

関西学院大学大学院理工学研究科

2026 年度入学試験

(二次：2026 年 2 月 26 日実施)

専門科目

環境応用化学専攻

(11:10-13:10 120 分)

【試験にあたっての注意】

1. 筆記用具以外はカバンに入れ、カバンは床の上に置くこと。
2. 携帯電話、スマートフォン、ウェアラブル端末、音楽プレーヤー等の音の出る機器の電源を切ること。
なお、アラームを設定している人は解除してから電源を切り、カバンにしまうこと。
3. 時計のアラームは解除すること。携帯電話を時計として使用することは認めない。
4. 試験の途中退場は認めない。ただし、やむを得ない場合は挙手し監督者に知らせること。
5. 不審な言動は慎むこと。不正行為が発覚した場合、全科目を0点とする。
6. 試験用紙は以下の構成となっている。
 - ① 問題冊子1冊
 - ② 選択問題調査書、解答用紙
7. 指示があるまで問題冊子および解答用紙を開かないこと。
8. 解答用紙のホチキスは、はずさないこと（提出時もホチキス留めのまま提出すること）。
9. 各問題は、所定の解答用紙に解答すること。
10. 解答にあたっては、問題冊子および解答用紙に書かれた注意に従うこと。
11. 解答用紙には、氏名は記入せず、受験番号のみを記入すること。
12. 原則、解答用紙の裏面使用は不可。やむを得ず解答欄が不足する場合は<裏面に続く>と記載することで、裏面への記載を認める。
13. 試験終了後、問題冊子は各自持ち帰ること。

以上

[環境応用化学専攻（専門科目）]

解答用紙および添付された選択問題調査書の所定欄に、問題番号および受験番号を必ず記入すること。
問題 1 題につき解答用紙 1 枚を使用すること。

【必須問題】

【I】～【III】の 3 題はすべて解答すること。

【選択問題】

【IV】～【IX】の 6 題の中から、2 題を選択して解答すること。

※選択問題は、志望する分野に関わらず、どの問題を選択しても良い。

【 I 】（基礎化学 1）解答必須

問 1. 次に示す原子あるいはイオン(a)~(c)において、どちらの原子半径（またはイオン半径）が大きいかを答え、その理由を簡潔に述べよ。

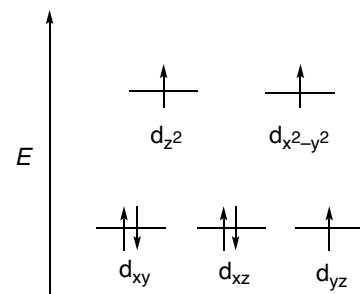
- (a) N と N^{3-} (b) O と S (c) Cu^+ と Cu^{2+}

問 2. 次に示す分子(a)~(c)について立体構造を示せ。ただし、手前の結合と奥の結合が区別できるように、それぞれ実線と点線を用いて書くこと。また、各分子について、分子全体の双極子モーメントの方向がわかるように、 \rightarrow を用いて示せ。双極子モーメントが存在しないときは「なし」と記せ。

- (a) SF_6 (b) $CHCl_3$ (c) CH_2Cl_2

問 3. 正八面体形錯体 $[Co(CN)_6]^{3-}$ について、結晶場 d 軌道占有図を例にならって示し、高スピン錯体か低スピン錯体かを答えよ。

<例： $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ 錯体の結晶場 d 軌道占有図 >



【Ⅱ】（基礎化学2）解答必須

以下の文章を読み、問いに答えよ。

水素原子のシュレーディンガー方程式は厳密に解くことができ、得られる波動関数は、動径関数と球面調和関数で表される。この波動関数は、原子軌道（または電子軌道）とよばれ、 n 、 l 、 m_l の3つの量子数により、原子軌道の形やエネルギーが決まる。 n は（ A ）とよばれ、正の整数をとる。 l は（ B ）とよばれ、1つの n に対して（ C ） $\leq l \leq$ （ D ）の範囲の整数となる。 m_l は（ E ）とよばれ、ある一定の l に対して（ F ） $\leq m_l \leq$ （ G ）の範囲の整数である。量子数 l と m_l は、電子の運動に関して角運動量を決める。よって、原子核のまわりの電子が存在する領域の角度分布を与えることになる。原子軌道には l の値に基づいて名称が付けられており、 $l=0$ を（ H ）軌道、 $l=1$ を（ I ）軌道、 $l=2$ を（ J ）軌道、 $l=3$ を（ K ）軌道などとよぶ。また、電子は（ L ）角運動量とともに（ M ）角運動量をもつ。後者から得られる量子数がもう1つの量子数 m_s であり、 m_s は（ N ）とよばれ、 $m_s =$ （ O ）の値を持つ。

- 問1. (A)~(O)に当てはまる語句、数値、記号等を記せ。
- 問2. $n=2$ の場合について、3つの量子数(n , l , m_l)の組み合わせを全て記し、それぞれに対応する原子軌道の名称を答えよ。
- 問3. 原子軌道の大きさや形は、3つの量子数(n , l , m_l)で決まる。これら3つの量子数と原子軌道の形を関連付けて説明せよ。
- 問4. 原子軌道への電子の配置は、3つの規則に従う。これらの規則をそれぞれ説明せよ。

【Ⅲ】（基礎化学3）解答必須

- 問1. 分子式 C_6H_{12} を持つ枝分かれのない化合物について，その構造異性体すべてを線角構造式で記し，それぞれの IUPAC 名を英語で答えよ．
- 問2. ギ酸の共鳴構造式を寄与の大きいものから順に三つ記せ．共有電子対は線で書き，形式電荷や非共有電子対がある場合はそれも書くこと．
- 問3. propene の多重結合の σ 結合と π 結合の生成を示す分子軌道混合図を，それぞれのエネルギー準位の序列が判るように記せ．

【IV】（環境分析・地球化学系 1）

キレート滴定法は、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)および類似物質が、多くの金属と 1:1 のキレート錯体を形成することを利用した金属イオンの容量分析法である。これをふまえて、以下の問いに答えよ。なお、希薄溶液を仮定してよい。

問 1. EDTA 滴定では、EDTA 標準液のほかに、金属指示薬、錯化補助剤、マスキング剤、pH 緩衝液を使用する。それぞれの役割と添加する理由を簡単に説明せよ。

問 2. EDTA、金属指示薬、錯化補助剤のなかで、分析対象イオンと各配位子との間の結合の強さを強い順番に並べ、その順になる理由を説明せよ。

問 3. プロトンを供与できる弱酸 HA と、その共役塩基 A^- を含む溶液において、それぞれのモル濃度を $[HA]$ と $[H^+]$, $[A^-]$ で表すとき、酸解離定数 K_a との関係式を数式で示せ。

問 4. pH は $[H^+]$ の常用対数に負の符号を付して表したものである。pH と pK_a との関係が

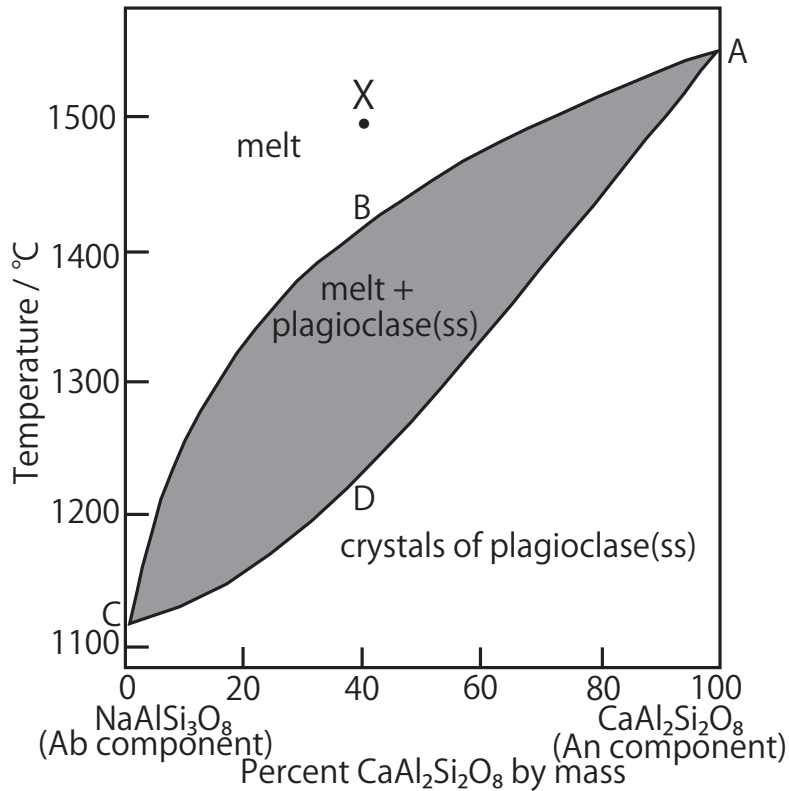
$$pH = pK_a + \log([A^-]/[HA])$$

となることを示せ。

問 5. pH 緩衝液が有効に働く pH 範囲は、一般に pK_a-1 から pK_a+1 の領域とされる。酸解離定数が K_a の弱酸とその共役塩基からなる緩衝液を例にとり、pH が上昇するとき、または下降するときに、それぞれどのように緩衝作用が働くかを、化学平衡式を用いてそれぞれ説明せよ。

【V】（環境分析・地球化学系2）

下図は1気圧における Albite (Ab) –Anorthite (An) 系の相平衡図である。



ss: solid solution

(図は Robin Gill, Igneous Rocks and Processes, Wiley-Blackwell より一部改変)

これに関して以下の問いに答えよ。

- 問1. Albite や Anorthite は斜長石の端成分である。斜長石が含まれる岩石名を一つ挙げ、その成因について説明せよ。
- 問2. Albite と Anorthite のおよその融点を答えよ。
- 問3. ABC を結ぶ線, ADC を結ぶ線の名称をそれぞれ答えよ。
- 問4. X 組成のメルト(melt)の化学組成を Albite と Anorthite の質量パーセントの比で答えよ。
- 問5. X 組成のメルト(melt)を化学平衡を保って冷却した場合、結晶が晶出し始めるおよその温度はいくらか。また、そのときに晶出する結晶の化学組成を Albite と Anorthite の質量パーセントの比で答えよ。
- 問6. 自然界においては常に化学平衡が成り立つとは限らない。この場合どのような現象が起こると考えられるか、相平衡図をもとに説明せよ。

【VI】 (機能探索系 1)

問1 以下の文章を読み、1)~7)に答えよ。

物質変形において変形により与えられる仕事は、物質が[あ]体の場合は物質に蓄えられるが、物質が[い]体の場合は[う]として散逸される。物質が[え]体の場合は与えられた仕事の一部は物質に蓄えられ、残りは[う]として散逸される。加硫ゴムを伸長する場合、一定の長さ L になるように加えた力 f を温度 T に対してプロットすると、[お]温度より高温側と低温側で挙動が大きく異なる。[お] 温度より[か]温領域ではガラス状となり[き]温領域ではゴム状の性質を示す。

ゴムの長さ L を $L + dL$ に変化させる場合のギブズエネルギー G は、エントロピー S , 温度 T , 体積 V , 圧力 p , 長さ L , 加えた力 f を用いた式 (1) で記述できる。

$$dG = -SdT + Vdp + fdL \quad (1)$$

定圧・定温下での伸長においては、式 (1) より $f = (\partial a / \partial b)_{p,T}$ と表される。さらに、ゴムの体積が伸長によって変化しない条件 ($dV = 0$) で、内部エネルギー U に関する熱力学基本式を L で偏微分すると、 $(\partial U / \partial L)_{p,T} = T(\partial S / \partial L)_{p,T} + f$ と記述できる。ここで、断面積 A_0 と長さ L との積 $A_0 L = V$ と、 $p = -f / A_0$ を Maxwell の関係式 $(\partial S / \partial V)_T = (\partial p / \partial T)_V$ に代入すると、 $1 / (A_0 (\partial S / \partial L)_{p,T}) = -1 / (A_0 (\partial f / \partial T)_L)$ と変形できる。よって

$$f = (\partial U / \partial L)_{p,T} + T(\partial f / \partial T)_L \quad (2)$$

と書き表せる。 T に対して f をプロットすると、式 (2) の第一項 $(\partial U / \partial L)_{p,T}$ が切片、第二項の偏導関数 $(\partial f / \partial T)_L$ が勾配となる[お]温度で屈曲する2本の直線で表される。ゴム状領域では切片はほぼ 0、勾配は正となる直線で示され、ガラス状では切片が正の値、勾配が負となる直線で示される。

- 1) [あ], [い], [え]に適切な語句を以下の括弧内から選択してそれぞれ答えよ。(粘弾性, 弾性, 粘性)
- 2) [う], [お]に最適な語句をそれぞれ答えよ。
- 3) [か], [き]に適切な語句を以下の括弧内から選択してそれぞれ答えよ。(高, 低)
- 4) [a], [b] にあてはまる最適な熱力学的諸量を記号で答えよ。
- 5) ゴム状領域では温度と圧力一定のもとでゴムを伸長したとき内部エネルギー U とエントロピー S はそれぞれどうなるか、(減少する・増加する・変わらない)のうち適当なものを選んで答えよ。
- 6) ガラス状領域では温度と圧力一定のもとでゴムを伸長したとき S はどうなるか答えよ。
- 7) 温度と圧力一定のもとでのこの物質の伸長において、エネルギー弾性よりエントロピー弾性の寄与が大きいのはゴム状領域かガラス状領域かどちらか答えよ。

問2 以下の文章を読み、1), 2)に答えよ。

分子の置換基は材料の物性を制御するが、マクロな屈折率 n にも効果があり、これを評価することによって、光学用高分子材料の分子設計を行うことができる。Lorentz-Lorenz 式は屈折率 n と分子レベル

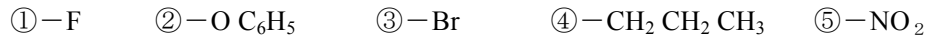
の分極率 α の関係を表す式で、以下のように書き表せる。

$$[R]/V_m = N\alpha/3\epsilon_0 = (n^2 - 1)/(n^2 + 2)$$

[R]: 分子屈折 (モル屈折), V_m : モル体積 = M (分子量)/ ρ (密度), N : 単位体積中の分子数, ϵ_0 : 真空の誘電率

光学レンズとして利用する光学用高分子材料では屈折率の制御に加えて、波長分散 (波長依存性) の低減が必要である。透明材料の屈折率 n は 光の吸収係数 κ と Kramers-Kronig 式の関係があり、光の吸収ピーク周辺において n の波長依存性が見られる。

1) 屈折率上昇に寄与する置換基のうち、効果の大きいものを①～⑤から 3 つ選んで番号で答えよ。



2) 可視域用光学レンズの屈折率分散を低減するため、高分子材料は可視域において透明なだけでなく、紫外域において求められる特性を答えよ。

【VII】（機能探索系 2）

問 1 原子軌道と分子軌道に関する次の 1)~4)に答えよ。

- 1) 原子軌道と分子軌道を違いがわかるように説明せよ。
- 2) 原子軌道線形結合法による「分子軌道形成の考え方」を説明せよ。
- 3) 結合性分子軌道と反結合性分子軌道をそれぞれ説明せよ。
- 4) 結合性分子軌道と反結合性分子軌道の形成過程について、 σ 軌道を例にし、図示しながら説明せよ。

問 2 励起一重項状態からは、蛍光放射、無放射緩和、項間交差が起こる可能性がある。これらの速度定数をそれぞれ k_f , k_{nf} , k_{isc} とし、以下の 1)~4)に答えよ。

- 1) 速度定数を用いて、蛍光の量子収率 Φ_f を表す式を記せ。
- 2) 速度定数を用いて、蛍光寿命 τ_f を表す式を記せ。
- 3) 励起一重項状態の濃度を $[S_1]$ とすると、 $[S_1] = [S_1]_0 e^{-\frac{t}{\tau_f}}$ と表すことができる。ここで、 $[S_1]_0$ は初期濃度、 t は時間である。これより、蛍光寿命 τ_f の定義を導け。
- 4) 上記の過程に加え、励起一重項状態から蛍光を示さない分子に変換する反応が起こるとき、蛍光の量子収率、および蛍光寿命はどのように変化するか、式を用いてそれぞれ説明せよ。

問 3 散乱に関する以下の 1), 2)に答えよ。

- 1) レイリー散乱とラマン散乱の違いを、入射光と散乱光の波長に着目して説明せよ。
- 2) ラマン散乱測定から得られる情報について 1 つ挙げ、測定結果からどのようにその情報を得るのか説明せよ。

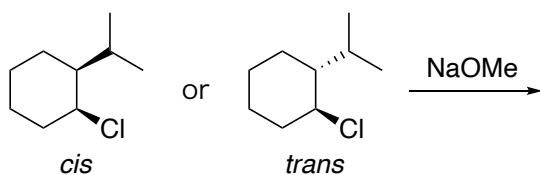
【VIII】 (物質創成系 1)

問 1. 核磁気共鳴分光法に関する記述 (a)~(e) において、括弧内の選択肢から適切なものを選び番号で答えよ.

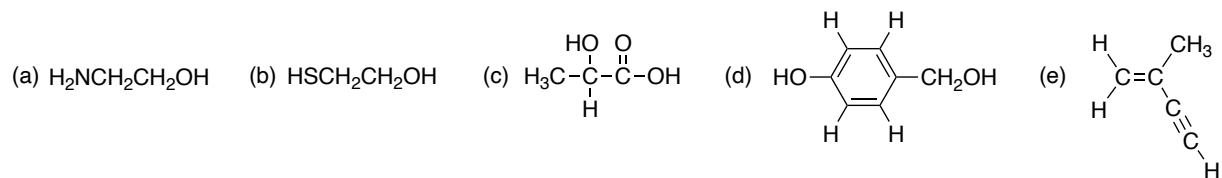
- (a) 異なる 2 種類のプロトン H_A と H_B の化学シフト (δ) が 1 ppm 離れているとする. 使用する NMR 装置の磁場強度を 7.05 T (テスラ) から 14.1 T に変更した場合, この 2 つのシグナルの化学シフトの差 ($\Delta\delta$) は (① 0.5 ppm になる, ② 1.0 ppm のまま変わらない, ③ 2.0 ppm になる).
- (b) スピン-スピンカップリング定数 (J) は (① 磁場強度に依存する, ② 磁場強度に依存しない, ③ δ に比例する, ④ 積分値に比例する).
- (c) ケトンの α プロトンは官能基を持たない飽和炭化水素中のプロトンと比較して酸性度が (① 低い, ② 高い). その結果, ケトンの α プロトンは (③ 脱遮蔽され, ④ 遮蔽) され, 1H シグナルは (⑤ より高磁場側に観測される, ⑥ より低磁場側に観測される, ⑦ 積分値が大きくなる, ⑧ シグナル分裂数が 1 つ増加する).
- (d) ^{13}C NMR の測定溶媒として塩化メチレン- d_2 を用いると, ^{13}C - 2H のカップリングにより, 溶媒由来の ^{13}C シグナルは (① 二重線, ② 三重線, ③ 四重線, ④ 五重線) として観測される.
- (e) *p*-bromotoluene の $^{13}C\{^1H\}$ NMR スペクトルにおいて, 観測できるシグナル数は (① 2 本, ② 3 本, ③ 4 本, ④ 5 本, ⑤ 7 本) である.

問 2. ハロゲン化アルキルに関する反応について, 以下の問いに答えよ.

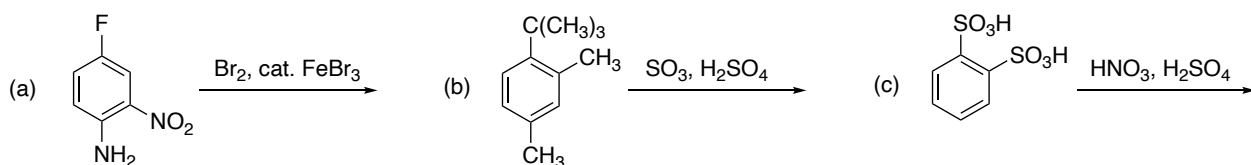
- (1) cyclohexene を臭素分子と反応させると, 反応条件の違いによって置換反応あるいは付加反応が起こる. どのような条件でそれぞれの形式での反応が起こるかを, その生成物と反応機構を共に記せ.
- (2) アルキンに臭化水素を加えて 2,2-dibromohexane および 3,3-dibromohexane をそれぞれ位置選択的に得るには, アルキンとしてそれぞれ何をいれればよいかを答えよ.
- (3) 以下の E2 反応は, シス体とトランス体で, 反応速度と主生成物が異なる. どのように異なるかを理由と共に記せ.



問3. 以下に示すそれぞれの化合物において最も酸性度の高い水素原子はどれか？該当する水素原子に○を付けよ。また、その理由を説明せよ。



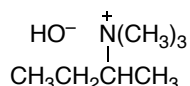
問4. 以下の反応において予想される主生成物を書け。ただし、各反応で用いる求電子剤の量は一倍モル量とする。



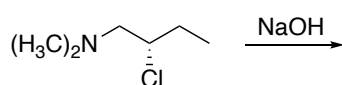
【IX】 (物質創成系 2)

問 1. アミンの物性や反応に関する以下の問いに答えよ。

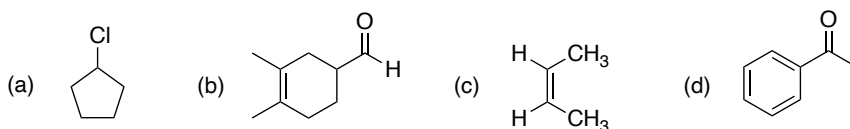
- (1) imidazole・pyrrole・pyrrolidine を塩基性が高い順に並べ、その理由を述べよ。
- (2) 下記のアンモニウム塩の脱離反応は、高い位置選択性で進行する。主生成物を答えると共に、位置選択性が発現する立体的要因をニューマン投影式を使って説明せよ。



- (3) 以下の置換反応は、転位を伴って進行する。生成物の構造を立体化学も含めて示せ。



問 2. 次に示した化合物を得るには、どのような不飽和炭化水素にどのような分子あるいは反応剤を作用させればよいかを示せ。なお、(d)の化合物を与える反応については、その生成機構を電子の移動を示す曲がった矢印を用いて書け。



問 3. 開環重合に関する以下の問 (1) ~ (6) に答えよ。

- (1) NaOMe を開始剤としてエチレンオキシドの開環重合を行った。開始反応および成長反応を反応式で示せ。ポリマー鎖は波線で表してよい。
- (2) BF₃ と少量の H₂O を開始剤としてエチレンオキシドの開環重合を行った。開始反応および成長反応を反応式で示せ。ポリマー鎖は波線で表してよい。
- (3) 上記問 (1) と (2) の重合のうち、リビング的に重合が進行するのはどちらか。理由とともに答えよ。
- (4) エチレンオキシドとテトラヒドロフランを比較したとき、環ひずみ大きいのはどちらか答えよ。
- (5) 重合のギブズ自由エネルギー変化 (ΔG) において、環ひずみ大きいモノマーの開環重合では、エンタルピー変化 (ΔH) とエントロピー変化 (ΔS) のうち、どちらの寄与がより支配的となるか答えよ。
- (6) エチレンオキシドとテトラヒドロフランのカチオン開環重合において、天井温度が低くなるのはどちらを重合させたときか。理由とともに答えよ。

解答例と出題の意図

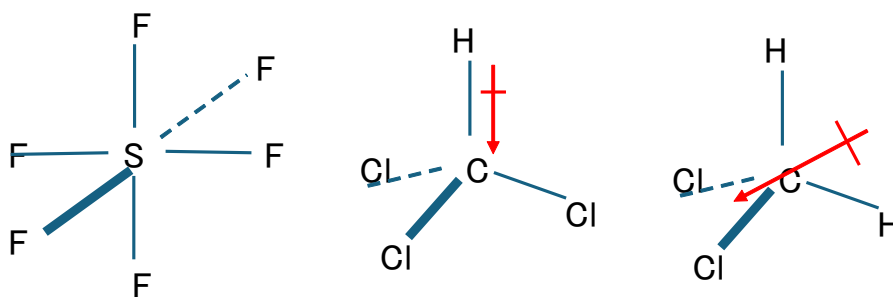
I

問1.

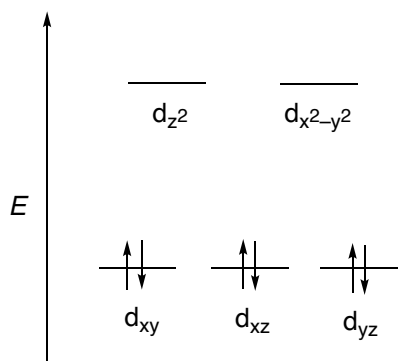
- a) N^{3-} : 有効核電荷の減少及び電子-電子反発の増大のため。
 b) S: 同じ族では周期表の下に行くほど、より大きな原子価殻の軌道が占有されるため。
 c) Cu^{2+} : の方が電子が少なく有効核電荷が大きいため、電子はより強く原子核に引き寄せられている。

問2

(a) なし (b) (c)



問3.



低スピン錯体

出題意図

化学の基本的な知識を問うた。

化学の基礎である「分子間力」の概念の理解につながる分子の双極子モーメントを理解しているかを問う。

コバルト錯体を例にして、錯体の磁氣的性質や安定性を予測する上で不可欠な「d 軌道占有図」の作図能力と考察を評価することを意図した。

II

問 1. A: 主量子数 B: 方位量子数 C: 0 D: $n-1$ E: 磁気量子数
F: $-l$ G: l H: s I: p J: d K: f L: 軌道 M: スピン
N: スピン磁気量子数 O: $\pm \frac{1}{2}$

問 2. (2, 0, 0) 2s 軌道 (2, 1, -1) (2, 1, 0) (2, 1, 1) 2p 軌道

問 3. 主量子数 n は軌道のサイズとエネルギーを決める。
方位量子数 l は軌道の形と全角運動量を決める。
磁気量子数 m_l は磁場をかけた際の磁気モーメントの z 成分に対応しており、軌道の向きを決める。

問 4. 規則 1. 電子はエネルギーの低い軌道から優先的に入り安定化する。
規則 2. 1 つの原子中に 4 つの量子数 n, l, m, m_s が同じである電子が 2 個以上存在してはならない (パウリの排他原理)
規則 3. 同じ n, l の量子数をもつ軌道に電子が入る場合、まず同じ向きのスピンをもつ電子が順番に軌道を埋めていく。その後、同じスピンの電子が入る軌道がなくなったら、逆向きのスピンの電子が入り対をつくる (フントの規則)。

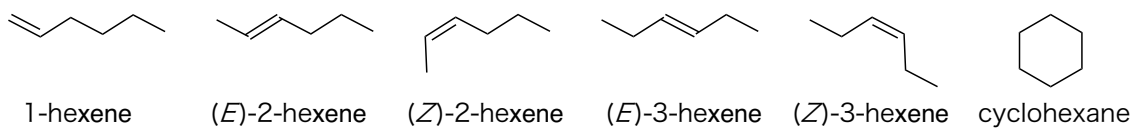
出題意図

量子化学の考えに基づく原子軌道の種類、原子軌道への電子配置、および電子配置に基づくイオン化エネルギーと電子親和力について問うた。

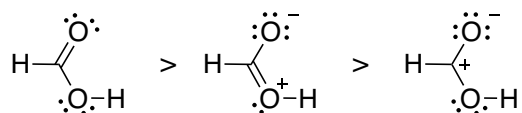
III

解答例

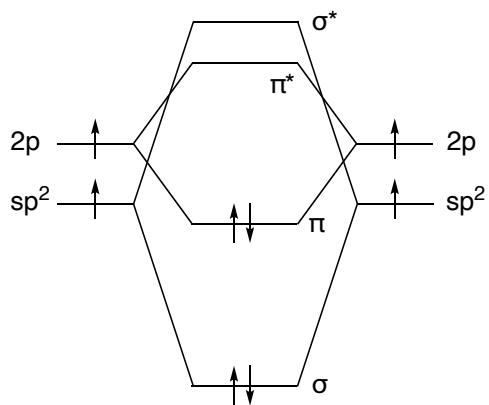
問 1.



問 2.



問 3.



出題意図

問 1.

分子式からの構造式の割り出しと炭化水素の命名法に関する理解度を問う。

問 2.

共鳴構造式に関する理解度を問う。

問 3.

σ 結合および π 結合の分子軌道形成に関する理解度を問う。

IV

EDTA 滴定法の原理に関する基礎知識を問うている

問 1

金属指示薬は、目的イオンと EDTA が等量で反応した終点を示すための試薬であり、

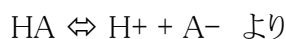
添加しないと終点が不明瞭になる。錯化補助剤は、目的イオンが設定した pH 条件で安定に溶存できるように添加する試薬であり、添加しない場合、目的イオンが安定に溶存できなくなる場合がある。マスクング剤は、目的イオンと競合して EDTA と反応する妨害イオンをあらかじめ安定な錯体として滴定対象から除外するための試薬であり、添加しないと目的イオンのみが 1:1 で EDTA と反応する条件が整わない場合がある。pH 緩衝液は、目的イオンが EDTA と選択的に錯形成するために必要な pH 範囲を維持するために添加するもので、これを加えないと終点が不明瞭になる場合がある。

問 2

EDTA > 金属指示薬 > 錯化補助剤

目的イオンは錯化補助剤の添加により、設定した pH 条件下で安定に溶存できるようになるが、金属指示薬や EDTA よりも安定度が高いと、目的イオンが両試薬と反応しなくなる。目的イオンは滴定開始直前では金属指示薬と錯体を形成しているが、EDTA の添加により EDTA との間に 1:1 の錯体を形成することで EDTA 滴定が可能となる。

問 3



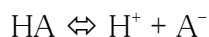
$$K_a = [H^+][A^-]/[HA]$$

問 4

$$\log K_a = \log[H^+] + \log[A^-] - \log[HA]$$

$$-\log[H^+] = pK_a + \log([A^-]/[HA])$$

問 5



の電離平衡において、pH が下降すると H^+ が増えることを意味するから、電離平衡はルシャトリエの原理に従って左にずれて H^+ を減らす方向に働く。逆に pH が上昇すると H^+ が減ることを意味するから、同様に H^+ を増やすように平衡は右に動く。

V

地球化学で重要である、相平衡図について基本的な知識を問うた。

問1

斜長石が含まれる岩石として花崗岩がある。花崗岩は地球の大陸地殻を構成する主要な岩石のひとつである。花崗岩は火成岩の一種であり、深成岩である。深成岩はマグマが地下深くでゆっくりと冷却して形成される。花崗岩は等粒状組織を有し、主に石英、斜長石、アルカリ長石、黒雲母、角閃石から構成される。花崗岩質マグマの形成には玄武岩質マグマの結晶分化作用や、地殻物質の再溶融などによって形成される。

問2

Albite 1120 °C

Anorthite 1550 °C

問3

ABC 液相線

ADC 固相線

問4

Albite : Anorthite = 60 : 40

問5

1410 °C

Albite : Anorthite = 24 : 76

問6

自然界において化学平衡が成り立たない場合、晶出した結晶の表面部分と周囲のメルトとの間でのみ平衡となる可能性がある。この場合、晶出した結晶は一種メルトから隔離された状態となる。そのため、メルトの組成は Anorthite に富むものから、Albite に富むものに変化していくが、場合によっては最初のメルトよりも Albite に富むものになる可能性も考えられる。また、晶出した斜長石結晶は累帯構造を示し、中心部の Anorthite に富む部分から周縁部の Albite に富む部分へと組成変化を持った結晶となる。このような累帯構造を正累帯構造という。

VI

【解答】

問1

- 1) あ 弾性 い 粘性 え 粘弾性
- 2) う 熱 お ガラス転移
- 3) か 低 き 高
- 4) a G b L
- 5) U 変わらない、S 減少する
- 6) 増加する
- 7) ゴム状領域

問2

- 1) ②③⑤
- 2) 紫外域の吸収ピークができるだけ短波長側に存在すること、または、紫外域においても光透過性の高いこと

【出題の意図】

問1 高分子材料の物質変形に関わる弾性、粘性、粘弾性の理解を問うことを目的とし、特に加硫ゴムの伸長に対する熱力学的解釈の理解を問う。

問2 光学用高分子材料の分子設計における理解を問う。

VII

問1.

- 1) 原子軌道は、単独の原子における電子が属する 1s や 2p などの軌道であり、分子軌道は、複数の原子が分子を形成することで、新たに形成される分子独自の軌道である。
- 2) 分子軌道は、各原子の原子軌道を足し引き（線形結合）して形成される。
- 3) 原子軌道線形結合法による分子軌道形成の考え方において、原子軌道の波動関数が重なり、強め合うことでできる安定な軌道が結合性軌道であり、打ち消し合うと不安定な反結合性軌道となる。
- 4) s 軌道や混成軌道の波動関数が、同位相で強め合うと結合性軌道が形成され、逆位相で打ち消し合うと反結合性軌道となる。

問2.

$$1) \Phi_f = \frac{k_f}{k_f + k_{nf} + k_{isc}}$$

$$2) \tau_f = \frac{1}{k_f + k_{nf} + k_{isc}}$$

3) $[S_1] = [S_1]_0 e^{-\frac{t}{\tau_f}}$ において、 $\tau_f = t$ とすると、

$[S_1] = [S_1]_0 e^{-1}$ $[S_1] = \frac{[S_1]_0}{e}$ となる。よって、蛍光寿命 τ_f は、 $[S_1]$ が初期濃度 $[S_1]_0$ の $\frac{1}{e}$ になる時間である。

4) 反応の速度定数を k_R とすると、 $\Phi_f = \frac{k_f}{k_f + k_{nf} + k_{isc} + k_R}$ 、 $\tau_f = \frac{1}{k_f + k_{nf} + k_{isc} + k_R}$ となる。よって、反応が起こると Φ_f 、 τ_f 共に小さくなる。

問3.

1) レイリー散乱では入射光と同じ波長の光が散乱するのに対し、ラマン散乱では入射光と異なる、波長シフトした光が散乱される。

2) 1)の波長シフトはラマンシフトと呼ばれ、そのシフト分のエネルギーから、分子の振動準位間のエネルギーについての情報を得ることができる。

出題意図

分子と光の相互作用を理解するうえで重要となる基礎的知見を問うた。

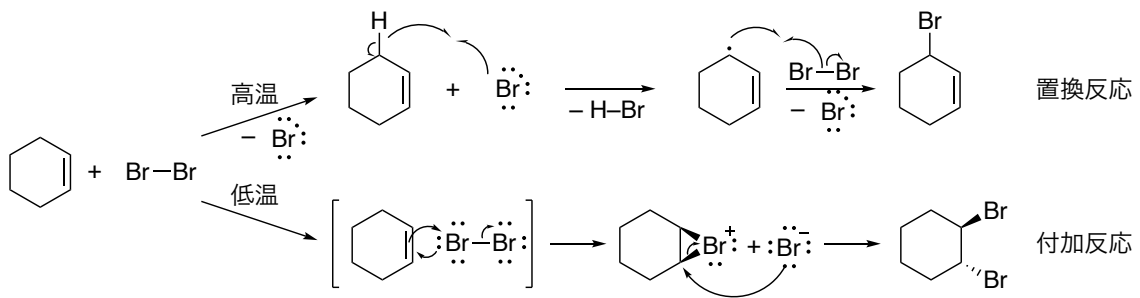
VIII

問1.

(a) ② (b) ② (c) ②, ③, ⑥ (d) ④ (e) ④

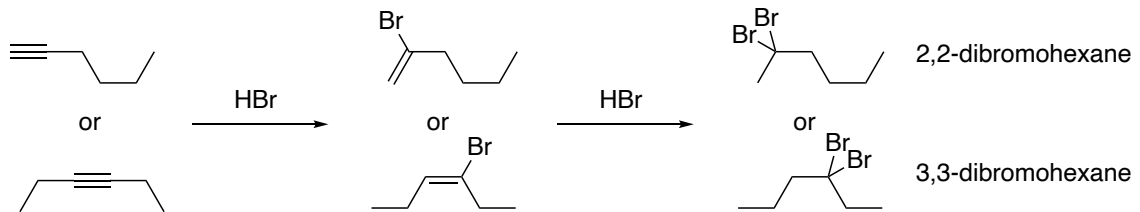
問2.

(1)



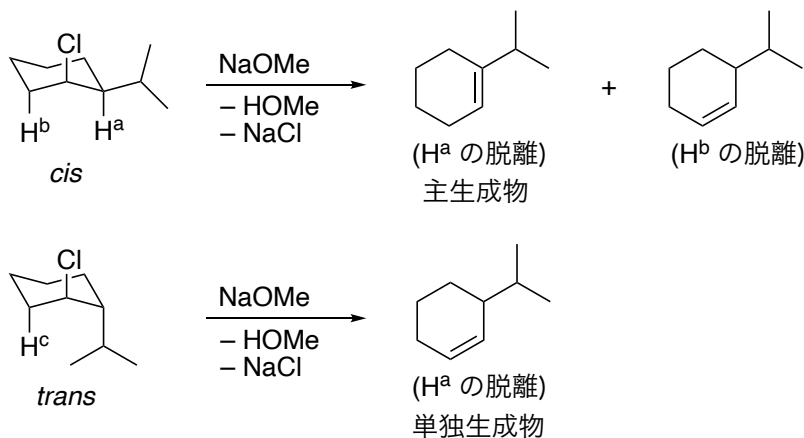
(2)

下記の通り、それぞれ 1-hexyne あるいは 3-hexyne を用いて、2 当量の臭化水素と反応させればよい。2 段階の臭化水素の炭素-炭素不飽和結合への付加は位置選択的に進行する (3-hexyne に対する付加は選択的には進まないが、対称アルキンなので 3-bromo-3-hexene のみを与える)。



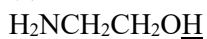
(3)

クロロシクロヘキサンからの E2 反応では、塩素がアキシアル位に位置する配座異性体からの、アンチペリプラナーな位置にあるプロトンの引き抜きを経る。シス体では、下図の H^a と H^b がそれに相当するが、多置換アルケンを与える H^a が脱離する反応が優先され、1-isopropylcyclohexene が主生成物となる。一方トランス体では、 H^c のみがそれに相当し、このプロトンの脱離を経て、3-isopropylcyclohexene のみを与える。E2 反応を起こせる配座異性体は、シス体・トランス体それぞれにおいて下図に示すものである。シス体では、嵩高いイソプロピル基がエクアトリアルに位置する安定な配座異性体で存在比が高いために反応が速やかに進行するのに対して、トランス体では、不利で存在比が低い配座異性体なので、反応は遅い。



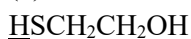
問3.

(a)



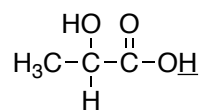
理由：同周期元素では、電気陰性度の大きい元素と水素の結合が開裂して生じる共役塩基アニオンの方が、その元素からの強い電子求引効果によって安定化されるため。

(b)



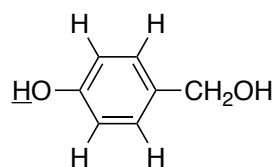
理由：同族元素では、高周期元素と水素の結合が開裂して生じる共役塩基アニオンの方が、その負電荷がより広い空間に分布し、非局在化して安定化されるため。

(c)



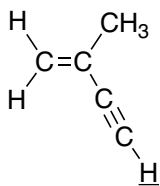
理由：カルボキシラートイオンは、負電荷が二つの酸素原子上に非局在化して安定化されるため。

(d)



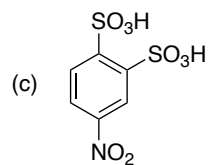
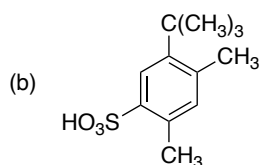
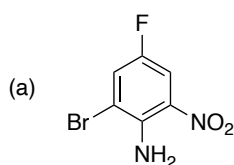
理由：フェノキシドイオンは、負電荷がベンゼン環上にも非局在化して安定化されるため。

(e)



理由：s 性の高い炭素に結合した水素が開裂して生じる共役塩基アニオンは，s 性の高い炭素の強い電子求引効果によって安定化されるため。

問 4.



出題意図

問 1

核磁気共鳴（NMR）分光法の基本原理とスペクトル解析に関する基礎知識を、選択肢形式により問うた。

問 2.

ハロゲン化アルキルの合成や反応に関する理解度を問う。

問 3.

有機分子の酸性度に関する理解力を問う。

問 4.

芳香族求電子置換反応の反応に関して配向性に関する理解力を問う。

IX

解答例

問 1.

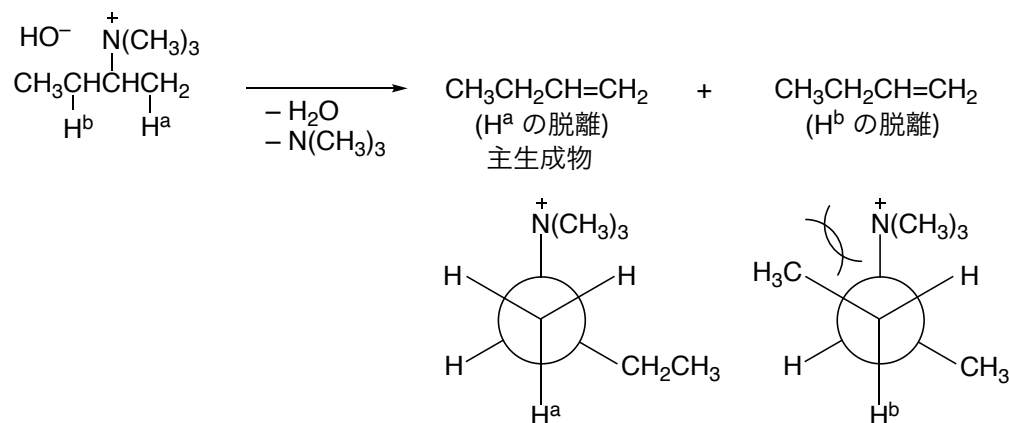
(1)

塩基性が高い順に pyrrolidine, imidazole, pyrrole となる。含窒素化合物は窒素上の非共有電子対によつての塩基性を呈し、窒素上の電子密度が高いほど塩基性が高くなる。まず、非共有電子対の局在度が高いと窒素上の電子密度が高くなるが、pyrrole の窒素上の非共有電子対は芳香族性を示す π 電子に取り込まれるため非局在化しており、その塩基性は極めて低い。pyrrolidine と imidazole では塩基性を発揮する非共有電子対は局在化して

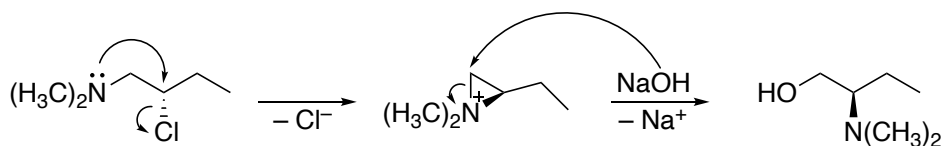
いるが、それが収まっている軌道が、前者では sp^3 混成軌道、後者では sp^2 混成軌道という点で異なり、 sp^3 混成軌道の方がエネルギー準位が高いため、pyrrolidineの方がimidazoleよりも塩基性が高い。

(2)

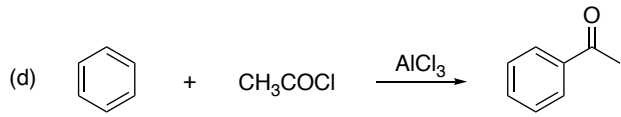
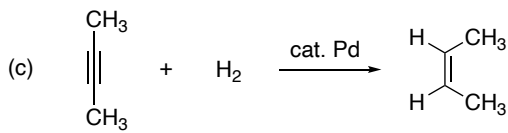
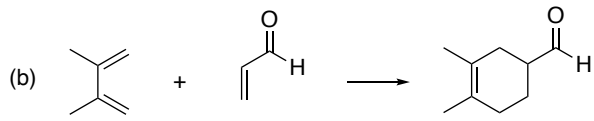
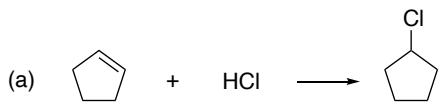
水酸化物イオンによるプロトン引き抜きとトリメチルアミンの脱離が協奏的に起こる E2 機構でアルケンが得られるが、この際に C-N 結合と C-H 結合がアンチペリプラナーな位置関係にある必要がある。H^a・H^b の何れが引き抜かれるかによって生成物が変わるが、H^b が脱離する際には右下のニューマン投影式にあるように嵩高いトリメチルアミノ基とメチル基の間に立体障害が生じる配座異性体を経る必要があるため不利になり、H^a が脱離する反応が優先して起こり 1-butene が主生成物となる。



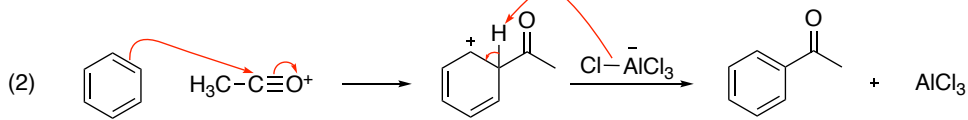
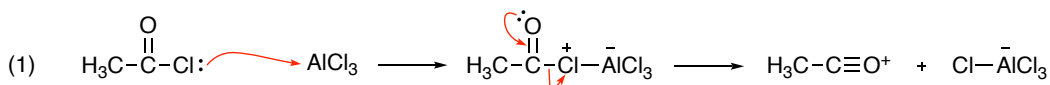
(3)



問 2.



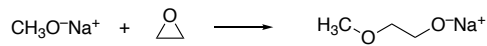
(e) 反応機構



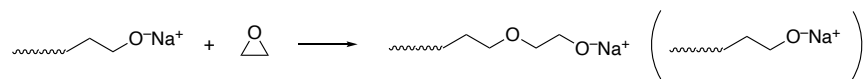
問 3.

(1)

開始反応

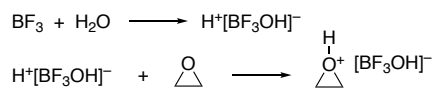


成長反応

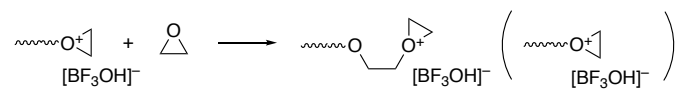


(2)

開始反応



成長反応



(3) (1)番

理由：重合活性末端であるアルコキシドが非常に安定であり、停止反応や連鎖移動反応が極めて起こりにくいから

(4) エチレンオキシド

(5) エンタルピー変化

(6) テトラヒドロフラン

理由：エチレンオキシドは非常に環ひずみが大きく、重合におけるエンタルピー変化が大きいため天井温度は高い。一方、テトラヒドロフランは環ひずみが小さく（重合におけるエンタルピー変化が小さく）、解重合と平衡状態になりやすいため。

出題意図

問 1.

含窒素化合物の性質や反応に関する理解度を問う。

問 2.

有機分子の変換反応に関する理解力を問う。

問 3

エチレンオキシドの開環重合における各素反応の理解、およびカチオン開環重合とその解重合の熱力学に関する習熟度を問うことを意図した。