

2022年度 神戸大学大学院工学研究科博士課程前期課程一般入試（応用化学専攻）試験問題

専門科目（二）： 物質化学（その1）	
--------------------	--

I 以下の文章を読み、(1)～(3)のそれぞれの問いに答えなさい。単位や有効数字に留意すること。

(1) モリブデン単結晶は体心立方格子であり、密度は室温で  $1.028 \times 10^4 \text{ g cm}^{-3}$  である。以下の問いに答えなさい。ただし、原子は剛体球であり結晶内で最も近接した原子は互いに接触しているものとする。

- ① 体心立方格子の単位格子には何個の原子が含まれるか答えなさい。
- ② 体心立方格子の空間充填率を有効数字3桁で答えなさい。導出過程も記述すること。
- ③ モリブデン単結晶の単位格子の一辺の長さを有効数字3桁で答えなさい。導出過程も記述すること。ただし、モリブデンの原子量を96.0、アボガドロ定数を  $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  として答えなさい。

①	
②	
③	

(2) 以下の手順でニッケルイオン( $\text{Ni}^{2+}$ )を含む試料溶液のキレート滴定を一定温度の下で実施した。実験手順を読み、以下の問いに答えなさい。

一次標準物質として粒状の金属亜鉛を硝酸で洗浄後十分に乾燥させて精秤し、これを必要最小限の強酸に完全に溶解させた後、所定容量のメスフラスコで定容した。この溶液で予め調製したEDTA(エチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム)水溶液のキレート滴定を行ったところ、このEDTA水溶液の濃度は $0.02041 \text{ mol L}^{-1}$ と標定された。次に試料溶液中の $\text{Ni}^{2+}$ 濃度を決定するため、この試料溶液  $25.00 \text{ mL}$  をホールビペットで三角フラスコに取り、適量の $\text{pH } 7$ の緩衝液と適切な金属指示薬を少量加え、EDTA水溶液でキレート滴定を実施した。5回の滴定結果は以下の通りとなった。

25.40 mL, 25.37 mL, 25.33 mL, 25.37 mL, 25.36 mL

- ① この実験では一次標準物質として金属亜鉛を用いている。EDTAが一次標準物質として使用できない理由を全て挙げなさい。
- ② EDTAは多くの金属イオンと安定な錯体を形成する。その理由を2つ挙げなさい。
- ③ 試料溶液中の $\text{Ni}^{2+}$ の体積モル濃度を有効数字4桁で答えなさい。導出過程も記述すること。
- ④ このキレート滴定は $\text{pH } 7$ 付近で行っている。これより大きく酸性側及び大きくアルカリ性側で滴定を行うと、どのような不具合が発生する可能性があるか、全て挙げなさい。

①	
②	
③	
④	

(物質化学(その2)に続く)

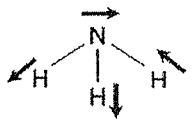
ここには答案を記入しないこと。

2022年度 神戸大学大学院工学研究科博士課程前期課程一般入試（応用化学専攻）試験問題

専門科目（二）： 物質化学（その2）

(3) 多原子分子の振動に関する以下の文章中の(ア)～(ク)欄を埋め、与えられた問いに答えなさい。

- ① 個々の分子は複雑に振動しているが、この振動はいくつかの基本的な振動の重ね合わせである。この基本的な振動を(ア)という。 $N$ 個の原子を持つ多原子分子の運動の自由度の総数は(イ)個である。多原子分子の運動には、振動の他に(ウ)と(エ)が存在するが、(ウ)の自由度の総数は3個である。また(エ)の自由度の総数は、直線状分子の場合は(オ)個、非直線状分子の場合は(カ)個である。従って(ア)の総数は、直線状分子の場合は(キ)個、非直線状分子の場合は(ク)個となる。
- ② 水と二酸化炭素の(ア)をそれぞれ例に従って全て図示しなさい。振動の向きについては、紙面と平行な場合は矢印で、紙面に垂直な場合は+と-で表すこと。なお、4つの解答欄を全て使用するとは限らない。
- ③ ②で回答した全ての(ア)について、ラマン活性・不活性及び赤外活性・不活性を判別し、解答欄の「活性」あるいは「不活性」を丸で囲みなさい。
- ④ ②で回答した全ての(ア)について、縮重している場合は解答欄の「縮重」を丸で囲みなさい。

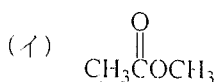
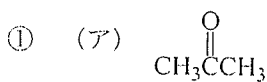
①	(ア)	(イ)	(ウ)	(エ)
	(オ)	(カ)	(キ)	(ク)
② ③ ④	例 	水  ラマン ( 活性 不活性 ) 赤外 ( 活性 不活性 ) 縮重	ラマン ( 活性 不活性 ) 赤外 ( 活性 不活性 ) 縮重	ラマン ( 活性 不活性 ) 赤外 ( 活性 不活性 ) 縮重
	二酸化炭素  ラマン ( 活性 不活性 ) 赤外 ( 活性 不活性 ) 縮重	ラマン ( 活性 不活性 ) 赤外 ( 活性 不活性 ) 縮重	ラマン ( 活性 不活性 ) 赤外 ( 活性 不活性 ) 縮重	ラマン ( 活性 不活性 ) 赤外 ( 活性 不活性 ) 縮重

2022年度 神戸大学大学院工学研究科博士課程前期課程一般入試（応用化学専攻）試験問題

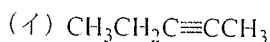
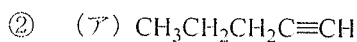
専門科目（二）： 物質化学（その3）

II 次の問（1）～（2）に答えなさい。

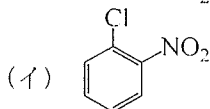
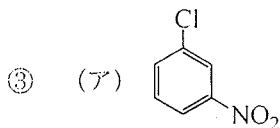
（1）次の①～③の化合物（ア）、（イ）の組み合わせを識別するために有効な化学的手段（有機化学反応）と機器分析（<sup>1</sup>H NMR）を例にならって一つずつ示しなさい。なお、これらの手段により識別できる根拠も具体的に記すこと。



化学的手段	機器分析
-------	------

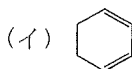
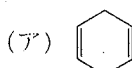


化学的手段	機器分析
-------	------



化学的手段	機器分析
-------	------

解  
答  
例



化学的手段	機器分析
(イ)は 無水マレイン酸などの求ジエン体とDiels-Alder反応を起こして環化付加体を与えるが、(ア)は熱反応を起こさない。	<sup>1</sup> H NMRで、(ア)のアルケニルプロトンのシグナルは1種類だけ観測されるが、(イ)のアルケニルプロトンのシグナルは2種類観測される。

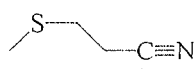
（2）次のスペクトルデータから、この複素環式化合物（分子式 C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>NO）の構造を推定しなさい。また、その根拠を例にならって示しなさい。ただし、NMR に関しては、以下の略号を用いた。δ=化学シフト (ppm), J=結合定数 (Hz), s=singlet, t=triplet, q=quartet, m=multiplet.

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 3.34 (q, J = 8.0 Hz, 2H), 3.20 (t, J = 7.1 Hz, 2H), 2.18 (t, J = 7.1 Hz, 2H), 1.99-1.82 (m, 4H), 1.08 (t, J = 8.0 Hz, 3H). <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 172.1, 50.5, 43.5, 32.5, 22.9, 21.4, 12.8. IR: 1680 cm<sup>-1</sup>.

推定構造式	<chem>(C7H13NO)</chem>	根	<sup>1</sup> H NMR	
		拠	<sup>13</sup> C NMR	
			IR	

解  
答  
例

推定構造式



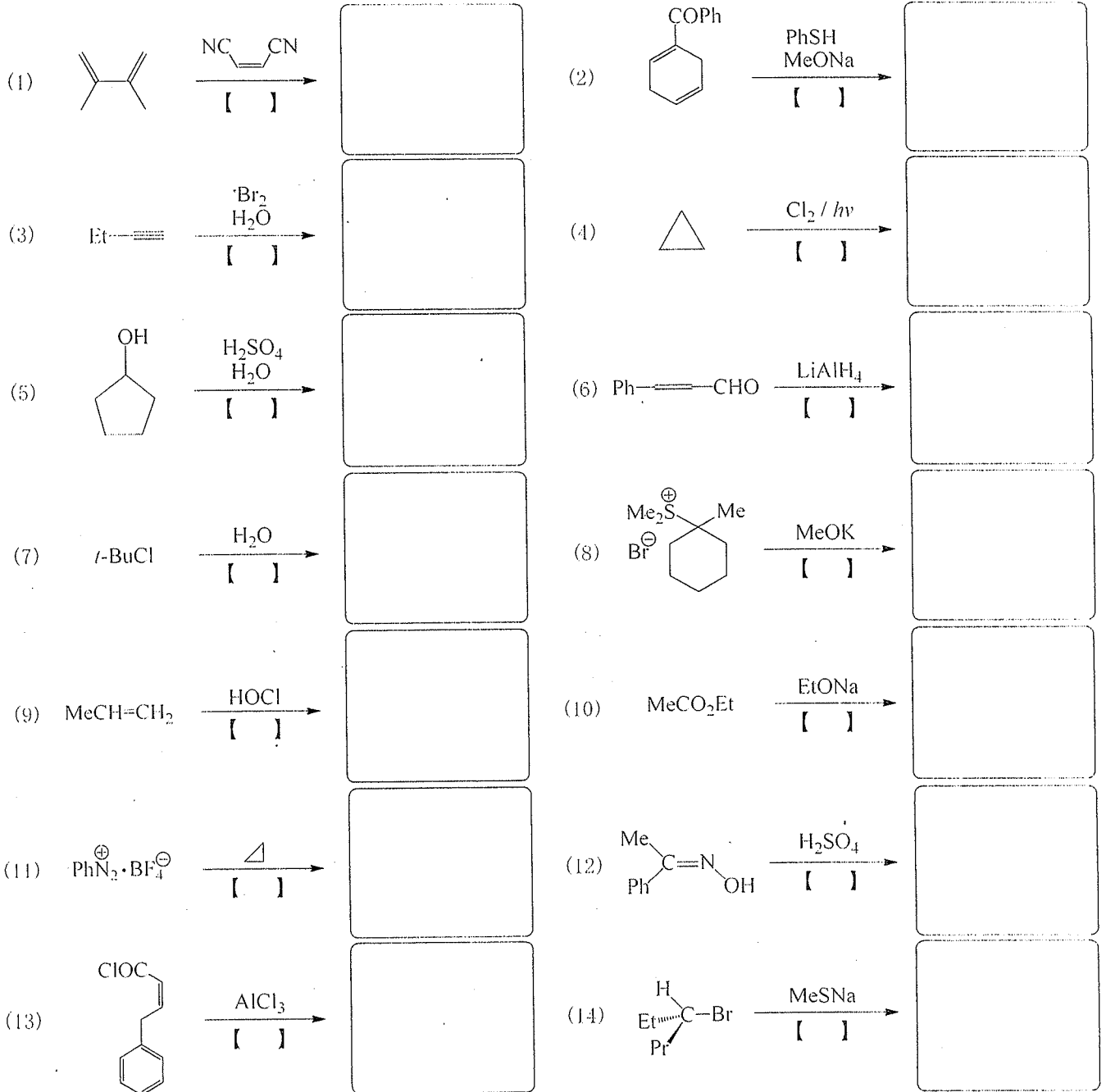
(C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>NS)

根拠	<sup>1</sup> H NMR	2.85-2.74 (m, 4H) SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	2.14 (s, 3H) SCH <sub>3</sub>
	<sup>13</sup> C NMR	121.1 C≡N	30.4 SCH <sub>2</sub> 19.3 CH <sub>2</sub> CN    14.6 SCH <sub>3</sub>
	IR	C≡N 伸縮振動	

2022年度 神戸大学大学院工学研究科博士課程前期課程一般入試（応用化学専攻）試験問題

専門科目（二）： 物質化学（その4）

Ⅲ 次の反応式(1)-(14)の空所□に主生成物を構造式で書きなさい。必要に応じて化合物の立体化学を明らかにしなさい。また、それぞれの反応にもっともよくあてはまる語句を選択肢(A)-(S)から1つ選び、空所【 】にアルファベットで答えなさい。ただし、同じアルファベットを2回以上使わないこと。



- |                                 |                                 |                |
|---------------------------------|---------------------------------|----------------|
| (A) 脂肪族求核置換反応(S <sub>N</sub> 1) | (B) 脂肪族求核置換反応(S <sub>N</sub> 2) | (C) 脂肪族求電子置換反応 |
| (D) 芳香族求核置換反応(S <sub>N</sub> 1) | (E) 芳香族求核置換反応(S <sub>N</sub> 2) | (F) 芳香族求電子置換反応 |
| (G) カルボニル炭素上での求核置換反応            | (H) カルボニル炭素上での求電子置換反応           |                |
| (I) カルボニル基への求核付加反応              | (J) カルボニル基への求電子付加反応             |                |
| (K) アルケニル炭素への求核付加反応             | (L) アルケニル炭素への求電子付加反応            |                |
| (M) アルキニル炭素への求核付加反応             | (N) アルキニル炭素への求電子付加反応            |                |
| (O) 脱離反応(E1)                    | (P) 脱離反応(E2)                    | (Q) 転位反応       |
|                                 | (R) 多中心反応/協奏反応                  | (S) ラジカル反応     |

2022年度 神戸大学大学院工学研究科博士課程前期課程一般入試（応用化学専攻）試験問題

専門科目（二）： 物質化学（その5）

IV 次の文章を読み、(1)～(3)の各設問の答えを解答欄に記しなさい。

- (1) 酢酸ビニルのラジカル重合によってポリ酢酸ビニル(PVAc)が得られ、これを加水分解することでポリビニルアルコール(PVA)が合成されている。以下の①～④の問いについて答えなさい。
- ① PVAc, PVAの化学構造を記し、各々の用途を1つずつ挙げなさい。
  - ② PVAを合成するにあたって、モノマーとしてのビニルアルコールから直接PVAを合成せずに、上記反応経路を採用する理由について解説しなさい。
  - ③ 酢酸ビニルの重合の際、通常の頭—尾結合以外に [イ] が数%程度生成し、[ロ] や耐酸化安定性などに影響する。頭—尾結合が優先的に生成する要因として、置換基の立体障害と成長ラジカルの [ハ] が関係している。イ～ハに適切な語句を記しなさい。
  - ④ 重合度が100のPVA-1ならびに重合度が500のPVA-2の2種類のPVAについて、等重量の混合物の数平均分子量 ( $M_n$ )、重量平均分子量 ( $M_w$ ) ならびに多分散度 ( $M_w/M_n$ ) をそれぞれ求めなさい。

<解答欄>

		PVAc	PVA
①	化学構造	( ) <sub>n</sub>	( ) <sub>n</sub>
	用途		
②			
③	イ		ロ
			ハ
④	$M_n$		$M_w$
			$M_w/M_n$

(裏に続く)

- (2) エチレンを重合して得られるポリエチレン(PE)は、合成条件によって大きく2種類に分類される。  
 [ニ]PEとよばれるポリエチレンは、[ホ]構造を多く有しており、融点、弾性率が低い。一般的には、高温高压下で作製される。一方、[へ]が見出した有機金属触媒を用いて得られるポリエチレンは、[ト]PEと呼ばれ、[ホ]構造が少ないため、[チ]が高く、可視光透過率は低い。ニ～チに適切な語句、人物名を記しなさい。ただし、チには、融点および弾性率以外を答えなさい。

<解答欄>

ニ	ホ	へ
ト	チ	

- (3) 右図には、熔融状態から氷水中に急冷することで得られたポリエチレンフィルムの引張試験の結果を示した。

- ① 弾性率、降伏応力、引張強度、破断伸びを図より求めなさい。カッコ内には単位を記すること。
- ② 弾性率を増加させるために取り得る手法を2つ挙げなさい。
- ③ 急冷した段階で結晶化が進行し、固体には[リ]が存在している。引張試験を行うと、[リ]の構造が破壊され、[リ]中の[ヌ]が引張方向に配向する。リ、ヌに適切な語句を記しなさい。
- ④ ③で生じる構造変化によって増加する物性値とその単位を2つ挙げなさい。カッコ内には単位を記すること。

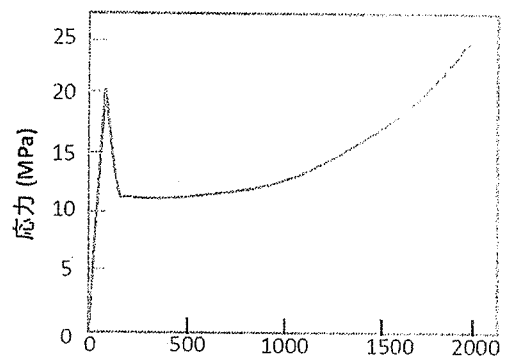


図 熔融状態から氷水中に急冷して得られたポリエチレンフィルムの応力-ひずみ曲線

<解答欄>

	弾性率	降伏応力	引張強度	破断伸び
①	( )	( )	( )	( )
②				
③	リ		ヌ	
④	( )		( )	

ここには答案を記入しないこと。