

平成31年度4月および平成30年度10月入学者

化学専攻博士前期（修士）課程入学試験問題

化学

平成 30 年 8 月 30 日 13 : 30 ~ 16 : 00

【注意】

- (1) 化学 [1-1] ~ [3-2] は、全問題に解答すること。
- (2) 化学 [4] ~ [6] は、3題の中から2題を選んで解答すること。
- (3) 解答用紙は9枚配布する。そのうちの1枚は下書き用紙とする。化学[1-1]、[1-2]、[2-1]、[2-2]、[3-1]、[3-2]、および化学[4] ~ [6] の問題番号ごとに解答用紙を別にして解答すること。
- (4) 解答用紙の所定の欄に、問題番号、受験番号および氏名を記入すること。下書き用紙には、問題番号欄に下書きと記入し、受験番号と氏名を記入すること。
- (5) 解答用紙は裏面を使用してもよい。その場合は、下部の裏に解答(あり)に○をつけること。
- (6) 解答の有無にかかわらず、すべての解答用紙と下書き用紙を提出すること。
- (7) 試験開始後30分までは退出を禁止する。
- (8) 問題冊子は、持ち帰ってよい。
- (9) 辞書、計測または記憶機能を有する時計、および下敷きの使用は禁止する。
- (10) 携帯電話の電源を切ること。携帯電話を机の上に置かないこと。
- (11) 電卓を貸与するので、使用してよい。

化学 [1 - 1] (必須問題)

【注意：化学 [1 - 1] と [1 - 2] は、別々の解答用紙に解答すること】

元素の起源と周期表についての文章を読んで、以下の問に答えよ。

元素は宇宙の始まりのビッグバンや銀河（星）の形成の中で生成され、核合成時には多くの放射性同位体が生成されたと考えられる。短寿命の放射性同位体は壊変し、現在の地球上では、ほとんどが安定な同位体になっている。現在、人工的に合成した元素を含めるとオガネソン (Og) まで 118 の元素が知られている。これらの元素を原子番号順に元素の性質の周期性（例を図 1 に示す）を考慮して並べたのが現在の元素の周期表である。

問 1 元素の性質の例として図 1 は何を示したもののか。

問 2 図 1 では、同じ周期では族に対して右上がりの傾向がある。その理由を説明せよ。

問 3 上記について詳しく見ると、Zn-Ga や Cd-In のところで傾向が変わっている。この理由を Zn-Ga を例にして電子配置に基づいて説明せよ。

問 4 下線部に関して、もし、原子番号の代わりに原子量の順に並べると Ar(39.95) と K(39.10)など、性質の周期性と逆転するところがある。この現象がおきる理由を説明せよ。

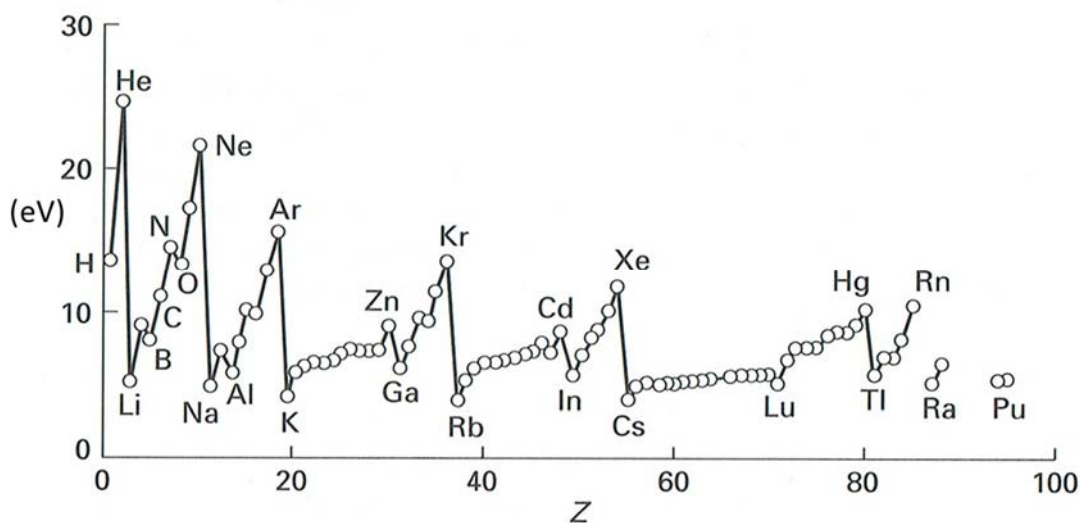


図 1 元素の周期性を示す例

化学 [1 - 2] (必須問題)

【注意：化学 [1 - 1] と [1 - 2] は、別々の解答用紙に解答すること】

滴定に関する次の問 1 ~ 3 に答えよ。計算過程も示すこと。溶液の温度は 25°C とする。なお、酸化体 Ox と還元体 Red の反応式 $\text{Ox} + n\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Red}$ に対するネルンストの式は、 25°C において $E = E^{\circ} - \frac{0.059\text{ V}}{n} \log \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]}$ である。ここで、 E は電極電位、 E° は標準電極電位である。

問 1 クロム酸カリウム K_2CrO_4 水溶液 (濃度 $5.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) 50.0 mL に、硝酸銀 AgNO_3 水溶液 (濃度 $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) を滴下して加える。 25°C におけるクロム酸銀 Ag_2CrO_4 の溶解度積 K_{sp} は $2.40 \times 10^{-12} \text{ mol}^3 \text{ L}^{-3}$ とする。硝酸銀水溶液を 50.0 mL 加えたときの溶液中の Ag^{+} と CrO_4^{2-} の濃度を求めよ。

問 2 塩化ナトリウム NaCl 水溶液 (濃度 $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) 50.0 mL に、銀 Ag 線と標準水素電極(NHE)を挿入して、銀線と NHE の間に発生する電極電位を測定しながら、硝酸銀水溶液 (濃度 $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) を滴下して加える。 25°C における塩化銀 AgCl の K_{sp} は $1.80 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$ 、 $\text{Ag}^{+} + \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Ag}$ に対する E° は 0.799 V とする。硝酸銀水溶液を 50.0 mL 滴下したときの電極電位の値を求めよ。

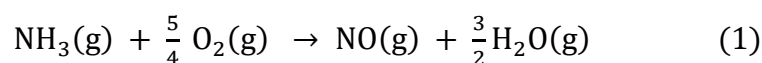
問 3 クロム酸カリウム (濃度 $5.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) と塩化ナトリウム (濃度 $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) の両方を含む水溶液 50.0 mL に、硝酸銀水溶液 (濃度 $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) を 0.100 mL 加えたときに沈殿する物質 (複数も可) の名称を答えよ。理由も示せ。 K_{sp} は、問 1 および問 2 の値を用いよ。共沈は起こらないものとする。

化学 [2-1] (必須問題)

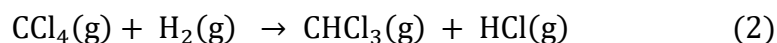
【注意：化学 [2-1] と [2-2] は、別々の解答用紙に解答すること】

化学熱力学に関する以下の問に答えよ。計算過程も示すこと。

問1 式(1)で示す、アンモニアと酸素の反応の標準反応ギブズエネルギー $\Delta_r G^\circ$ を計算せよ。ただし、 $\text{NH}_3(\text{g})$ 、 $\text{NO}(\text{g})$ 、 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ の標準生成ギブズエネルギーは、それぞれ $-16.45 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $86.55 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $-228.57 \text{ kJ mol}^{-1}$ とする。ここで、 g は気体状態を表す。



問2 四塩化炭素に水素を反応させてクロロホルムを生成する反応(2)を考える。



この反応の反応エンタルピー $\Delta_r H$ を、表にあげた結合エネルギーのデータから、適当なものを使って計算せよ。ただし、 g は気体状態を表す。

結合	結合エネルギー / kJ mol^{-1}
H-H	436
H-Cl	431
C-Cl	338
C-H	412
C-C	348
Cl-Cl	242

問3 メタノールとエタノールの理想混合溶液を考える。 45°C において、溶液中での両成分のモル比が2:3であるときの、溶液の蒸気圧はいくらか。また、溶液と平衡状態にある気相中での両成分のモル比を求めよ。 45°C におけるメタノール、エタノールの平衡蒸気圧は、それぞれ 44.6 kPa 、 23.1 kPa である。

化学 [2-2] (必須問題)

【注意：化学 [2-1] と [2-2] は、別々の解答用紙に解答すること】

進入できない壁のある一次元の箱の中の粒子の運動について、以下の文章を読み、問に答えよ。

図1のポテンシャル中の質量 m の粒子についてシュレディンガー方程式を解くと、粒子のエネルギーは量子化され、

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2} \quad n = 1, 2, \dots \quad (1)$$

と表される。ただし、式(1)の h は、プランク定数である。そして粒子の波動関数は、

$$\psi_n(x) = A \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \quad n = 1, 2, \dots \quad (2)$$

となる。ただし、 $\int_0^L |\psi_n(x)|^2 dx = 1$ である。

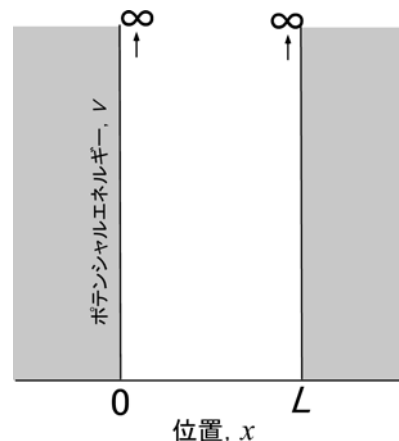


図1 進入できない壁のある一次元の箱の中の粒子 ($x < 0$ 、 $x > L$ において $V = \infty$ 、 $0 \leq x \leq L$ において $V = 0$)

問1 式(1)と式(2)の n と A の、それぞれの名称を答えよ。

問2 $n=3$ の場合の式(2)の定数 A を求めよ。また、 $\psi_3(x)$ を x 軸との交点を求め、図示せよ。

問3 以下の文章の空欄に当てはまる適切な語句を記せ。

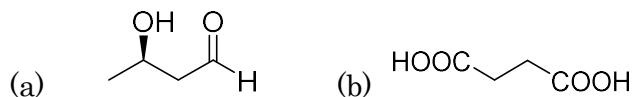
式(2)の波動関数の波長が短くなると、粒子の運動エネルギーが (ア) なる。また、粒子の存在確率が零になる点は、 n が (イ) ときほど少なく、 $n=1$ の時には、(ウ) 箇所存在する。

問4 粒子が基底状態から第一励起状態に励起するために必要なエネルギーを答えよ。また、この励起に必要なエネルギーを半分にするためにはどうしたら良いか答えよ。ただし、粒子の質量は不変とする。

化学 [3-1] (必修問題)

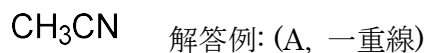
【注意：化学 [3-1] と [3-2] は、別々の解答用紙に解答すること】

問1 次の化合物の IUPAC 名を示せ。絶対立体配置も考慮すること。なお、解答は英語、日本語どちらでも構わない。



問2 (a) ベンゼン、(b) 2-ブロモプロパン、(c) アセトアルデヒドにおけるすべての ^1H NMR シグナルのピーク位置と多重度を下の解答例を参考にして記せ。ピークの位置は、下の A~C から選択せよ。なお、測定は CDCl_3 中、室温で行われているものとする。

ピークの位置： A: 0~6 ppm, B: 6~9 ppm, C: 9~13 ppm



問3 下の表には酸性を示す様々な有機化合物が記載されている。酢酸とメタノールを比較して、酢酸が酸として強い理由を説明せよ。

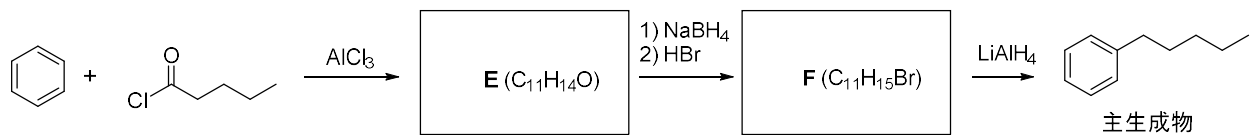
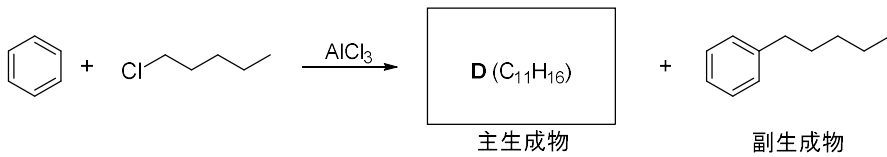
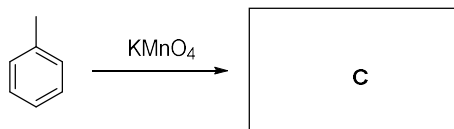
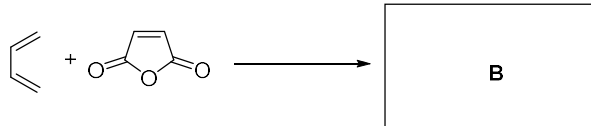
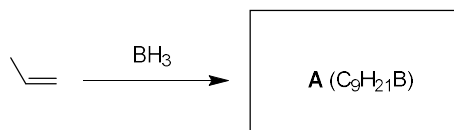
問4 下の表に示したように、マロン酸ジエチルは酢酸エチルより低い $\text{p}K_a$ 値を示す。その理由を説明せよ。

	$\text{p}K_a$
CH_3COOH	4.8
CH_3OH	16
$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	25
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OOCCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	13

化学 [3-2] (必修問題)

【注意：化学 [3-1] と [3-2] は、別々の解答用紙に解答すること】

問 次の反応で得られる生成物 **A**~**F** を構造式で示せ。ただし、生成物の立体配置を示す必要はない。



化学 [4] (選択問題 : [4] ~ [6] の中から 2 題を選ぶこと)

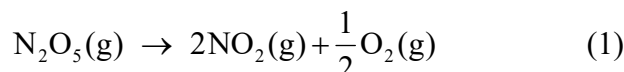
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ は、代表的な八面体型コバルト(III)錯体である。また、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ の類似錯体として、 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ や $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ が知られている。 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 中のアンモニア分子を、キレート配位子であるグリシン酸イオン (glycinate) 1つ、2つ、および3つで置換すると、錯体 1、錯体 2、および錯体 3 がそれぞれ得られる。これらの錯体について、以下の問に答えよ。

- 問 1 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ の名称を、英語および日本語で書け。
- 問 2 錯体 1 の化学式を書け。なお、グリシン酸イオンについては、略号 gly を用いよ。
- 問 3 錯体 2 に存在する異性体のうち、光学活性となる異性体の数を書け。なお、グリシン酸イオンのキレート環による配座異性は考えなくて良い。
- 問 4 錯体 3 に存在する幾何異性体のうち、分裂のない第 1 d-d 吸収帯を示す幾何異性体の名称を書け。
- 問 5 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 、 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 、および $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ の中から、反磁性錯体および最も大きい磁化率を示す錯体を選べ。また、それらの d 軌道の電子配置を書け。
- 問 6 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 、 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 、および $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ の中から、水中で最も不安定な錯体を選べ。また、その理由を、下記の中からキーワードを 1 つ選んで説明せよ。

キーワード：イオン半径、結晶場安定化エネルギー、酸化還元電位、電荷

化学 [5] (選択問題:[4] ~ [6]の中から2題を選ぶこと)

次の気体分解反応(1)を考える。反応は体積一定、温度一定の密閉容器内で起こり、逆反応は起こらず、気体は理想気体として扱えるものとする。また、容器内には最初 N_2O_5 だけが存在し、その圧力を p_0 とする。



以下の問に答えよ。

問1 反応した N_2O_5 の割合を α とし、容器内の全圧を α と p_0 を用いて表せ。

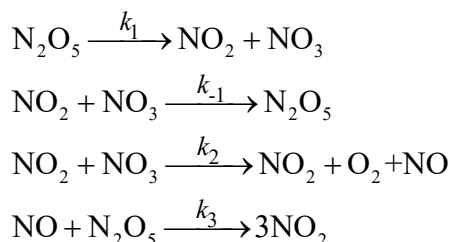
問2 この反応は N_2O_5 に関して以下の1次の反応速度式で表せる。 k の圧力依存性は無視してよい。

$$-\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = k[\text{N}_2\text{O}_5]$$

速度式を積分して、 α を k と t を用いて表せ。

問3 反応(1)が 45°C で進行したとき、反応容器内の全圧は反応開始後 37 分で初期圧力 p_0 の2倍になった。速度定数 k を s^{-1} の単位で求めよ。

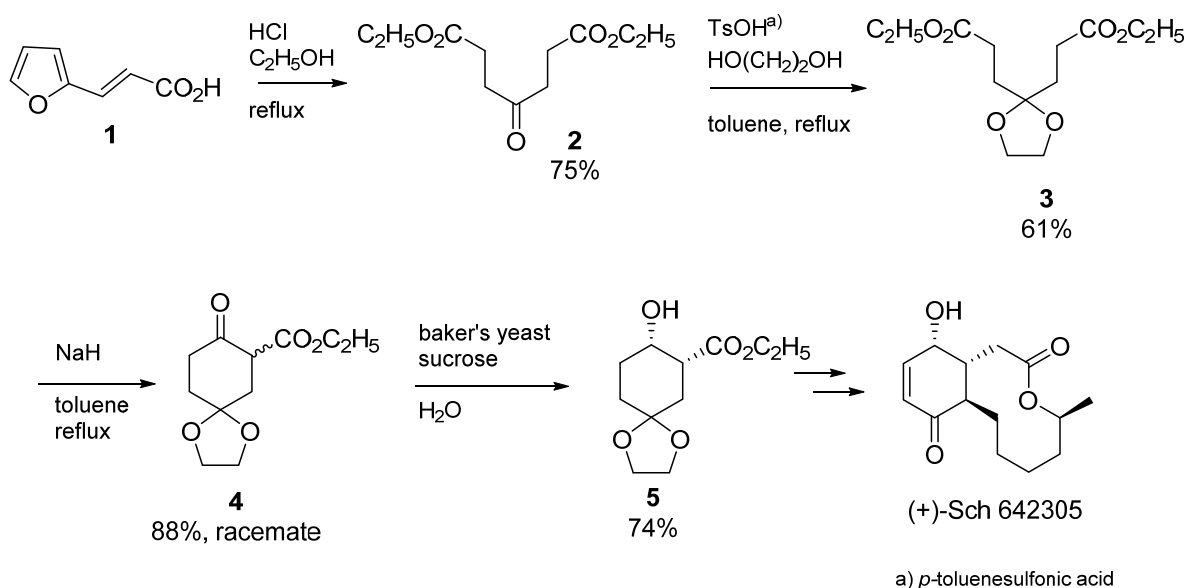
問4 反応(1)には以下の4つの素反応からなる反応機構が考えられている。 N_2O_5 、 NO_3 、 NO のそれぞれの生成速度を表す式を書け。



問5 問4において中間体 NO_3 と NO の濃度が時間に依存しないとすると、 N_2O_5 の分解速度が N_2O_5 に関して1次の反応速度式になることを示せ。

化学 [6] (選択問題:[4]~[6]の中から2題を選ぶこと)

下図は抗真菌活性、及び、抗 HIV 活性を示す天然物(+)-Sch 642305 の合成ルート (Watanabe ら, *Tetrahedron*, **2006**, 62, 2224)の一部抜粋である。以下の問に答えよ。



問 1 化合物 **3** から **4** の分子内環化の反応機構を書け。

問 2 化合物 **3** から **4** への変換では、アセタール保護基があるために環化反応が効率的に進む。その理由を述べよ。

問 3 化合物 **5** のエナンチオマーとジアステレオマーの構造を全て記せ。

問 4 天然酵素を含む *baker's yeast* を用いて、ラセミ体 **4** を不斉還元したところ、化合物 **5** が 74%の収率かつ 98%以上の光学純度で得られた。一般的にラセミ体の光学分割では、一方のエナンチオマーの収率は最高 50%にとどまる。化合物 **5** が 74%の収率かつ 98%以上の光学純度にて得られた理由を答えよ。

問 5 *Baker's yeast* による還元反応は酵素反応である。酵素反応を円滑に進めるための一般的な留意点を 50 字以内で述べよ。