

受験 番号	
----------	--

2023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

（問題および解答用紙 その1～その7・計算用紙2枚）

注意 解答はすべて指定の解答欄に記入しなさい。

物質化学配点 300点

[注意事項]

- ・ 「解答はじめ」の合図があるまで、この問題用紙に手をふれてはいけません。
- ・ 問題用紙は、この表紙1枚の他、問題および解答用紙7枚、計算用紙2枚の計10枚からなります。
- ・ 計算用紙は表紙につづき1枚、解答用紙（その7）の後に1枚、それぞれはさみ込んであります。
- ・ 試験中に問題冊子の印刷不鮮明、ページの落丁・乱丁及び解答用紙の汚れ等に気づいた場合は、手を高く上げて監督者に知らせてください。
- ・ 表紙、問題および解答用紙（その1）～（その7）および計算用紙2枚の計10枚の全ての所定欄に受験番号を必ず記入して下さい。
- ・ 解答欄のある用紙は（その2）（その3）（その5）（その7）です。これらの用紙には解答に関係のない文字、記号、符号等を記入してはいけません。
- ・ 誤って異なる解答用紙・解答欄に答案を記入すると採点されない場合があります。
- ・ 表紙、問題用紙、計算用紙はいずれも試験終了後に回収します。ただし、解答欄のある用紙以外の問題用紙、表紙、計算用紙は採点の対象にはなりません。
- ・ 解答欄のない問題用紙の余白は自由に使って構いません。

受験 番号	
----------	--

2023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（計算用紙1）	1
----------------------	---

以下の余白および裏側は自由に使って構いません。ただし記載された内容は採点の対象になりません。
この計算用紙は試験終了後に回収します。

専門科目（二）： 物質化学（その1）

I 次の文章を読み、問1～問4に答えなさい。答えは（その2）の解答欄に記入しなさい。

複合酸化物の一つであるスピネルの構造には正スピネルと逆スピネルがある。正スピネルは図1に示すように単位格子の頂点と各面の中心(面心)に存在する陽イオンAのほか、内部に酸化物イオンOが4配位したAを中心とするA^tの部分と陽イオンBとOを含み正8面体構造の一部を構成するB^oの部分が交互に配置された構造からなる。この単位格子内においてはAが 個、Bが 個、さらにOが 個存在し、AB₂O₄で表される組成をなす。

一方、逆スピネルは図2に示すように単位格子内の頂点と面心に存在する陽イオンBのほか、内部に酸化物イオンOが4配位したBを中心とするB^tの部分と陽イオンAとBをいずれも含みそれらがOと共に正8面体構造の一部を構成するAB^oの部分が交互に配置された構造からなる。この構造を反映して逆スピネルはB[AB]O₄と表されることが多い。

スピネル酸化物が正スピネルと逆スピネルのいずれをとるかは陽イオンAおよびBの価数とその配位構造に依存する。その要因の一つがスピネル構造の格子エネルギーである。格子エネルギーは格子内のイオン間の静電相互作用により決定されるが、高価イオンが高配位数のサイトにあれば格子エネルギーは増加し安定化する。したがって陽イオンAが2価、陽イオンBが3価である場合、すべての陽イオンBが高配位数サイトの 面体構造に入れば一般的に正スピネルとなる。カチオンが遷移金属イオンの場合は、結晶場安定化エネルギー(CFSE)に基づき考えるとよい。図3に結晶場における遷移金属イオンの3d軌道のエネルギーの分裂の様子を示した。配位子を持たない自由イオンでは5つのd軌道が縮退しているが、酸化物イオンが近づくと8面体構造においては図3(a)のようにt_{2g}軌道とe_g軌道に分かれ、そのエネルギー差は10Dqとなる。一方、4面体構造においては図3(b)のようにt₂軌道とe軌道に分かれ、そのエネルギー差は4.45Dqである。その結果、E₁～E₄で表されるそれぞれの軌道と縮退された軌道とのエネルギー差を絶対値で表すと|E₁| = Dq、|E₂| = Dq、|E₃| = Dq、|E₄| = Dqとなる。

ここで、Cr³⁺イオンを含むスピネルを考える。Cr³⁺はd軌道に 個電子が存在する。酸化物イオンと高スピン状態で8面体を形成すると、電子の個数はt_{2g}軌道に 個、e_g軌道に 個となり、CFSEは Dqである。一方、高スピン状態で4面体を形成すると、電子の個数はt₂軌道に 個、e軌道には 個となり、CFSEは Dqとなる。そのためCr³⁺が 面体構造中に存在する方が安定であることがわかる。

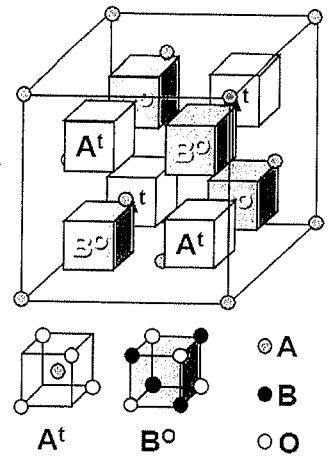


図1 正スピネル構造

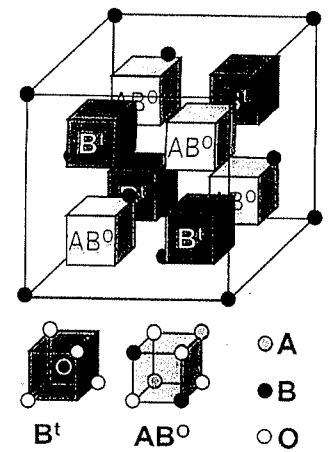


図2 逆スピネル構造

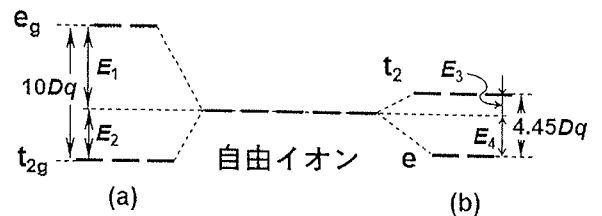


図3 結晶場におけるd軌道の分裂

- 問1 上記の文章の ～ を数値で答えなさい。小数で答える必要がある場合は小数第2位まで答えなさい。なおCr、Feの原子番号はそれぞれ24、26である。
- 問2 スピネル構造を有するMgCr₂O₄は、正スピネル、逆スピネルのいずれか答えなさい。
- 問3 スピネル構造を有するFe₃O₄は、正スピネル、逆スピネル構造のいずれか理由とともに答えなさい。
- 問4 Fe₃O₄の電気伝導性と磁性について説明しなさい。

受験 番号	
----------	--

2023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）	
--------------------	--

I 解答欄

問1	ア	イ	ウ	エ	オ	カ	キ	ク
	ケ	コ	サ	シ	ス	セ	ソ	タ
問2								
問3	構造							
	理由							
問4	電気伝導性							
	磁性							

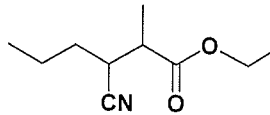
専門科目（二）： 物質化学（その3）

以下のスペースには
何も記入しないこと。

II 以下の問1～問3に答えなさい。答えは各問の解答欄に記入しなさい。

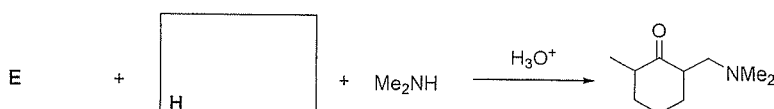
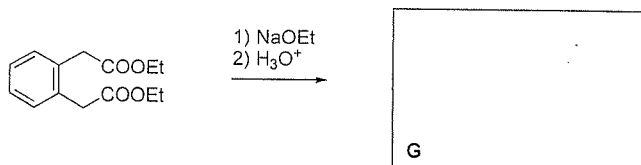
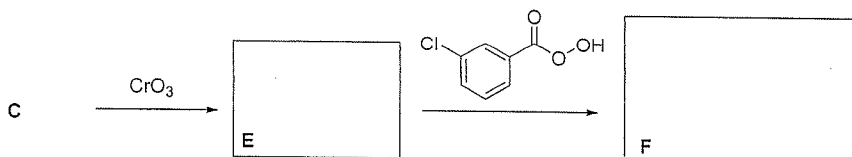
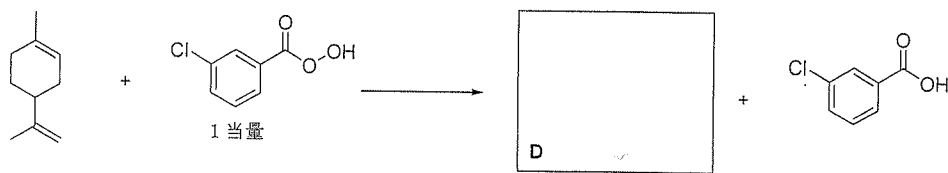
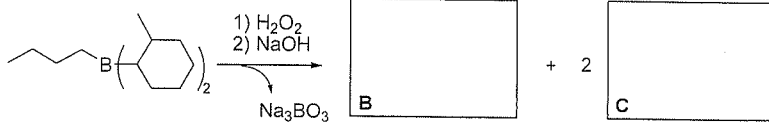
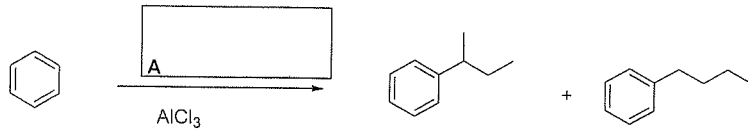
問1 (1) 次の化合物の構造式を書きなさい。(6*R*)-(*Z*)-1-chloro-2-hepten-6-ol

(2) 右の構造式の化合物名を
IUPACの命名法に基づき
英語で答えなさい。

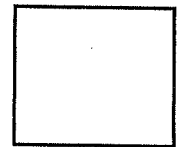
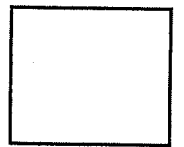


(1)	(2)
-----	-----

問2 以下の反応式の空欄（A～H）に適切な化学構造式をうめなさい。

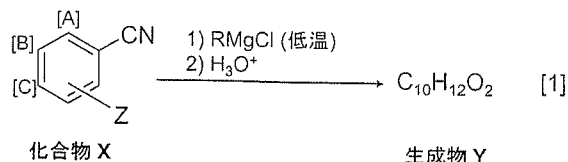


(その4につづく)



専門科目（二）： 物質化学（その4）

問3 化合物 X に対して、ある Grignard 反応剤（試薬）RMgCl を低温で作用させた後、酸性水溶液で反応を停止させたところ、式[1]に示すように生成物 Y が得られた。Y の ^1H NMR を測定すると、図 1 に示すようなスペクトルが得られた。また Y の分子式は $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$ であった。この反応について以下の問いに答えなさい。答えは（その5）の解答欄に記入しなさい。



- (1) 図 1 のスペクトルにおいて 4 ppm 付近に一重線が観測された。この水素原子が結合した原子のとなりの（水素以外の）原子には何個の水素原子が置換しているか答えなさい。（0, 1, 2, 3, 4 個以上、から選択しなさい。）
- (2) 化学シフト約 1 ppm に現われる三重線のシグナルの両端が 14 Hz の間隔ならば、化学シフト約 3 ppm に現われる四重線の両端のシグナルの間隔は何 Hz となるか答えなさい。
- (3) ^1H NMR の結果をもとに、用いた Grignard 反応剤の R は何か推定し、示しなさい。
- (4) (ア) X において、Z が置換する位置として適切と判断できるのは [A] [B] [C] のうちどこか。解答として適切なものを○で囲みなさい。
(イ) 置換基 Z に適切な構造を推定し、示しなさい。
- (5) Y の構造式を推定し、示しなさい。
- (6) Y の赤外吸収スペクトルを測定すると 1687 cm^{-1} に特徴的な吸収が観測された。この結果から予測できることを説明した次の文章の空欄ウ～カを埋めなさい。但しウ、エは元素記号、オは数字で解答し、カは選択肢から選びなさい。

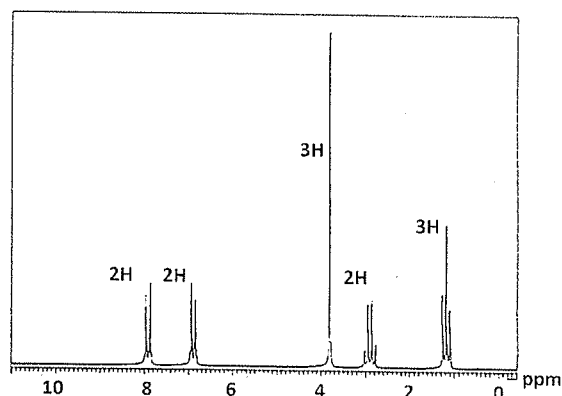


図 1 化合物 Y の ^1H NMR スペクトル
(90 MHz, SciFinder[®] から転載)

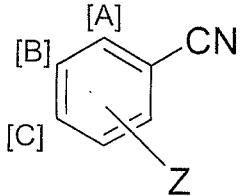
波数 1687 cm^{-1} に観測される吸収は ウ と エ との オ 重結合に由来する伸縮振動と推定できる。一方、化合物 X では $\text{C}\equiv\text{N}$ 結合の伸縮振動に由来する吸収は カ cm^{-1} 付近に発現する。

（カの選択肢） [1600 1750 1850 2300 2900 3500] cm^{-1}

専門科目（二）： 物質化学（その5）

II 問3 解答欄

以下のスペースには何も記入しないこと。

(1)	0, 1, 2, 3, 4個以上 (適切なものを○で囲みなさい)	
(2)	Hz	
(3)		
(4)	(ア) ([A][B][C]のいずれかを○で囲みなさい)	(イ) Zの構造
		
(5)		
(6)	ウ <input type="text"/> と エ <input type="text"/> (それぞれ元素記号で答えなさい)	オ (数字で答えなさい)
	_____ 重結合	
	カ (適切な数を○で囲みなさい)	
	1600 1750 1850 2300 2900 3500 cm ⁻¹	

専門科目（二）： 物質化学（その6）

III 以下の問1～問4にそれぞれ答えなさい。答えは（その7）の解答欄に記入しなさい。

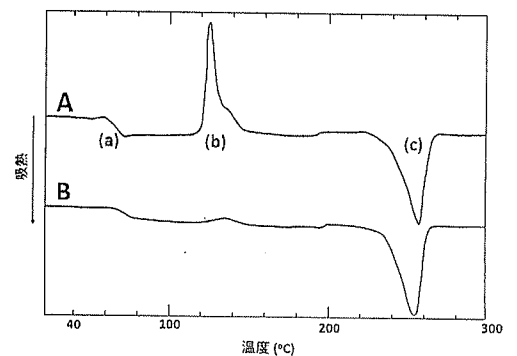
- 問1 溶媒にトルエンを用い、スチレン濃度を 3.0 mol L^{-1} 、過酸化ベンゾイル濃度を $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ として 70°C において溶液重合を行った。
- (1) スチレンの 70°C での生長速度定数 k_p を $340 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、系のラジカル濃度が $5.0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ としたとき、初期重合速度を求め、単位とともに答えなさい。さらに重合速度の測定法を一つ挙げ、どのように測定するか具体的に説明しなさい。
 - (2) 得られた高分子の動力学的鎖長 \bar{v} は 200 であったが、実際に測定された数平均分子量が 41600 であった。この結果からどのようなことがわかるか考えられることを答えなさい。
 - (3) 温度および重合速度を変えずに、得られるポリスチレンの分子量を 4 倍にしたい。モノマー濃度および開始剤濃度をどのように変更すればよいか数値で答えなさい。
 - (4) このスチレン重合系にメタクリル酸ブチルを加え、ガラス転移点(T_g)が 60°C の共重合体を作りたい。この時スチレンおよびメタクリル酸ブチルの仕込み重量を何対何にすれば良いか Fox の式を用いて計算し、整数比で答えなさい。なおポリスチレンの T_g は 100°C 、ポリメタクリル酸ブチルの T_g は 20°C であり、 0 K を -273°C とする。
 - (5) (4)と同様の方法でメタクリル酸ブチルの代わりに酢酸ビニルを用い、Fox の式に従って組成を変化させてガラス転移点(T_g)が 60°C の共重合体の合成を試みたが目的とする共重合体を得られなかった。考えられる理由を記載しなさい。なお、ポリ酢酸ビニルの T_g は 30°C とする。

問2 ジカルボン酸化合物 A とジアミン化合物 B を用いた重縮合により高分子を作製した。

- (1) 得られる高分子の総称を答えなさい。
- (2) 反応中、生成する水を取り除きながら重合した。この理由を述べなさい。
- (3) 数平均重合度 25 (高分子内に A と B の総数が 25) の高分子を作りたい場合、反応度や分子数比の観点から 2 つ方法を考え、具体的な数値を示して説明しなさい。

問3 テレフタル酸とエチレングリコールの重縮合により得られた高分子について示差走査熱量分析を行った。昇温測定を 2 回繰り返したところ、順に曲線 A, B が得られた。

- (1) 得られる高分子の名称とその繰り返しの化学構造を答えなさい。
- (2) 図中の昇温過程において生じる結晶化、融解、ガラス転移は図中の(a)～(c)のどこでおこるか、記号で答えなさい。
- (3) 2 回目昇温の高分子の結晶化度を求めたい。具体的にどの部分の面積を積算するか、その範囲を斜線で埋めなさい。
- (4) 結晶化度 40% の試料の場合、(3)で求めた面積は 17.0 J g^{-1} であった。この高分子の完全結晶の融解エンタルピーを求めなさい。
- (5) 曲線 B での 120°C 付近のピークは著しく小さくなった。その理由を考えて答えなさい。



問4 A:ポリスチレン, B:ポリテトラフルオロエチレン, C:ポリ酢酸ビニルからなる平滑な高分子フィルムの接触角を測定した。

- (1) それぞれの水の静的接触角を測定した場合、接触角が大きい順に記号で答えなさい。
- (2) 表面自由エネルギーが一番小さい高分子はどれか記号で答えなさい。
- (3) C の動的接触角を測った。後退接触角は静的接触角と比較してどうなるか、理由もあわせて答えなさい。
- (4) 問3 で作製した高分子のフィルムの水の静的接触角は 60° であった。このフィルムが平滑な場合の静的接触角は 70° であることがわかっている。Wenzel の考え方から、このフィルムは平滑なフィルムの何倍の表面積であるか求めなさい。
- (5) 問3 で作製した高分子フィルムをアルカリで 2 時間処理をした。静的接触角はどうなるか、理由を含めて答えなさい。

2023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7）	
--------------------	--

III 解答欄

問1	(1)	重合速度	測定法		
			説明		
	(2)				
	(3)	モノマー濃度	開始剤濃度	(4)	スチレン：メタクリル酸ブチル＝ ：
	(5)				

問2	(1)				
	(2)				
	(3)				

問3	(1)	名称	構造式		
	(2)	結晶化	融解	ガラス転移	
	(3)	面積			
	(4)	完全結晶の融解エンタルピー			
	(5)				

問4	(1)	>	>	(2)	
	(3)				
	(4)				
	(5)				

受験 番号	
----------	--

2023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（計算用紙2）	2
----------------------	---

以下の余白および裏側は自由に使って構いません。ただし記載された内容は採点の対象になりません。
この計算用紙は試験終了後に回収します。