

平成 18 年度 広島大学大学院理学研究科第二次入学試験問題

化 学 専 攻	専 門 科 目
---------	---------

平成 18 年 1 月 26 日 13 : 30 ~ 16 : 30

注 意 事 項

1 . 以下の用紙が配布されている。

問題用紙 (表紙を含む。) 7 枚

解答用紙 8 枚

下書用紙 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 . 解答は問題ごとに指定された用紙を用い , それぞれの解答用紙に受験番号を記入せよ。解答は用紙の枠内に記入せよ。

4 . 解答用紙及び下書用紙の全てに**受験番号**を記入せよ。

5 . 試験終了時には , 全ての解答用紙及び下書用紙を提出すること。

平成 18 年度 広島大学大学院理学研究科第二次入学試験問題

化 学 専 攻	専 門 科 目
---------	---------

次の必須問題〔 〕～〔 〕の3問と，選択問題〔 1 〕～〔 3 〕のうちから2問選んで計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

〔 〕 次の問(a)と(b)に答えよ。

(a) 次の各項について該当する化合物を()内に与えたものから1つ選び，その理由を述べよ。

- () 水溶液が最も強い酸性を示すブレンステッド酸(HClO , HClO_2 , HClO_3 , HClO_4)
- () 水溶液が最も強い酸性を示すブレンステッド酸(H_2O , H_2S , H_2Se , H_2Te)
- () アミン一般に対して最も強いルイス酸(BF_3 , BCl_3 , BBr_3)
- () 最も硬いルイス塩基(Cl^- , Br^- , I^-)

(b) 次の問い()～()に答えよ。

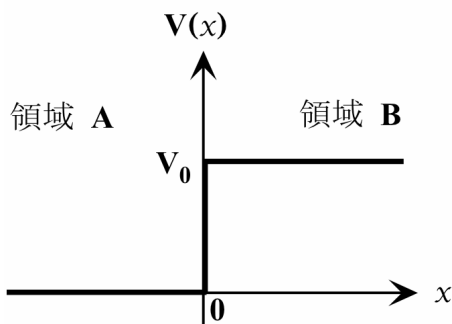
- () 次の Xe の化合物(1)～(3)について，VSEPR 則を適用してその構造を推定する手順を示し，その構造を定性的に図示せよ。なお，中心原子上に非共有電子対があればこれも含めて図示せよ。
(1) XeO_2F_2 (2) XeOF_4 (3) XeF_5^-
- () NH_3 , PH_3 , AsH_3 , SbH_3 の結合角 H-E-H はそれぞれ 107.3° , 93.3° , 92.1° , 91.6° である。下の周期になるにつれてこのように結合角が狭くなる理由について説明せよ。
- () カルベン CH_2 は屈曲構造である。これには一重項と三重項の状態があるが，どちらの状態の方が，結合角が広いと予想されるか。そのように予想した根拠も記せ。

平成 18 年度 広島大学大学院理学研究科第二次入学試験問題

化 学 専 攻	専 門 科 目
---------	---------

() 次の文を読み，下の問い()~()に答えよ。

下図のようなポテンシャルエネルギー $V(x)$ 中を 1 次元並進運動する，質量 m の 1 つの粒子を考える。



ポテンシャルエネルギー $V(x)$ は式で書くと，

$$V(x) = \begin{cases} 0 & (x < 0) \\ V_0 & (x \geq 0) \end{cases}$$

である。ここで， $x < 0$ の部分を領域 A， $x \geq 0$ の部分を領域 B とする。

- () 粒子の運動を古典的に考え，粒子の全エネルギー E が $E > V_0$ であるとき，領域 A，領域 B での粒子の速度を，それぞれ求めよ。
- () 粒子の全エネルギー E が $E < V_0$ の場合，領域 B における粒子の存在について，古典的および量子力学的見地から述べよ。
- () 領域 A，領域 B での粒子の波動関数をそれぞれ $\psi_A(x)$ ， $\psi_B(x)$ として，各領域における粒子の運動を表すシュレディンガー方程式を記述せよ。
- () 粒子の全エネルギー E が $E > V_0$ であるとき，

$$\psi_A(x) = C_1 e^{ik_A x} + C_2 e^{-ik_A x} \quad (x < 0)$$

$$\psi_B(x) = C_3 e^{ik_B x} + C_4 e^{-ik_B x} \quad (x \geq 0)$$

が，それぞれ領域 A，領域 B でのシュレディンガー方程式の解（波動関数）であることを示し， k_A ， k_B を求めよ。

- () 問い()において，領域 A，領域 B における粒子のド・ブROI波長をそれぞれ求めよ。また，A，B の両領域での波動関数の概略をポテンシャルエネルギーとともに図示せよ。

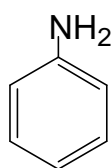
平成 18 年度 広島大学大学院理学研究科第二次入学試験問題

化学専攻	専門科目
------	------

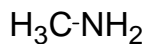
() 次の問(a)と(b)に答えよ。

(a) アミン誘導体について、次の問い()と()に答えよ。

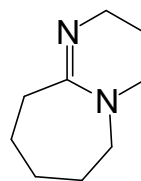
() 下記のアニリン、メチルアミン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン (DBU) を塩基性の強さの順に並べ、その理由を説明せよ。



アニリン

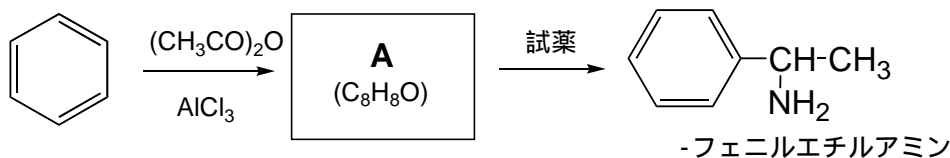


メチルアミン

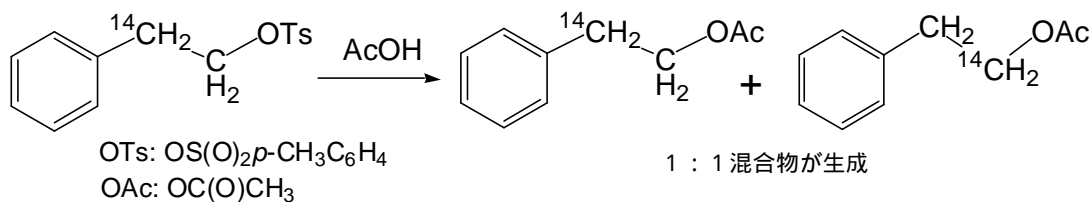


1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-
ウンデカ-7-エン (DBU)

() ベンゼンから α -フェニルエチルアミンを合成するために次の経路が考えられる。この中の化合物 A の構造を記し、A から α -フェニルエチルアミンを合成するために必要な試薬をすべて記せ。また、A から α -フェニルエチルアミンを与える反応の反応機構を電子の動きがわかるように一段階ずつ矢印(\curvearrowright)で図示せよ。



(b) ^{14}C 同位体を用いた次の実験結果を説明できる反応機構を記せ。



平成 18 年度 広島大学大学院理学研究科第二次入学試験問題

化 学 専 攻	専 門 科 目
---------	---------

選択問題

[1] 次の問(a)と(b)に答えよ。

(a) 遷移元素について、次の問い()と()に答えよ。

- () 遷移元素の定義を述べよ。
- () 遷移元素に特有な性質とその性質を示す理由を述べよ。

(b) 次の問い()と()に答えよ。

- () シクロブタジエンを例にして Jahn-Teller 変形(効果)について説明し、これが基底状態では正方形より長方形の構造の方が安定であることを示せ。
- () 正四面体構造の金属錯体 ML_4 について、この Jahn-Teller 変形が起こると期待される d 電子配置を、根拠を示してすべて挙げよ。ただし、すべて高スピン状態であると仮定せよ。

平成 18 年度 広島大学大学院理学研究科第二次入学試験問題

化 学 専 攻	専 門 科 目
---------	---------

〔 2 〕 次の化学反応系に関する下記の問い() ~ () に答えよ。



なお，化学反応式(1)~(3)はすべて素反応を表しており， k_1, k_2, k_3 はそれぞれの化学反応の速度定数である。また，反応開始時には物質 A のみが存在し，その濃度が $[A]_0$ であるとして解答せよ。

- () 物質 A の濃度の時間変化を表す微分方程式を示せ。
- () 問い() で得られた微分方程式を解き，物質 A の濃度の時間変化を表す式を示せ。
- () 物質 B の濃度の時間変化を表す微分方程式を示せ。
- () 反応終了後の物質 C と D の濃度比を，反応速度定数を用いて表せ。
- () 反応速度定数 k_1 および k_2 それぞれの値を決定するには，どのような測定を行えばよいか説明せよ。
- () 物質 B の濃度に関して定常状態近似を適用し，反応進行中の物質 A と B の濃度比 $[B]/[A]$ を，速度定数を用いて表せ。
- () 物質 B の濃度に関して定常状態近似が適用可能であるとき，速度定数 k_2 の大きさが 2 倍になると，反応進行中の物質 A と B の濃度比 $[B]/[A]$ の大きさはどのようになるか。

平成 18 年度 広島大学大学院理学研究科第二次入学試験問題

化 学 専 攻	専 門 科 目
---------	---------

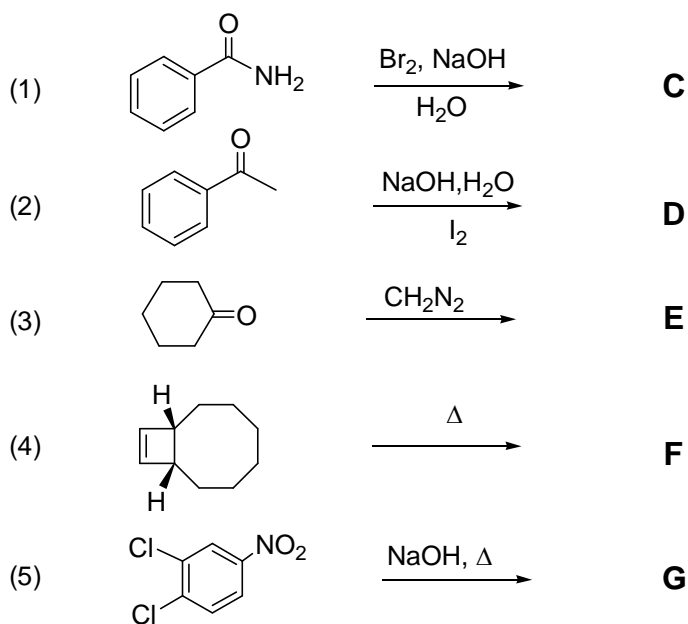
〔 3 〕 次の問(a)と(b)に答えよ。

(a) 次の文を読み、下の問い() ~ ()に答えよ。

分子式 C_7H_{12} をもつ化合物 **A** を BH_3 と反応させ塩基性 H_2O_2 で処理することにより化合物 **B** を得た。化合物 **A** の ^{13}C NMR スペクトルには 26.8, 28.7, 35.7, 106.9, 149.7 ppm にシグナルがあり、そのうち 26.8, 28.7, 35.7, 106.9 ppm のシグナルは DEPT-135 実験で負のピークを示した。なお、同じ実験で正のピークは観測されなかった。一方、化合物 **B** の ^{13}C NMR スペクトルには 26.1, 26.9, 29.9, 40.5, 68.2 ppm にシグナルがあり、DEPT-90 実験では 40.5 ppm のシグナルが観測され、DEPT-135 実験では同じシグナルが正のピーク、残る 4 本が負のピークを示した。

- () 化合物 **A** の不飽和度を記せ。
- () 化合物 **A** の構造を記せ。また、106.9, 149.7 ppm のシグナルはそれぞれの炭素に基づくか構造中に記せ。
- () 化合物 **B** の構造を記せ。また、68.2 ppm のシグナルはどの炭素に基づくか構造中に記せ。

(b) 次の(1) ~ (5)に示した反応の生成物(**C-G**)の構造を記せ。なお、生成物が複数ある場合は主生成物を、立体化学が問題になる場合は生成物の立体化学がわかるように記せ。



ここで Δ は加熱を意味する。