

令和4年度4月および令和3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

令和3年 8 月 24 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。ただし、[1-2] は、グラフを記載した所定の解答用紙を使用すること。
- (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、記憶、ネットワーク機能等を有するスマート時計、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】

問1 原子の電子構造について、以下の問に答えよ。

- (1) $2p_z$ 軌道と $3d_{z^2}$ 軌道の概形を、波動関数の符号を含めて描け。
- (2) 同じ原子の $3s$ 軌道と $3p$ 軌道ではどちらのエネルギーが低いか答えよ。その理由を「貫入」と「遮蔽」の程度の大小に基づき説明せよ。ただし、その原子は2つ以上の電子を有し、かつ基底状態にあるとする。
- (3) 原子番号48番の元素の周期、族、および電子配置を答えよ。
- (4) 原子番号48番の元素と同族で、周期が一つ下の元素の原子番号を答えよ。

問2 二原子分子について、以下の問に答えよ。

- (1) Cl_2 分子の分子軌道エネルギー準位図を、電子の占有状態を含めて書け。ただし、Cl原子の最外殻のs軌道とp軌道から生じる分子軌道のみで良い。
- (2) Cl_2 分子と Cl_2^+ イオンでは、どちらの原子間距離が短いか、その理由とともに答えよ。

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】

二塩基酸 H_2A の希薄水溶液について、次の文章を読んで以下の問に答えよ。水溶液の温度は一定とする。また、水の酸解離は無視してよい。

H_2A は、一段階目の酸解離により HA^- になり、二段階目の酸解離により A^{2-} になる。この水溶液における全二塩基酸濃度を C_T とすると、

$$C_T = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}] \quad (1)$$

である。ここで、一段階目の酸解離平衡定数を K_{a1} とすると、

$$K_{a1} = \boxed{\quad (\text{ア}) \quad} \quad (2)$$

である。二段階目の酸解離平衡定数を K_{a2} とすると、

$$K_{a2} = \boxed{\quad (\text{イ}) \quad} \quad (3)$$

である。

この水溶液における全二塩基酸中の各化学種の分率、

すなわち、 H_2A の分率 $\frac{[\text{H}_2\text{A}]}{C_T}$ 、 HA^- の分率 $\frac{[\text{HA}^-]}{C_T}$ 、 A^{2-} の分率 $\frac{[\text{A}^{2-}]}{C_T}$ を求めると、

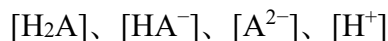
$$\frac{[\text{H}_2\text{A}]}{C_T} = \boxed{\quad (\text{ウ}) \quad} \quad (4)$$

$$\frac{[\text{HA}^-]}{C_T} = \boxed{\quad (\text{エ}) \quad} \quad (5)$$

$$\frac{[\text{A}^{2-}]}{C_T} = \boxed{\quad (\text{オ}) \quad} \quad (6)$$

となる。

問1 空欄 (ア)、(イ) について、以下に挙げる濃度から適切なものを使って、(2)および(3)式を完成させよ。



問2 空欄の (ウ)、(エ)、(オ) について、以下に挙げる物理量を用いて、(4)、(5)および(6)式を完成させよ。導出の過程も示せ。



問3 $pK_{a1}=2.00$ 、 $pK_{a2}=5.00$ を示す二塩基酸 H_2A について、 $pH=2.00$ 、 3.50 、 5.00 における各化学種の分率 $\frac{[H_2A]}{C_T}$ 、 $\frac{[HA^-]}{C_T}$ および $\frac{[A^{2-}]}{C_T}$ を求めよ。ただし、解答は小数第3位を四捨五入して小数第2位まで求めるものとする。導出の過程も示せ。

問4 各化学種の分率 $\frac{[H_2A]}{C_T}$ 、 $\frac{[HA^-]}{C_T}$ および $\frac{[A^{2-}]}{C_T}$ の pH 変化について、その概形を解答用紙のグラフに示せ。

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】

熱化学に関する以下の問に答えよ。なお、温度はすべて 298.15 K であるものとし、気体定数には $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ の値を用いよ。

問1 メタンの燃焼反応の化学反応式を書け。

問2 表1の燃焼熱(標準燃焼エンタルピー)と表2の標準生成エンタルピーを用いて、メタンの標準生成エンタルピー $\Delta_f H^\ominus$ を求めよ。

表1 標準燃焼エンタルピー

	$\Delta_c H^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$
CH ₄ (g)	-890.70

表2 標準生成エンタルピー

	$\Delta_f H^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$
H ₂ O(l)	-285.83
CO ₂ (g)	-393.51

問3 グラファイト C(s) の標準昇華エンタルピーは、 $\Delta_{\text{sub}} H^\ominus(\text{C, s}) = 716.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。また、水素 H₂(g) の標準結合解離エンタルピーは、 $\Delta_{\text{dis}} H^\ominus(\text{H}_2, \text{g}) = 436.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。この昇華および結合解離が元素単体の原子化反応であることに留意して、メタンの標準生成エンタルピー $\Delta_f H^\ominus$ から原子化反応の標準反応エンタルピー $\Delta_{\text{at}} H^\ominus$ を求めよ。なお、メタンの原子化反応の化学反応式は、 $\text{CH}_4(\text{g}) = \text{C}(\text{g}) + 4\text{H}(\text{g})$ で与えられる。

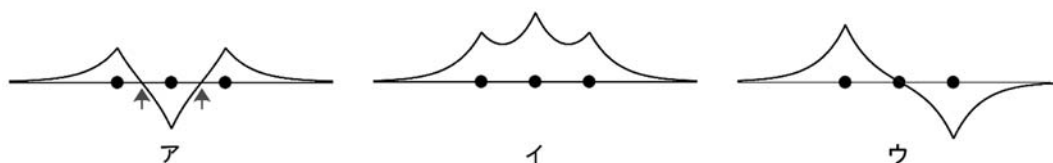
問4 メタンの原子化反応を定圧条件で行うとき、体積の増加をともしなう。気体はすべて完全気体として振舞うものと仮定して、メタンの原子化エンタルピー $\Delta_{\text{at}} H^\ominus$ を原子化内部エネルギー $\Delta_{\text{at}} U^\ominus$ に変換せよ。

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】

H_3^+ は、水素ガスの放電中に発見され、その後、星間空間においても発見された分子である。この分子の構造を、直線状と環状とで考察する。

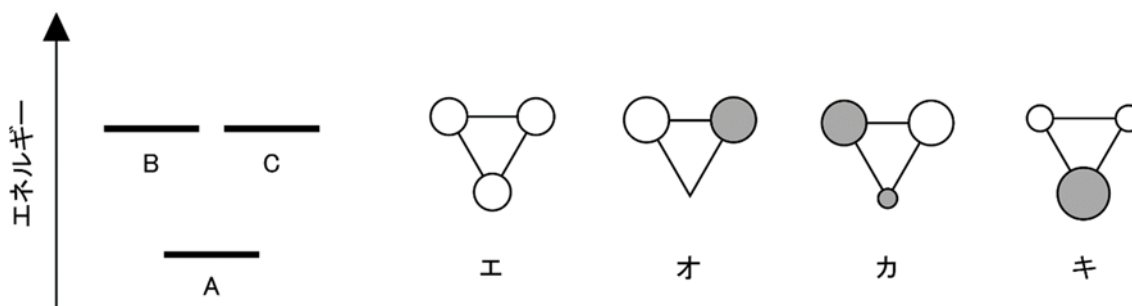
まず、 H_3^+ を直線状分子と仮定して分子軌道を考える。水素原子の 1s 軌道から作られる 3 つの分子軌道は以下の通りである。黒丸は原子核の位置を表している。



- 問 1 分子軌道ア、イ、ウをエネルギーが低い方から高い方へ並べよ。
 問 2 分子軌道アの矢印の位置のように、波動関数の符号が反転する場所を何とよぶか答えよ。

次に、 H_3^+ を正三角形の環状分子と仮定して分子軌道を考える。

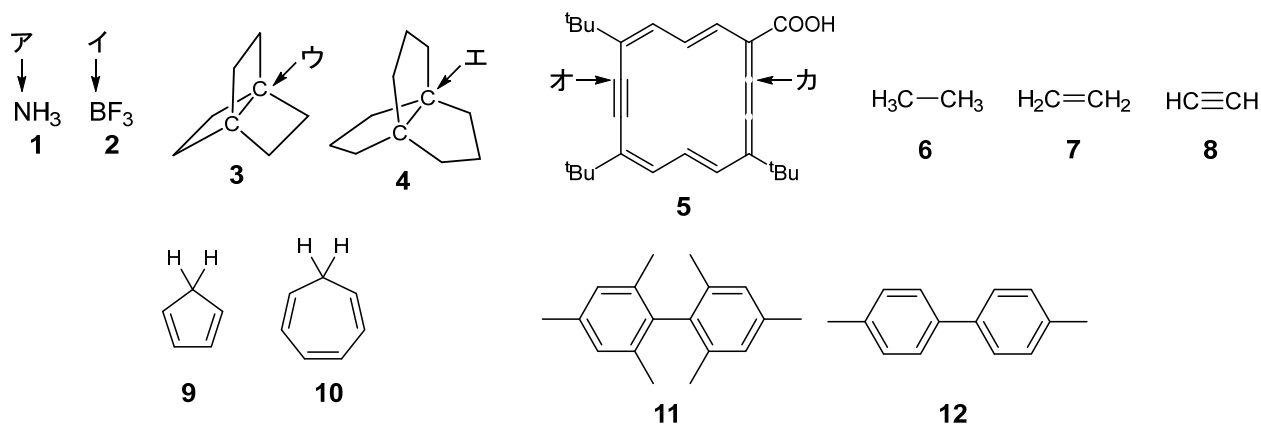
- 問 3 図中のエネルギー準位 A、B、C に対応する分子軌道の形を、エ、オ、カ、キから選べ。丸の大きさは分子軌道を構成する原子軌道の重みを表しており、丸の色の違いは異なる符号を表している。



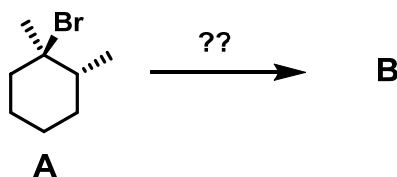
- 問 4 電子基底状態 H_3^+ の分子構造は、振動回転スペクトルに基づいて正三角形であると決定され、環状構造の方が直線状構造より安定であることがわかっている。環状構造の方が安定な理由を、ヒュッケル分子軌道法の考え方をもとに説明せよ。ここで、結合距離は、直線状構造と環状構造では同じであると仮定して考えてよい。

化学 [3-1] (必須問題)

【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 上に示した化合物 **1**~**5** について、指示された原子 **ア**~**カ** まわりの幾何学的配列を説明する混成様式を述べよ。
- 問2 化合物 **6**~**8** を酸性度が高い順に並べ、その理由について混成様式の違いから説明せよ。
- 問3 化合物 **9** と **10** のうち、より高い酸性度を示す化合物番号を示し、その理由を説明せよ。
- 問4 化合物 **11** と **12** を芳香族有機化合物に典型的な π 軌道から π^* 軌道への電子遷移に帰属される紫外可視吸収から区別する場合、化合物 **12** はより長い吸収極大波長を示す。この理由について分子構造の観点から説明せよ。
- 問5 化合物 **A** にある塩基を作用させたところ、化合物 **B** (分子式： C_8H_{14}) が生成した。また、その塩基の濃度を変化させて反応を行うと、化合物 **B** の生成速度は塩基の濃度に比例することがわかった。以下の 1) ~ 3) の問いに答えよ。

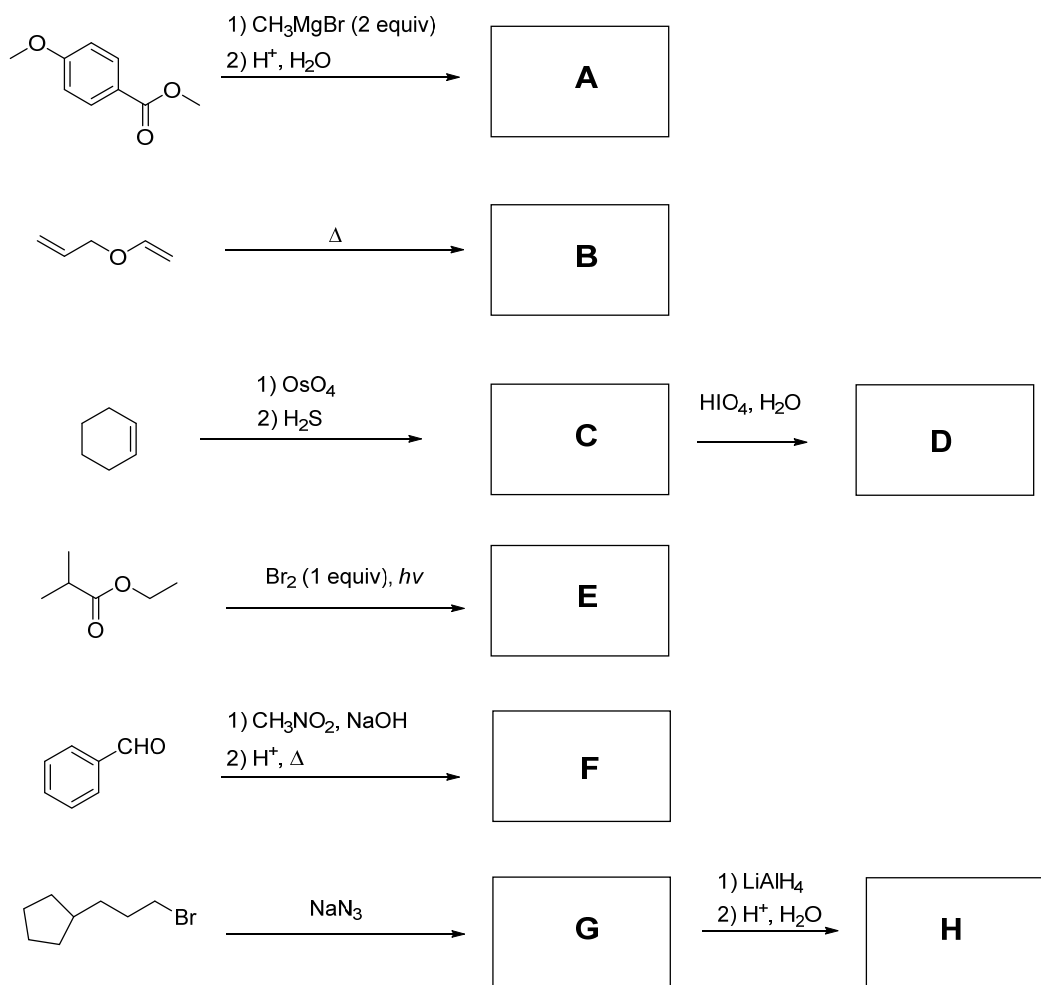


- 化合物 **A** を IUPAC のルールに従って命名せよ。(日本語でも英語でもよい。立体配置は、*R*, *S* 表記を用いること。)
- 化合物 **A** がとり得る二つのいす形立体配座をかけ。
- 化合物 **B** の構造式をかけ(立体異性体が存在する場合はその立体配置も示すこと)。また、そう答えた理由について簡潔に説明せよ。

化学 [3 - 2] (必須問題)

【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主生成物 **A**~**H** を構造式で示せ。立体特異的反応については立体配置を示せ。



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

金属錯体に関する次の文章を読んで、以下の問に答えよ。

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (1) は、代表的な八面体型金属錯体である。1 は黄色であるが、この錯体中の NH_3 分子のうち 3 つを Cl^- イオンで置き換えた錯体 (2) は、青緑色の粉末結晶として得られる。1 の NH_3 分子全てを F^- イオンで置き換えた錯体 (3) も知られており、この錯体は、1 とは異なり常磁性である。1 は水中で安定であるが、この錯体中の Co^{III} を Cr^{III} に置き換えた錯体 (4) は水中で徐々に分解し、水酸化物として沈殿する。これは、 H_2O 分子の Co^{III} 中心への結合力が NH_3 分子よりも弱いのに対して、(a) Cr^{III} へはより強く結合することに起因している。1 とその一電子還元体である $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ との間の水溶液中での電子移動反応は遅く、その反応速度定数は約 $2 \times 10^{-10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ である。一方、 NH_3 分子を H_2O 分子で置き換えた (b) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ と $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ との間の電子移動反応は極めて速く、その速度定数は約 $2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ である。

問 1 2 の化学式と名称を書け。

問 2 2 には、2 つの幾何異性体が可能である。そのうち青緑色の結晶は、分子中に C_3 対称軸をもつ異性体である。その異性体の名称を書け。

問 3 1 が黄色であるのに対して問 2 の異性体が青緑色となるのは、この異性体の第 1 吸収帯が 1 のものよりも長波長側にシフトするからである。長波長側にシフトする理由について、「配位子場」と「配位子場分裂」をキーワードとして含めて説明せよ。

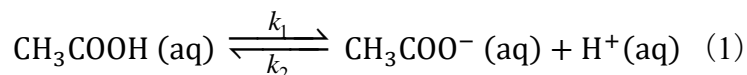
問 4 1 と 3 における不対電子数を答えよ。

問 5 下線部(a)について、 Cr^{III} 中心には H_2O 分子が NH_3 分子よりも強く配位する理由について、「d 電子数」、「 σ 結合」および「 π 結合」をキーワードとして含めて説明せよ。

問 6 下線部(b)について、 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ と $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ との間の電子移動反応が速い理由について、「配位子場」、「高スピン型」および「低スピン型」をキーワードとして含めて説明せよ。なお、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ と $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ はともに低スピン型、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ と $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ はともに高スピン型錯体である。

化学 [5] (選択問題: [4] ~ [6] の中から2題を選ぶこと)

酢酸の解離平衡反応は、近似的に反応式 (1) のように書ける。ここで、酢酸の解離定数を K_a とする。



この反応の速度定数 k_1 、 k_2 の決定には、図 1 に示す温度ジャンプ法という手法が使われる。圧力一定のもとで、温度 T_i から T_f に変化させると、系は新しい平衡組成 ($[\text{CH}_3\text{COOH}]_f$ 、 $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f$ 、 $[\text{H}^+]_f$) に向かって緩和していく。このとき、 $[\text{H}^+]$ の新しい平衡濃度からのずれを x とすると、その時間変化は、一次反応の積分型速度式 $x = x_0 e^{-t/\tau}$ に従う。ここで、 τ は緩和時間といい、緩和の速さを特徴付ける時定数である。以下の問に答えよ。

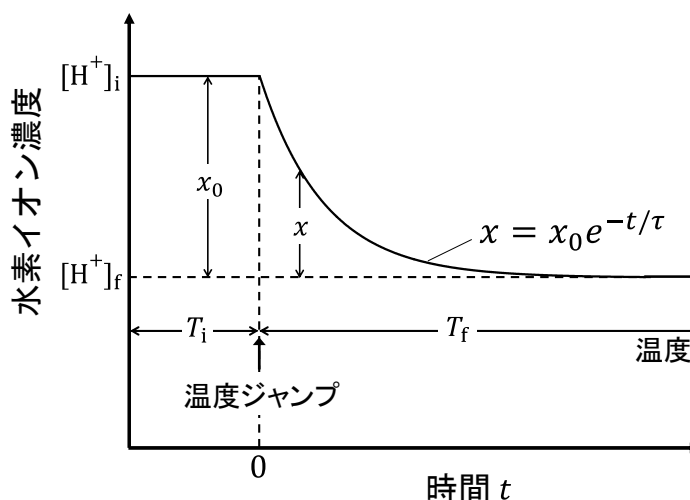


図 1 温度ジャンプにともなう $[\text{H}^+]$ の時間変化

- 問 1 温度ジャンプの後、新しい平衡へ向かう H^+ の反応速度式を、反応式 (1) の各成分の濃度と速度定数 k_1 、 k_2 を用いて書け。
- 問 2 新しい平衡組成における各成分の平衡濃度と速度定数の関係を示せ。
- 問 3 x の時間変化が $x = x_0 e^{-t/\tau}$ となることを示し、緩和時間の逆数 ($1/\tau$) を反応物の平衡濃度 ($[\text{H}^+]_f$ 、 $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f$) と速度定数 (k_1 、 k_2) を使って表せ。ただし、 x は各成分の濃度に比べて非常に小さく、速度式に現れる x^2 の項は無視できるものとする。
- 問 4 正反応の速度定数 k_1 を、 τ 、 K_a および $[\text{H}^+]_f$ を用いて表せ。

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

ある海洋生物から得られたジペプチドの構造を調べるために以下の実験を行った。

(実験)

- ジペプチドの質量分析を行ったところ、単一の分子イオンピーク ($[M+H]^+$) が複数の同位体ピークを伴って観測された (図 1)。観測分子質量 (M) をもとに、可能な分子式を求めたところ、次の 4 つの分子式が得られた。
① $C_{13}H_{15}N_2O_5Br$ 、② $C_9H_{15}N_4O_5S_2Cl$ 、③ $C_{10}H_{10}N_6O_5S_2$ 、④ $C_8H_{16}N_6O_3ClBr$
- ジペプチドを定沸点塩酸を用いて 110°C で 24 時間加水分解し、アミノ酸分析を行ったところ、L-アスパラギン酸 (Asp) と 20 種類の標準アミノ酸ではない未知のアミノ酸 X, Y, Z が観測された。それらのモル比は、Asp:X:Y:Z = 1 : 0.1 : 0.8 : 0.1 であった。
- アミノ酸 X, Y, Z を単離し、 $^1\text{H NMR}$ (D_2O , 400 MHz) により測定したところ、20 種類の標準アミノ酸の一つであるフェニルアラニンの誘導体であることがわかったが、芳香族プロトン領域に違いが見られた (表 1)。
- ジペプチドを 5% 塩酸/メタノールにより室温で 1 時間反応し、実験 1 と同様に質量分析を行ったところ、観測分子質量は実験 1 で観測された分子質量よりも 28 Da (ダルトン) 増加した。
- ジペプチドを無水ヒドラジンで 100°C 、10 時間分解した後にアミノ酸分析を行ったところ、L-アスパラギン酸のみが検出された。

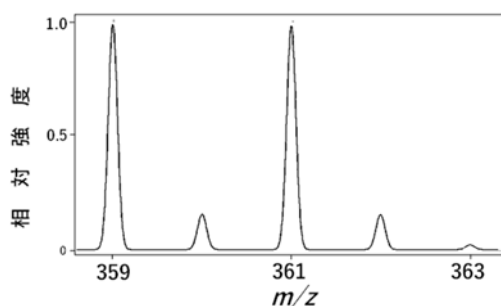


図 1. ジペプチドの分子イオン ($[M+H]^+$) 領域の質量スペクトル。 M は分子質量、 H^+ はプロトンの質量。分子イオンは複数の同位体ピークを伴って観測されている。

表 1. アミノ酸 X, Y, Z の $^1\text{H-NMR}$ 。カップリング定数が 4 Hz 以上の分裂パターンを示している。s: 一重線、d: 二重線、t: 三重線

アミノ酸 X	アミノ酸 Y	アミノ酸 Z
7.54 ppm (s, 1H)	7.71 ppm (d, 1H)	7.59 ppm (d, 2H)
7.56 ppm (d, 1H)	7.41 ppm (t, 1H)	7.24 ppm (d, 2H)
7.34 ppm (t, 1H)	7.29 ppm (t, 1H)	
7.31 ppm (d, 1H)	7.39 ppm (d, 1H)	

以下の問いに答えよ。

問 1. 質量分析では元素を構成する同位体は分離し、その同位体ピークの強度は同位体の存在度を反映する。図 2 は C_{60} フラーレンの分子イオン (M^+) 領域の質量スペクトルである。表 2 を参考にして、721 に観測されている同位体ピーク $^{12}C_{59}^{13}C_1$ の存在度を $^{12}C_{60}$ に対する比として小数点以下 2 桁目まで求めよ。

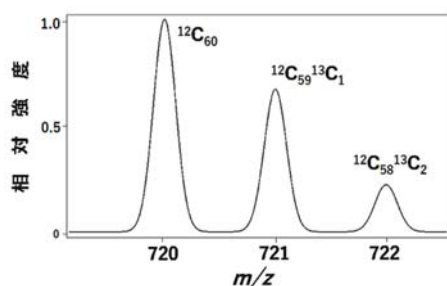


図 2. C_{60} フラーレンの分子イオン (M^+) 領域の質量スペクトル

表 2. C, H, O, N, S, Cl, Br の同位体と存在度

核種	存在度 (%)	核種	存在度 (%)
^{12}C	98.89	^{32}S	95.02
^{13}C	1.11	^{33}S	0.75
1H	99.98	^{34}S	4.21
2H	0.02	^{36}S	0.02
^{16}O	99.76	^{35}Cl	75.77
^{17}O	0.04	^{37}Cl	24.23
^{18}O	0.20	^{79}Br	50.69
^{14}N	99.63	^{81}Br	49.31
^{15}N	0.37		

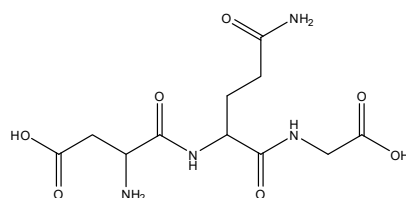
問 2. 実験 1 で、図 1 の分子イオン領域に観測された同位体ピークの強度比に最も合致する分子式は①～④のどれか理由をつけて答えよ。なお、各元素の同位体の存在度は表 2 を参考にしてもよい。

問 3. 問 1 で答えた化合物の不飽和度を答えよ。

問 4. 一般に二置換ベンゼンには *ortho*, *meta*, *para* 置換体の 3 種類存在する。表 1 のアミノ酸 X, Y, Z はそれぞれどの置換体であるか答えよ。

問 5. 実験 4 で、分子質量が 28 Da 増加した理由を述べよ。

問 6. 以下に示すトリペプチドに対して、実験 5 と同様にヒドラジン分解を行った。生成物の構造を全て記せ。なお、立体化学は考慮しなくてよい。



Asp-Gln-Gly

問 7. アミノ酸 Y を含むジペプチドの構造を記せ。なお、立体化学は考慮しなくてよい。