

平成 29 年度学群編入学試験

# 理工学群化学類

学 力 検 査

(専門科目)

問 題 冊 子

## 注意事項

- ① 問題Ⅰ～Ⅲの全問題について解答すること。
- ② 解答用紙は各問題に対して 1 枚使用し、それぞれの解答用紙には「問題Ⅰ」のように問題番号を明記すること。
- ③ 解答が書ききれない場合には、「裏へ」と明記して、その解答用紙の裏面に続けて書くこと。
- ④ 計算が必要な問題については計算過程も示すこと。
- ⑤ 下書き用紙は採点しない。
- ⑥ 試験時間は 120 分です。

問題 I 次の問 1, 2 に答えよ.

問 1 遷移金属錯体に関する次の 1) ~ 4) に答えよ.

- 1) 遷移金属イオンまわりに配位子の無い「自由イオン」の d 軌道は五重に縮重しているが、八面体錯体では、図のように分裂する. 同様に、平面四角形錯体および四角錐錯体の d 軌道エネルギー準位図を、各軌道の名称と共に描け. また、その構造によりエネルギー準位が異なる理由を示せ.

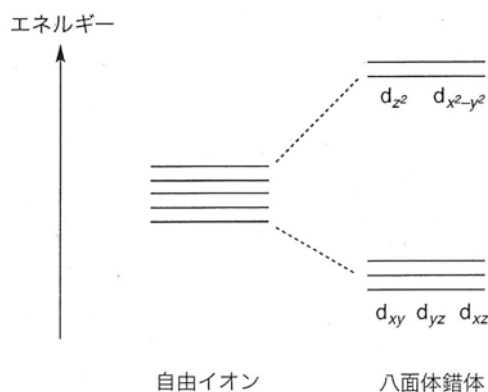


図. d軌道エネルギー準位図

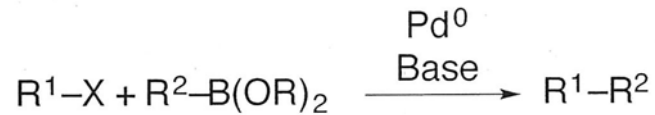
2) 以下の語句をそれぞれ説明せよ.

- ① 分光化学系列                      ② ヤーン・テラー効果

3) 下記に示す遷移金属錯体が 18 電子則を満たす n の値を記せ.

- ①  $[\text{Fe}(\text{CO})_n]$                       ②  $[\text{Mn}(\text{Me})_n(\text{CO})_5]$                       ③  $[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_n]$

- 4) 鈴木・宮浦カップリング反応は、塩基性条件下パラジウム触媒による、有機(擬)ハロゲン化合物と有機ホウ素化合物との炭素-炭素結合形成反応である。「酸化的付加」と「還元的脱離」という語句を用いて、その反応機構を説明せよ。



問2 酸・塩基に関する次の1), 2)に答えよ。

- 1) ブレンステッド酸・塩基とルイス酸・塩基の定義をそれぞれ説明せよ。
- 2) 濃度がそれぞれ 6.0 mol/L のアンモニア水と塩酸を用いて、遊離のアンモニア濃度が 0.10 mol/L である pH 10.0 の緩衝溶液を 500 mL 調製したい。アンモニア水と塩酸をそれぞれ何 mL ずつ混合すればよいか示せ。ただし、アンモニアの塩基解離定数は、 $K_b = 1.0 \times 10^{-4.7}$  とし、 $\log_{10}2 = 0.30$  として計算せよ。

問題 II 次の問 1, 2 に答えよ.

問 1 電子などの物質粒子は, 粒子としての性質と波としての性質 (波動性) を併せ持つ. 波動性のため, 物質粒子においては不確定性関係が成り立つ. また, その状態は波動関数によって記述され, 波動関数はシュレディンガー方程式を満たす. 次の 1) ~ 6) に答えよ.

- 1) 不確定性関係について説明せよ.
- 2) 位置座標が  $x$  で表される一次元の系において, 質量  $m$  の粒子がポテンシャル  $V(x)$  にあるとする. この時, 定常状態の波動関数  $\psi(x)$  が満たす時間に依存しないシュレディンガー方程式を記せ. ただし, プランク定数は  $h$  とし,  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$  とする. エネルギー固有値は  $E$  とせよ.

- 3) 2) の粒子がポテンシャル

$$V(x) = \begin{cases} \infty & (x < 0) \\ 0 & (0 \leq x \leq 4a) \\ \infty & (x > 4a) \end{cases}$$

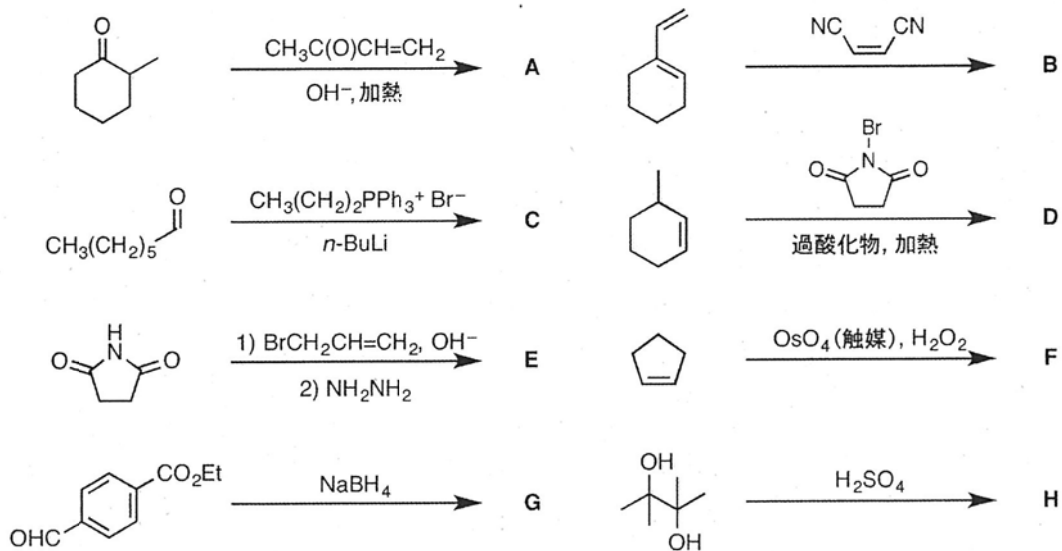
の中にあるとき, エネルギー固有値を求めよ.

- 4) 3) の条件のとき, 規格化された波動関数を求めよ.
- 5) 3) の条件のとき, 位置  $x$  の期待値を求めよ.
- 6) 3) の条件のとき, 粒子が  $0 \leq x \leq a$  に存在する確率を求めよ.

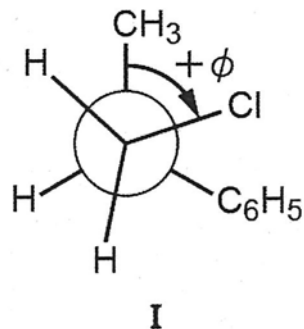
問 2 ヒュッケル近似を用いてエチレンの  $\pi$  電子軌道のエネルギーを求めよ. また, 基底状態にあるときの  $\pi$  電子の全エネルギーを求めよ. ただし, 炭素原子のクーロン積分を  $\alpha$ , 炭素原子間の共鳴積分を  $\beta$  とする.

問題 III 次の問 1 ~ 3 に答えよ.

問 1 次の反応の主生成物 A ~ H の構造式を示せ. 必要ならば, 立体化学が分かるように示せ.

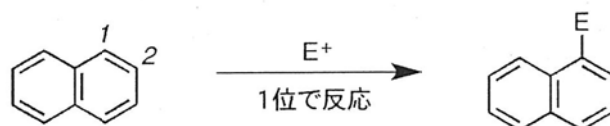


問 2 (*S*)-1-クロロ-2-フェニルプロパンにおいて, 二面角  $\phi$  とその向きをニューマン投影式 I のように定義した. ここでは, C-CH<sub>3</sub> 結合と C-Cl 結合が完全に重なるとき,  $\phi = 0^\circ$  となる. (*S*)-1-クロロ-2-フェニルプロパンのポテンシャルエネルギー  $E$  と二面角  $\phi$  の関係を, 横軸を  $\phi (0^\circ \leq \phi \leq 360^\circ)$ , 縦軸を  $E$  とするグラフで表せ. ただし, フェニル基はメチル基よりもかさ高いと考えよ.



問3 次の1), 2)に答えよ.

- 1) 一般に, ナフタレンの芳香族求電子置換反応は1位で進行しやすい. この理由を, 構造式等を適宜用いて簡潔に説明せよ.



- 2) グリニヤール反応剤  $\text{RCH}_2\text{MgX}$  とケトンから第三級アルコールを合成する場合, 後処理に強い酸を用いると脱水反応が進行し, アルケンが生じることがある. 一方, グリニヤール反応剤とアルデヒドから第二級アルコールを合成する場合は, このような脱水反応は起こりにくい. ケトンとアルデヒドでこのような違いが生じる理由を, 構造式等を適宜用いて簡潔に説明せよ.

