

令和4年度 広島大学大学院先進理工系科学研究科入学試験問題

基礎化学プログラム

専 門 科 目

令和3年8月26日 9:00~12:00

注 意 事 項

1. 以下の用紙が配付されている。

問題用紙（表紙を含む） 11枚

解答用紙 6枚

選択問題指定用紙 1枚

下書き用紙 1枚

2. 問題は全部で**6**問ある。この中から**必須問題3**問と、**選択問題2**問を選んで、**計5**問に**解答せよ**。

3. 解答用紙、選択問題指定用紙及び下書き用紙の全てに**受験番号**を記入せよ。

4. 解答は問題ごとに指定された用紙を用い、用紙の枠内に記入せよ。選択問題指定用紙では、選択した二つの問題の番号のみを○で囲むこと。

5. 試験終了時には、全ての解答用紙、選択問題指定用紙及び下書き用紙を提出すること。

このページは白紙である

令和4年度 広島大学大学院先進理工系科学研究科入学試験問題

基礎化学プログラム

専門科目

次の必須問題〔Ⅰ〕～〔Ⅲ〕の3問と、選択問題〔1〕～〔3〕のうちから2問を選んで計5問に解答せよ。必須問題および選択問題の1問あたりの配点は同じである。解答には問題ごとに指定された用紙を使用せよ。解答は用紙の枠内に記入せよ。

必須問題

〔Ⅰ〕以下の問い(a)と(b)に答えよ。

(a) 以下の問い(i)～(iii)に答えよ。

(i) 次の化合物(ア)～(ク)について以下の問い(1)と(2)に答えよ。

(ア) SO_3 (イ) FNO_2 (ウ) CH_3^+ (エ) XeF_2 (オ) O_3
(カ) PF_5 (キ) HF_2^- (ク) I_3^-

(1) 化合物(ア)～(ク)の構造を推定し、立体構造がわかるように図示せよ。

(2) 形式的な結合次数が0.5である結合をもつものを(ア)～(ク)からすべて選び、記号で答えよ。また、一つを例に挙げ、分子軌道を図示して結合次数が0.5とみなせることを説明せよ。

(ii) BF_3 の融点と沸点はそれぞれ -127°C と -100°C であるが、同族のAl化合物である AlF_3 はそれぞれ 1040°C と 1260°C である。固体状態と気体状態の化合物の構造を描いてそのような構造となる理由を述べ、 BF_3 と AlF_3 で性質が異なることを説明せよ。

(iii) L. Suttonらによる共有結合半径を表1に示す。これらの値は、同核単結合の結合距離の半分の値を共有結合半径としている。実際に観測される結合距離C-O (1.43 Å) およびC-F (1.38 Å) が、表1の結合半径の和よりも短くなる主な理由を二つ述べよ。

表1. C, N, O, Fの共有結合半径

元素	C	N	O	F
共有結合半径 (Å)	0.77	0.75	0.73	0.71

(次ページに続く)

(b) 以下の問い (i) と (ii) に答えよ。

(i) 0.30 mol dm^{-3} の NaCl と 0.20 mol dm^{-3} の Na_2SO_4 を含む水溶液のイオン強度を有効数字 2 桁で求めよ。計算過程も示せ。

(ii) 酢酸 0.10 mol dm^{-3} と酢酸ナトリウム 0.20 mol dm^{-3} を含む緩衝液の pH を有効数字 2 桁で求めよ。計算過程も示せ。ただし、酢酸の酸解離定数は $\text{p}K_a = 4.74$ とする。なお、必要であれば、 $\log 2 = 0.30$ を用いよ。

令和4年度 広島大学大学院先進理工系科学研究科入学試験問題

基礎化学プログラム	専 門 科 目
-----------	---------

〔II〕 以下の問い (i) ~ (iii) に答えよ。

(i) C_{2h} 点群の指標表を参考にして、以下の問い(1)と(2)に答えよ。

(1) C_{2h} 点群に属する分子を次の (あ) ~ (え) からすべて選び、記号で答えよ。

- (あ) *trans*-1,2-ジフルオロエチレン (い) *cis*-1,2-ジフルオロエチレン
 (う) 1,1-ジフルオロエチレン (え) テトラフルオロエチレン

(2) 分子の永久電気双極子モーメント μ は次式で与えられる。

$$\mu = \int \psi^* \hat{\mu} \psi d\tau$$

なお、 ψ は基底状態の波動関数、 $\hat{\mu}$ は電気双極子モーメント演算子である。 C_{2h} 点群に属する分子が永久電気双極子モーメントをもたない理由を指標表にもとづいて記せ。

表 1. C_{2h} 点群の指標表

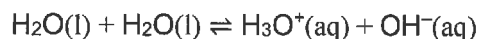
	E	C_2	i	σ_h	
A_g	1	1	1	1	R_z
B_g	1	-1	1	-1	R_x, R_y
A_u	1	1	-1	-1	z
B_u	1	-1	-1	1	x, y

(ii) 次の化学反応について、以下の問い(1)~(3)に答えよ。なお、(s)は固体、(l)は液体、(g)は気体を表し、気体は理想気体として扱えるものとする。また、化学種 $A(s)$ と $C(s)$ は固溶体を形成せず、化学種 $A(s)$, $B(l)$, $C(s)$ の蒸気は存在しないとする。



- (1) この化学反応が平衡に到達したときの、相の数、成分の数、および自由度 (可変度) を答えよ。
 (2) この化学反応の温度 300 K での平衡定数を決定する実験方法を記せ。
 (3) この化学反応の温度 300 K での標準反応エンタルピーを決定する実験方法を記せ。

(iii) 水の電離平衡は次の化学反応式で表される。



この化学反応の濃度平衡定数 K を表す正しい式を次の (あ) ~ (う) より一つ選んで記号で答え、選んだ理由を熱力学にもとづいて記せ。

- (あ) $K = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]^2}$ (い) $K = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]}$ (う) $K = [H_3O^+][OH^-]$

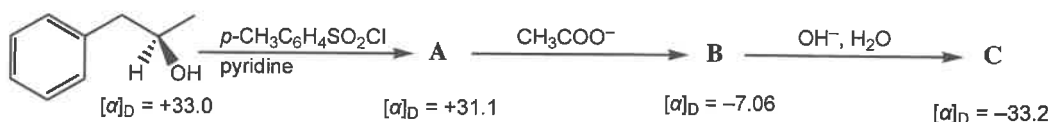
令和4年度 広島大学大学院先進理工系科学研究科入学試験問題

基礎化学プログラム

専門科目

〔Ⅲ〕 以下の問い(a)~(c)に答えよ。

(a) 以下に示す手順で(+)-フェニル-2-プロパノールから化合物 **A**, **B**, **C** を合成した。以下の問い (i) と (ii) に答えよ。



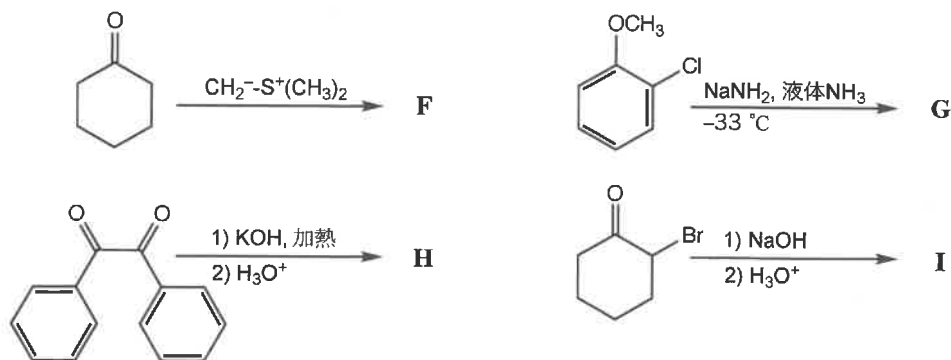
- (i) 化合物 **A**, **B**, **C** の構造を立体化学がわかるように示せ。
 (ii) 化合物 **C** の比旋光度 ($[\alpha]_D$) は(+)-フェニル-2-プロパノールと符号が逆転していた。この事実をもとに化合物 **A** から化合物 **B** の化学反応がどのような反応機構で進行しているか述べよ。

(b) 化合物 **1** と **2** の E2 脱離反応は生成物 **D**, **E** を主生成物として与える。以下の問い (i) と (ii) に答えよ。



- (i) 主生成物 **D**, **E** の構造を示せ。
 (ii) **1** の E2 脱離反応は生成物 **D** のみを与えた。一方、**2** の脱離反応は主生成物 **E** 以外に、副生成物として少量の化合物 **D** を与えた。E2 脱離反応の遷移状態の構造を描き、**1** が選択的に **D** を与え、**2** が **D** と **E** の混合物を与える理由を述べよ。

(c) 以下の反応の生成物 **F**~**I** の構造を示せ。



選択問題

[1] 以下の問い(a)と(b)に答えよ。

(a) キレート滴定に関する以下の問い (i) ~ (iii) に答えよ。

(i) エチレンジアミン四酢酸 (EDTA) は, (ア) 個のカルボキシ基と (イ) 個の窒素原子をもつ (ウ) 座配位子である。EDTA は, さまざまな金属イオンと, 1 : (エ) の物質質量比で結合し, キレートを生成する。
(ア) ~ (エ) に入る数字をそれぞれ答えよ。

(ii) EDTA を H_4Y と略記し, 次の酸解離平衡を考える。



式(1), (2), (3), (4)の酸解離定数を, それぞれ K_{a1} , K_{a2} , K_{a3} , K_{a4} とする。EDTA の全濃度に対する $[Y^{4-}]$ の割合を α_4 とする。

$$\alpha_4 = \frac{[Y^{4-}]}{[H_4Y] + [H_3Y^-] + [H_2Y^{2-}] + [HY^{3-}] + [Y^{4-}]}$$

α_4 を, K_{a1} , K_{a2} , K_{a3} , K_{a4} , $[H^+]$ を用いて表せ。

(iii) 緩衝液を用いて pH が 9.4 に調整された $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ の Ca^{2+} 水溶液 0.10 dm^3 に, $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ の EDTA 水溶液 0.10 dm^3 を滴下した。この水溶液中に存在する未反応の Ca^{2+} のモル濃度を有効数字 2 桁で求めよ。計算過程も示せ。ただし, pH=9.4 において, $\alpha_4 = 0.10$, CaY^{2-} の生成定数は, $K_f = 5.0 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$ であるとする。

(次ページに続く)

- (b) 格子エネルギーを直接観測することは困難だが、標準状態で塩の結晶が気相状態のイオンとなるときのエンタルピー変化である格子エンタルピーで近似できる。例えば、金属 M のハロゲン化物である MX_2 の格子エンタルピー $\Delta_{\text{lattice}}H^\circ(298\text{ K})$ は、以下のエンタルピーから間接的に求まる。

$\Delta H^\circ(M, s)$	M の標準昇華エンタルピー
$\Delta H^\circ(X_2, g)$	X_2 の解離エンタルピー
$\Delta_{\text{IE}}H(M, g)$	原子状の M を M^{2+} にするイオン化エンタルピー
$\Delta_{\text{EA}}H(X, g)$	原子状の X が電子を 1 個獲得するときのエンタルピー変化
$\Delta_f H^\circ(MX_2, s)$	MX_2 の標準生成エンタルピー

以下の問い (i) ~ (iv) に答えよ。

- (i) $\Delta_{\text{lattice}}H^\circ(298\text{ K})$, $\Delta H^\circ(M, s)$, $\Delta H^\circ(X_2, g)$, $\Delta_{\text{IE}}H(M, g)$, $\Delta_{\text{EA}}H(X, g)$, $\Delta_f H^\circ(MX_2, s)$ の相互関係を図示せよ。
- (ii) 格子エンタルピー $\Delta_{\text{lattice}}H^\circ(298\text{ K})$ を $\Delta H^\circ(M, s)$, $\Delta H^\circ(X_2, g)$, $\Delta_{\text{IE}}H(M, g)$, $\Delta_{\text{EA}}H(X, g)$, $\Delta_f H^\circ(MX_2, s)$ を用いて表せ。
- (iii) 図 1 は、 MCl_2 の格子エンタルピーを Ca および第一遷移系列の金属 (Sc を除く) についてまとめたものである。 Ca , Mn , および Zn を結んだ点線が直線的に右上がりになる理由を述べよ。

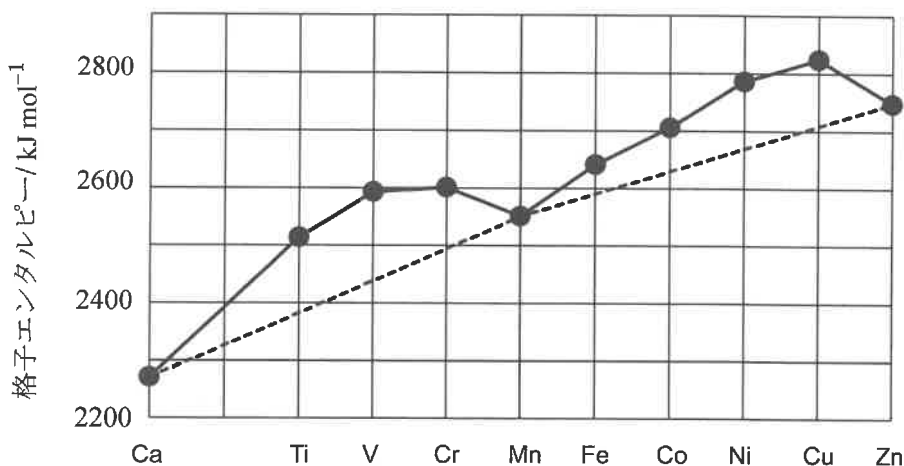


図 1. MCl_2 の格子エンタルピー

- (iv) 図 1 のすべての塩において金属イオンは八面体型の構造をとり、低スピンの電子配置はない。図 1 の実線が、破線に対して二つの山を描く曲線となる理由を述べよ。

令和4年度 広島大学大学院先進理工系科学研究科入学試験問題

基礎化学プログラム	専門科目
-----------	------

[2] 水素分子 H_2 の分子軌道の波動関数とエネルギーを変分法により求める。試行関数 ψ を

$$\psi = c_1\chi_a + c_2\chi_b$$

とする。ここで c_1, c_2 は実係数であり、 χ_a および χ_b は水素原子の 1s 軌道の (規格化された) 波動関数である。 ψ は実関数であるとする。また、

$$H_{mn} = \int \chi_m \hat{H} \chi_n d\tau = H_{nm} < 0 \quad (m, n = a \text{ または } b)$$

$$S_{mn} = \int \chi_m \chi_n d\tau = S_{nm} > 0 \quad (m, n = a \text{ または } b)$$

とする。 \hat{H} は系のハミルトン演算子である。変分法では、エネルギー E を最小とする c_1, c_2 を決定するために、

$$\frac{\partial E}{\partial c_1} = \frac{\partial E}{\partial c_2} = 0$$

とする。以下の問い (i) ~ (iv) に答えよ。

(i) エネルギー E は

$$E = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau}$$

で表される。エネルギー E を、 $c_1, c_2, H_{aa}, H_{ab}, H_{bb}, S_{aa}, S_{ab}, S_{bb}$ を用いて記せ。

(ii) c_1, c_2 が満たすべき連立方程式が以下のとおりとなることを示せ。

$$c_1(H_{aa} - S_{aa}E) + c_2(H_{ab} - S_{ab}E) = 0$$

$$c_1(H_{ab} - S_{ab}E) + c_2(H_{bb} - S_{bb}E) = 0$$

(次ページに続く)

(iii) 上記の連立方程式において自明解 $c_1 = c_2 = 0$ 以外の解をもつための条件から、以下の永年行列式が得られる。エネルギー E_1 と E_2 ($E_1 < E_2$) を H_{aa} , H_{ab} , S_{ab} を用いて記せ。

$$\begin{vmatrix} H_{aa} - S_{aa}E & H_{ab} - S_{ab}E \\ H_{ab} - S_{ab}E & H_{bb} - S_{bb}E \end{vmatrix} = 0$$

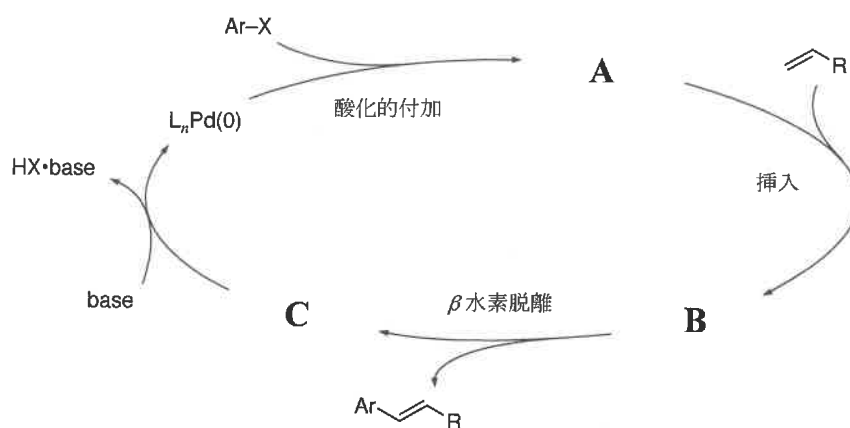
(iv) エネルギー E_1 と E_2 に対応する規格化された分子軌道 ψ を求めよ。

[3] 以下の問い(a)と(b)に答えよ。

(a) パラジウム触媒によるハロゲン化アリールとアルケンとの Mizoroki–Heck 反応について、以下の問い (i) ~ (iii) に答えよ。



(i) 中間体 A~C の構造を描き、反応の触媒サイクルを完成させよ。



(ii) β 水素脱離が *syn* 脱離で進行することにもとづき、E 体の生成物が立体選択的に生成する理由を、中間体の構造を Newman 投影式で示し、説明せよ。

(iii) プロモベンゼンとアリルアルコールとの反応では、アルデヒドが主に得られる。この生成物が生じる反応経路を記せ。



(b) 化合物 D~F の構造を描き、2-フェニルシクロプロパンカルボン酸から抗うつ薬のトラニルシプロミンを合成する方法を完成させよ。

