

試験問題 (2020 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)

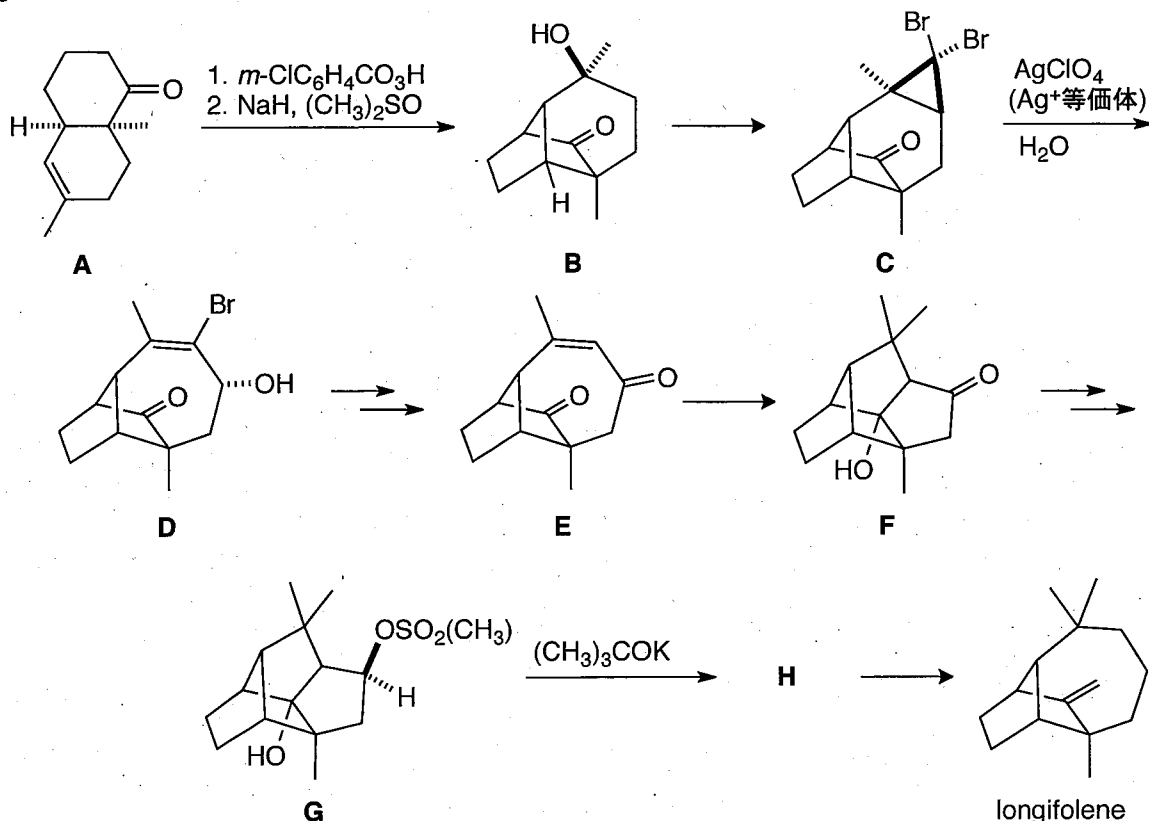
試験開始の合図までこの問題冊子を開いてはいけない。
試験開始までに、以下の注意事項をよく読むこと。

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。一つの問題が複数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。
・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。

問題 1 (有機化学)

longifolene の全合成に関する以下の設問に答えよ。



- (a) 化合物 A から B への変換の反応機構を、立体化学がわかるように記せ。
- (b) 化合物 B から C に効率よく変換する方法を記せ。ただし、一段階とは限らない。
- (c) 化合物 C から D への反応の機構を記せ。
- (d) 化合物 E と F の赤外吸収スペクトルを反応の前後で比べたところ、 ア cm^{-1} 付近の吸収帯はほとんど変化しなかったものの、 イ cm^{-1} に見られる E の鋭い吸収帯が消え、 ウ cm^{-1} に幅広い吸収帯が出現した。ア～ウにあてはまる数値を下記から選べ。

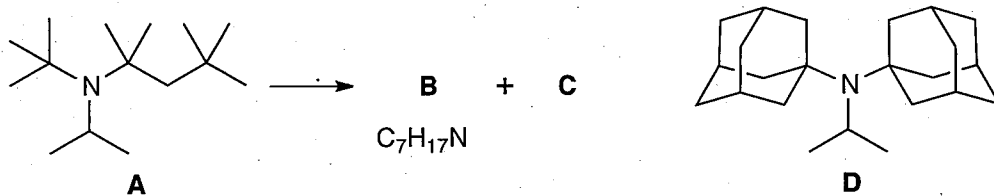
1650 1750 2260 3430 3980

- (e) 化合物 E から F に効率よく変換する方法を記せ。ただし、一段階とは限らない。
- (f) 化合物 H の構造式を立体化学がわかるように記せ。また、化合物 G から H への反応の機構を記せ。
- (g) 化合物 H から longifolene に効率よく変換する方法を記せ。ただし、一段階とは限らない。

問題 2 (有機化学) (第 1 ページ)

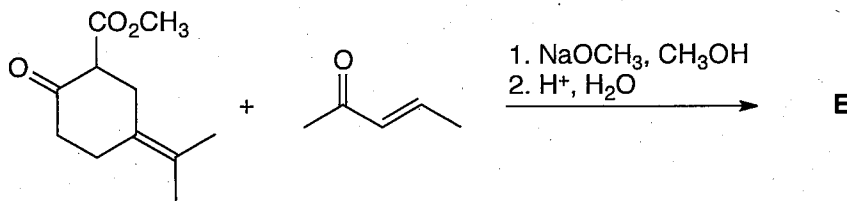
A. かさ高い置換基をもつ第三級アミンは特徴的な反応性を示す。例えば、化合物 A は 40 °C という低い温度でも徐々に B と C に分解する。①この反応は、トリクロロ酢酸の添加により加速される。しかし、かさ高い置換基でも②アダマンチル基をもつ D の場合、このような分解反応は抑えられる。以下の設問に答えよ。

- (a) 下線部①の理由を反応機構に基づいて説明せよ。
 (b) 化合物 C は複数の異性体が考えられるが、選択的に一つの異性体が得られる。その構造式を記せ。
 (c) 下線部②の理由を記せ。

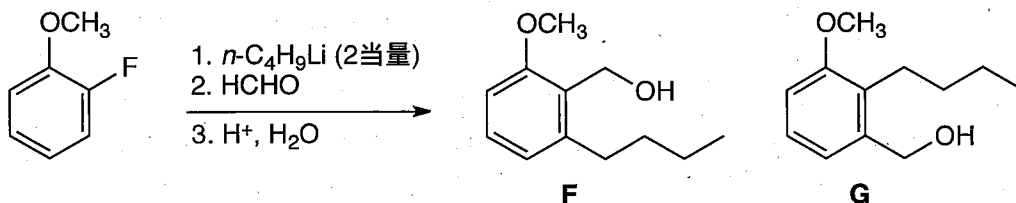


B. 以下の設問に答えよ。

- (a) 次の反応の生成物 E の構造式を、反応機構とともに記せ。

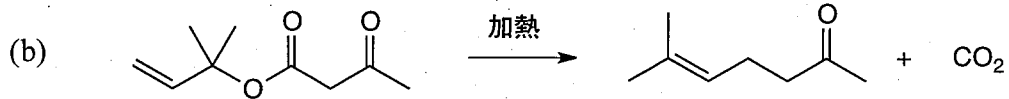
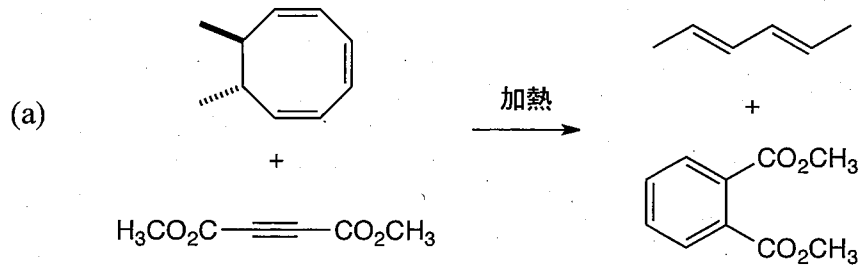


- (b) 次の変換では、F、G のどちらが主生成物として得られるか、理由とともに記せ。



問題 2 (有機化学) (第 2 ページ)

C. 以下の反応の機構を記せ。



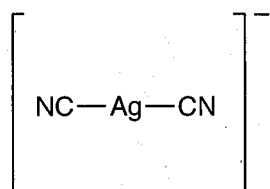
問題 3 (無機・分析化学)

次の文章を読んで、以下の設問に答えよ。

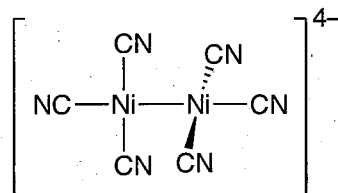
シアンラジカル (CN^\bullet) はハロゲン原子 (X) に類似した性質をもつことから擬ハロゲンとよばれ、 X_2 , HX , X^- に対応するシアン ($(\text{CN})_2$), シアン化水素 (HCN), およびシアン化物イオン (CN^-) が存在する。特に CN^- は X^- と同様に、様々な遷移金属イオンに配位して安定なシアン錯体を形成する。また、アジドイオン (N_3^-), チオシアン酸イオン (SCN^-) なども擬ハロゲン化物イオンに分類される。

- (a) シアンの構造を化学結合がわかるように記せ。
 (b) シアン化水素は水溶液中、2段階の反応によって加水分解される。最終生成物の構造式を記せ。
 (c) 下記のシアン錯体 (i) ~ (iii) の中心金属の形式酸化数と d 電子数, 中心金属周りの総電子数を示せ。

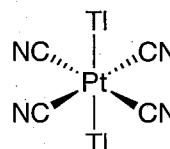
(i)



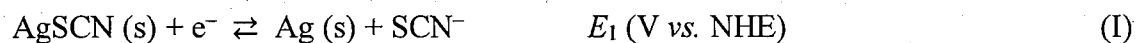
(ii)



(iii)



- (d) 水溶液中において $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ の 1 電子還元反応をおこなうとき、より正の電位で還元反応が進行するのは強酸性と中性のどちらか。理由とともに述べよ。
 (e) $[\text{Pt}(\text{bpy})(\text{SCN})_2]$ には 3 種類の異性体が存在する。それらを構造の違いがわかるように描け。bpy は 2,2'-bipyridine を表す。
 (f) AgSCN は難溶性の塩である。このような難溶性の塩の溶解度積 K_{sp} を算出する場合、塩の飽和濃度が極めて小さいことから、重量測定法での算出は困難である。このため、標準電極電位のデータを元にして K_{sp} を算出する方法が用いられる。以下の (I), (II) が与えられるとき、 E_1, E_2, F, R, T を用いて AgSCN の K_{sp} を示せ。 E_1, E_2 はそれぞれ (I), (II) の半反応の標準電極電位であり、 $E_2 > E_1 > 0$ とする。気体定数, ファラデー定数, 温度はそれぞれ, $R (\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}), F (\text{C mol}^{-1}), T (\text{K})$ とする。



問題4 (無機・分析化学)

A. リン化合物に関する次の文章を読み、以下の設問に答えよ。

リンの同素体には、黄リン (または白リン)、ア、イ が知られている。不活性ガス下で黄リンを加熱あるいは光照射すると ア が生成し、より高温高圧で黄リンを処理すると金属光沢をもつ イ が得られる。ウ の化学式で表される黄リンは、^①空気中の酸素と容易に反応するため、通常は エ 中で保存される。黄リンと酸素の反応生成物は、水と速やかに反応して オ 等を与え、沸騰させると最終的には カ になる。黄リンを塩素気流下で加熱すると、室温で液体の キ が生成し、キ を塩素とさらに反応させると、ク が生成する。キ は、様々な有機リン化合物の合成原料として用いられる。

- (a) 空欄ア～クに適切な語句または化学式を記せ。
(b) 下線部①の化学反応式を記し、生成物の構造式を立体化学がわかるように記せ。

B. 遷移金属錯体の溶液の光吸収に関する以下の設問に答えよ。

- (a) $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ と比べて、 $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ の可視光領域の吸収は、モル吸光係数が2桁ほど大きい。この差が生じる理由を、配位構造の違いに着目して説明せよ。
(b) $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ と比べて、 $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ の可視光領域の吸収は、モル吸光係数が非常に小さい。この差が生じる理由を説明せよ。
(c) コバルト錯体 $[\text{CoF}_6]^{3-}$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 、 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ の溶液の色は、緑色、橙色、無色 (濃縮すると薄黄色) のいずれかである。各錯体の溶液の色を答え、そのように考えた理由を、軌道相互作用の観点から答えよ。

問題5 (物理化学) (第1ページ)

A. 水の性質について、以下の設問に答えよ。解答の過程も示すこと。ただし、 p は圧力、 V は体積、 T は絶対温度、 H は系のエンタルピー、 S は系のエントロピーである。また、必要であれば気体定数として $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ を用いてよい。

- (a) 氷、水、および水蒸気は、平衡状態では三重点とよばれるある一点 (温度: $T_3 = 273 \text{ K}$, 圧力: $p_3 = 6.12 \times 10^2 \text{ Pa}$) でしか共存しないことを、ギブスの相律に基づいて説明せよ。
- (b) 水の三態を表す相図の概形を描け。三重点と臨界点 (温度: $T_c = 647 \text{ K}$, 圧力: $p_c = 2.15 \times 10^7 \text{ Pa}$) を明示すること。
- (c) 任意の温度 T における水の蒸気圧 p を示す式を、クラペイロンの式(1)から誘導せよ。この際、1 bar における水の沸点は 373 K であり、水 1 mol が 1 bar の条件下で気化する際の標準モル蒸発エンタルピー $\Delta_{\text{vap}}H^\circ$ は温度によって変化せず、蒸気は完全気体とみなしてよい。

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \quad (1)$$

- (d) ①アイススケートでは、接地面積の小さな靴底の刃で圧縮されることで氷が融けて水膜が生成し、その潤滑作用によって滑走できると考えられる。
- (i) 刃の接地面積を $A \text{ (m}^2\text{)}$ 、体重を $M \text{ (kg)}$ 、重力加速度を $g \text{ (m s}^{-2}\text{)}$ とした場合、氷の融点の変化 $\Delta T \text{ (K)}$ を、 A, M, g を用いた式で示せ (数値は計算しなくてよい)。なお、1 bar における氷の融点は 273 K である。また、氷から水への体積変化は $\Delta_{\text{fus}}V = -1.59 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ 、融解モルエンタルピー変化は $\Delta_{\text{fus}}H = 334 \text{ kJ mol}^{-1}$ であり、いずれも温度と圧力によって変化しないと仮定してよい。
- (ii) (i) で得られた式に基づき、下線部①の条件で氷が融けることを定性的に説明せよ。
- (e) 氷の結晶中 (図1) では、酸素原子が正四面体構造をとり、隣接する酸素原子の間に水素原子が一つずつ存在する。水素原子はどちらか一方の酸素原子と共有結合を形成し、もう一方と水素結合を形成するが、それぞれの酸素原子には必ず2個の水素原子が共有結合していなければならない。これらの規則を満たせば、水素原子の位置は様々な組み合わせをとりうる。この水素原子の位置の自由度が絶対零度においても保たれるとして、水 1 mol からなる氷の残余エントロピーを示せ (数値は計算しなくてよい)。

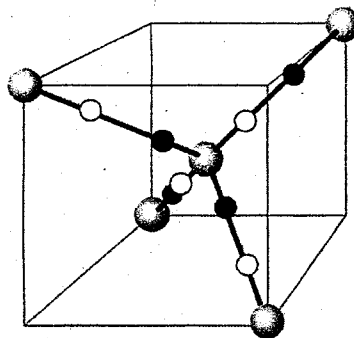


図1 氷の結晶の模式図: 大きな丸は酸素原子を示す。小さな黒丸と白丸は水素原子の異なる位置を表し、2か所のうちどちらか一方を占める。

問題5 (物理化学) (第2ページ)

B. 次の文章を読み、以下の設問に答えよ。

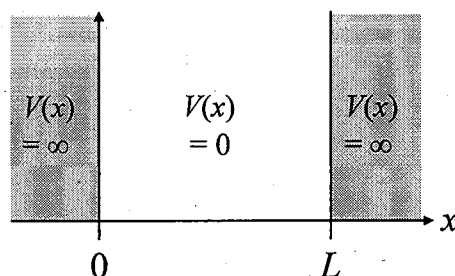
エーレンフェストの定義では、**ア**の温度に関する n 階導関数が不連続点を有する場合を n 次相転移とよぶ。1次相転移では相転移温度 T_c において、**イ**、**ウ**、**エ**が温度の変化に対して不連続となるが、2次相転移ではこれらの量が連続的である一方、**オ**は不連続となる。1次相転移では**エ**が不連続となるため潜熱が発生し、 T_c において**オ**が発散する。また、本来の転移温度を越えても相変化が生じずに、過熱状態や過冷却状態などの**カ**状態が現れる場合がある。2次相転移には構造の変化を伴わずに**キ**状態が変化する場合や、**イ**を一定に保ったままで秩序-無秩序型の構造変化を示す例が多い。

- (a) 空欄ア～キに入る適切な語句を記せ。
- (b) 1次相転移において、一定圧力下、 T_c の前後で以下の熱力学パラメーターが示す変化の概形を図示せよ。横軸に温度 T 、縦軸にそれぞれのパラメーターをとること。また、図中に T_c を明示すること。
- (i) 体積 V , (ii) エンタルピー H , (iii) エントロピー S ,
(iv) ギブスエネルギー G , (v) 定圧熱容量 C_p

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、プランク定数 $h = 6.6 \times 10^{-34} \text{ J s}$ 、 $\hbar = h/2\pi$ である。

固有状態の重ね合わせでできた量子状態の時間発展を、図のような x 軸方向の1次元井戸型ポテンシャル $V(x)$ に束縛された1個の電子について考えよう。



量子系の時間発展は時間依存シュレディンガー方程式で記述される。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = \hat{H} \Psi(x, t) \quad (1)$$

ここで $\Psi(x, t)$ は時間 t に依存した波動関数である。ハミルトン演算子 \hat{H} が時間によらない場合、式(1)は変数分離法によって解くことができ、次のような形の解が得られる。

$$\Psi_n(x, t) = \phi_n(x) \exp(-iE_n t / \hbar) \quad (2)$$

ここで $\phi_n(x)$ および E_n は、図のポテンシャル $V(x)$ についての (時間に依存しない) シュレディンガー方程式の固有関数と固有エネルギーである。また n は量子数である。式(2)は固有状態の波動関数 $\Psi_n(x, t)$ が時間によってどのように変化するかを表している。

電子の質量を m とすると、 $0 \leq x \leq L$ におけるハミルトン演算子は

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \quad (3)$$

である。境界条件を考慮すると、シュレディンガー方程式から次の固有関数と固有エネルギーが得られる (ただし、 $n = 1, 2, 3, \dots$)。

$$\phi_n(x) = A_n \sin(a_n x) \quad (4)$$

$$E_n = \boxed{\text{ア}} n^2 \quad (5)$$

ここで、 $a_n = \boxed{\text{イ}}$ 、また A_n は規格化定数 (実数) で $A_n = \boxed{\text{ウ}}$ である。

さて、基底状態 ϕ_1 と第1励起状態 ϕ_2 からなる次の重ね合わせ状態を考える。

$$\Psi(x, t) = N[\phi_1(x) \exp(-iE_1 t / \hbar) + \phi_2(x) \exp(-iE_2 t / \hbar)] \quad (6)$$

ただし N は規格化定数 (実数) である。このとき、例えば ϕ_1 に系を見出す確率は $\boxed{\text{エ}}$ であり、時間によらず一定である。これに対して、電子の存在確率密度分布は、

$$P(x, t) = N^2[\phi_1(x)^2 + \phi_2(x)^2 + 2\phi_1(x)\phi_2(x)\cos(\boxed{\text{オ}})] \quad (7)$$

となり、時間の関数として①周期的に変化する。式(7)のような重ね合わせ状態は量子波束とよばれ、これによって電子の運動が記述できることがわかる。

問題 6 (物理化学) (第 2 ページ)

- (a) 空欄ア～ウに入る適切な式をそれぞれ記せ。
- (b) $\phi_1(x)$ および $\phi_2(x)$ を特徴がわかるように x の関数としてそれぞれ図示せよ。
- (c) 式(6)が時間依存シュレディンガー方程式の解であることを示せ。
- (d) 空欄エに入る適切な値を, 理由とともに記せ。
- (e) 空欄オに入る適切な式を記せ。
- (f) 下線部①について, 周期 T を E_1 および E_2 を用いて記せ。
- (g) $L = 1.66 \text{ nm}$ の場合, 基底状態のエネルギーは $E_1 = 2.2 \times 10^{-20} \text{ J} (= 0.14 \text{ eV})$ である。周期 T を求めよ。
- (h) 下線部①について, 時刻 $t = 0$ および $t = T/2$ における電子の存在確率密度分布を, その特徴がわかるように x の関数としてそれぞれ図示せよ。