

平成 27 年 10 月, 平成 28 年 4 月入学 (October 2015 and April 2016 Admission)  
 広島大学大学院工学研究科博士課程前期 (一般選抜) 専門科目入学試験問題  
 Graduate School of Engineering (Master's Programs), Hiroshima University  
 Entrance Examination Booklet (General Selection)

(平成 27 年 8 月 25 日実施 / August 25, 2015)

試験科目 <i>Subject</i>	試験科目名 (専門科目 II) <i>Applied Chemistry II</i>	専攻 <i>Department</i>	応用化学 <i>Applied Chemistry</i>	受験番号 <i>Applicant Number</i>	M
------------------------	--	-------------------------	----------------------------------	---------------------------------	---

試験時間 : 13 時 30 分 ~ 15 時 00 分 (Examination Time: From 13:30 to 15:00)

受験上の注意事項

- (1) 問題用紙兼解答用紙が表紙を含み 10 枚あります。
- (2) 問題用紙及び解答用紙のそれぞれに, 受験番号を記入してください。
- (3) これは問題用紙と解答用紙が合冊されたものです。解答は指定された箇所に記入してください。
- (4) 解答が書ききれないときは, 同じ用紙の裏面を利用しても構いません。ただし, その場合は「裏に続く」などと裏面に記載したことが分かるようにしておくこと。
- (5) 2 問を選択し解答しなさい。
- (6) 質問あるいは不明な点がある場合は手を挙げてください。

Notices

- (1) There are 10 question and answer sheets including a front sheet.
- (2) Fill in your applicant number in the specified positions in this cover and each question and answer sheet.
- (3) This examination booklet consists of question sheets and answer sheets. Answer the questions in the specified position.
- (4) If the space is exhausted, use the reverse side of the sheet and write down "to be continued" on the last line of the sheet.
- (5) Choose two questions and answer them.
- (6) Raise your hand if you have any questions.

問題番号 Question Number	1	2	3	4
選択 Selection				

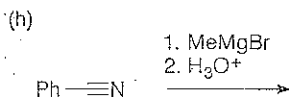
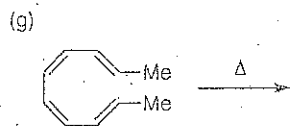
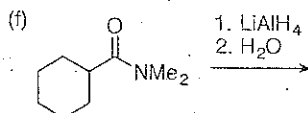
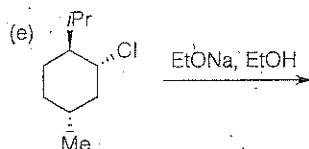
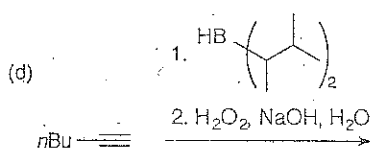
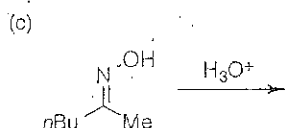
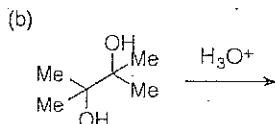
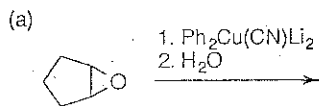
平成 27 年 10 月, 平成 28 年 4 月入学 (October 2015 and April 2016 Admission)  
 広島大学大学院工学研究科博士課程前期 (一般選抜) 専門科目入学試験問題  
 Graduate School of Engineering (Master's Programs), Hiroshima University  
 Entrance Examination Booklet (General Selection)

(平成 27 年 8 月 25 日実施 / August 25, 2015)

試験科目 Subject	応用化学 (専門科目 II) Applied Chemistry II	専攻 Major	応用化学 Applied Chemistry	受験番号 Applicant Number	M
-----------------	--	-------------	---------------------------	--------------------------	---

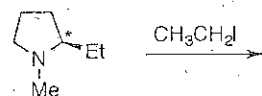
問題 1 (Problem 1) 問題用紙は 2 枚あります (two sheets for Problem 1)

1. 次の反応の主な有機生成物の構造を明示せよ。必要に応じて位置選択性および立体化学も考慮すること。(Draw the structural formulas of the major organic products obtained in the following reactions. The regioselectivity and/or stereochemical configuration should be taken into consideration in some cases.)

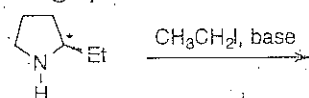


2. R 体のピロリジンの反応に関する以下の問いに答えよ。(Answer the following questions concerning the reactions of (R)-pyrrolidines.)

(a) 次の反応では 2 つの生成物が得られる。生成物構造を明示しなぜそうなるか説明しなさい。(The following reaction gives two products. Draw the structural formulas of the products, and explain the reason for the formation.)



(b) 次の反応では単一生成物が得られる。生成物構造を明示しなぜそうなるか説明しなさい。(The following reaction gives a single product. Draw the structural formula of the product, and explain the reason for the formation.)



平成 27 年 10 月, 平成 28 年 4 月入学 (October 2015 and April 2016 Admission)  
 広島大学大学院工学研究科博士課程前期 (一般選抜) 専門科目入学試験問題  
 Graduate School of Engineering (Master's Programs), Hiroshima University  
 Entrance Examination Booklet (General Selection)

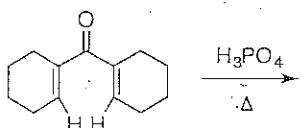
(平成 27 年 8 月 25 日実施 / August 25, 2015)

試験科目 Subject	応用化学 (専門科目Ⅱ) Applied Chemistry II	専攻 Major	応用化学 Applied Chemistry	受験番号 Applicant Number	M
-----------------	--------------------------------------	-------------	---------------------------	--------------------------	---

問題 1 (Problem 1) 続き (Continued)

3. 次の酸触媒を用いるペリ環状反応に関する以下の問いに答えよ。(Answer the following questions concerning the acid-catalyzed pericyclic reaction.)

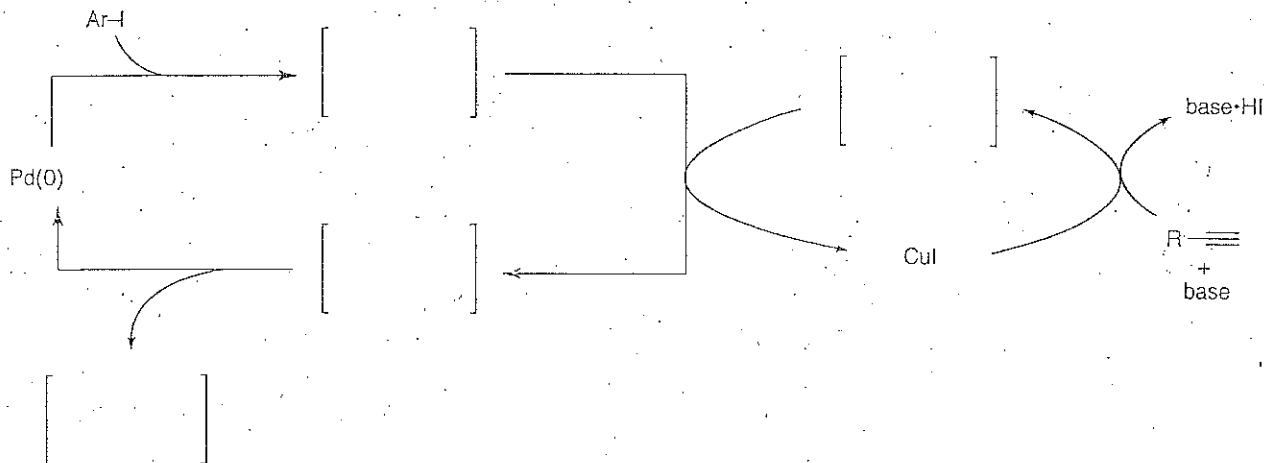
(a) 反応生成物の構造を立体化学とともに明示せよ。(Draw the structural formula of the product obtained in the following reaction. The stereochemical configuration must be shown clearly.)



(b) 立体選択性発現理由を  $\pi$  分子軌道で説明しなさい。(Explain the stereochemical outcome using  $\pi$ MOs.)

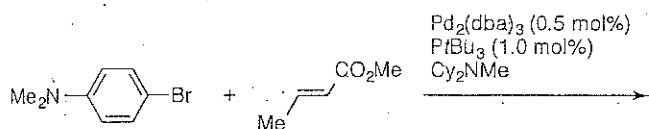
4. パラジウム, 銅触媒によるヨウ化アリールと末端アルキンの反応に関する以下の問いに答えよ。(Answer the following questions concerning the Pd/Cu-cocatalyzed reaction of aryl iodides with terminal alkynes.)

(a) 触媒サイクルを完成させよ。(Complete the catalytic cycle of the reaction.)



(b) この反応の一般的名称を示せ。(Give the general name of this reaction.)

5. 次の Heck 反応の生成物構造を立体化学とともに明示せよ。ただし, 挿入の際パラジウムはエステル  $\alpha$  位に付加する。(Draw the structural formula of the product obtained in the Heck reaction. The stereochemical configuration must be shown clearly. A palladium was attached to an  $\alpha$ -position of an ester moiety in the insertion step.)



平成27年10月, 平成28年4月入学 (October 2015 and April 2016 Admission)  
広島大学大学院工学研究科博士課程前期 (一般選抜) 専門科目入学試験問題  
Graduate School of Engineering (Master's Programs), Hiroshima University  
Entrance Examination Booklet (General Selection)

試験科目 <i>Subject</i>	応用化学 (専門科目Ⅱ) <i>Applied Chemistry II</i>	専攻 <i>Major</i>	応用化学 <i>Applied Chemistry</i>	受験番号 <i>Applicant Number</i>	M
------------------------	---	--------------------	----------------------------------	---------------------------------	---

問題 2 (Problem 2) 問題用紙は2枚あります (two sheets for Problem 2)

1. 水道水  $100 \text{ cm}^3$  にアンモニア緩衝液を加え、NN (Naphthylazo-Naphthoic acid) 指示薬を添加したものを試料とした。 $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$  の EDTA 標準液で滴定を行ったところ、終点までに  $10.0 \text{ cm}^3$  を要した。(Ammonia buffer solution and NN (Naphthylazo-Naphthoic acid) indicator were added to a  $100 \text{ cm}^3$  of tap water. The prepared sample was titrated with  $10.0 \text{ cm}^3$  of a  $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$  EDTA solution at the endpoint.)

- 1) アンモニア緩衝液を加える理由を説明せよ。(Explain the reasons of adding the ammonia buffer solution.)
- 2) カルシウムイオンと EDTA イオンの錯体生成反応における生成定数の定義を示せ。(Show the definition of the formation constant of a complex between calcium ion and EDTA ion.)
- 3) 水道水中のカルシウム濃度を求めよ。(Derive the concentration of calcium in the tap water.)
- 4) カルシウムイオンに対する生成定数の大きさを NN 指示薬と EDTA で比較せよ。(Compare the formation constants of calcium complexes between NN indicator and EDTA.)

平成27年10月, 平成28年4月入学 (October 2015 and April 2016 Admission)

広島大学大学院工学研究科博士課程前期 (一般選抜) 専門科目入学試験問題

Graduate School of Engineering (Master's Programs), Hiroshima University

Entrance Examination Booklet (General Selection)

試験科目 Subject	応用化学 (専門科目II) Applied Chemistry II	専攻 Major	応用化学 Applied Chemistry	受験番号 Applicant Number	M
-----------------	---------------------------------------	-------------	---------------------------	--------------------------	---

問題 2 (Problem 2) 続き (continued)

2. ある蛍光性の色素は400 nm に吸収極大を持ち、400 nm の光で蛍光測定を行うと520 nm に極大を持つ蛍光スペクトルが得られた。様々な濃度の溶液に対して、蛍光強度の測定を行った結果、信号  $S$  (任意単位) と色素濃度  $C$  ( $\mu\text{mol dm}^{-3}$ ) の間に以下の関係式が得られた。(A fluorescent dye has absorption maximum at 400 nm, and fluorescence measurements carried out with lights of 400 nm gave fluorescence spectra with the peak at 520 nm. A series of fluorescence measurements for samples with various concentrations gave the following relationship between signal  $S$  (arb. units) and the dye concentration  $C$  ( $\mu\text{mol dm}^{-3}$ ).

$$S = 80C + 10$$

- 1) ベールランベルトの式を述べ、透過法により微量な色素濃度を決定する際に有効な手段を2つ述べよ。(Show the law of Beer-Lambert, and describe two effective methods when determining trace concentration of the dye.)
- 2) 蛍光極大波長が励起光の波長と異なる理由をフランク-コンドン原理という言葉を含めて説明せよ。(Explain the reason why the wavelength of the fluorescence maximum is different from that of the light for excitation. A term Franck-Condon principle should be included.)
- 3) 微量な色素濃度の決定には透過法による測定よりも、蛍光測定の方が一般に有利な理由を簡単に説明せよ。(Explain the reason why the fluorescence measurements are generally effective compared to the transmission measurements when determining trace concentration of dyes.)
- 4) ブランク ( $C=0$ ) における信号の標準偏差  $\sigma$  が4の場合に、 $3\sigma$  の定義における検出下限濃度を求めよ。(Derive the lowest detectable concentration according to the  $3\sigma$  criterion, where the standard deviation  $\sigma$  of the blank ( $C=0$ ) signal is 4.)

平成 27 年 10 月, 平成 28 年 4 月入学 (October 2015 and April 2016 Admission)  
広島大学大学院工学研究科博士課程前期 (一般選抜) 専門科目入学試験問題  
Graduate School of Engineering (Master's Programs), Hiroshima University  
Entrance Examination Booklet (General Selection)

試験科目 <i>Subject</i>	応用化学 (専門科目Ⅱ) <i>Applied Chemistry II</i>	専攻 <i>Major</i>	応用化学 <i>Applied Chemistry</i>	受験番号 <i>Applicant Number</i>	M
------------------------	---	--------------------	----------------------------------	---------------------------------	---

問題 3 (Problem 3) 問題用紙は 3 枚あります (three sheets for Problem 3)

1. 量子論に関する以下の語句を簡単に説明せよ。(Explain the following terms related to the quantum theory clearly.)
  - 1) ド・ブローイの関係式 (de Broglie relation)
  - 2) 縮退 (degeneracy)
  - 3) ハイゼンベルクの不確定性原理 (Heisenberg uncertainty principle)
  - 4) パウリの排他原理 (Pauli exclusion principle)
  - 5) 電気陰性度 (electronegativity)
  - 6) 変分原理 (variation principle)

平成 27 年 10 月, 平成 28 年 4 月入学 (October 2015 and April 2016 Admission)  
広島大学大学院工学研究科博士課程前期 (一般選抜) 専門科目入学試験問題  
Graduate School of Engineering (Master's Programs), Hiroshima University  
Entrance Examination Booklet (General Selection)

試験科目 <i>Subject</i>	応用化学 (専門科目 II) <i>Applied Chemistry II</i>	専攻 <i>Major</i>	応用化学 <i>Applied Chemistry</i>	受験番号 <i>Applicant Number</i>	M
------------------------	---	--------------------	----------------------------------	---------------------------------	---

問題 3 (Problem 3) 続き (Continued)

2. 2 原子分子である一酸化窒素  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$  は波数  $1900\text{ cm}^{-1}$  に振動励起による赤外吸収を持つ。次の問題に答えよ。

プランク定数:  $6.626 \times 10^{-34}\text{ J s}$ , 光の速度:  $2.998 \times 10^8\text{ m s}^{-1}$

(A heteronuclear diatomic molecule, nitrogen monoxide ( $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ ), has infrared absorption with a wavenumber of  $1900\text{ cm}^{-1}$  corresponding to stretching vibration. Answer following questions. Planck's constant:  $6.626 \times 10^{-34}\text{ J s}$ , speed of light:  $2.998 \times 10^8\text{ m s}^{-1}$ )

- 1) 波数が  $1900\text{ cm}^{-1}$  の光子 1 個当りのエネルギーを計算せよ。(Estimate the energy of a photon with a wavenumber of  $1900\text{ cm}^{-1}$ .)
- 2)  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$  分子の実効 (換算) 質量を求めよ。(Estimate the reduced mass of a  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$  molecule.)
- 3) この分子の結合の力の定数を求めよ。(Estimate the force constant of a  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$  molecule.)
- 4) この振動運動のゼロ点エネルギーを求めよ。(Estimate the zero-point energy of the vibration motion.)

平成27年10月, 平成28年4月入学 (October 2015 and April 2016 Admission)  
広島大学大学院工学研究科博士課程前期 (一般選抜) 専門科目入学試験問題  
Graduate School of Engineering (Master's Programs), Hiroshima University  
Entrance Examination Booklet (General Selection)

試験科目 <i>Subject</i>	応用化学 (専門科目Ⅱ) <i>Applied Chemistry II</i>	専攻 <i>Major</i>	応用化学 <i>Applied Chemistry</i>	受験番号 <i>Applicant Number</i>	M
------------------------	---	--------------------	----------------------------------	---------------------------------	---

問題 3 (Problem 3) 続き (Continued)

3. 水素型原子の  $1s$  オービタル ( $\psi_{1,0,0}$ )に関する以下の問いに答えよ。  
(Answer questions about the  $1s$  orbital ( $\psi_{1,0,0}$ ) for a hydrogenic atom.)

$$\psi_{1,0,0} = 2 \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left( \frac{1}{4\pi} \right)^{1/2} e^{-Zr/a_0}$$

ここで  $Z$  は原子番号、 $a_0$  はボーア半径、 $r$  は原子核からの距離である。

(where  $Z$  is an atomic number,  $a_0$  is the Bohr radius, and  $r$  is the distance from the nucleus.)

- 1) 原子核の位置における確率密度を計算せよ。(Calculate the probability density at the nucleus.)
- 2) 平均半径を計算せよ。(Calculate the mean radius.)
- 3) 最大確率の半径を計算せよ。(Calculate the most probable radius.)



平成27年10月, 平成28年4月入学 (October 2015 and April 2016 Admission)  
 広島大学大学院工学研究科博士課程前期 (一般選抜) 専門科目入学試験問題  
 Graduate School of Engineering (Master's Programs), Hiroshima University  
 Entrance Examination Booklet (General Selection)

(平成27年8月25日実施 / August 25, 2015)

試験科目 Subject	応用化学 (専門科目II) Applied Chemistry II	専攻 Major	応用化学 Applied Chemistry	受験番号 Applicant Number	M
-----------------	---------------------------------------	-------------	---------------------------	--------------------------	---

問題 4 (Problem 4) 問題用紙は2枚あります (two sheets for Problem 4)

1. 縮合重合 (重縮合) に関する以下の問いに答えよ。(Answer the following questions on condensation polymerization.)
- (a) 工業的に製造されている高分子をひとつ挙げ、その合成法を化学反応式で示せ。(Select one polymer which is commercially produced by condensation polymerization and indicate its preparation method using chemical equation.)
- (b) (a)で挙げた高分子の主な用途について記せ。(Describe the main usages of the polymer selected above.)
- (c) 縮合重合において高分子量体を得るために重要な条件を二つ箇条書きで記せ。(Itemize two important factors to obtain high polymers by condensation polymerization.)
2. スチレン, 酢酸ビニル, アクリル酸メチル, プロピレンの付加重合に関する下記の各問に答えよ。(Answer the following questions on addition polymerization of styrene, vinyl acetate, methyl acrylate and propylene.)
- (a) それぞれのモノマーの構造式を描け。(Draw the structural formula of each monomer.)
- (b) それぞれのモノマーに対して有効な重合方法はどれか。例にならって下表を埋めよ。(What is (or are) suitable polymerization method(s) for each monomer? Fill the blanks of the following table in the track of the example shown in the table.)

モノマー (monomer)	ラジカル重合 (radical)	アニオン重合 (anionic)	カチオン重合 (cationic)	配位重合 (coordination)
例 エチレン (ethylene)	する (suitable)	しない (unsuitable)	しない (unsuitable)	する (suitable)
スチレン (styrene)				
酢酸ビニル (vinyl acetate)				
アクリル酸メチル (methyl acrylate)				
プロピレン (propylene)				

平成 27 年 10 月, 平成 28 年 4 月入学 (October 2015 and April 2016 Admission)

広島大学大学院工学研究科博士課程前期 (一般選抜) 専門科目入学試験問題

Graduate School of Engineering (Master's Programs), Hiroshima University

Entrance Examination Booklet (General Selection)

(平成 27 年 8 月 25 日実施 / August 25, 2015)

試験科目 <i>Subject</i>	応用化学 (専門科目 II) <i>Applied Chemistry II</i>	専攻 <i>Major</i>	応用化学 <i>Applied Chemistry</i>	受験番号 <i>Applicant Number</i>	M
------------------------	---	--------------------	----------------------------------	---------------------------------	---

問題 4 (Problem 4) 続き (Continued)

- (c) スチレンとアクリル酸メチルのランダム共重合体を合成したい。いずれの重合方法が適当か、理由もあわせて 100 ~ 200 字程度で記せ。(Write the most suitable polymerization method to obtain random copolymer of styrene and methyl acrylate together with the reason why you select it in about 50 words.)
- (d) 工業的に立体規則性ポリマーが製造されているモノマーはどれか。また、得られる立体規則性ポリマーの構造と名称を記せ。(Indicate the monomer which produces commercial stereoregular polymers and draw their structures with their names.)