

# TEST OF CHEMISTRY

|                         |         |
|-------------------------|---------|
| Department of Chemistry | 化 学 専 攻 |
|-------------------------|---------|

November 14, 2012 (平成 24 年 11 月 14 日) 9:00 a.m. – 11:00 a.m.

## General Directions (注 意 事 項)

1. Answer all the problems in English or in Japanese.  
(すべての問題に英語または日本語で解答せよ。)
2. Check the number of sheets. (以下の用紙の枚数を確認せよ。)  

|                       |     |
|-----------------------|-----|
| Problem Sheets (問題用紙) | 3 枚 |
| Answer Sheets (解答用紙)  | 3 枚 |
3. Write your name and examinee's number on all three answer sheets.  
(3 枚すべての解答用紙に氏名と受験番号を記せ。)

[ I ] Answer the following problems ( i ) and ( ii ). (以下の問い(i)と(ii)に答えよ。)

( i ) The tetrahedral complex  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$  is paramagnetic, while square planar  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  and tetrahedral  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$  are both diamagnetic. Answer the following problems. (正四面体錯体 $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ は常磁性であるが、平面正方形の $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ と正四面体の $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ はいずれも反磁性である。以下の問いに答えよ。)

(1) Answer which of the anions,  $\text{Cl}^-$  and  $\text{CN}^-$ , is a strong-field ligand. Describe a probable reason. ( $\text{Cl}^-$ と $\text{CN}^-$ のどちらの陰イオンが強い場の配位子であるか答えよ。適切な理由も述べよ。)

(2) Draw energy-level diagrams for the complexes,  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$  and  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ , showing the ground-state d-electron configuration on the basis of crystal-field splittings of the d-orbitals. ( $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ と $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 錯体について、d軌道の結晶場分裂にもとづいて基底状態のd電子配置を示すエネルギー準位図を描け。)

(3) Answer the number of d-electrons in the complex  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ . ( $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ 錯体のd電子の数を答えよ。)

( ii ) In the presence of  $4 \text{ mol dm}^{-3}$  hydrochloric acid, iron(III) forms an anionic chloro complex reversibly and quantitatively, but cobalt(II) does not. Answer the following problems. ( $4 \text{ mol dm}^{-3}$ 塩酸存在下では、鉄(III)は可逆的かつ定量的に陰イオンのクロロ錯体を形成するが、コバルト(II)は錯形成しない。以下の問いに答えよ。)

(1) Draw the three-dimensional structure of the chloro complexes of iron(III) formed in the acid solution. (その酸溶液中に形成される鉄(III)のクロロ錯体の立体構造を描け。)

(2) Iron(III) and cobalt(II) in the HCl solution can be separated on a column containing an anion-exchange resin. Answer which of iron(III) and cobalt(II) will be quantitatively retained by the resin on passing the solution of the metal ions through the column. (その塩酸溶液中の鉄(III)とコバルト(II)を、陰イオン交換樹脂の入ったカラムで分離することができる。それらの金属イオンの溶液をカラムに通したとき鉄(III)とコバルト(II)のどちらが樹脂に定量的に保持されるか答えよ。)

[ II ] Answer the following problems ( i ) and ( ii ). ( 以下の問い( i )と( ii )に答えよ。)

( i ) Answer the following problems on the structure and symmetry of molecules. ( 分子の構造と対称性に関する以下の問いに答えよ。)

(1) Which point group does an  $\text{H}_2\text{O}$  molecule belong to? List the symmetry elements of the group and locate them in the molecule. ( $\text{H}_2\text{O}$  はどの点群に属するか。その群の対称要素を列挙し、図に示せ。)

(2) Answer the number of the vibrational degree of freedom of  $\text{H}_2\text{O}$ . How many of them are IR active? ( $\text{H}_2\text{O}$  の振動の自由度の数を答えよ。それらのうちで、赤外活性のものはいくつか。)

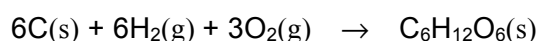
(3) Answer the number of the vibrational degree of freedom of  $\text{CO}_2$ . How many of them are IR inactive? ( $\text{CO}_2$  の振動の自由度の数を答えよ。それらのうちで、赤外不活性のものはいくつか。)

(4) Which molecule has a larger permanent dipole moment,  $\text{H}_2\text{O}$  or  $\text{CO}_2$ ? Explain your answer. ( $\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{CO}_2$  とでは、どちらの永久双極子モーメントが大きいか。理由を説明せよ。)

( ii ) Answer the following problems on thermochemistry. Use the values in the following table, if necessary. ( 熱化学に関する以下の問いに答えよ。必要ならば下表の値を用いよ。)

|   | Standard enthalpy of formation ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) |
|---|---|
| glucose $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})$ | -1277   |
| $\text{CO}_2(\text{g})$                               | -393.5  |
| $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$                        | -241.8  |
| $\text{H}_2\text{O}(\ell)$                            | -285.8  |

(1) The reaction of the formation of glucose is expressed by the following chemical equation. ( グルコースの生成反応は次の化学反応式によって表される。)



Express a chemical equation for the oxidation of 1 mol of glucose, generating  $\text{CO}_2(\text{g})$  and  $\text{H}_2\text{O}(\ell)$ . ( 1 モルのグルコースの酸化を表す化学反応式を示せ。反応の結果、気体の  $\text{CO}_2$  と液体の  $\text{H}_2\text{O}$  が生じるものとする。)

(2) Obtain the standard enthalpy of the oxidation of glucose. ( 上のグルコースの酸化反応の標準反応エンタルピーを求めよ。)

〔Ⅲ〕 Answer the following problems ( i ) – (iii). (以下の問い( i )～(iii)に答えよ。)

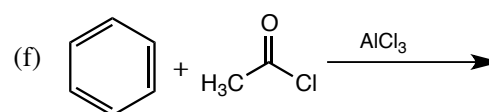
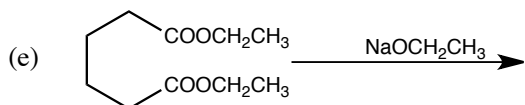
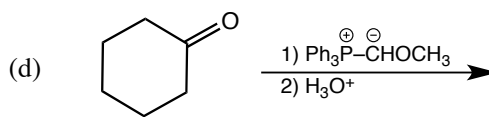
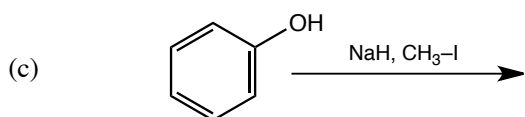
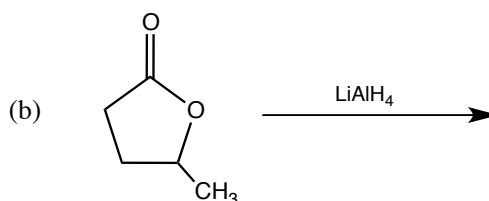
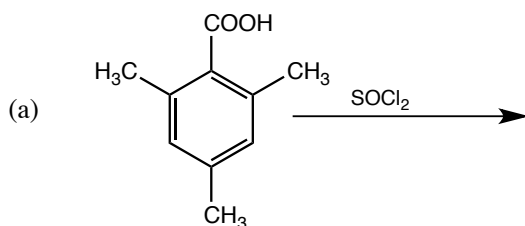
( i ) Rank the following compounds in order of increasing acidity.

(以下の化合物を酸性度の増加する順番に並べよ。)

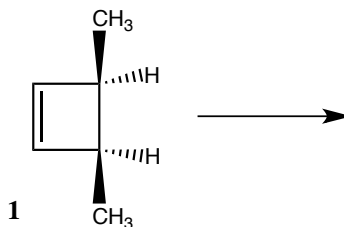
(a)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ , (b)  $\text{CCl}_3\text{COOH}$ , (c)  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$ , (d)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , (e)  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$

( ii ) Draw the structural formulas of the major products in the following reactions (a) – (f).

(以下の反応(a)～(f)の主生成物の構造式を描け。)



(iii) The electrocyclic ring opening reaction of compound **1** yields only (2*E*,4*Z*)-hexadiene when heated. Irradiation of **1** with ultraviolet light yields only (2*E*,4*E*)-hexadiene. Answer the following problems (1) and (2). (**1** の電子環状開環反応は加熱により (2*E*,4*Z*)-hexadiene のみを与える。一方、**1** に紫外光を照射すると (2*E*,4*E*)-hexadiene のみが得られる。以下の問い(1)と(2)に答えよ。)



(1) Draw the structural formulas of (2*E*,4*Z*)-hexadiene and (2*E*,4*E*)-hexadiene.

((2*E*,4*Z*)-hexadiene と (2*E*,4*E*)-hexadiene の構造式を描け。)

(2) Describe why the thermal and photochemical electrocyclic reactions result in the two stereoisomeric products selectively on the basis of the reaction mechanism. (熱および光により起こる電子環状反応が立体選択的に進行する理由を反応機構にもとづいて説明せよ。)