

大阪大学大学院工学研究科 応用化学専攻

平成30年度入試 博士前期課程 試験問題

問1 熱力学に関する以下の問いに答えよ。解答はすべて解答欄に記入すること。 (100点)

(1) 以下の文章の  ア  ~  シ  に最も適切な式、 ス  には適切な語句を示せ。なお、 $p$ 、 $V$ 、 $T$  はそれぞれ、系の圧力、体積および温度とする。

熱力学第一法則を数学的に表現すると、内部エネルギー変化  $\Delta U$  は系に熱として輸送されたエネルギー  $q$  と系になされた仕事  $w$  との和、つまり、 $\Delta U = q + w$  となる。したがって、内部エネルギーの無限小変化を  $dU$  とすると、 $dU =$   ア  と書くことができる。組成と圧力が一定の閉鎖系での可逆変化に対しては、非膨張の仕事がないとき、 $dw =$   イ  である。また、エントロピー  $S$  の定義より、 $dq =$   ウ  である。それゆえ、閉鎖系で起こる可逆変化については、 $dU =$   エ  である。一方、閉鎖系の内部エネルギー  $U$  は  $S$  と  $V$  の関数とみなすことができるため、 $V$  が一定で  $S$  から  $dS$  だけ変化した後の内部エネルギーを  $U'$  とすると、 $U' =$   オ  と表すことができる。また、同様に  $S$  が一定で  $V$  から  $dV$  だけ変化した場合には、 $U' =$   カ  となる。これらのことから、 $S$  と  $V$  の両方が無限小変化した後の  $U'$  は、 $U' =$   キ  と書くことができる。よって、 $dU =$   ク  となる。この式と  $dU =$   エ  のそれぞれの項との関係より  $T =$   ケ  ならびに  $p =$   コ  が得られる。

関数  $f(x, y)$  の無限小変化は  $df = gdx + hdy$  と書ける。 $g$  と  $h$  は  $x$  と  $y$  の関数である。 $df$  が完全微分であるための判定基準は、 $\left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)_y$  である。同様の判定基準を使うと、 $dU =$   エ  に対しては、 サ  となる。ヘルムホルツエネルギー ( $A$ )、ギブズエネルギー ( $G$ )、エンタルピー ( $H$ ) について、同様のアプローチを用いると、それぞれ、 $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$ 、 $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$ 、 シ  と表すことができる。これらの式は  ス  と呼ばれ、熱力学の分野において広く知られている。

【解答欄】

ア. $dU =$	イ. $dw =$	ウ. $dq =$	エ. $dU =$
オ. $U' =$	カ. $U' =$	キ. $U' =$	
ク. $dU =$	ケ. $T =$	コ. $p =$	
サ.	シ.	ス.	

- (2)  $\pi_T$ は内圧と名づけられており、系の体積が一定温度で変化したとき、内部エネルギーがどう変化するかを示したもので、 $\pi_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ と表すことができる。 $dU = \square$ クの式を利用し、以下の熱力学的状態方程式を誘導せよ。

$$\pi_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$

【解答欄】

- (3) ファンデルワールス気体の状態方程式は以下の式で表される。ただし、 $a, b$ はファンデルワールス係数、 $n$ はモル数、 $R$ は気体定数である。

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - a \left(\frac{n}{V}\right)^2$$

この式を使って、ファンデルワールス気体の内圧 ( $\pi_T$ ) が  $a \left(\frac{n}{V}\right)^2$  になることを証明せよ。

【解答欄】

問2 以下の文章を読んで、問いに答えよ。解答はすべて解答欄に記入すること。 (100点)

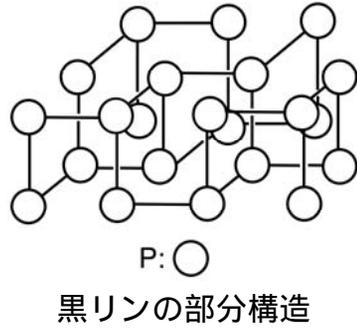
元素は自然界に様々な形で存在する。地表付近の元素の存在比率を表すクラーク数は、高い順に、酸素、( A ) アルミニウム、( B ) であり、これらは天然に<sup>(1)</sup>石英、雲母、ヘマタイトなどの鉱石中に存在している。石英には低温型の $\alpha$ -石英と高温型の $\beta$ -石英が存在し、 $\alpha$ -石英の晶系は( ア )  $\beta$ -石英の晶系は( イ ) である。 $\alpha$ -石英と $\beta$ -石英は $573\text{ }^\circ\text{C}$ で可逆的に( ウ )する。一方で石英を高温で融解し、それを急冷すると( エ )状態の石英ガラスとなる。 $\alpha$ -石英は( オ )構造を有し、( カ )であり、右水晶、左水晶が存在する。また( キ )を持ち、電氣的振動(交流)を機械的振動に変換することができ、クォーツ時計など様々な用途に利用されている。一方、大気中の主要元素は窒素、酸素である。<sup>(2)</sup>窒素(N)と同じ15族元素であるリン(P)の単体は常温・常圧において固体であるが、いくつかの( C )が存在し、<sup>(3)</sup>白リン、赤リン、黒リンなどが知られている。

- (1) 文中の空欄( A ) ( B )にあてはまる元素名、および( C )にあてはまる適切な語句を答えよ。
- (2) 下線部(1)について、石英の組成式を答えよ。
- (3) 文中の空欄( ア ) ~ ( キ )にあてはまる適切な語句を次の中から選んで答えよ。

《語句》斜方晶、三方晶、正方晶、六方晶、昇華、相転移、ガラス転移、酸化還元、イオン化、互変異性化、ゲル、ゾル、シート、アモルファス、ダイヤモンド、らせん、常磁性、光学活性、半導体性、圧電性

- (4) 下線部(2)について、
  - (i) N および P の基底状態の電子配置を例にならって記せ。希ガスの電子配置は、[ ]で示してよい。  
例) Li: [He](2s<sup>1</sup>)
  - (ii) リンの第一イオン化エンタルピー (1012 kJ/mol) は、窒素の第一イオン化エンタルピー (1403 kJ/mol) よりも小さい。この理由を述べよ。

- (5) 下線部(3)について、
  - (i) 白リンは分子式 P<sub>4</sub> で表される固体である。白リンの分子構造を記せ。
  - (ii) 白リンを灯油中、加圧下で熱すると、右図に示すような各 P 原子が隣りあった三つの P 原子と単結合により結合し、ひだ状に折れ曲がった層で構成されている黒リンが得られる。黒リンは空气中で安定に存在するのに対して、白リンは空气中において酸素と容易に反応し、発火する。この反応性の違いの理由を両者の構造に着目して簡潔に述べよ。



【解答欄】

(1)	(A)	(B)	(C)
(2)			
(3)	(ア)	(イ)	(ウ)
	(オ)	(カ)	(キ)
(4)	(i)	N:	P:
	(ii)	.....	
(5)	(i)	(ii)	理由:
			.....
			.....

(6) 13 族元素について、

- (i) Ga、In および Tl の基底状態の電子配置を例にならって記せ。希ガスの電子配置は、[ ]で示してよい。  
例) Li: [He](2s<sup>1</sup>)
- (ii) Ga と In の共有結合半径は、それぞれ 125 pm および 150 pm で、大きく異なる。しかし、Tl の共有結合半径は 155 pm であり、In の共有結合半径とあまり変わらない。この理由を述べよ。
- (iii) B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および Tl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> はそれぞれ異なる性質を持つ。これらのうち、酸性酸化物および塩基性酸化物にあてはまる組成式を解答欄に書け。また、それらの性質を反映する化学反応式を記せ。
- (iv) アルミニウムイオン (Al<sup>3+</sup>) と陰イオン (X<sup>-</sup>) が 4 配位錯体を与えるとき、右に示す 4 つの平衡が存在する。反応式 (1)~(4) の逐次生成定数をそれぞれ K<sub>1</sub> ~ K<sub>4</sub> とする。以下の設問 a)~c) に答えよ。
- $$\text{Al}^{3+} + \text{X}^{-} \xrightleftharpoons{K_1} [\text{AlX}]^{2+} \quad (1)$$
- $$[\text{AlX}]^{2+} + \text{X}^{-} \xrightleftharpoons{K_2} [\text{AlX}_2]^{+} \quad (2)$$
- $$[\text{AlX}_2]^{+} + \text{X}^{-} \xrightleftharpoons{K_3} \text{AlX}_3 \quad (3)$$
- $$\text{AlX}_3 + \text{X}^{-} \xrightleftharpoons{K_4} [\text{AlX}_4]^{-} \quad (4)$$
- a) 逐次生成定数 (K<sub>1</sub> = 5.0 × 10<sup>4</sup> M<sup>-1</sup>, K<sub>2</sub> = 2.0 × 10<sup>3</sup> M<sup>-1</sup>, K<sub>3</sub> = 4.0 × 10 M<sup>-1</sup>, K<sub>4</sub> = 6.0 M<sup>-1</sup>) の値から全生成定数 β<sub>4</sub> を単位を含めて有効数字 2 桁で求めよ。
- b) アルミニウムを含む化学種 (Al<sup>3+</sup>, [AlX]<sup>2+</sup>, [AlX<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, AlX<sub>3</sub>, [AlX<sub>4</sub>]<sup>-</sup>) の濃度の和 C に占める Al<sup>3+</sup> の濃度の割合 (モル分率 [Al<sup>3+</sup>]/C) を K<sub>1</sub> ~ K<sub>4</sub> および X<sup>-</sup> の濃度 [X<sup>-</sup>] を使って表せ。また、導出過程も示せ。
- c) X<sup>-</sup> の濃度 [X<sup>-</sup>] = 0.1 M の時のモル分率を有効数字 2 桁で求めよ。
- (v) ホウ素およびガリウムは Li[EH<sub>4</sub>] (E = B, Ga) で表される錯体を形成するが、二つのうち一方は水に加えると速やかに加水分解する。その錯体の化学式を書き、加水分解の化学反応式を示せ。また、この錯体が加水分解しやすい理由を述べよ。

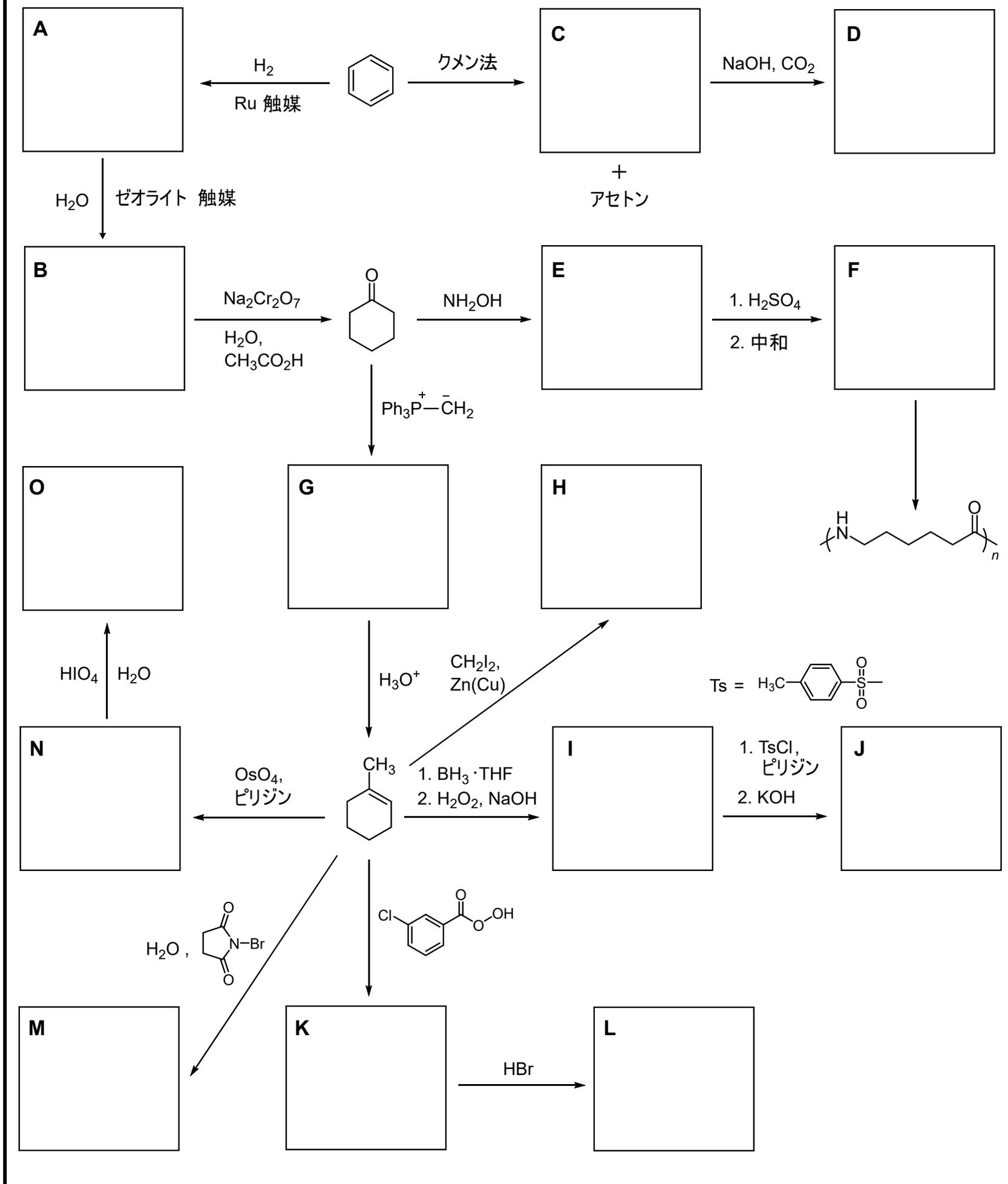
【解答欄】

(6)	(i)	Ga:	In:	Tl:
	(ii)	.....		
	(iii)	酸性酸化物:	化学反応式:	
		塩基性酸化物:	化学反応式:	
	(iv)	a) β <sub>4</sub> =	c) モル分率:	
		b)		
	(v)	錯体:	加水分解の化学反応式:	
		理由:	.....	
		.....		

問3 以下の問いに答えよ。

(100点)

(1) 空欄に当てはまる化合物 **A~O** の構造式を記せ。ただし、生成物に立体異性体が存在する場合は、正しい立体化学がわかるように記せ。なお、鏡像異性体を考慮する必要はない。

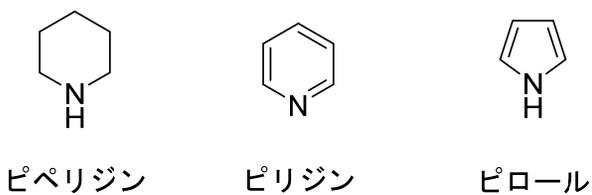


(2) 有機化合物の酸性度および塩基性度について以下の問いに答えよ。

(i)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$  は、いずれも炭素数 3 の化合物である。これらの化合物のイタリックで表記した水素の酸性度の大きいものから、順に並べよ。

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$
--	--	-------------------------------------	-------------------------------------	--------------------------------------

(ii) ピペリジン、ピリジン、ピロールを塩基性度の大きい順に並べよ。また、その理由も答えよ。



順序	理由
$\text{ピペリジン} > \text{ピリジン} > \text{ピロール}$	

(iii) *p*-ニトロフェノールと *m*-ニトロフェノールはどちらの酸性度が大きいのか、共役塩基の共鳴構造を示して説明せよ。

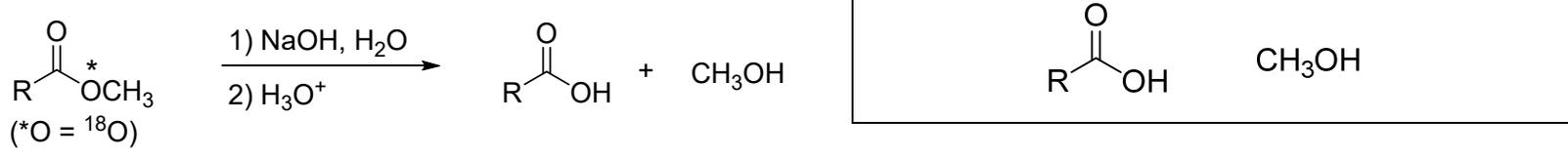
--	--

(iv) 2,6-ジ-*tert*-ブチル安息香酸と安息香酸のどちらの酸性度が大きいのか、理由とともに答えよ。

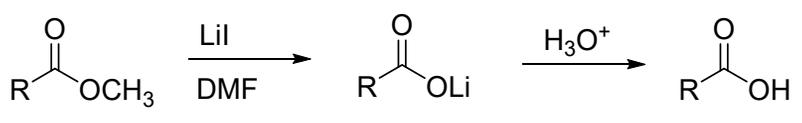
--	--

(3) エステルおよびアミドを対応するカルボン酸へと誘導する反応について以下の問いに答えよ。

(i) メトキシ基の酸素原子を  $^{18}\text{O}$  で標識したメチルエステルを、塩基水溶液中で加水分解した。このときに得られるカルボン酸およびメタノールのどの酸素原子に  $^{18}\text{O}$  が含まれるか。解答欄の生成物中の酸素原子の適切な箇所に\*印を記せ。

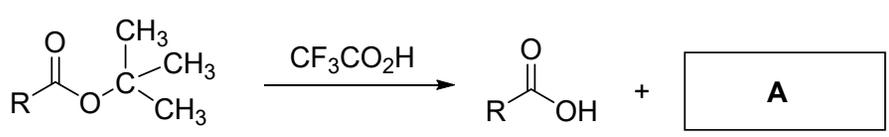


(ii) メチルエステルをジメチルホルムアミド (DMF) 中、ヨウ化リチウムで処理することでも対応するカルボン酸が得られる。この反応の機構を、電子の流れを示す矢印を用いて記せ (下式の一段階目だけでよい)。また、この反応はエタノール中よりも、非プロトン性極性溶媒である DMF 中でより早く進行する。その理由を答えよ。



反応機構	DMF 中で反応が速い理由
------	---------------

(iii) *tert*-ブチルエステルは塩基性条件では加水分解を受けにくい、酸性条件では速やかに対応するカルボン酸を与える。その理由について述べた解答欄中の文章の空欄を埋めて文章を完成させよ。また、同時に生成する化合物 **A** の構造式を記せ。



<p><i>tert</i>-ブチルエステルは、カルボニル炭素周辺の ( ) が大きく、塩基性条件では、水酸化物イオンの求核付加が進行しにくい。一方で、酸性条件では、プロトン化されたエステルが容易に ( ) 反応を起こし、分解が進行する。メチルエステルでこの型の反応が起こらない理由は、 ( ) である。</p>	<p><b>A</b> の構造式</p>
--	----------------------

(iv) 第一級アミド (RCONH<sub>2</sub>) の加水分解反応は、塩基性条件よりも、酸性条件の方が起こりやすい。その理由を、鍵となる中間体の構造を示して説明せよ。

塩基性条件での鍵中間体	酸性条件での鍵中間体	理由
-------------	------------	----

## <試験がはじまる前に必ず読むこと>

### 化学IIにおける問題の選択方法（6問中4問を選択）

化学IIは下に示すように、大問が6つあります。

物理化学1（用紙1枚）

物理化学2（用紙1枚）

無機化学1（用紙1枚）

無機化学2（用紙1枚）

有機化学1（用紙2枚）

有機化学2（用紙2枚）

上記の6問中から4問を選択して解答してください。どの分野から選択してもかまいません。

各問題の1枚目の右上にある四角の枠内に、

選択した問題には○印を

選択しなかった問題には×印を

書き入れてください。

6箇所（6箇所）の四角の枠内に必ず印を書き入れ（○印を4カ所、×印を2カ所）、空欄のままにしないように、注意してください。

以上

選択した問題には○を、選択しなかった問題には×を右四角内に必ず記入のこと  
(全6問中4問を選択すること)

--

試験科目	化学 II (物理化学 1)
------	----------------

志望コース名		受験番号	
--------	--	------	--

問1 化学構造に関する設問 (1) および (2) に答えよ。なお、解答はすべて解答欄に記入すること。 (50点)

(1) 空欄  ~  に当てはまる最も適切な人名・語句・式を記せ。

すべての粒子が波としての性質を持つことは、1924年にによって提唱され、プランク定数  $h$ 、運動量  $p$ 、波長  $\lambda$  の間には、 (式) の関係が成り立つ。原子中の電子も原子核が作るポテンシャルによって束縛され、波として振る舞う。多原子分子中の電子の波動関数を与えるシュレーディンガー方程式を解くには、いくつかの近似が必要となる。まず、原子核は電子よりずっと重いので、静止していると近似できる。この近似をと呼ぶ。

次に A-B のような異核二原子分子において、一方の原子の原子オービタルにある 1 個の電子が、他の原子オービタルにある電子と結合を形成すると考えよう。この考え方を法と呼び、A の原子オービタルに電子 1 が入った状態を  $A(1)$ 、B の原子オービタルに電子 2 が入った状態を  $B(2)$  とすると、規格化していない波動関数は、  $\pm$   (式、順不同) と書ける。ここでは、全体が正の符号の波動関数が結合性である。一方、 $(A(1)+B(1))(A(2)+B(2))$  で表される結合性の波動関数を用いる近似を法と呼ぶ。この近似での波動関数は、法の結合性の波動関数と比べると、 (式) の項が多い。この項は A あるいは B の片方に電荷が偏っている状態、すなわち結合性を示している。また、元の p オービタルとは異なる方向性を持つ結合は、s オービタルと p オービタルのと混成によって説明できる。

【解答欄】

ア.	イ. (式)	ウ.	エ.	オ. (式。カと順不同)
カ. (式。オと順不同)	キ.	ク. (式)	ケ.	コ.

(2) 空欄  ~  に当てはまる式を記せ。ただし、 は片方を○で囲むこと。

図のような分子オービタルを作る異核二原子分子 A-B の、ヒュッケル近似した永年行列式は式 (i) で表される。

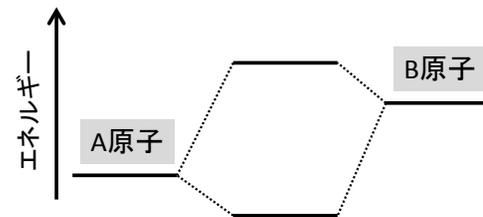
$$\begin{vmatrix} \alpha_A - E & \beta \\ \beta & \alpha_B - E \end{vmatrix} = 0 \quad (i)$$

ここで、 $\alpha_A$  ( $\alpha_B$ ) は A (B) のクーロン積分、 $\beta$  は共鳴積分、 $E$  はオービタルのエネルギーである。この行列式を展開すると、 $E^2 - (\text{サ})E + \text{シ} = \beta^2$  となる。この 2 次方程式の近似解は式 (ii) の 2 つで与えられる。

$$E_1 = \alpha_B + \frac{\beta^2}{\alpha_B - \alpha_A}, \quad E_2 = \alpha_A + \frac{\beta^2}{\alpha_A - \alpha_B} \quad (ii)$$

また、図に示すエネルギー配置から  $\alpha_A$  と  $\alpha_B$  の大小関係が読み取れる。この関係を基に、 $E_1$  と  $E_2$  の差の符号から、 が結合性オービタルのエネルギーであることが導ける。

上記設問 (1) の法によると、結合性オービタルの波動関数は  $\Psi = c_A\phi_A + c_B\phi_B$  で表される。ここで、 $c_A$  と  $c_B$  はそれぞれ原子オービタル  $\phi_A$  と  $\phi_B$  の係数であり、 $\phi_A$  と  $\phi_B$  はすでに規格化されている。ヒュッケル近似では、重なり積分はゼロであるため、 $\Psi$  の規格化条件は  $c_A$  と  $c_B$  を用いてと与えられる。さらに、永年方程式の 1 つである  $(\alpha_A - E)c_A + \beta c_B = 0$  に、式 (ii) の結合性オービタルのエネルギーを代入し、続いての規格化条件に代入すると、 $c_A = \text{ソ}$ 、 $c_B = \text{タ}$  と決定できる。



【解答欄】

サ.	シ.	ス. $E_1 \cdot E_2$
セ.	ソ.	タ.

選択した問題には○を、選択しなかった問題には×を右四角内に必ず記入のこと  
(全6問中4問を選択すること)

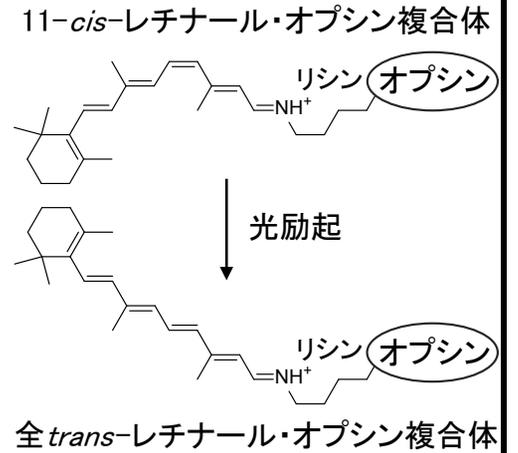
--

試験科目	化学 II (物理化学 2)
------	----------------

志望コース名		受験番号	
--------	--	------	--

問2 以下の文章を読み、(1)～(4)の問いに答えよ。解答は下部にある解答欄に記入すること。なお、数値は有効数字3桁で答え、計算過程も記せ。(50点)

目は、光のエネルギーを電気信号に変換してニューロンに伝える変換器として働く精巧な光化学器官である。網膜には、明暗の認識を担うロドプシン分子、および色の認識を担うイオドプシン分子が存在する。いずれの分子も、11-*cis*-レチナール・オプシン複合体であり、11-*cis*-レチナールがオプシントタンパク質のリシン側鎖のアミノ基と結合し、プロトン化した **ア** を形成する。桿体細胞にあるロドプシン分子は、11-*cis*-レチナールが **イ** 遷移によって光子を吸収すると、約 200 fs かけて光異性化を起こして、全 *trans*-レチナールになる。①光子が 602 個吸収されると 403 個の割合で 11-*cis*-レチナールが全 *trans*-レチナールへと異性化する。後続の生化学的カスケード反応において光エネルギーが電気信号へと変換される。最終的に 11-*cis*-レチナールが再生し、励起・光異性化・再生のサイクルが再び待機状態となる。錐体細胞にあるイオドプシン分子は、オプシントタンパク質のアミノ酸配列の違いにより、吸収極大を、425 nm、②530 nm、560 nm 付近に示す幅広い光吸収を有する3種類が存在する。これらはそれぞれこの波長の順に、光の三原色である、**ウ** 色、**エ** 色、**オ** 色のスペクトル領域の光子の認識を担う。ロドプシン分子において 11-*cis*-レチナールから全 *trans*-レチナールへの変換過程をエネルギー的に考察してみよう。光照射によりこの過程が起こるのは、1 個の電子の励起によって  $\pi$  結合がゆるみ、ねじれに対する剛性が失われ、その結果、分子の一部が回転することによる。③本光異性化過程の解析から、この異性化反応を熱エネルギーのみで進行させる場合、活性化エネルギーは  $180 \text{ kJ mol}^{-1}$  よりも大きいと見積もられた。このため、暗状態では反応速度は極めて遅い。



- 文中の空欄 **ア** ～ **オ** に当てはまる最も適切な語句を下の語句一覧から選べ。  
語句一覧【イミド、アミド、シッフ塩基、エナミン、蛍光、放射、熱、 $\pi^* \leftarrow \pi$ 、 $\pi^* \leftarrow n$ 、 $\sigma^* \leftarrow n$ 、黒、青、紫、赤、黄、緑、白】
- 下線①に関して、光異性化反応の量子収率を答えよ。
- 下線②に関して、この波長の光子のエネルギーを  $\text{kJ mol}^{-1}$  単位で答えよ。なお、プランク定数  $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}$ 、真空中での光速  $c = 3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ 、アボガドロ定数  $N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  を用いよ。
- 下線③に関して、11-*cis*-レチナールがオプシンに結合していない時、異性化の活性化エネルギーは  $103 \text{ kJ mol}^{-1}$  であり、310 K における反応の時定数  $\tau$  (1 次反応の  $\tau$  は速度定数  $k$  の逆数) が 0.151 年であった。この反応の半減期  $t_{1/2}$  (原系物質の濃度が半分まで減少するのにかかる時間) を年単位で答えよ。また、仮にこの異性化の活性化エネルギーが  $180 \text{ kJ mol}^{-1}$  である場合、310 K における  $\tau$  および  $t_{1/2}$  を年単位で答えよ。なお、本反応はアレニウス式に従い、頻度因子が変化しないと仮定する。気体定数  $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  を用いよ。

【解答欄】

(1)	ア	イ	ウ	エ	オ
(2)					
(3)					
(4)					

選択した問題には を、選択しなかった問題には×を右四角内に必ず記入のこと  
(全6問中4問を選択すること)



試験科目	化学 II (無機化学 1)
------	----------------

志望コース名		受験番号	
--------	--	------	--

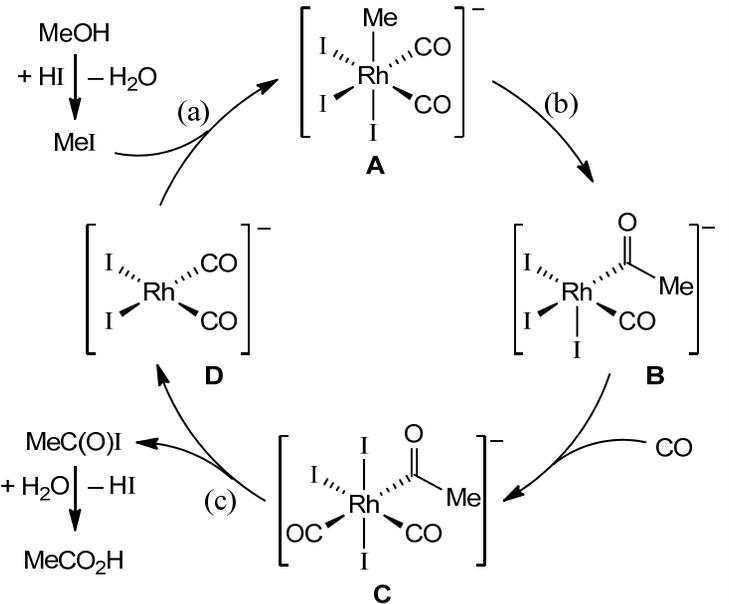
問1 右下の図は、一酸化炭素とメタノールから酢酸を与える工業プロセス (Monsanto 法) の触媒サイクルである。これについて、以下の問いに答えよ。解答はすべて解答欄に記入すること。(50点)

(1) 図中の遷移金属錯体中間体 A ~ D について、18 電子則の計算方法に基づいて価電子数 (金属の d 電子数と配位子から与えられる電子数の合計) と金属の形式酸化数をそれぞれ求めよ。

(2) 図中、(a) ~ (c) の反応過程の名称をそれぞれ答えよ。

(3) 中間体 A と D のカルボニル伸縮の振動数  $\nu_{CO}$  [ $cm^{-1}$ ] を比較した場合、より小さな値を示すのはどちらの中間体か答えよ。また、その理由を簡潔に説明せよ。

(4) 中間体 D における (i) Rh の  $4d_{x^2-y^2}$  軌道とカルボニル配位子の  $\sigma$  結合性軌道との相互作用 (Rh ← CO  $\sigma$  供与) と、(ii) Rh の  $4d_{xy}$  軌道とカルボニル配位子の  $\pi^*$  軌道との相互作用 (Rh → CO  $\pi$  逆供与) を解答欄中の例にならぬ、それぞれ図示せよ。但し、中間体 D の Rh は直交座標の原点上に存在し、Rh と 2 つのカルボニル配位子との結合がそれぞれ x 軸、y 軸 と重なるように配置されているものとする。また、軌道の位相の違いは、ローブの白黒で表現すること。



(5) Monsanto 法の律速段階は (a) の過程であることが知られているが、Ir 触媒を用いた類似の酢酸製造プロセス (Cativa 法) の律速段階は (b) の過程であり、Cativa 法における (a) の過程、すなわち、 $[cis-Ir(CO)_2I_2]^-$  (D') と MeI との反応から  $[cis, fac-Ir(CO)_2I_3Me]^-$  (A') を与える過程の速度は、D → A の速度よりも圧倒的に速い。その理由はなぜか、中心金属の周期の相違に起因する金属と配位子との結合の強さの違いに着目して簡潔に説明せよ。

【解答欄】

(1)	A	価電子数	B	価電子数	C	価電子数	D	価電子数	
		酸化数		酸化数		酸化数		酸化数	
(2)	(a)		(b)		(c)				
(3)	中間体		理由						
(4)	(i) Rh CO 供与			(ii) Rh CO 逆供与			【例】Rh $4d_{z^2}$ 軌道と H $1s$ 軌道の相互作用 (軌道の位相の違いをローブの白黒で表現すること)		
(5)									

選択した問題には○を、選択しなかった問題には×を右四角内に必ず記入のこと  
(全6問中4問を選択すること)

--

試験科目	化学 II (無機化学 2)
------	----------------

志望コース名		受験番号	
--------	--	------	--

問2 以下の文章を読んで(1)から(5)の問いに答えよ。解答はすべて解答欄に記入すること。(50点)

トルコ石 (turquoise) は  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Al}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  の化学式で表され、その結晶の部分構造を図1に示す。Cuを中心とした6配位八面体型構造を有し、その八面体の頂点を酸化物イオンが占有する。特有の青色の呈色は、波長 770 nm - 830 nm の領域に吸収帯を持つためであり、その吸収帯は幅が広く、(a)  $\text{Cu}^{2+}$  の電子配置に由来する複数の電子遷移に帰属できる。このような (b) 6配位八面体型構造を有する遷移金属イオンの  $d-d$  遷移に基づく吸収は一般に弱い。図2に示す (c) テトラクロロコバルト (II) 酸イオン ( $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_4]^{2-}$ ) の場合は、 $d-d$  遷移に基づく可視吸収は強く、深青色を呈する。また、過マンガン酸イオン (d)  $[\text{MnO}_4]^-$  も強い可視吸収を示し、過マンガン酸カリウム水溶液は濃赤紫色を呈する。一方、葛飾北斎の浮世絵の青として知られる紺青 (Prussian blue) は、(e) 図3に示す単位胞からなる結晶である。Fe イオン ( $\text{Fe}^{2+}$  および  $\text{Fe}^{3+}$ ) はシアニ化物イオンによって架橋されており、Fe イオンが (f) 6配位八面体型構造をとるにもかかわらず、550 nm - 800 nm の強い可視吸収帯に由来する濃青色を呈する。

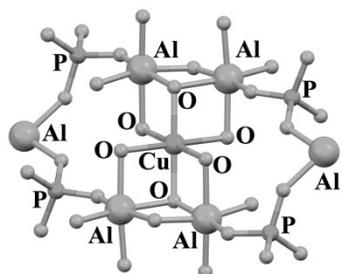


図1 (水素原子は省略)

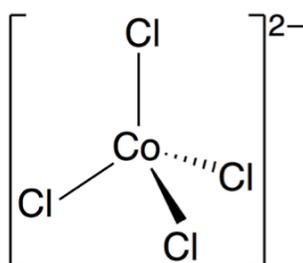


図2

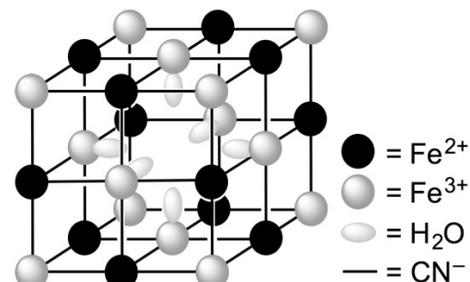


図3 (単位胞に  $\text{H}_2\text{O}$  が6個含まれる場合)

(1) 下線部 (a) の複数の電子遷移の由来を説明した以下の文章の空欄【ア】～【ク】にあてはまる最も適切な語句や数字を記せ。ただし、【イ】～【エ】は文章中の選択肢のいずれか1つを選び解答欄に記せ。

Cu 周りの八面体の頂点を占有する O との相互作用により、 $d$  軌道は【ア】軌道および  $e_g$  軌道の2つのエネルギー準位に分裂する。 $\text{Cu}^{2+}$  の場合、主軸 ( $z$  軸) 上の Cu-O 間の結合距離が【イ: 伸び・変わる】ことなく・縮み、八面体型構造が歪むことで、 $d_{z^2}$  軌道の電子と O 配位子の【ウ: 不対電子・非共有電子対・反結合性軌道】との間の【エ: 引力・反発力・反結合性】が緩和される。これは【オ】効果と呼ばれ、これにより【ア】軌道および  $e_g$  軌道の【カ】が解けて、複数の電子遷移が可能となる。

【オ】効果が特に顕著に現れる遷移金属カチオンとしては、【キ】スピン配置をとる3価の Ni イオンや、高スピン配置をとる【ク】価の Cr イオンなどがある。

(2) 下線部 (b) と (c) における吸収の強弱の違いは、電気双極子遷移における選択律によって以下のように説明できる。以下の文章の空欄【ケ】と【コ】にあてはまる最も適切な語句を記せ。

八面体型構造は対称要素として【ケ】を持つため、遷移は【コ】となり、吸収が弱い。

(3) 下線部 (d) の強い吸収を示す理由を記せ。但し、以下の語句を全て含めよ。語句は繰り返し用いても良い。

語句:  $d-d$  遷移、酸化物イオン、Mn イオン、価数、 $3d$  軌道

(4) 下線部 (e) について、紺青は  $\text{Fe}^{\text{III}}_x[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_y]_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n=0-14$ ) の組成式で表される。図3を参考に、 $x$ 、 $y$  および  $z$  の値を記せ。

(5) 下線部 (f) について、吸収の主な要因となる電子遷移を記入例にならって記せ。

記入例:  $\text{Co}^{2+} 3d \rightarrow \text{Co}^{2+} 4p$

【解答欄】

(1)	ア	イ	ウ	エ	オ	
	カ	キ	ク	(2)	ケ	コ
(3)	.....					
(4)	$x =$	$y =$	$z =$	(5)	$\rightarrow$	

選択した問題には○を、選択しなかった問題には×を右四角内に必ず記入のこと  
(全6問中4問を選択すること)



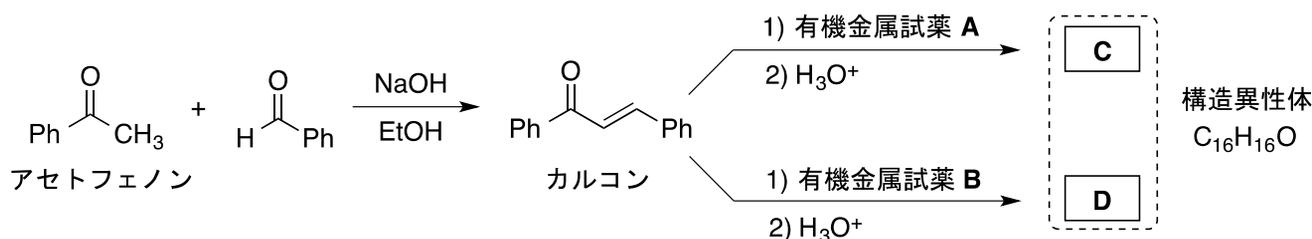
試験科目	化学 II (有機化学 1-1)
------	------------------

志望コース名		受験番号	
--------	--	------	--

問1 以下の問いに答えよ。

(50点)

(1) 下にアセトフェノンを出発原料とする分子変換を示す。



(i) アセトフェノンからカルコンを生じる反応機構を、電子の流れを示す矢印を用いて記せ。

(ii) 得られたカルコンに対し、有機金属試薬 A を作用させると化合物 C が、有機金属試薬 B を作用させると化合物 D がそれぞれ優先的に得られた。高分解能質量分析によって、化合物 C と化合物 D は構造異性体の関係にあり、その分子式は C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O であると推定された。また、これらの <sup>1</sup>H NMR スペクトルを測定するとそれぞれ次のようになった。なお、シグナルの分裂様式は s = singlet, d = doublet, m = multiplet, br = broad で表している。さらに、化合物 C に対し D<sub>2</sub>O (重水) を加えると、<sup>1</sup>H NMR スペクトルにおいて下線(a)を付したシグナルが消失することを確認した。

化合物 C: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 1.78 (s, 3H), (a) 1.98 (br, 1H), 6.52 (d, J = 16.0 Hz, 1H), 6.65 (d, J = (b) Hz, 1H), 7.24-7.41 (m, 8H), 7.52-7.54 (m, 2H).

化合物 D: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 1.36 (d, J = 6.9 Hz, 3H), (c) 3.20 (dd, J = 16.5, 8.3 Hz, 1H), 3.32 (dd, J = 16.5, 5.7 Hz, 1H), 3.50-3.55 (m, 1H), 7.19-7.23 (m, 1H), 7.28-7.34 (m, 4H), 7.43-7.47 (m, 2H), 7.53-7.58 (m, 1H), 7.93-7.95 (m, 2H).

A~D に対し、適切な試薬もしくは化合物の構造式を記せ。また、(b) に予想されるカップリング定数 J (Hz) を記せ。

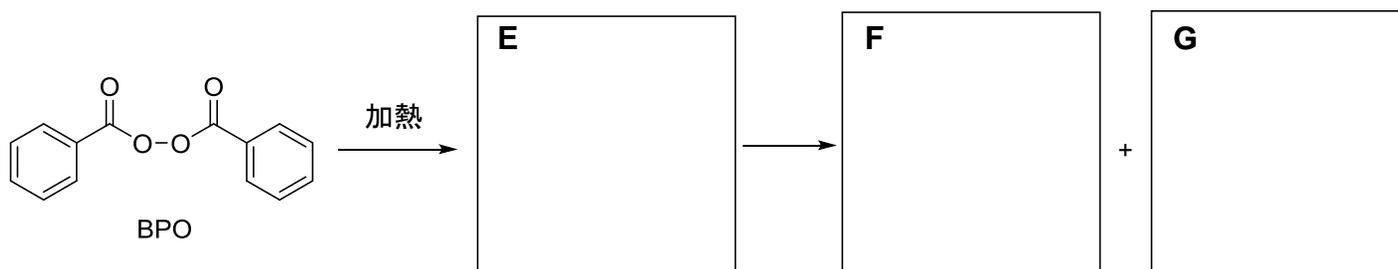
有機金属試薬 A	有機金属試薬 B	化合物 C	化合物 D	カップリング定数 J =            Hz

(iii) 化合物 D の <sup>1</sup>H NMR スペクトルにおいて、下線(c)を付した2つのシグナルは、ともに同一の炭素に結合したプロトンに帰属されるにも関わらず、非常に特徴的な分裂様式を示した。この理由を記せ。

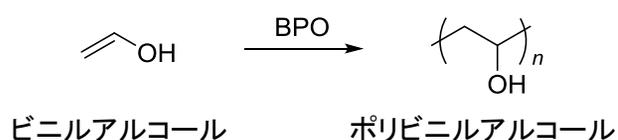
(iv) 赤外スペクトルを測定すると、アセトフェノンのカルボニル C=O 伸縮振動に由来する吸収帯が  $1691\text{ cm}^{-1}$  に観測された。一方、カルコンでは  $1664\text{ cm}^{-1}$  となり、低波数側へシフトした。この理由を記せ。

(2) 下にポリビニルアルコールの合成とその変換を示す。

(i) ラジカル重合による高分子合成には、開始剤として過酸化ベンゾイル (BPO) がよく用いられる。BPO からのラジカル発生を示す下式中の **E**~**G** に適切な構造式を記せ。

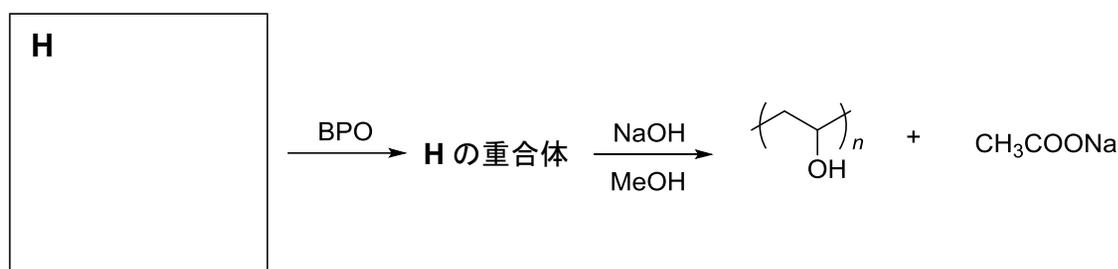


(ii) 以下の反応では、ポリビニルアルコールを合成することができない。その理由を記せ。

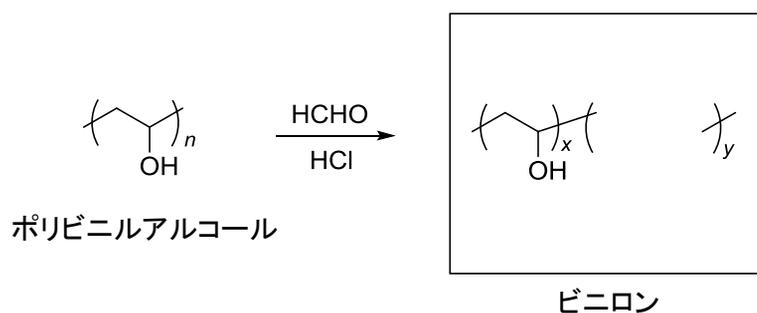


理由：

(iii) 工業的には、ポリビニルアルコールの合成には以下の反応が用いられる。**H** に適切な化合物の構造式を記せ。



(iv) ポリビニルアルコールをホルムアルデヒドとともに酸性条件で処理すると、環状アセタール構造を部分的に有するビニロンが得られる。ビニロンの構造を完成せよ。



選択した問題には○を、選択しなかった問題には×を右四角内に必ず記入のこと  
(全6問中4問を選択すること)



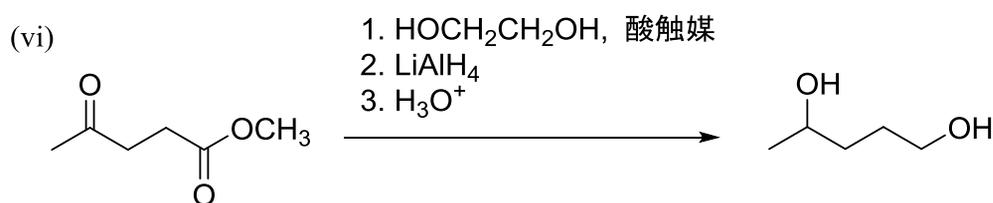
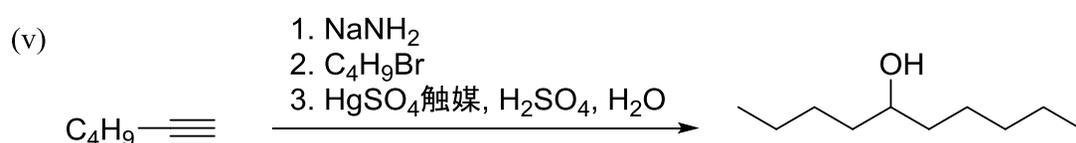
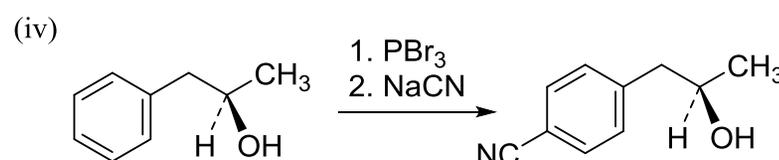
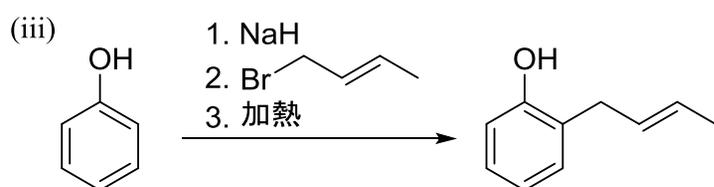
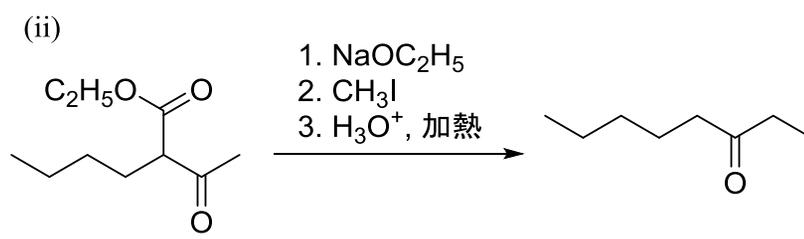
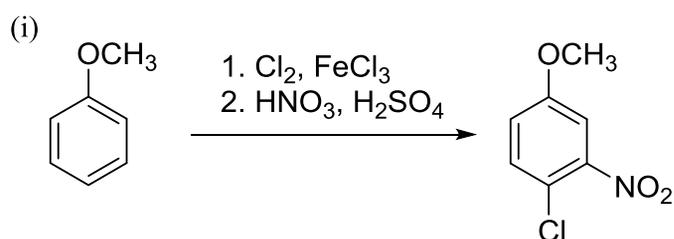
試験科目 化学Ⅱ(有機化学2-1)

志望コース名 受験番号

問2 以下の問いに答えよ。

(50点)

(1) 次の合成反応で得られる生成物は間違っている。それぞれ、実際に得られる生成物の構造式を記せ。



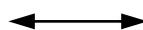
(i)	(ii)
(iii)	(iv)
(v)	(vi)

(2) L-アスコルビン酸とフルオレニルメトキシカルボニル (Fmoc) 誘導体は、それぞれ弱酸性の水素が分子内に存在し、特徴的な反応性を示す。

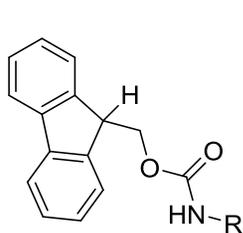
(i) L-アスコルビン酸について、弱塩基によりプロトンが脱離した後の共鳴構造を記せ。



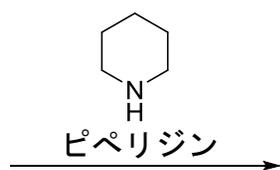
L-アスコルビン酸



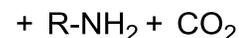
(ii) Fmoc 誘導体と塩基 (ピペリジン) の反応式を以下に示す。この反応における分解生成物の構造式を記せ。また、反応機構を電子の流れを示す矢印を用いて記せ。



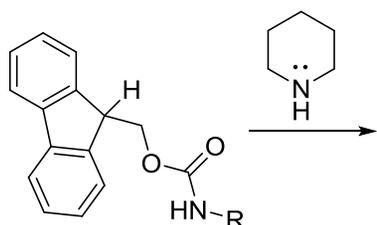
Fmoc 誘導体



分解生成物

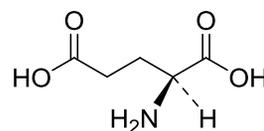


反応機構

分解生成物 +  
 $R-NH_2 + CO_2$ 

(3) L-グルタミン酸は、水溶液中において  $\alpha$ -アミノ基、 $\alpha$ -カルボキシ基および側鎖のカルボキシ基で、3 種類のプロトンの解離平衡が成り立ち、 $pK_a$  はそれぞれ、9.67、2.19 および 4.25 である。

(i) L-グルタミン酸の等電点を求めよ。



L-グルタミン酸

(ii) L-グルタミン酸は、pH が 9.50 のときに 2 種類の異なる荷電状態の構造を持つ。それらの構造式を記せ。また、それぞれの存在率は、以下に示す Henderson-Hasselbalch の式を用いて計算することができる。存在率 (%) を求め、対応する構造式の下に記せ。

$$\text{Henderson-Hasselbalch の式} \quad \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

構造式

構造式

存在率

%

存在率

%