.  $\alpha$ -アミノ酸に関する以下の問いに答えよ。アラニンとセリンの構造式を以下に示す。特に明記されていない場合は、絶対配置は考慮しなくてよい。



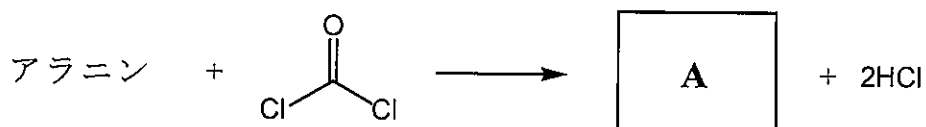
アラニン



セリン

- $\alpha$ -アミノ酸における  $\alpha$  の意味を説明せよ。
- (*R*)-アラニンの構造式を絶対配置がわかるように描け。

3. セリンのカルボキシ基，プロトン付加したアミノ基，ヒドロキシ基の  $pK_a$  はそれぞれ 2.2, 9.2, 13 である。pH = 7 の水溶液中でのセリンの主なイオン型の構造式を描け。
4. 以下の反応で得られる生成物 A の構造式を描け。



5. 第 1 級アミン (R-NH<sub>2</sub>) の求核攻撃により，問 II. 4 の化合物 A の開環重合が開始する。この重合反応の機構を示せ。
6. アラニンを多く含むペプチドとセリンを多く含むペプチドでは，どちらのペプチドの方が水に溶解しやすいか。理由とともに答えよ。

## 第7問 分析化学

以下の問いに答えよ。必要であれば以下の値を用いよ。

$$\log_{10}2 = 0.30, \log_{10}3 = 0.48, \log_{10}5 = 0.70$$

I. 水相中のイオンを有機相に抽出する溶媒抽出について、以下の問いに答えよ。

- キレート抽出とイオン対抽出の原理をそれぞれ説明せよ。
- 分配比2であるイオンの繰り返し抽出を考える。有機相の体積は水相と等しい。2回目の抽出後、何パーセントのイオンが水相から抽出されるかを答えよ。分配比は以下のように定義する。

$$\text{分配比} = \frac{\text{対象とするイオンの有機相中での濃度}}{\text{対象とするイオンの水相中での濃度}}$$

- マスクング剤による夾雑物除去の原理を説明せよ。

II. 分光法に関する以下の問いに答えよ。

- 光路長 1.0 mm のセルにおいて、溶質 A の水溶液は波長 450 nm の光を 50% 吸収する。同じ 1.0 mm セルで、溶質 B の水溶液は波長 450 nm の光を 20% 吸収する。これらの水溶液を等体積で混合し、光路長 2.0 mm のセルにおいて、この溶液に対する波長 450 nm の吸光度を測定する。その吸光度を求めよ。
- 原子の光吸収（電気双極子遷移）において、全スピン角運動量  $S$  と全軌道角運動量  $L$  に関する選択則を述べよ。
- CO<sub>2</sub> 分子の振動モードをすべて図示せよ。
- フーリエ変換赤外分光光度計の構成図を示せ。光源、試料セル、干渉計は図に含めよ。また、干渉計の動作原理を説明せよ。