

令和7年度4月および令和6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6年8月22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、[2-1]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】

以下の問に答えよ。特に指定がない限り、中性原子、中性分子の基底状態を考えること。

問 1 次の文章を読み、以下の問に答えよ。電子配置を示す時は次の例にしたがうこと。

例) Li: $(1s)^2(2s)^1$

スレーター則により軌道殻電子が感じる有効核電荷を推測することができる。有効核電荷 (Z_{eff}) は、実際の核電荷 (Z) から遮蔽定数 (σ) を差し引いて求める ($Z_{\text{eff}} = Z - \sigma$)。 σ は、以下の法則に従い決めることができる。

- 対象原子の電子配置を書き出し、以下のように軌道殻電子をグループ分けする。ただし、同じ主量子数の s 軌道と p 軌道は同じグループとする。 d 軌道と f 軌道はそれぞれ独立したグループである。
[1s] [2s2p] [3s3p] [3d] [4s] …
- Z_{eff} を求める対象の電子の所属するグループよりも右側のグループの電子からの遮蔽への寄与は無視する。
- s 軌道や p 軌道の電子を対象とする場合、その電子のグループ内の電子から受ける遮蔽は、1 電子あたりの係数を 0.35 として計算する。そして、主量子数が 1 小さい軌道の 1 電子あたりの係数は 0.85、さらに主量子数の小さい軌道の 1 電子あたりの係数は全て 1.00 とする。これらを足し合わせて σ を決める。
- d 軌道や f 軌道の電子を対象とする場合、その電子のグループ内の 1 電子あたりの係数を 0.35 とし、より左側のグループの 1 電子あたりの係数は、全て 1.00 とする。

(1) P および ${}_{73}\text{Ta}$ の電子配置を記せ。

(2) P の 3s 軌道電子の σ を計算し、 Z_{eff} を求めよ。計算式も示すこと。

- (3) 電子の感じる Z_{eff} は、その電子のイオン化エネルギーに関係する。ここで、第 4 周期の d ブロック元素では、原子番号の小さな Sc や Ti はそれぞれ +3 価や +4 価といった酸化数を安定にとるのに対して、原子番号の大きな Cu や Zn は +2 価の酸化状態を安定にとり、より高い酸化状態にはなりにくい。このような傾向をもつ理由について、 Z_{eff} に基づいて考えると、以下の(a)と(b)があげられる。

Ti と Zn を例として、スレーター則による外殻電子の Z_{eff} の計算に基づいて以下の(a)および(b)の要因を説明せよ。

(a) Ti と Zn の 3d 軌道電子の Z_{eff} に大きな差が生じる。

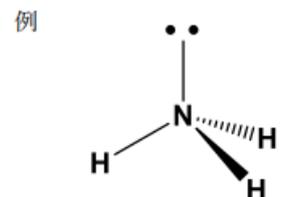
(b) Ti と Zn の 4s 軌道電子の Z_{eff} には、3d 軌道電子に比べると大きな差は生じない。

問 2 次の文章を読み、以下の問に答えよ。

SF_4 や SF_6 のような 8 電子則を超えて 1 つの原子の周りに 10 個や 12 個といった多くの電子が必要となる化合物を (ア) とよぶ。このような化合物が安定に存在することを説明するにあたり、原子価結合法では、価電子軌道とより高エネルギーの空の軌道との (イ) 軌道を考える必要が生じる。しかし、化合物によっては、十分な安定性を説明できない場合が考えられる。一方、(ウ) 法では、電子が化合物全体に広がっているととらえることで、その安定性を上手く説明することができる。例えば SF_6 について考えると、1 結合当たりの結合次数は 1 を下回るが、安定な化合物としての存在を説明できる。実際に SF_6 は、常温で安定性の高い気体として存在する。

(1) (ア)、(イ)、(ウ) に入る適切な語句を答えよ。

(2) SF_4 の立体構造を原子価殻電子対反発モデルを考慮し、右の例にならって記載せよ。

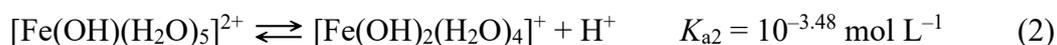
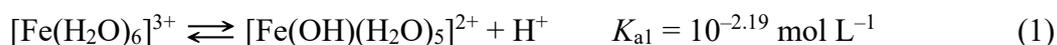


化学 [1 - 2] (必須問題)

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

次の Fe^{3+} に関する文を読み、以下の問に答えよ。すべての問題について計算過程も示すこと。溶液の温度は $25\text{ }^\circ\text{C}$ とする。ただし、 $1\text{ L}=1\text{ dm}^3$ である。水のイオン積は、 $1.0 \times 10^{-14}\text{ mol}^2\text{ L}^{-2}$ である。

水和した Fe^{3+} は次のように酸解離を示す。その酸解離定数 K_{a1} 、 K_{a2} も併記する。



$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ を水に溶かすと、最初は透明な水溶液ができるが、しばらく放置すると $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の沈殿が生成する。 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の沈殿を生成させないためには、(i) 酸を添加する、(ii) F^- のような配位子 (マスキング剤) を加える、等の方法がある。

問 1 初濃度をいずれも $1.00 \times 10^{-2}\text{ mol L}^{-1}$ になるように $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ と HNO_3 を水に溶かした。 Fe^{3+} について式(1)の平衡反応のみを考慮して、この水溶液中の H^+ の濃度を計算せよ。

問 2 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の溶解度積 K_{sp} は $7.1 \times 10^{-40}\text{ mol}^4\text{ L}^{-4}$ である。初濃度 $1.00 \times 10^{-4}\text{ mol L}^{-1}$ の $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液に、体積変化が無視できるくらいの極少量の HNO_3 水溶液を加えて pH を 2.00 に調整した。この条件で平衡に達するまで十分な時間をおいた場合、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ が沈殿するか、しないかを根拠を示して判断せよ。式(1)および(2)のいずれの平衡反応も考慮すること。

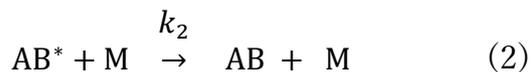
問 3 初濃度 $1.00 \times 10^{-4}\text{ mol L}^{-1}$ の $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液に、体積変化が無視できるくらいの極少量のフッ化水素酸(HF)水溶液と NaOH 水溶液を加えて、HF の初濃度を 0.100 mol L^{-1} 、pH を 5.00 にした。この条件で平衡に達するまで十分時間をおいた場合、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ が沈殿するか、しないかを根拠を示して判断せよ。ただし、 FeF^{2+} 、 FeF_2^+ 、 FeF_3 の全生成定数はそれぞれ $\beta_1 = 10^{5.2}\text{ mol}^{-1}\text{ L}$ 、 $\beta_2 = 10^{9.2}\text{ mol}^{-2}\text{ L}^2$ 、 $\beta_3 = 10^{11.9}\text{ mol}^{-3}\text{ L}^3$ であり、この pH では HF はすべて酸解離しているとみなしてよい。また、式(1)および(2)のいずれの平衡反応も考慮すること。

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】

以下の文を読み、問に答えよ。

反応速度定数 k をもつ気相反応 $A + B \xrightarrow{k} AB$ の反応機構について調べたところ、定常状態近似を適用できる活性錯合体 AB^* の生成と分解の速度定数 k_1 、 k_{-1} を有する素反応(1)、および活性錯合体 AB^* が第三体分子 M (A 、 B ではない)と衝突して速度定数 k_2 で脱励起する素反応(2)が明らかになった。



反応速度定数 k は、 M の低濃度極限領域では傾き k_0 で濃度 $[M]$ に比例するが、 M の高濃度極限領域では k_∞ に漸近する。

上述の反応機構における各化学種の濃度 $[A]$ 、 $[B]$ 、 $[AB]$ 、 $[AB^*]$ 、 $[M]$ および各速度定数 k_1 、 k_{-1} 、 k_2 を用いて以下の問に答えよ。

問1 M の全濃度領域で適用できる AB の反応速度定数 k の式を求めよ。

問2 M の低濃度極限領域における k_0 を求めよ。

問3 M の高濃度極限領域における速度定数 k_∞ を求めよ。

M の低濃度極限領域と M の高濃度極限領域における k_0 と k_∞ を用いて以下の問に答えよ。

問4 M の全濃度領域における k を k_0 、 k_∞ 、 $[M]$ のみを用いて表せ。

問5 解答用紙の図1に k と $[M]$ の関係を表すグラフを実線で描き、傾き k_0 と漸近値 k_∞ を図中に示せ。

問6 高層大気において(1)、(2)式のような反応が良く見られるが、(2)式における活性錯合体 AB^* の脱励起は第三体分子 M との一回の衝突では起こらず、様々な条件に左右される。(2)式における脱励起の速度定数が $(1/2)k_2$ の値であるときの曲線を点線でグラフに描き加えよ。

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】

ハミルトニアンが、

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2$$

と表される一次元調和振動子のシュレディンガー方程式に関する以下の間に答えよ。ただし、 $k = m\omega^2$ で、 x は変位座標、 m は粒子の質量、 ω は角振動数、 \hbar はプランク定数を 2π で割ったものとする。

問1 一次元調和振動子の基底状態の波動関数は、

$$\psi_0(x) = N \exp\left(-\frac{1}{2} Bx^2\right)$$

で表される。ここで、 N 、 B は定数とする。この波動関数が規格化されているとして、 N^2 を B で表せ。ただし、積分には、 $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$ を用いること。

問2 問1の波動関数を用いてエネルギーを表すと、

$$E_0 = \int \psi_0^*(x) \hat{H} \psi_0(x) dx = \frac{1}{4} \left(\frac{\hbar^2 B}{m} + \frac{m\omega^2}{B} \right)$$

となる。 B を変数として、 E_0 が極小となる B の値を求め、そのときのエネルギー E_0 も求めよ。

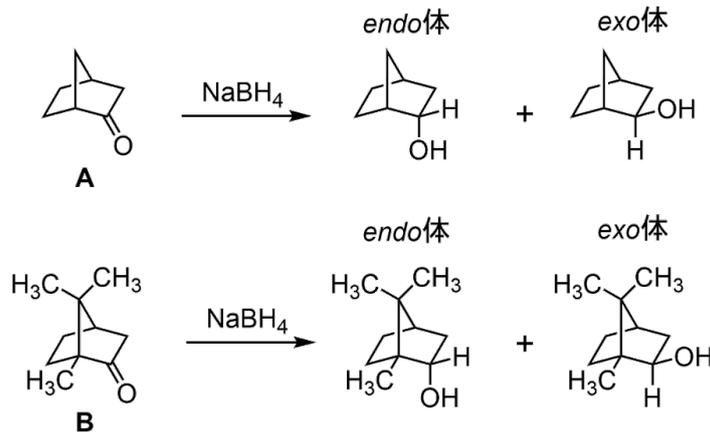
問3 問1と問2で求めた一次元調和振動子の基底状態の波動関数を図示すると、波動関数は古典的には禁止されている x の範囲までしみだしていることがわかる。この現象を何というか答えよ。

問4 一次元調和振動子のシュレディンガー方程式から得られる量子力学的な基底状態と古典力学の一次元調和振動子の粒子の運動のそれぞれにおいて、粒子を見出す確率が最も高い位置 x はそれぞれどこか求めよ。ただし、古典力学の一次元調和振動子も問2で求めた E_0 と同じエネルギーをもつものとする。

化学 [3-1] (必須問題)

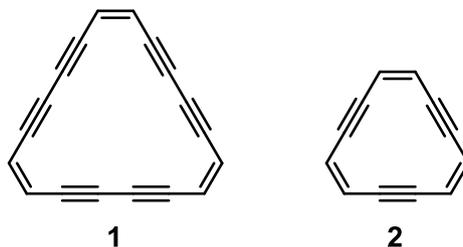
【注意: 化学[3-1]と[3-2]は別々の解答用紙に解答すること】

問 1 ケトン A, B は水素化ホウ素ナトリウムで還元すると立体選択的に反応が進行し、endo 体あるいは exo 体の一方の立体配置のアルコールを主生成物として与えた。A と B の還元反応は endo 体、exo 体のどちらを主生成物として与えるか答えよ。また、その立体選択性が得られる理由を文章および図を用いて答えよ。(出典: *J. Am. Chem. Soc.* 1966, 88, 2811.)



問 2. 化合物 1, 2 の性質を説明する以下の文章において、(i) ~ (ix) に入る適切な語句・数字等をア~セの記号の中から選び答えよ(同じ記号を複数回使用してもよい)。(A) ~ (C) には対応する数字を書け。

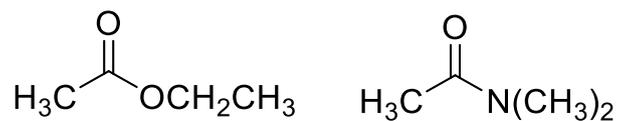
「化合物 1 は、環状 π 共役系に(A)個の π 電子を有するため(i)の化合物であり、化合物 2 は環状 π 共役系に(B)個の π 電子を有する(ii)の化合物である。 ^1H NMR 測定を行ったところ、化合物 1 の水素は環電流の(iii)により、(iv)側の(v)ppm に(vi)のパターンでシグナルを与え、化合物 2 の水素は化合物 1 よりも(vii)側の(viii)ppm に(ix)のパターンでシグナルを与えた。 ^{13}C NMR 測定*では、化合物 1 は(C)本のピークを与えた。」(出典: *J. Am. Chem. Soc.* 1966, 88, 2608.; *J. Am. Chem. Soc.* 1967, 89, 5991.)



ア: 芳香族性、イ: 反芳香族性、ウ: 非芳香族性、エ: 遮蔽効果、
オ: 反遮蔽効果、カ: 一重線、キ: 二重線、ク: 三重線、ケ: 4.45、
コ: 7.02、サ: 高磁場、シ: 低磁場、ス: $4n\pi$ 、セ: $(4n+2)\pi$

* ^{13}C NMR 測定は、 ^1H とのカップリングを消去した条件で行っている。

問 3 以下に示すエステルとアミドを塩基性の水溶液中で加水分解するとき、反応速度が遅いのはどちらか。その理由を説明せよ。



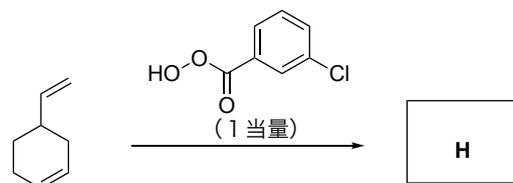
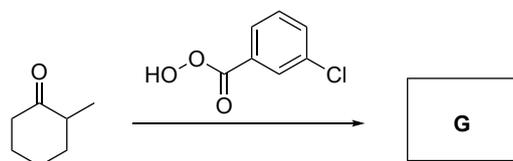
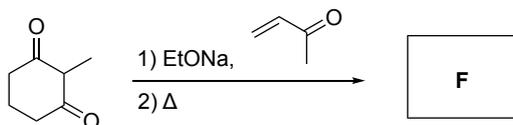
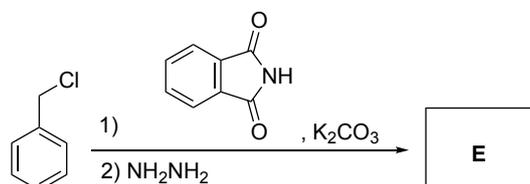
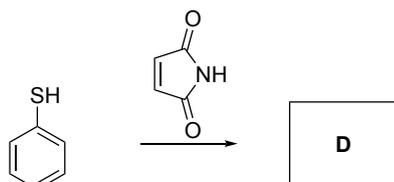
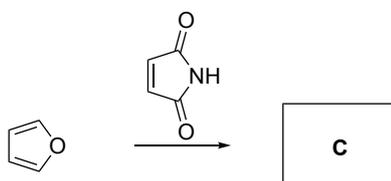
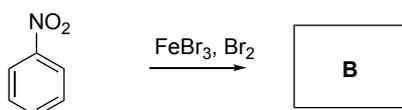
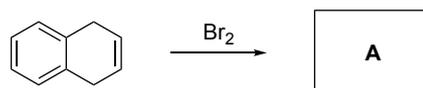
問 4 シクロペンタジエンのメチレン水素の酸性度は著しく高く ($\text{p}K_a = \text{約 } 16$)、一方、シクロプロペンのメチレン水素の酸性度は低い ($\text{p}K_a = \text{約 } 60$)。その理由を説明せよ。



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。A については、生成物の立体配置を示すこと。



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

以下の問に答えよ。

問 1 図 1 は +2 の酸化数をもつ第 4 周期の金属イオンの水和エンタルピーの値をまとめたグラフである。

- (1) V が図 1 の曲線の極大を示す理由を述べよ。
- (2) Cu が図 1 の曲線の極大を示す理由を述べよ。
- (3) Mn が図 1 の曲線の極小を示す理由を述べよ。

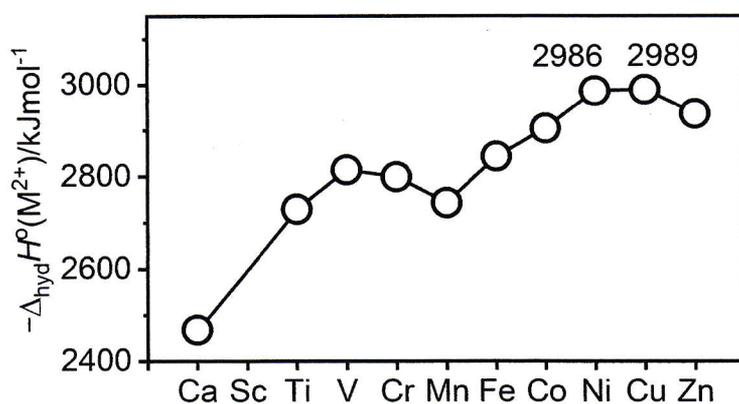


図 1

問 2 $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ は常磁性で 2 個の未対電子をもつ。一方、 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ は反磁性である。これら 2 つの錯イオンの立体構造と d 軌道のエネルギー準位図を図示せよ。また、d 電子の電子配置をエネルギー準位図内に示せ。立体構造については、その名称も示せ。

問 3 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ と $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ を水溶液中で混合したところ、 $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ と $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ が得られた。

- (1) 反応の前後で、Cl⁻イオンは Co から Cr に移動している。この理由を反応機構の観点から述べよ。
- (2) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ から $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ への 1 電子移動反応における反応速度定数の値 ($8 \times 10^{-5} \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$, 25 °C) は、 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ と $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ を混合した際に起こる 1 電子移動反応の反応速度定数の値 ($6 \times 10^5 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$, 25 °C) とは著しく異なる。この理由を述べよ。

化学 [5] (選択問題 : [4] ~ [6] の中から 2 題を選ぶこと)

化学熱力学に関する以下の問に答えよ。ただし、系の温度、圧力、体積、エントロピー、物質量はそれぞれ、 T 、 p 、 V 、 S 、 n で表し、その定容モル熱容量、定圧モル熱容量を $C_{V,m}$ 、 $C_{p,m}$ とする。また、数値計算では、気体定数を $R = 8.31 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とせよ。

問 1 熱力学第一法則と可逆過程に対する熱力学第二法則を表す式を用いて、内部エネルギー U とエンタルピー H に関する以下の熱力学の基本的な関係式 (1)、(2) を導け。

$$dU = TdS - pdV \quad (1)$$

$$dH = TdS + Vdp \quad (2)$$

問 2 理想気体の系について考える。この理想気体 n モルが状態 1 (p_1, V_1, T_1) から状態 2 (p_2, V_2, T_2) へ可逆的に変化したときのエントロピー変化量 ΔS は、温度と体積を用いて以下の式(3)で表されることを示せ。 $C_{V,m}$ の温度変化はないものとする。

$$\Delta S = nC_{V,m} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad (3)$$

問 3 問 2 の変化を体積の代わりに圧力を用いて表すと、式(4)になることを示せ。 $C_{p,m}$ の温度変化はないものとする。

$$\Delta S = nC_{p,m} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - nR \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) \quad (4)$$

問 4 等核二原子分子の理想気体 1.00 mol が、初期状態で $T_1 = 300 \text{ K}$ 、 $p_1 = 1.00 \text{ bar}$ (100 kPa) にあり、そこから $T_2 = 400 \text{ K}$ 、 $p_2 = 10.0 \text{ bar}$ になるように可逆的に変化をしたときのエントロピー変化量を計算せよ。ただし、この温度領域では、分子の回転は十分に励起されているが、振動は基底状態であるとする。計算過程も示すこと。

問 5 非理想気体の系では、内部エネルギーは温度だけの関数とはならず、 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ は

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad (5)$$

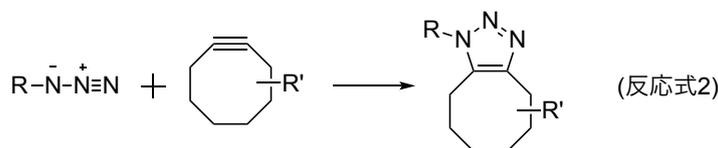
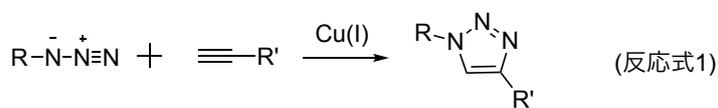
と表される。 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ という量のもつ物理的な意味を説明し、この関係式(5)を導出せよ。

問6 問5の関係式を用いて、非理想気体の系でのエントロピーの微小変化量 (dS) を温度 T と体積 V を変数として表すと、以下の式(6)のようになることを示せ。ただし、熱膨張率は $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ 、等温圧縮率は $\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ である。

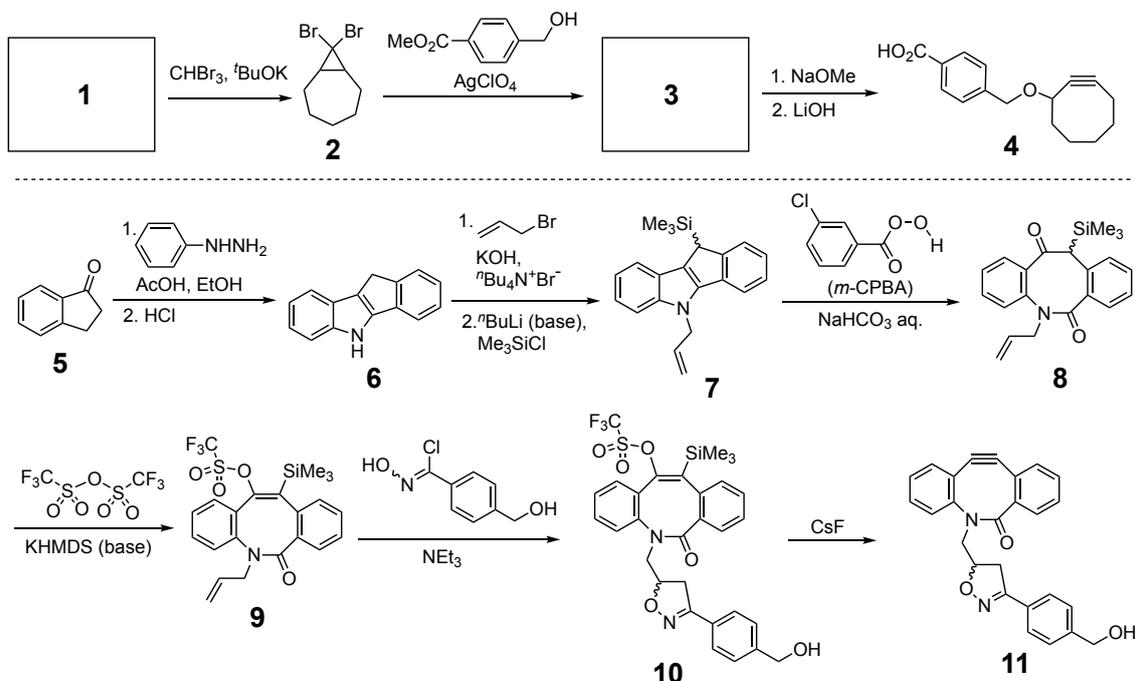
$$dS = \frac{nC_{V,m}}{T} dT + \frac{\alpha}{\kappa} dV \quad (6)$$

化学 [6] 【選択問題:[4] ~ [6] の中から 2 題を選ぶこと】

Sharpless は、ベルトのバックルがカチッと音を立てて結合するような手軽で信頼性の高い反応として、「クリックケミストリー」の概念を提唱した。その代表的な反応は、Sharpless と Meldal が同時期に発表したアジドとアルキンの 1,3-双極子環化付加反応である(反応式 1)。本反応は細胞毒性のある Cu(I)を触媒として利用するが、Bertozzi は、アルキンを歪ませることで、Cu(I)触媒無しで速やかに環化付加反応が進行することを発見した(反応式 2)。その結果、クリックケミストリーの生細胞系での利用を大きく進展させた。これらの功績で、Sharpless、Meldal、Bertozzi は、2022 年にノーベル化学賞を受賞した。



以下のスキームは、2 種類の歪みアルキン **4**、**11** の合成に関する Bertozzi の報告の一部である(*J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15046., *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3688.)。以下の問いに答えよ。



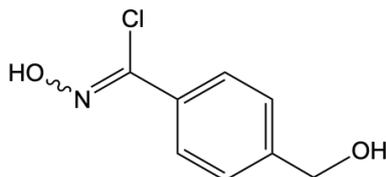
問 1 化合物 1 から 2 への反応は、反応系中でジブロモカルベン ($\text{Br}_2\text{C}:$) を生成させて利用する反応である。出発物質 1 の構造を示せ。

問 2 化合物 3 の構造式を示せ。

問 3 化合物 5 から 6 への反応は Fischer インドール合成と呼ばれる。この反応は、ヒドラゾン形成、イミン-エナミン互変異性化、[3,3]シグマトロピー転位による窒素-窒素結合の切断を経て進行する。本反応の反応機構を示せ。

問 4 化合物 6 から 7 への反応の 1 段階目は、トルエン溶媒中、KOH 水溶液を用いる反応である。本反応において、テトラブチルアンモニウムブロミド (${}^t\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Br}^-$) の添加が反応を加速させる。その理由を説明せよ。

問 5 化合物 9 から 10 の反応は、反応系中で以下の化合物が活性中間体に変換され、化合物 9 と反応する。その活性中間体の構造を示せ。



問 6 以下の化合物 4、11、12 とアジドとの反応(反応式 2)に関して、反応性の高い順に並べよ。また、その理由を記せ。

