

平成16年度大学院理学系研究科化学専攻  
修士課程入学試験問題（専門科目）

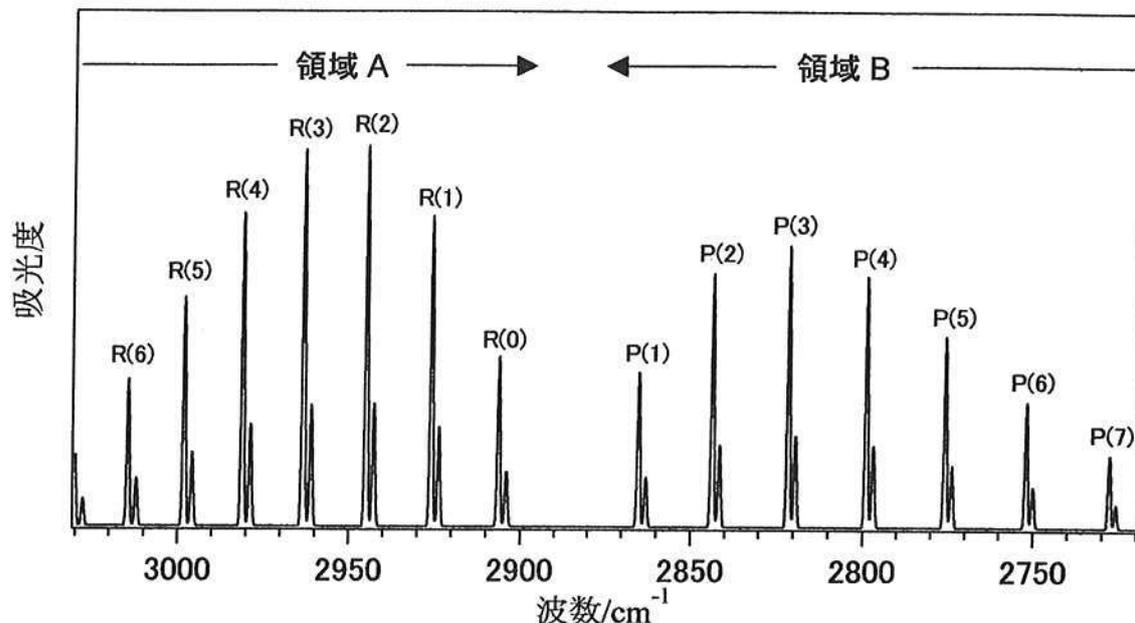
# 化 学

〔注意事項〕

1. 試験開始の合図があるまで、問題を開いてはならない。
2. 答には、必ず黒色鉛筆（または黒色シャープペンシル）を使用すること。
3. 問題は全部で6問ある。4問選んで解答せよ。
4. 答案用紙は、各問につき1枚、合計4枚配布してあるから、確実に配布されていることを確かめること。
5. 各答案用紙の所定欄に、科目名・問題番号・受験番号および氏名を必ず記入すること。
6. 解答は、各問ごとに所定の答案用紙を使用すること。
7. 答案用紙は点線より切り取られるから、裏面も使用する場合には、点線の上部を使用しないこと。
8. 答案用紙には、解答に関係ない文字、記号、符号などを記入してはならない。
9. 解答できない場合でも、答案用紙に科目名・問題番号・受験番号および氏名を記入して提出すること。
10. 答案用紙を草稿用紙に絶対に使用しないこと。

[第1問]

次に示す図は、気相で測定した塩化水素 (HCl) の振動回転スペクトルである。このスペクトルについて以下の設問 (1) ~ (8) に答えよ。ただし、振動励起によって回転定数は変化しないものとしてよい。



- (1) 領域 A (R 枝) と領域 B (P 枝) では、遷移の際に回転量子数  $J$  がどのように変化するか。領域 A と領域 B のそれぞれについて記せ。
- (2) 領域 A や領域 B の系列は、ほぼ等間隔で現れる。その理由を説明せよ。
- (3) R(0) と記した吸収線と P(1) と記した吸収線の間には吸収線が存在しない。その理由を説明せよ。
- (4) 図をよく見ると、R(0), R(1), … および P(1), P(2), … の全ての吸収線が 2 本に分裂している。この理由を説明せよ。また、分裂の幅はどの程度と予想されるか。有効数字 1 桁で答えよ。
- (5) (4) の吸収線の分裂では、高波数側に観測される吸収線の強度が低波数側に観測される吸収線の強度よりも常に大きい。この強度の違いは何を意味するか説明せよ。
- (6) 重水素化した塩化水素 (DCl) で同様の測定を行ったとする。DCl のスペクトルで R(0) の吸収線が観測される波数を予想せよ。
- (7) DCl のスペクトルでは、R(0) の吸収線と R(1) の吸収線の間隔が HCl に比べてどのように変化するか予想せよ。
- (8) 一般に、赤外分光法で振動スペクトルを測定した場合、基本音の吸収強度が倍音の吸収強度に比べて圧倒的に大きい。この理由を、遷移モーメントの大きさを評価することによって説明せよ。

[第2問] 以下の設問 (1), (2) に答えよ

(1) クラペイロン-クラウジウスの式

$$dP/dT = \Delta H/T\Delta V$$

は純物質における2相平衡を記述する基本的な関係式としてよく知られており、種々の場面で用いられる。この式で、 $P$ ,  $T$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta V$  は、それぞれ、圧力、温度、相変化に対応するエンタルピー変化と体積変化を示す。

- (a) 相平衡時のギブス自由エネルギー変化を考慮して、この式を導出せよ。  
(b) 固相、液相、気相が共存する3重点の温度、圧力を  $T_0$ ,  $P_0$ 、3重点近傍のモル蒸発エンタルピー変化を  $\Delta H_b$  とする。3重点近傍の蒸気圧曲線の温度依存性を示す式を、クラペイロン-クラウジウスの式を用いて導け。ただし、気体は理想気体としてよい。また液体の体積は同じモル数の気体の体積と比べて無視できるとしてよい。

(2) 水素と臭素の反応

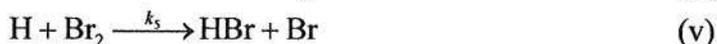


においては、500 K から 1500 K の温度範囲で、反応速度が下記の経験式(B)に従うことが知られている。

$$v = \frac{1}{2} \frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + k'[\text{HBr}]/[\text{Br}_2]} \quad (\text{B})$$

ここで  $k$ ,  $k'$  は温度に依存する定数である。

この経験式(B)は、以下の反応素過程で説明される。



ここで M は担体気体をあらわす。その濃度  $[\text{M}]$  は全圧  $P$  に比例する。また  $k_1 \sim k_5$

は、それぞれの反応素過程に対応する速度定数である。以下このモデルに基づいて考える。

- (a) 上記の反応素過程(i)~(v)においては、Br と H の濃度は低く、速やかに定常状態に達すると仮定できる。定常状態における、[Br], [H]を求めよ。
- (b) (a) の結果を参考にして、経験式(B)を導け。k, k'は  $k_1 \sim k_5$  を用いてどのように表すことができるかを答えよ。

500 K 以下では、化学反応(A)は、遮光している限り事実上起こらない。しかしながら、紫外線照射により、同様の化学反応が起こる。このときの反応速度は、経験式(C)

$$v = \frac{1}{2} \frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{k''[\text{H}_2]I_a^{1/2}}{P^{1/2}(1+k''[\text{HBr}]/[\text{Br}_2])} \quad (\text{C})$$

に従うことがわかっている。ここで、 $I_a$ は光強度、 $P$ は全圧、 $k''$ ,  $k'''$ は温度に依存する定数である。光化学反応の場合、反応素過程(ii)~(v)は同じであるが、(i)とは異なる光反応素過程が存在することがわかっている。

- (c) 光化学反応における [Br] は、 $[\text{Br}_2]$ ,  $I_a$ ,  $P$  に対して、それぞれ何次になるか。理由と共に答えよ。
- (d) (c) で得た結果を参考にして、(i)に対応する光反応素過程の反応速度が、 $[\text{Br}_2]$ ,  $I_a$ ,  $P$  に対して、それぞれ何次になるか、理由と共に答えよ。

[第3問] 以下の設問 (1) ~ (4) に答えよ.

- (1) 金属イオンのアクア錯体において, そのアクア酸酸性度は, 中心金属イオンの正電荷が増えるほど, もしくはそのイオン半径が減少するほど, 高くなると予想される. これは, 金属イオンの持つ正電荷と放出されるプロトンの間の静電的な斥力から容易に想像がつく. しかし,  $\text{Hg}^{2+}$ イオンと  $\text{Ca}^{2+}$ イオンのイオン半径はほぼ等しいにもかかわらず, 両者のアクア酸の酸性度は大きく異なる. 両者のアクア酸酸性度の強弱を理由とともに示せ.
- (2)  $\text{Fe}^{2+}$ イオンのスピン対形成エネルギーは  $17600 \text{ cm}^{-1}$  であるのに対し,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  と  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  の結晶場分裂は, それぞれ  $10400 \text{ cm}^{-1}$  と  $32200 \text{ cm}^{-1}$  である. また,  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  と  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$  は, それぞれ平面 4 配位型構造と四面体 4 配位型構造をとる. これらの金属錯体イオンの d 軌道の電子配置を示し, 常磁性のものを挙げよ.
- (3) 平面 4 配位型錯体である *cis*- $[\text{PtCl}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)]$  および *trans*- $[\text{PtCl}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)]$  に, それぞれ  $\text{Br}^-$  を反応させて得られる金属錯体の構造式を示せ. また, それぞれの生成物が得られる理由について, トランス効果と反応中間体の立体化学を基に簡潔に述べよ.
- (4) 18 電子則を満たす  $[\text{Cp}_3\text{Co}_3(\text{CO})_3]$  錯体の異性体のうち一つを合成したところ,  $1839 \text{ cm}^{-1}$  と  $1784 \text{ cm}^{-1}$  に 2 本のカルボニル伸縮振動に基づく赤外吸収が見られた. また,  $^1\text{H}$  NMR 測定では  $5.05 \text{ ppm}$  に 1 本だけシグナルが観察された. この錯体の立体構造を記せ. ( $\text{Cp} = \eta^5$ -シクロペンタジエニル)

[第4問] 以下の設問 (1) ~ (3) に答えよ。

- (1) 化学計測の確度, 精度, 感度について, 各々, その意味 (5行以内) 及び向上法 (5行以内) について説明せよ。
- (2) 下表は分属試薬の操作を示したものである。試料溶液に希塩酸 (2 M) を滴下する。沈殿を生じなければ  $\text{Ag}^+$ ,  $[\text{Hg}_2]^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  は存在しない。そのまま II 属以下の分離操作に進む。沈殿を生じたら過剰の希塩酸を加え, ろ別する。

沈殿 1 (I 属金属の塩化物) 白色: $\text{AgCl}$ , $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , $\text{PbCl}_2$	ろ液 1 硫化水素を通じて煮沸, 再び硫化水素を飽和させ, 沈殿をろ別する。
沈殿 2 (II 属金属の硫化物) 黒色: $\text{CuS}$ , $\text{HgS}$ , $\text{PbS}$ 黒褐色: $\text{Bi}_2\text{S}_3$ 黄色: $\text{CdS}$ , $\text{As}_2\text{S}_3$ , $\text{As}_2\text{S}_5$ 暗褐色: $\text{SnS}$ 黄色: $\text{SnS}_2$ 橙色: $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , $\text{Sb}_2\text{S}_5$	ろ液 2 煮沸して硫化水素を完全に駆出した後, 濃硝酸数滴を加え, 煮沸した後, 塩化アンモニウムおよびアンモニア水を加え, 沈殿をろ別する。
沈殿 3 (III 属金属の水酸化物) 赤褐色: $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 紫緑色: $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 白色: $\text{Al}(\text{OH})_3$	ろ液 3 $\text{NH}_4\text{Cl}$ を多量に含んでいるアンモニアアルカリ性のろ液に硫化水素を通じ, IV 属元素の硫化物をつくる。
沈殿 4 (IV 属金属の硫化物) 黒色: $\text{NiS}$ , $\text{CoS}$ 赤色: $\text{MnS}$ 白色: $\text{ZnS}$	ろ液 4 ろ液を酢酸で酸性とし, 煮沸して硫化水素を完全に駆出する。次に再びアンモニアアルカリ性とし, 3 M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ を加え, 十分に沈殿を形成させ, 少し温めてろ過する。
沈殿 5 (V 属金属の炭酸化物) 白色: $\text{CaCO}_3$ , $\text{SrCO}_3$ , $\text{BaCO}_3$	ろ液 5 リン酸イオンにより $\text{Mg}^{2+}$ を調べ, また $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ の定性反応を試みる。 $\text{NH}_4^+$ だけは原液について調べる。

この表に関係する次の問い (a)~(d) に答えよ。

(a) 水溶液中における硫化水素の解離に基づく  $S^{2-}$  の濃度  $[S^{2-}]$  と水素イオン濃度  $[H^+]$  との関係

$[S^{2-}] = f([H^+])$  を求めよ。なお、硫化水素の逐次酸解離定数は

$$K_1 = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} = 9.1 \times 10^{-8} \text{ (mol} \cdot \text{dm}^{-3}) \text{ (18}^\circ\text{C)}$$

$$K_2 = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]} = 1.1 \times 10^{-15} \text{ (mol} \cdot \text{dm}^{-3}) \text{ (18}^\circ\text{C) とし,}$$

硫化水素の水溶液中の飽和濃度は常温 (18 °C) 常圧下で約 0.1 M とすること。

(b) II 属の  $Pb^{2+}$  イオン, IV 属の  $Mn^{2+}$  イオンについて, 0.1 M HCl 酸性および pH 8 における  $Pb^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  イオン  $1.0 \times 10^{-2}$  M の硫化物は分属表のようにそれぞれ沈殿する。溶解度積  $K_{sp, PbS}$ ,  $K_{sp, MnS}$  はこのとき (18 °C, 常圧) どれ程の値になるか。  $K_{sp, PbS} < x$ ,  $K_{sp, MnS} < y$  とし,  $x$ ,  $y$  を求めよ。解答の過程も示せ。

(c) V 属の  $Ca^{2+}$  イオンの分析法について主なもの 3 つ挙げ, 原理, 特徴について記せ。

(d) VI 属の  $K^+$  イオンや  $Na^+$  イオンの分析試薬としてクラウンエーテル類がある。その特徴と, どのように分析に使用するか述べよ。

(3) 次の 7 項目の分析法から 4 項目を選び, その原理及び簡単な応用例を述べよ。

(a) イムノアッセイ

(b) グルコース酵素センサー (電極)

(c) ICP 原子発光分析

(d) 中性子放射化分析

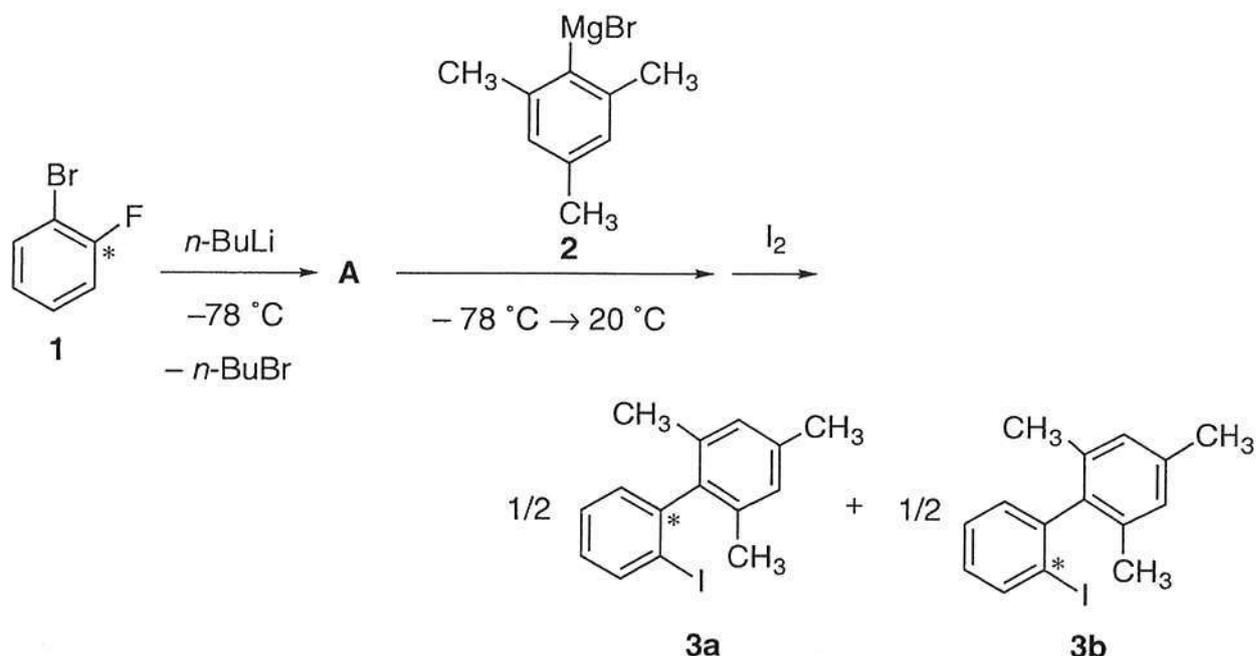
(e) 電気泳動

(f) 蛍光分析

(g) 蛍光 X 線分析

[第5問] 以下の設問(1), (2)に答えよ.

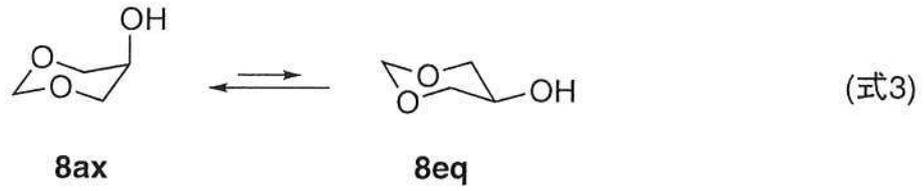
(1)  $^{13}\text{C}$ で標識した *o*-ブロモフルオロベンゼン(**1**)を *n*-BuLi と低温で反応させると, 1-ブ  
ロモブタンと **A** を生じる. ここに Grignard 試薬 **2** を加えて昇温した後, ヨウ素を加え  
反応を停止したところ, 標識位置の異なるビフェニル誘導体 **3a** および **3b** が 1:1 の比で  
得られた. この反応は, 昇温とともに **A** から反応中間体 **B** を生じ, **B** が **2** と反応する  
ことによって進行している. 下の問(a)~(e)に答えよ. なお, \*は  $^{13}\text{C}$  を示す.



- 化合物 **A** の構造式を示せ.
- 化合物 **2** を加えないで化合物 **A** を昇温した場合, **B** から得られる生成物を一つ示せ.
- 化合物 **3a** および **3b** が生成する機構を示せ.
- 化合物 **3a** を命名せよ. ただし,  $^{13}\text{C}$  による標識は無視して良い.
- 化合物 **3a** または **3b** の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルを測定すると, オルト位のメチル基のシグナルはパラ位のメチル基よりも高磁場側に観測された. その理由を述べよ.

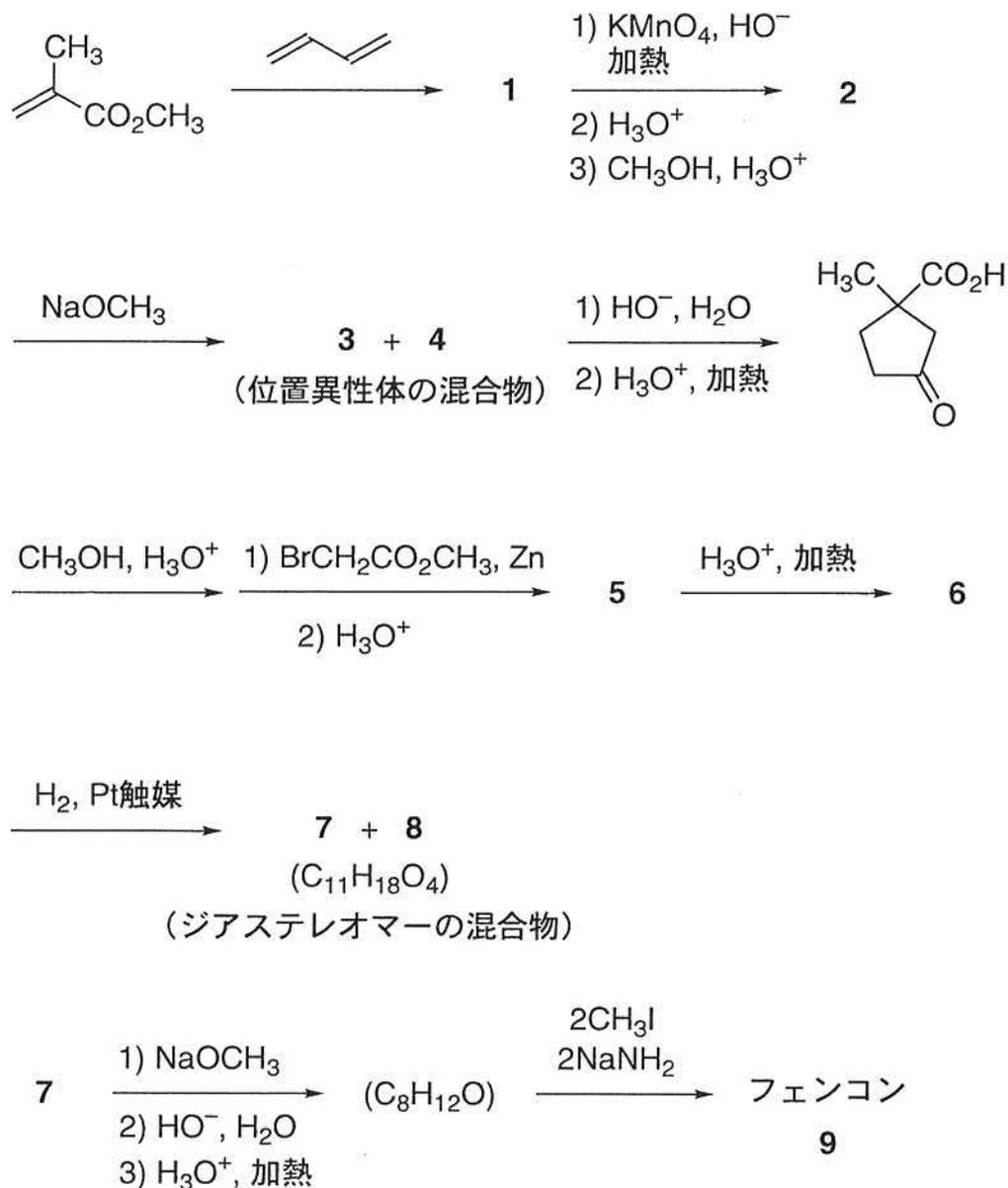


(f) 式3の平衡は、四塩化炭素中で、ヒドロキシ基がアキシアル位にある **8ax** 側に片寄っている。その理由を図に書いて説明せよ。また、この原因を分光法を用いて確かめたい。その実験法と予想される結果を簡潔に述べよ。

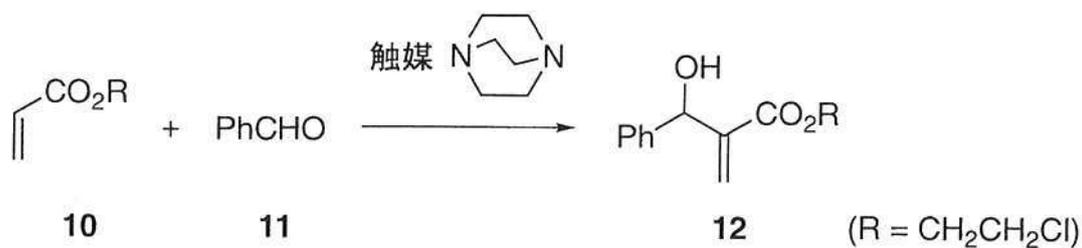


[第6問] 以下の設問(1), (2)に答えよ.

(1) テルペン的一种であるフェンコン **9** の合成を, 次のように計画した. 合成中間体 **1** ~ **7** およびフェンコン **9** の構造式を示せ. なお, 化合物 **8** については解答しなくてよい.



(2) 次の反応は, 森田-Baylis-Hillman 反応として知られている. 触媒である第三級アミンにアクリル酸エステル **10** の  $\alpha$  位水素を引き抜く程の塩基性はないが, 形式的には対応するビニルアニオンがアルデヒド **11** に付加した生成物 **12** が得られる. この反応は, **10** と第三級アミンから生じる双性(両性)イオンの反応中間体 **A** を経て進行すると考えられている. 下の問(a)~(c)に答えよ.



- (a) 双性イオン中間体 **A** の構造式を示せ.
- (b) 双性イオン中間体 **A** から生成物 **12** が生成する過程について、妥当と思われる反応機構を示せ. なお、電子の流れを矢印で表すこと.
- (c) 単離した生成物 **12** だけを改めて同様の反応条件に置くと、原料の **10** と **11** が生成し、短時間のうちに化合物 **10**~**12** のある割合の混合物を与えた. この事実を踏まえて、上式の反応全体の触媒サイクルを示せ.