

試験問題（平成30年度）

理学研究科物質理学専攻（化学系）

専門科目

試験時間 13:30－15:30（2時間）

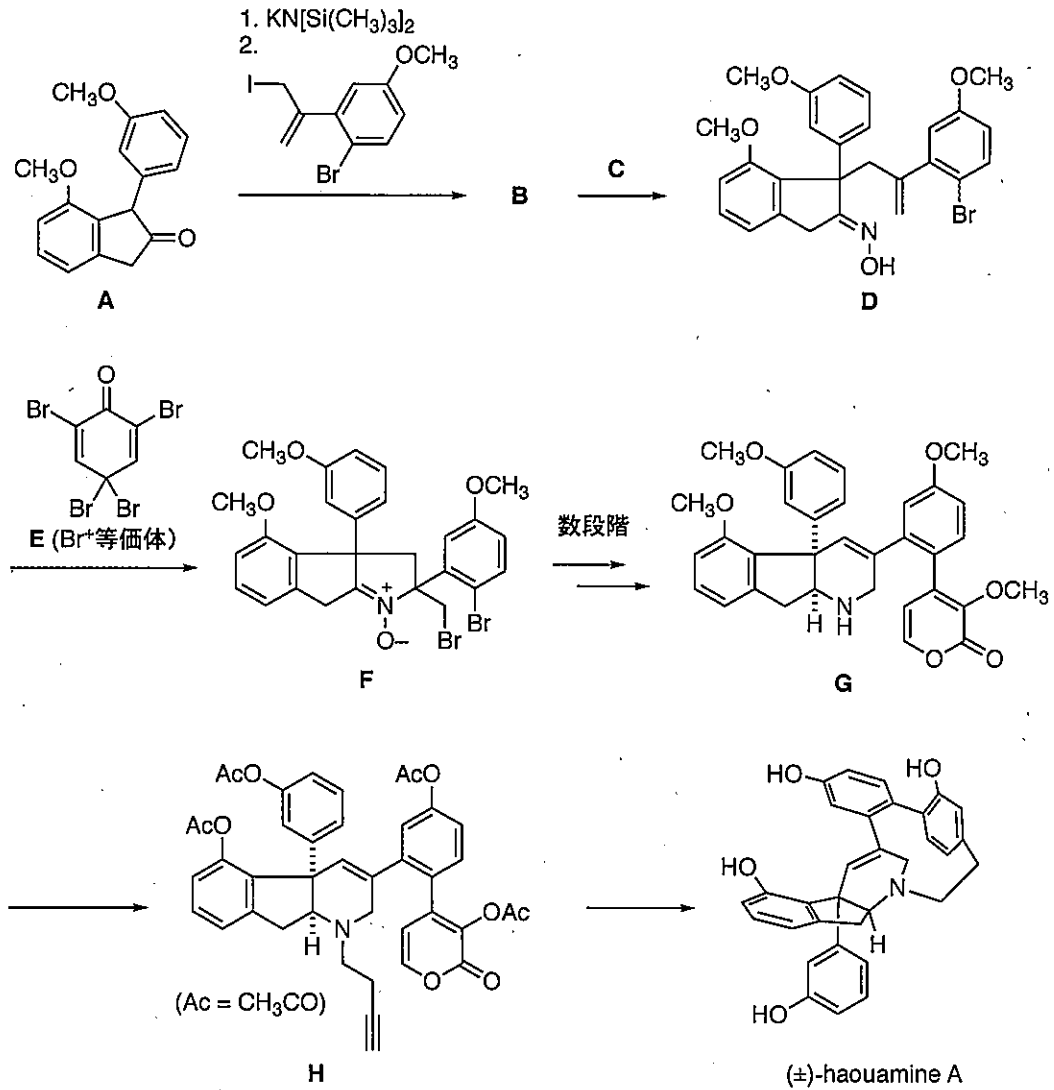
試験開始の合図までこの問題冊子を開いてはいけない。
試験開始までに、以下の注意事項をよく読むこと。

注意事項：

- 1) 解答用紙の所定の欄に受験番号を記入せよ。名前を書いてはいけない。
- 2) 有機化学（2問）、無機・分析化学（2問）、物理化学（2問）、の計6問から4問を選択せよ。一つの問題が2ページにわたることがあるので注意せよ。
- 3) ・各問題ごとに別々の解答用紙を用いること。なお、指定の解答用紙を用いる問題があるので、注意せよ。
 - ・選んだ問題番号を、解答用紙の左上に記入せよ。
 - ・各問題の解答用紙が2枚以上になるときは、第□枚の欄に（枚数）／（解答用紙枚数）の形でその旨を明記せよ。
ただし、指定の解答用紙を用いる問題を選択する場合は、解答用紙1枚のみで解答すること。

問題 1 (有機化学) (第 1 ページ)

ひずんだベンゼン環をもつ化合物として知られる(±)-haouamine A の合成に関して、以下の設問に答えよ。



- 化合物 B の構造式を記せ。
- 化合物 A から B への変換において、生成しうる異性体 (エナンチオマーではない) の構造式を記し、化合物 B が選択的に得られる理由を説明せよ。なお、反応剤 $\text{KN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ は、嵩高い塩基としての働きをする。
- 化合物 B から D への変換に適した反応剤 C を答えよ。
- 化合物 E は Br^+ 等価体として働く。その理由を説明せよ。
- 化合物 D から F への変換の反応機構を示せ。なお、化合物 E の作用については形式的に Br^+ を用いてよい。

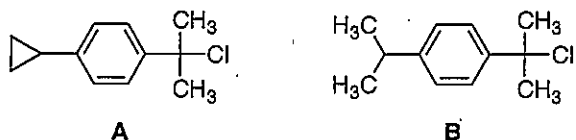
問題 1 (有機化学) (第 2 ページ)

- (f) 化合物 **G** から **H** へ効率的に変換する方法を答えよ。ただし、一段階とは限らない。
- (g) 化合物 **H** から (±)-haouamine **A** へ効率的に変換する方法を答えよ。ただし、一段階とは限らない。

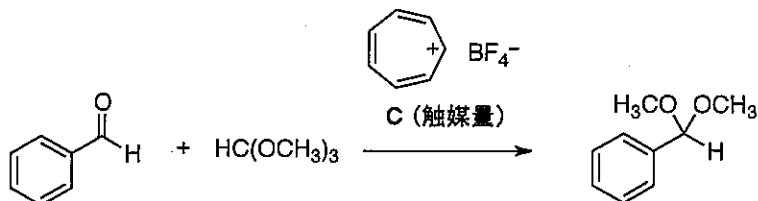
問題 2 (有機化学)

A. 以下の設問に答えよ。

- (a) 化合物 A の加水分解の速度は、化合物 B と比較して約 10 倍大きい。その理由を説明せよ。



- (b) 化合物 C は次の反応の触媒として作用する。

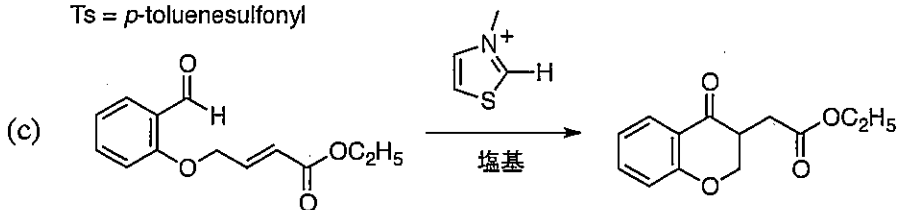
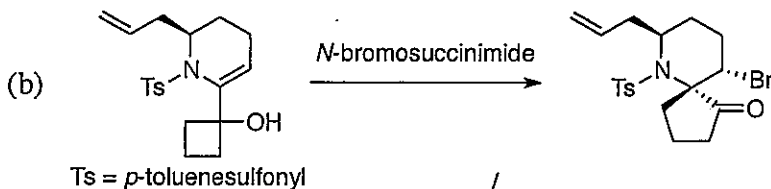
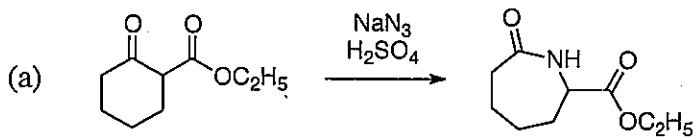


- (i) この変換の反応機構を答えよ。
 (ii) C が触媒として働く理由を述べよ。

- (c) 次の変換を効率的に行う方法を答えよ。ただし、一段階とは限らない。



B. 以下に示す変換の反応機構を記せ。変換の前後で立体化学が示されている場合、その変化がわかるように示すこと。



問題 3 (無機・分析化学)

- A. 有機金属錯体の反応に関する以下の設問に答えよ。
以下の反応式を、出発物質および生成物の立体構造が分かるように描き、完成させよ。さらに、出発物質および生成物の酸化数、d 電子数、中心金属まわりの総電子数を答えよ。
- (a) $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}(\text{CH}_3)$ と 1 気圧の H_2 との反応
 - (b) Vaska 錯体 $\text{Ir}(\text{CO})\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_2\text{Cl}$ とクロロベンゼンの反応
 - (c) $\text{Mn}(\text{CO})_5(\text{CH}_3)$ と 1 気圧の CO との反応
 - (d) ブタジエン錯体 $(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)\text{Fe}(\text{CO})_3$ と 1 当量の HCl との反応
- B. 遷移金属イオンのシアン錯体に関する以下の設問に答えよ。
- (a) 八面体型の $\text{Mn}(\text{III})$ 錯体 $[\text{MnF}_6]^{3-}$ と $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$ のうち、前者はヤーン・テラー変形を起こし、後者は起こさない。この理由を説明せよ。
 - (b) $[\text{Cr}(\text{en})_3][\text{Ni}(\text{CN})_5] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{en} = 1,2\text{-エチレンジアミン}$) の結晶中には、三方両錐型と正方錐型の $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ が存在する。2 種類の $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ の d 軌道分裂と電子配置を図示せよ。
 - (c) 金は酸素存在下、シアン化ナトリウム水溶液に溶解して、ジシアノ金(I)酸ナトリウムが生成する。 この反応は、鉱石からの金の抽出に利用される。
 - (i) 下線部の反応の化学反応式を記せ。
 - (ii) ジシアノ金(I)酸イオンの 298 K における安定度定数は、 $K = 1.0 \times 10^{39}$ である。これに対応する錯形成平衡式を書き、その平衡反応の 298 K における ΔG° を計算せよ。なお、気体定数 $R = 8.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $\ln 10 = 2.3$ とする。

問題 4 (無機・分析化学)

元素の性質に関する以下の設問に答えよ。ただし、常温、常圧は、それぞれ 298 K, 101.3 kPa とする。指定の解答用紙を用いよ。

- (a) 表 I は、元素の性質 (類似点・相違点) A~F を示したものである。A~F が、表 II のどの元素の組合せ a~f を説明しているか答えよ。
- (b) a~f の 2 つの元素は、(a) で対応させた A~F に示す相違点をもつ。A~F について、a~f の 2 つの元素の相違点を具体的に説明せよ。ただし、C, D, F の下線部は、図示して説明せよ。

表 I 類似点・相違点の組合せ

	類似点	相違点
A	単体は、常圧、70 K において、 気体である	第一イオン化エネルギーの大小
B	単体は、常温、常圧において、 面心立方格子をとる	基底電子配置
C	単体は、常温、常圧において、 体心立方格子をとる	塩化物の結晶における <u>陽イオンの配位構造</u>
D	基底状態における価電子の 主量子数は 2 である	単体 (標準状態) の <u>分子軌道のエネルギー準位図</u>
E	単一同位体である	酸化物の性質 (酸性・両性・塩基性)
F	同素体をもつ	<u>4 価フッ化物の立体構造</u> と属する点群

表 II 元素の組合せ

a	S, C
b	Cs, K
c	N, F
d	Ne, He
e	P, Al
f	Cu, Ni

問題5 (物理化学) (第1ページ)

A. 次の文章を読み、空欄ア～オにあてはまる適切な式を記せ。

気相において同種の単原子分子 A 二つから分子 B が生成する反応(1)について、分子運動論に基づき考察する。



原子 A を直径 d の剛体球とすれば、二つの原子間の衝突断面積は πd^2 となる。単位体積あたりの原子 A の個数が N , 原子間の平均相対速度が v_{rel} であるとするとき、一つの原子についての単位時間あたりの衝突数 Z は式(2)のように表される。

$$Z = \boxed{\text{ア}} \quad (2)$$

この際、すべての衝突で反応が起こるのでなく、ある割合 P で反応するとした場合、反応(1)の速度式は、 Z を用いて式(3)で表される。

$$\frac{dN}{dt} = \boxed{\text{イ}} \quad (3)$$

単原子分子 A の平均相対速度 v_{rel} は、分子運動論から式(4)のように求められる。 T は絶対温度、 k_B はボルツマン定数である。

$$v_{\text{rel}} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi\mu}} \quad (4)$$

μ は二体問題における換算質量であり、原子 A の質量 m を用いて $\mu = \boxed{\text{ウ}}$ と表される。

一方、式(1)の反応が二次反応であるとするとき、速度式は速度定数 k_r と A のモル濃度 $[A]$ を用いて次のように表される。

$$\frac{d[A]}{dt} = \boxed{\text{エ}} \quad (5)$$

式(3)に式(4)を代入し、アボガドロ定数 N_A を用いて N を $[A]$ に変換したうえで、式(5)と合わせて整理すると、速度定数 k_r は式(6)のように表される。

$$k_r = \boxed{\text{オ}} \quad (6)$$

問題 5 (物理化学) (第 2 ページ)

- B. van der Waals の状態方程式 (7) で表される気体 (1 モル) について、以下の設問に答えよ。ただし、 p は圧力、 V は体積、 T は絶対温度、 R は気体定数、 a, b は個別の気体に特有の定数 (van der Waals のパラメーター) である。

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (7)$$

- (a) 図 1 は気体の圧力と体積の関係を示したものであり、図中の曲線は各温度における式 (7) で表される気体の挙動である。
- (i) 式 (7) を変形して p について解くとともに、臨界点における温度 T_c 、圧力 p_c 、体積 V_c を、 a, b を用いてそれぞれ表せ。導出の過程も示すこと。
 - (ii) (i) の結果を用いて臨界点における圧縮因子を求めよ。
- (b) 定数 b は分子が自由に動ける有効な空間の減少分 (排除体積) を表す。
- (i) 分子を直径 d の剛体球と考えたとき、 b はどのような式で表されるか。ただし、アボガドロ定数は N_A とする。
 - (ii) 臨界点における体積 V_c から分子の直径 d を表す式を示せ。

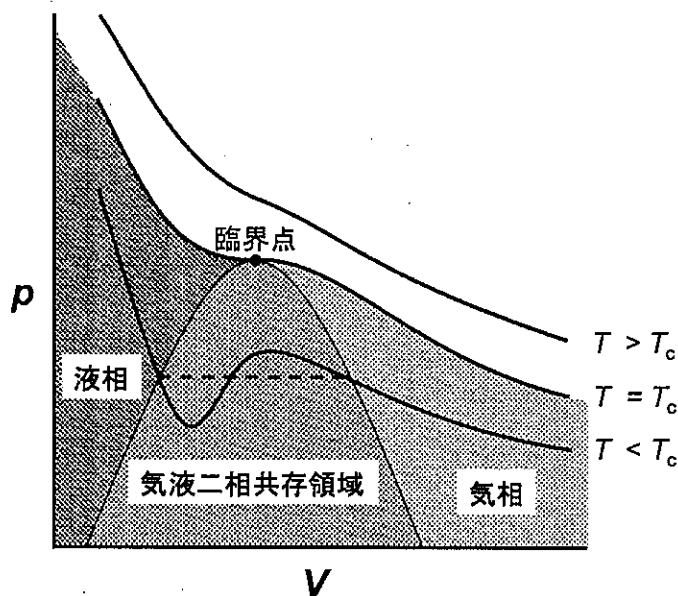


図 1

問題 6 (物理化学) (第 1 ページ)

次の文章を読んで、以下の設問に答えよ。ただし、 e は電気素量、 ϵ_0 は真空の誘電率、 a_0 はボーア半径、 h はプランク定数、また $\hbar = h/2\pi$ である。

孤立原子は永久双極子モーメントをもたないが、電場中では電子分布の中心と原子核の位置がずれるために ア が生じる。水素原子に対して、大きさ F の電場が図 1 のように加わったとすると、電子分布の中心は z 軸の イ の方向に移動し、基底状態のエネルギーは、

$$E = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} - \frac{1}{2}\alpha F^2 \quad (1)$$

となる。ここで $\alpha (>0)$ は ア 率である。

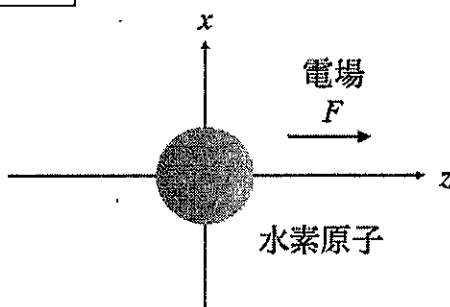


図 1

水素原子のハミルトン演算子 \hat{H}_0 は、与えられた電場中では $\hat{H} \equiv \hat{H}_0 + ezF$ に変化することをを用いて、 α を変分法で求めてみよう。試験関数として、水素原子 1s 軌道と $2p_z$ 軌道の規格化波動関数 (図 2) を用いた

$$|\varphi\rangle = c_1|1s\rangle + c_2|2p_z\rangle \quad (2)$$

を考える。ここで係数 c_1, c_2 は実数であり、 $|\varphi\rangle$ の規格化条件から

$$\langle \varphi | \varphi \rangle = 1 \quad (3)$$

を満たす。①電場がない状態の 1s 軌道および $2p_z$ 軌道のエネルギーを E_1, E_2 (図 3)、また $\mu = \langle 2p_z | ez | 1s \rangle = \langle 1s | ez | 2p_z \rangle$ とおくと、式(2)の試験関数からエネルギー期待値

$$\langle E \rangle = c_1^2 E_1 + c_2^2 E_2 + 2c_1 c_2 \mu F \quad (4)$$

が得られる。式(3)と(4)から変分法を用いて、永年方程式

$$\begin{vmatrix} E_1 - E & \mu F \\ \mu F & E_2 - E \end{vmatrix} = 0 \quad (5)$$

が導かれる。②これを解いて電場中の水素原子の基底エネルギー E_- (図 3) を求め、式(1)と比較することで α を表す式が得られる。これに $\mu = \sqrt{2}(2^7/3^5)a_0 e$ と E_1, E_2 を代入すると、③ $\alpha \approx 2.96(4\pi\epsilon_0 a_0^3)$ が得られる。

問題 6 (物理化学) (第 2 ページ)

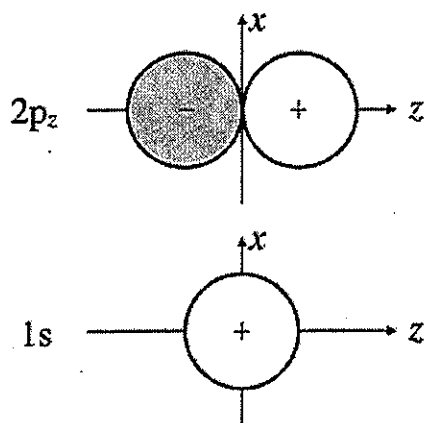


図 2

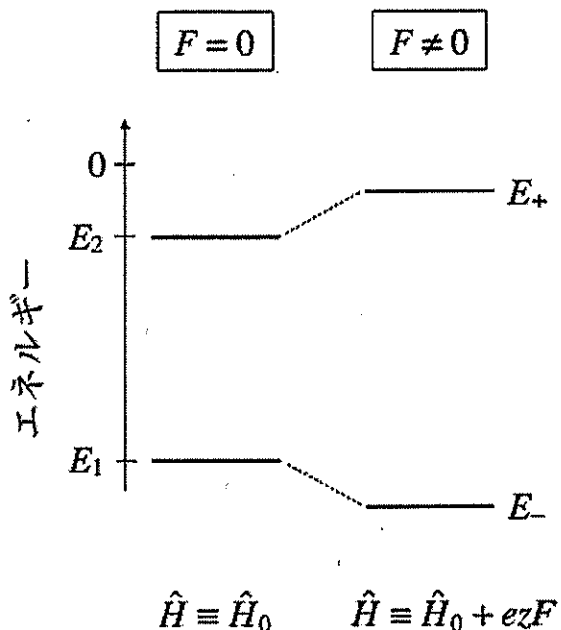


図 3

- 空欄ア～ウに入る適切な語句や式をそれぞれ記せ。
- 式(1)を参考にして、下線部①の E_1, E_2 を e, ϵ_0, a_0 を用いて記せ。
- $\langle 2p_z | \hat{H}_0 | 1s \rangle = 0$ を示せ。
- 対称性から $\langle 1s | z | 1s \rangle = 0, \langle 2p_z | z | 2p_z \rangle = 0$ となることを用いて、式(4)を導け。
- 下線部②について、 α を E_1, E_2, μ を用いて記せ。ただし $\mu F \ll E_2 - E_1$ とし、必要なら $x \ll 1$ に対して $(1+x)^a \approx 1+ax$ と近似できることを用いよ (a は実数)。
- 式(2)で係数 c_1 を正とする。電場中の基底状態について c_2 の符号が正か負かを記し、その理由を図 2 に基づいて説明せよ。
- 下線部③について、 $2p_z$ の代わりに $2s$ を試験関数に用いた場合に得られる α の値を記せ。またその理由を簡潔に説明せよ。