試験科目	化学Ⅰ　　1／8

志望コース名		受験番号	

問１　熱力学、電気化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せよ。　　（１００点）

（1）以下の文章の［ア］～［コ］に最も適切な式または語句を示せ。

最大の非膨張の仕事（$w_{ne,max}$）はギブズエネルギーの変化（ΔG）で与えられ、$w_{ne,max}=\Delta G$ の関係が成立する。この式は電気的な仕事を見積もるのにも役立つ。電池の場合には、ΔG は電池反応のギブズエネルギー変化（$\Delta_r G$）に相当する。温度（T）と圧力（P）が一定のもとで電池反応が無限小の量（$d\xi$）だけ進んだときのギブズエネルギーの変化（dG）を $\Delta_r G$ と $d\xi$ を用いて表すと、$dG=$［ア］となる。この時の最大非膨張仕事は、すなわち電気的な仕事（w_e）であり $dw_e=$［イ］となる。この仕事がなされても系の組成はほぼ一定であるとする。一方、反応が $d\xi$ だけ進んだとき、電池反応に関与する電子の量論係数（ν）、電気素量（e）、アボガドロ定数（N_A）を用いて電荷量を表すと、電荷量 =［ウ］となる。無限小の電荷量がアノードからカソードへ移動したときになされた仕事は、その電荷量と電位差（ポテンシャル差; E）の積に等しいので、1 モルの物質の反応によるギブズエネルギー変化である $\Delta_r G$ と電極間の E（電池の起電力に相当）の関係は、ファラデー定数（F）を用いると $\Delta_r G=$［エ］となる。この反応が標準状態で進行するときには、標準起電力（$E^\ominus$）を用いて $\Delta_r G^\ominus=$［オ］と表すことができる。また、$\Delta_r G$ を T、$\Delta_r G^\ominus$、反応比（Q; $Q=$（生成物の活量 / 反応物の活量））、気体定数（R）の入った式で表すと、$\Delta_r G=$［カ］となる。この式と、$\Delta_r G$ や $\Delta_r G^\ominus$ に関する上式を組み合わせることで $E=$［キ］が得られる。電池電位の組成依存性を示すこの式は［ク］と呼ばれている。

電池反応の標準反応エントロピー（$\Delta_r S^\ominus$）および標準反応エンタルピー（$\Delta_r H^\ominus$）は、標準起電力の温度依存性を示す関数（$E^\ominus(T)$）から求めることができる。$\Delta_r G^\ominus$ は $\Delta_r G^\ominus=$［オ］だけでなく、$\Delta_r S^\ominus$ や $\Delta_r H^\ominus$、T を用いると、$\Delta_r G^\ominus=$［ケ］が成り立つことから、$\frac{dE^\ominus(T)}{dT}=$［コ］が得られる。$\frac{dE^\ominus(T)}{dT}$ は電池電圧の温度係数であり、得られる値は定数となるため、$\Delta_r S^\ominus$ を算出することができる。また、この値と $\Delta_r G^\ominus=$［オ］および $\Delta_r G^\ominus=$［ケ］より、$\Delta_r H^\ominus$ を見積もることもできる。

【解答欄】

ア.	イ.	ウ.	エ.
$dG=$	$dw_e=$	電荷量 =	$\Delta_r G=$

オ.	カ.	キ.
$\Delta_r G^\ominus=$	$\Delta_r G=$	$E=$

ク.	ケ.	コ.
	$\Delta_r G^\ominus=$	$\frac{dE^\ominus(T)}{dT}=$

試験科目	化学Ⅰ　　2／8

志望コース名		受験番号	

（2） 次の電池の 298 K における標準起電力（E°）は+0.5772 V である。

（負極）Ag(s) | AgCl(s) | AgCl(aq) | Ag(s)（正極）

この電池を構成する正極、負極の酸化還元反応と電池の全反応を記せ。また、298 K における AgCl の溶解度積（$mol^2\ L^{-2}$）とその溶解度（$mol\ L^{-1}$）を求めよ（有効数字は 3 桁とする）。なお、ファラデー定数（F）は 96485 C mol^{-1}、気体定数（R）は 8.314 J K^{-1} mol^{-1} とし、活量係数は 1 としてよい。

【解答欄】

（正極反応）

（負極反応）

（電池の全反応）

（AgCl の溶解度積）

AgCl の溶解度積：　　（$mol^2\ L^{-2}$）

（AgCl の溶解度）

AgCl の溶解度：　　（$mol\ L^{-1}$）

試験科目	化学Ⅰ　　3／8

志望コース名		受験番号	

問２　１族、２族元素について以下の問いに答えよ。なお、解答はすべて解答欄に記入すること。　　（１００点）

（1）以下の文章中の空欄（ A ）～（ F ）にあてはまる適切な語句または数字を語群から選べ。なお、同じ語句は繰り返し使用できない。空欄（　ア　）～（　カ　）には適切な元素記号または化学式を記入せよ。

周期表１族の H を除く元素はアルカリ金属と呼ばれる。アルカリ金属は原子番号の増加に伴い、原子半径は（　A　）なる。Fr を除くアルカリ金属の検出と同定は炎色反応を用いて目視により行うことができる。Na の場合、（　B　）色の発光が観測される。この発光は、励起状態の Na 原子の発する D 線であり、D 線は波長の異なる（　C　）本の輝線からなる。一方、２族元素の中で（　ア　）と（　イ　）は炎色反応で可視域に発光を示さない。Li は水と反応し、（　ウ　）および塩基性を示す（　エ　）を生じるが、より原子番号の大きなアルカリ金属に比べるとその反応の進行は遅い。この反応性の違いは、主に（　D　）的要因による。アルカリ金属同士の性質の違いは酸化反応でも見られ、十分量の酸素存在下で加熱したときに、Li が（　E　）を与えるのに対して Na は主に（　F　）を与える。アルカリ金属の中で窒素分子と常温で自発的に反応するのは Li のみであり、（　オ　）を生じる。２族元素の Mg も窒素分子と反応し、（　カ　）を与える。

語群：大きく ・ 小さく ・ 青 ・ 黄 ・ 赤 ・ ２ ・ ３ ・ ４ ・ 熱力学 ・ 速度論 ・ 相対論 ・ 過酸化物 ・ 酸化物 ・ 超酸化物 ・ オゾン化物

（2）右の例にならって、Na と Mg の基底状態における電子配置を答えよ。例）Li: $(1s)^2(2s)^1$

（3）Na と Mg について融点、原子半径、第一イオン化エネルギーの大小関係を不等号を用いて示せ。

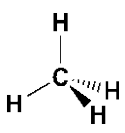
（4）電子親和力について以下の設問に答えよ。

(i)　Na と Mg どちらが一価の陰イオンになりやすいか答えよ。

(ii)　Na^-と Mg^-の最外殻電子が占有する軌道の違いから、(i)の理由を 50 字程度で簡潔に説明せよ。

（5）塩化ベリリウム（$BeCl_2$）は無限鎖状構造をとるが、気相中では 1020 K 以上で単量体構造をとり、1020 K 以下で二量体構造もとるようになる。単量体構造および二量体構造を解答欄中の例にならって記せ。さらに、それぞれの構造において Be 原子がとる混成を記せ。

【解答欄】

（1）	（A）	（B）	（C）
	（D）	（E）	（F）
	（ア）	（イ）	（ウ）
	（エ）	（オ）	（カ）
（2）	Na：	Mg：	
（3）	融点：　Na　　Mg	原子半径：　Na　　Mg	第一イオン化エネルギー：　Na　　Mg
（4）	(i)	(ii)	
（5）	例 	単量体構造 混成＿＿＿＿	二量体構造 混成＿＿＿＿

試験科目	化学Ⅰ　　4／8

志望コース名		受験番号	

（6） 解答欄に示す反応式の空欄[　]にあてはまるベリリウム化合物の構造を（5）の例にならって記せ。

（7） MCl_2（M = Mg、Ca）を水に溶かすとアクア酸（$[M(OH_2)_6]^{2+}$）と塩化物イオン（Cl^-）が生成する。アクア酸の酸解離平衡は下式で表される。それぞれのアクア酸の酸解離定数を K_{Mg} および K_{Ca} として大小を不等号を用いて答え、その理由を 40 字以内で説明せよ。

$[M(OH_2)_6]^{2+} + H_2O \rightleftharpoons [M(OH_2)_5(OH)]^+ + H_3O^+$

（8）以下の文について、問いに答えよ。

ソルベー法（アンモニアソーダ法）は、石灰石（炭酸カルシウム）と塩化ナトリウムを原料とする炭酸ナトリウムの製法である。しかし、炭酸カルシウムと塩化ナトリウムの混合物が室温で自発的に反応することはない。そこで、以下に示す**反応１～５**を組み合わせることにより炭酸ナトリウムを製造している。目的の炭酸ナトリウムは、アンモニア塩基性条件下、食塩水と二酸化炭素を反応させることにより、炭酸水素ナトリウムを得る**反応１**、次いで、得られた炭酸水素ナトリウムを 300 °C で加熱分解させる**反応２**（$2NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$）により得られる。なお、**反応２**および石灰石を 1000 °C 以上で加熱分解させる**反応３**の副生成物として得られる二酸化炭素は**反応１**で再利用される。**反応１**の生成物の１つは水酸化カルシウムと反応し、アンモニアを与える（**反応４**）。これは**反応１**で再利用される。**反応４**で用いる水酸化カルシウムは、**反応３**で得られる生石灰と水との反応（**反応５**）の生成物である。これら**反応１～５**を組み合わせることによりソルベー法における正味の反応式（**反応６**）が得られる。このように、ソルベー法は５つの反応の組み合わせにより炭酸ナトリウムの高効率な製造を実現している。

(i) **反応１**、**３～６**の化学反応式を、解答欄記載の**反応２**にならって記せ。

(ii) **反応６**における Na_2CO_3 生成の標準反応エンタルピー$\Delta_{r6}H°$を求めよ。また、その計算過程も記せ。ここで、**反応 X** において、標準状態で**化合物 Y** が 1 mol 生成する際の反応エンタルピーを Y 生成の標準反応エンタルピーといい、$\Delta_{rX}H°$と表す。**反応１**における炭酸水素ナトリウム生成の$\Delta_{r1}H° = -79$ kJ/mol、**反応２**における炭酸ナトリウム生成の$\Delta_{r2}H° = +85$ kJ/mol、**反応３**における二酸化炭素生成の$\Delta_{r3}H° = +178$ kJ/mol、**反応４**におけるアンモニア生成の$\Delta_{r4}H° = -10$ kJ/mol、**反応５**における水酸化カルシウム生成の$\Delta_{r5}H° = -65$ kJ/mol である。

【解答欄】

（6）

$BeCl_2 + 2[PPh_4]Cl \longrightarrow [PPh_4]_2$ [　　]　　$2BeCl_2 + 2[PPh_4]Cl \longrightarrow [PPh_4]_2$ [　　]

（7）

K_{Mg}　　K_{Ca}　　理由

（8）

(i)

反応１ →

反応２ $2NaHCO_3 \longrightarrow Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$

反応３ →

反応４ →

反応５ →

反応６ →

(ii) 計算過程

$\Delta_{r6}H° =$　　kJ/mol

（大 阪 大 学 大 学 院 工 学 研 究 科）

試験科目	化学Ⅰ　　5／8

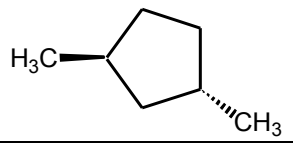
志望コース名		受験番号	

問３　次の問いに答えよ。　　（１００点）

（１）有機化合物の立体構造について、以下の問いに答えよ。

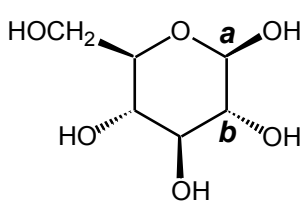
(i) 1,2,4-トリメチルシクロペンタンの４種類の立体異性体の構造式を下記の例にならって記せ。

（例）

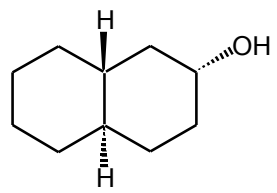


構造式

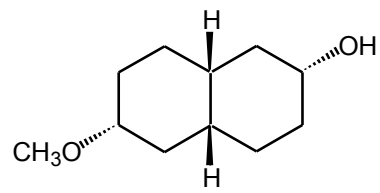
(ii) 以下の化合物 **A**～**C** の最も安定ないす形配座を記せ。また、化合物 **A** のキラル中心 ***a***、***b*** に R、S配置を帰属せよ。



A



B

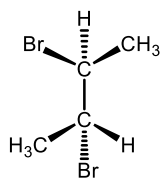


C

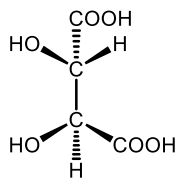
A のいす形配座	**B** のいす形配座	**C** のいす形配座

キラル中心 ***a***	キラル中心 ***b***

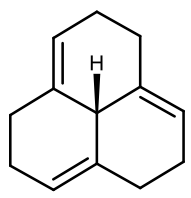
(iii) 以下の化合物 **D**～**K** をキラルな化合物とアキラルな化合物に分類し、それぞれ記号を記せ。



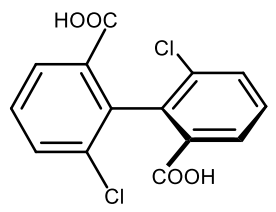
D



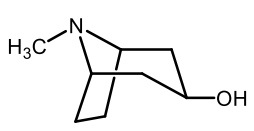
E



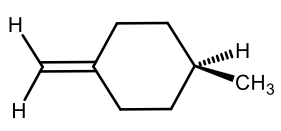
F



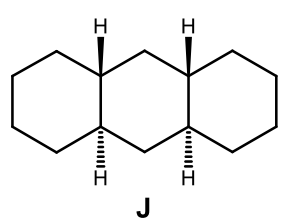
G



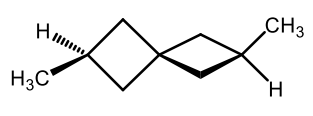
H



I



J



K

キラルな化合物	アキラルな化合物

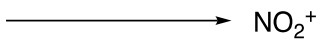
試験科目	化学Ⅰ　　6／8

志望コース名		受験番号	

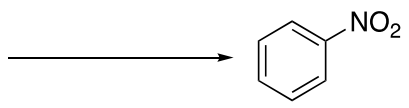
（２） 芳香族求電子置換反応（ニトロ化）について、以下の問いに答えよ。

(i) ベンゼン（C_6H_6）に対し、濃硝酸（HNO_3）と濃硫酸（H_2SO_4）を作用させると、芳香族求電子置換反応が進行し、ニトロベンゼンが生成する。この反応をニトロイルイオン（NO_2^+）が発生する段階と、それがベンゼンと反応しニトロベンゼンが生じる段階に分け、それぞれの反応機構を中間体の構造式を示しながら、電子の流れを示す矢印を用いて記せ。

ニトロイルイオン（NO_2^+）が発生する段階

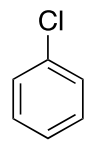
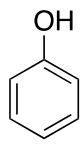
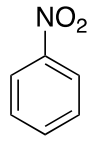


ニトロベンゼンが生成する段階

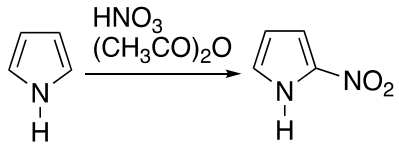


(ii) ベンゼン（C_6H_6）に代わり、重水素化ベンゼン（C_6D_6）を用いて同じ反応をおこなったところ、反応速度に関する一次同位体効果は観測されなかった。この結果をふまえ、ベンゼンのニトロ化反応の律速段階について考えられるところを記せ。

(iii) 以下に示す一置換ベンゼン誘導体を、上記と同様のニトロ化条件で処理した際に得られる主な生成物の構造式を記せ（一種類とは限らない）。また、これら一置換ベンゼン誘導体を、不等号を用いて相対反応速度の順に並べよ。

	主な生成物		主な生成物
	主な生成物	相対反応速度 < <	

(iv) ピロールを下式に従ってニトロ化すると、2-ニトロピロールが選択的に得られる。この理由を、反応中間体の構造式を記し、説明せよ。



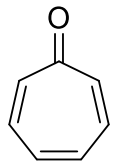
ピロール　　2-ニトロピロール

試験科目	化学Ⅰ　　7／8

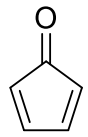
志望コース名		受験番号	

（3） 以下の問いに答えよ。

(i)　シクロヘプタトリエノンは安定な化合物であるが、シクロペンタジエノンは不安定な化合物である。その安定性の差を、それぞれの共鳴構造を記して説明せよ。

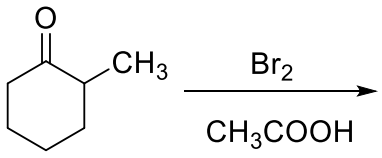


シクロヘプタトリエノン



シクロペンタジエノン

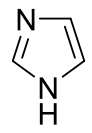
(ii)　2-メチルシクロヘキサノンを酢酸中、臭素と反応させたときに得られる生成物の構造式を記せ。また、この反応の位置選択性発現の鍵となる中間体の構造式を記せ。



2-メチルシクロヘキサノン

生成物の構造式	中間体の構造式

(iii) イミダゾールは２つの窒素原子を含んでいるが、片方のみが塩基性を示す。その理由を説明せよ。



イミダゾール

(iv) アセチレンの pK_a は 25 である。次の塩基のうち、アセチレンを脱プロトン化するのに十分な強さをもつ塩基を記号で答えよ。答えは１つとは限らない。

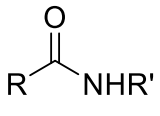
(a)　KOH（H_2O の pK_a=15.7）　(b)　$NaNH_2$（NH_3 の pK_a=38）　(c)　$NaHCO_3$（H_2CO_3 の pK_a=6.4）

(d)　$NaCH_2C(O)CH_3$（アセトンの pK_a=19）　(e)　CH_3CH_2MgBr（エタンの pK_a=50）

H−C≡C−H

アセチレン

(v) 一般にアミドの C=O 結合は、赤外吸収スペクトルでエステルの C=O 結合に比べて低い波数に吸収を示す。その理由を説明せよ。



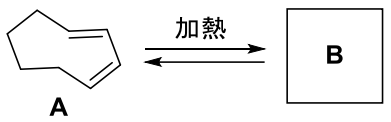
アミド

試験科目	化学Ⅰ　　8／8

志望コース名		受験番号	

（4）　ペリ環状反応に関する以下の問いに答えよ。

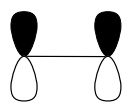
(i)　生成物 **B** の構造式を、立体化学がわかるように記せ。



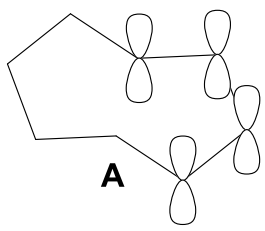
B

(ii)　上の反応において、反応に関わる軌道の位相を下記の例にならって **A** の骨格上に記せ。また、**B** が立体選択的に生成する理由を説明せよ。

例

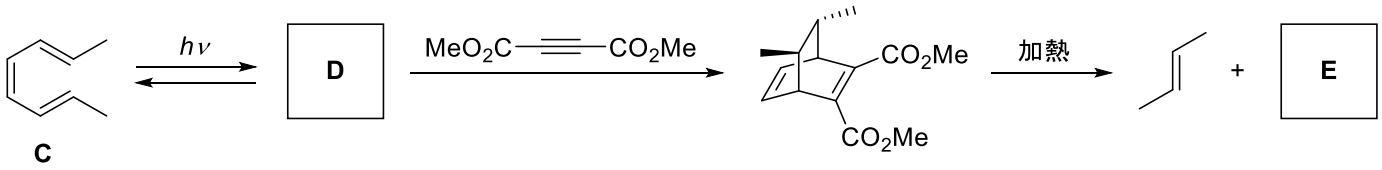


軌道



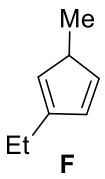
理由：

(iii)　生成物 **D** および **E** の構造式を記せ。生成物に立体異性体が存在する場合は、立体化学がわかるように示すこと。



D	E

(iv)　化合物 **F** は[1,5]シグマトロピー転位により異性化する。この転位反応で生成しうる異性体の構造式をすべて記せ。



異性体の構造式

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１－１）

志望コース名		受験番号	

問１　酵素 E の性質を、温度 T = 300 K、圧力 p = 1.00 atm の一定条件下で、物理化学的に解析した以下の実験についての問いに答えよ。なお、気体定数 R = 8.31 J K^{-1} mol^{-1} とし、計算結果は有効数字３桁で記せ。（５０点）

（１）酵素 E は基質 S と複合体 ES を形成して、生成物 P を生じる下記の反応に触媒として作用した。

$$\mathrm{E} + \mathrm{S} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{ES} \xrightarrow{k_{\mathrm{cat}}} \mathrm{E} + \mathrm{P}$$

(i)　この反応がミカエリス–メンテン機構に従うとき、複合体濃度[ES]の経時的変化がないと仮定（定常状態の近似）して、P の生成速度 v を３つの速度定数 k_1, k_2, k_{cat}、基質濃度[S]、酵素の全濃度$[\mathrm{E}]_0$ で表す式を導出せよ。

(ii)　v が最大速度 $V_{\max}$ になるのは、[ES]が$[\mathrm{E}]_0$ と等しくなるときである。v を計測したところ、[S]が 50.0 μmol L^{-1} のとき $V_{\max}$ の半分の値を与え、[S]が 200 μmol L^{-1} のとき 10.0 μmol L^{-1} s^{-1} となった。$[\mathrm{E}]_0$ が 0.100 μmol L^{-1} のとき、k_{cat} の値を算出せよ。

【解答欄】

(i)	
(ii)	

試験科目	化学 II（物理化学１－２）

志望コース名		受験番号	

（2）酵素 E のアミノ酸に変異を導入して改変酵素 E'を作製した。E'は、基質 S と結合して複合体 E'S を形成することはできるが、E'S から生成物 P を生ずる反応は進行しなかった。熱量測定を行った結果、E'が S と結合して E'S となる際のエンタルピー変化 ΔH は−54.7 kJ mol^{-1} であった。変異を導入する前後で酵素と基質の解離定数 K_D に変化はなく、かつ、（1）での速度定数に $k_2 >> k_{cat}$ の関係が成り立つと仮定する。このとき、E'が S と結合して E'S となる際のギブズの自由エネルギー変化 ΔG とエントロピー変化 ΔS を求めよ。

【解答欄】

（3）酵素 E の構造解析に関する次の文章中の空欄［ア］～［ク］を適切な語句・人名で埋めよ。

タンパク質の立体構造を解明する技術には、昨年のノーベル化学賞で注目されたクライオ［ア］法、核磁気共鳴法、原子核密度を求める［イ］回折法などがあるが、単結晶を用いた X 線回折法は最も高分解能で原子座標を決定できる手法である。結晶からの回折現象は $\lambda = 2d\sin\theta$（λ：波長、d：格子面間隔、θ：視射角）で表される［ウ］の法則に従う。酵素 E の結晶に X 線を照射して回折強度（I_{hkl}）を収集した。特別な hkl の組合せに対応する反射が出現しない［エ］則などに基づき、結晶の空間群を決定した。結晶中の電子密度（ρ_{xyz}）は［オ］（F_{hkl}）から［カ］合成することで計算できるが、実測した I_{hkl} からは［オ］の大きさ $|F_{hkl}|$ は求まるが［キ］情報は得られない。そこで、重原子で標識した結晶の I_{hkl} を収集し、［ク］合成によって重原子の位置を決めることで［キ］問題を解決した。

【解答欄】

ア.	イ.	ウ.	エ.
オ.	カ.	キ.	ク.

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２－１）

志望コース名		受験番号	

問２　熱活性化遅延蛍光（Thermally Activated Delayed Fluorescence: TADF）の現象が発光の高効率化に有効であることから、有機発光素子への応用に向けた研究が近年盛んに行われている。以下の分光分析に関する問いに答えよ。

（５０点）

（１）　電子遷移に関する以下の問いに答えよ。

(i)　**A**～**I**に入る適切な語句を示せ。図 1 の**A**～**E**は文章中の**A**～**E**と同じである。**J**は解答欄に記載された語句から適切なものを丸で囲め。

図 1 のジャブロンスキー図に示すように、フランクーコンドンの原理に従い、光吸収によって基底状態から **A** 励起状態への遷移が起こる。電子励起状態から一般的に起こるのは、過剰のエネルギーがまわりの分子の振動や回転、並進などに移動する無放射減衰の過程である。電子スピンの対形成を解消する機構があるときの異なる多重度の状態間の無放射遷移の過程を **B** という。放射減衰過程は、分子が励起エネルギーをフォトンとして放出する過程である。**A** 励起状態から基底状態への過程で観測される発光を **C**、**D** 励起状態から基底状態への過程で観測される発光を **E** という。
図 2 に示す TADF 材料 **1** では複数の寿命の **C** が観測された。**F** 寿命の **C** は、**A** 励起状態から基底状態への遷移に起因するものである。**F** 寿命となるのは、遷移が **G** なためである。一般的に、**D** 励起状態から基底状態への遷移は **H** のため **I** 寿命の **E** が観測される。しかし、**1** は図 1 でのエネルギーレベルの差 **X** が **J** ため、**D** 励起状態から **A** 励起状態への逆向きの **B** が可能となる。結果として、**I** 寿命の **C** も観測される。

(ii)　TADF 材料 **1** のトルエン溶液の吸収スペクトルを図 2 に示す。濃度 5.0×10^{-6} M の溶液を用いて、光路長 1.0 cm のセルで測定するとき、吸収極大 375 nm における透過率（%）を求めよ。計算過程も示せ。

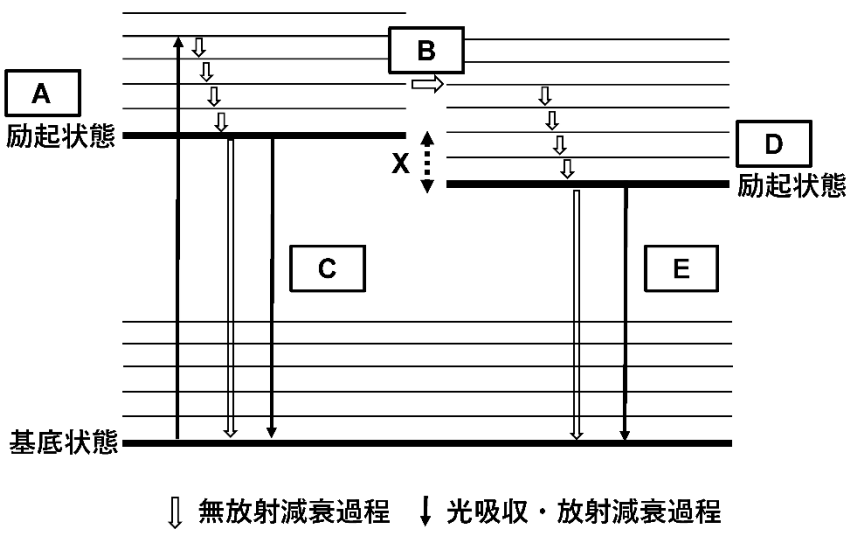


図 1. 電子遷移のジャブロンスキー図

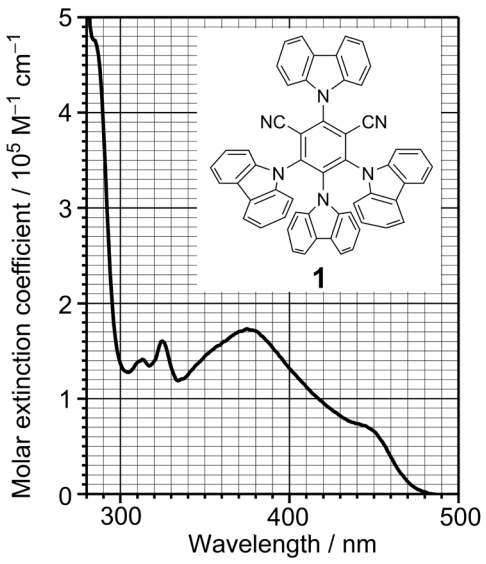


図 2. **1** のトルエン溶液の吸収スペクトル

【解答欄】

(i)	**A**	**B**	**C**	**D**	**E**
	F	**G**	**H**	**I**	**J** 大きい　小さい
(ii)	計算過程				透過率（%）

（大 阪 大 学 大 学 院 工 学 研 究 科）

試験科目	化学 II（物理化学２－２）

志望コース名		受験番号	

（２）核磁気共鳴で、外部磁場 B_0 で原子核が受ける局所磁場 B は遮蔽定数 σ を用いて $B = (1-\sigma) B_0$ となる。また、原子核の共鳴周波数 ν は磁気回転比 γ を用いて $\nu = \gamma B / 2\pi$ で表される。

(i) ^{1}H の共鳴周波数 ν_H および基準化合物の共鳴周波数 ν_0 を用いて ^{1}H の化学シフト δ を表せ。

(ii) TADF 材料 **2a**（図 3）のプロトン H_a と H_b の化学シフトはそれぞれ $\delta = 2.40$ ppm、$\delta = 7.55$ ppm であった。外部磁場が 10 T の時、この二つのプロトンが受ける局所磁場の差を答えよ。なお、基準化合物の σ_0 は $\sigma_0 \ll 1$ とする。

(iii) σ に影響を及ぼす因子の一つに隣接基効果が挙げられる。この効果について考えるための仮想的な分子を解答欄に示した。この分子において $H_あ$ はベンゼン環と同一平面上にあり、$H_い$ はベンゼン環の真上に位置する。ベンゼン平面に対して垂直に B_0 がかかると、ベンゼン環に環電流が誘起されるが、この環電流が誘起されることによって、$H_あ$ と $H_い$ が受ける局所磁場は、B_0 に対してそれぞれどのように変化するか答えよ。

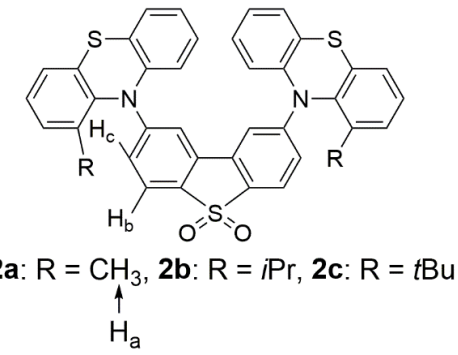


図 3. **2a**～**2c** の化学構造

(iv) 図 4 の（ア）、（イ）は TADF 材料 **2b**, **2c** の ^{1}H NMR スペクトルのうち H_c に由来するシグナルのみをそれぞれ示したものである。（ア）では 373 K で一種類のシグナルが観測されたのに対し、298 K まで測定温度を下げると、スペクトルの変化が観測された。一方、（イ）では 373 K, 298 K のいずれにおいてもシグナルの位置は変化しなかった。（ア）、（イ）が **2b**, **2c** のいずれのスペクトルに該当するかを答え、そう考えた理由を説明せよ。

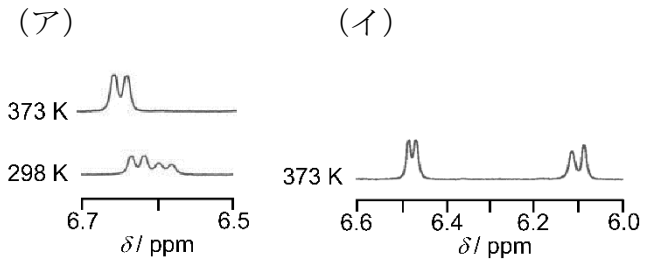
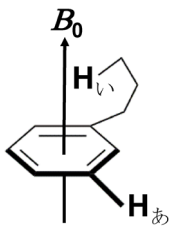


図 4. **2b**, **2c** の ^{1}H NMR スペクトル

(Bryce, M. R. et al. *Chem. Commun.,* **2016**, *52*, 2612.よりデータを一部抜粋)

【解答欄】

(i)	$\delta =$ $\times 10^6$ ppm	
(ii)	計算過程	局所磁場の差
(iii)		
(iv)	（ア）	理由
	（イ）	

（大 阪 大 学 大 学 院 工 学 研 究 科）

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　金属およびイオン性化合物の結晶構造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。　（５０点）

（１）金属結晶においては、原子の配列により様々な単位格子が存在する。以下の構造を有する単位格子について、原子の配位数および単位格子中に含まれる原子の数を答えよ。

(a) 立方最密充填構造、(b) 六方最密充填構造、(c) 面心立方構造、(d) 単純立方構造

（２）体心立方構造における原子の充填率を、導出方法も含めて答えよ。なお、$\pi = 3.14$, $\sqrt{2} = 1.41$, $\sqrt{3} = 1.73$, $\sqrt{5} = 2.23$ とし、有効数字 2 桁で答えよ。

（３）イオン性化合物に関する以下の文章中の空欄に入る数字・語句・化学式を選択群より選び、答えよ。
なお、同じ語句などを複数回選択しないこと。（※（カ）と（キ）、（ク）と（ケ）、（シ）と（ス）は順不同）

自然界には、陽イオンと陰イオンの種類および構成比の違いにより、様々な結晶構造をとるイオン性化合物が存在する。代表的なイオン性化合物の結晶構造としては塩化ナトリウム型構造や塩化セシウム型構造、ホタル石（フッ化カルシウムを主成分とする鉱物）型構造などがある。

塩化ナトリウム型構造と塩化セシウム型構造は、陽イオンと陰イオンが（　ア　）：１の組成比で形成される結晶構造であるが、陽イオンと陰イオンのイオン半径比の違いによりどちらの構造をとるかが決まる。陽イオンと陰イオンのイオン半径が（　イ　）場合には塩化セシウム型構造を、それ以外では塩化ナトリウム型構造となることが多い。塩化ナトリウム型構造では、陰イオンが面心立方格子を形成し、陰イオン間に陽イオンが存在するため、陽イオンと陰イオンの配位数はともに（　ウ　）となる。一方、塩化セシウム型構造では、単純立方格子を形成する陰イオンの（　エ　）位置に陽イオンが存在し、両イオンの配位数はともに（　オ　）となる。なお、塩化ナトリウム型構造をとる化合物には、（　カ　）や（　キ　）などが、塩化セシウム型構造をとる化合物には、（　ク　）や（　ケ　）などがある。

ホタル石型構造は、（　コ　）イオンが単純立方格子をつくり、（　サ　）イオンがその体心位置を一つおきに占める構造である。ホタル石型構造をとる化合物には、（　シ　）や（　ス　）などがある。

【選択群】　１　・　２　・　３　・　４　・　６　・　８　・　１０　・　陽　・　陰　・　面心　・　体心　・　大きく異なる　・　ほぼ等しい　・　KF　・　CsBr　・　ZnS　・　MnO　・　BaF_2　・　CsI　・　Fe_3O_4　・　CeO_2　・　Li_2O　・　Na_2O　・　Cs_2O　・　TiO_2　・　Ag_2O

【解答欄】

（１）		(a) 立方最密充填構造	(b) 六方最密充填構造	(c) 面心立方構造	(d) 単純立方構造
	配位数				
	単位格子中の原子数				
（２）	（導出方法） （答え）				
（３）	（ア）	（イ）	（ウ）	（エ）	（オ）
	（カ）	（キ）	（ク）	（ケ）	（コ）
	（サ）	（シ）	（ス）		

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）

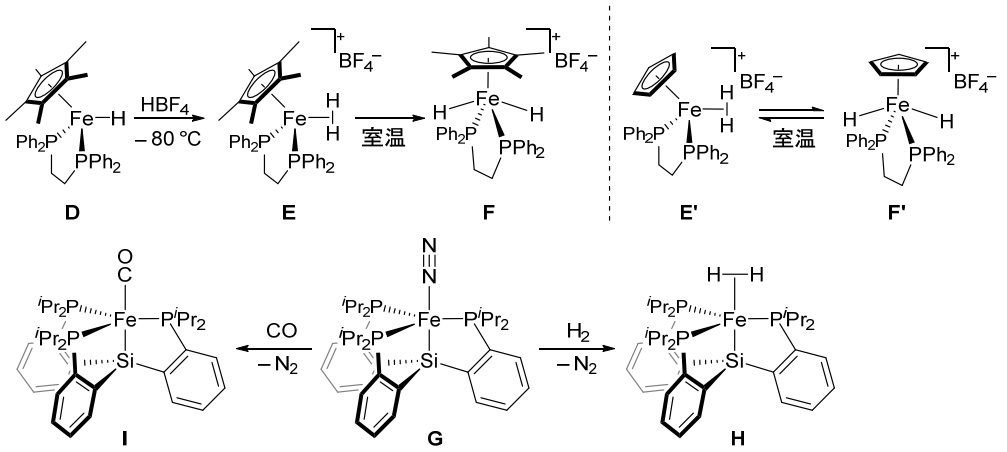
志望コース名		受験番号	

問１　鉄錯体に関する以下の文章を読み、問いに答えよ。解答はすべて解答欄に記入すること。　（５０点）

ただし、phen = 1,10-phenanthroline とする。

八面体型 6 配位 Fe(III) 錯体である $[(phen)_3Fe]^{3+}$ (**A**) は、磁化率 1.73 μ_B をもつ常磁性の錯体である。**A** の phen 配位子を別の配位子に置換して得られる $[(phen)_2FeCl_2]^+$ (**B**)、および、$[(phen)FeCl_3(H_2O)]$ (**C**) もまた常磁性錯体であるが、これらの磁化率は **A** のそれと大きく異なり、いずれも 5.97 μ_B を示す。

また、σ 結合が遷移金属に対し三中心二電子結合の様式で配位して生じる錯体は σ 錯体と呼ばれ、水素分子が配位した σ 錯体は特に「分子水素錯体」と呼ばれる。一般に、分子水素錯体はヒドリド錯体とプロトンとの反応により合成され、例えば、図に示すように鉄ヒドリド錯体 (**D**) に HBF_4 を−80 °C にて作用させると、カチオン性分子水素錯体 (**E**) が得られる。<u>錯体 **E** は室温ですべてカチオン性ジヒドリド錯体 (**F**) へと変換される</u>。分子水素錯体の他の合成法として、水素分子との反応が知られている。例えば、窒素配位子を有する錯体 (**G**) は、水素分子や一酸化炭素との配位子交換を経て、対応する分子水素錯体 (**H**) やカルボニル錯体 (**I**) へと変換される。



（１）錯体 **A**, **B** のうち、光学異性体が存在する錯体をすべて記入せよ。もし、**A**, **B** いずれにも光学異性体が存在しない場合は「該当なし」と記入すること。

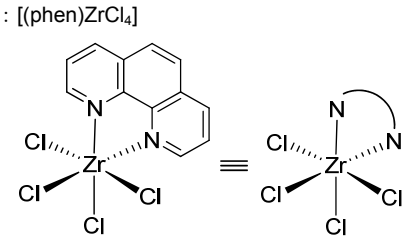
（２）錯体 **A**, **B** は「高スピン型」「低スピン型」のどちらに該当するか答えよ。ただし、これらの錯体の磁化率には軌道角運動量の寄与は無視できるものとする。

（３）錯体 **C** の幾何異性体をすべて図示せよ。ただし、互いに鏡像異性体の関係にある場合は、いずれか一方のみを図示すること。なお、phen 配位子は解答欄の例のように省略してもよい。

（４）錯体 **E**, **F**, **H**, **I** 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答えよ。

（５）下線の反応について、錯体 **E** の η^5-C_5Me_5 配位子を η^5-C_5H_5 配位子に置換した分子水素錯体 **E'** は、室温において対応するジヒドリド錯体 **F'** との平衡混合物を与えることが理論化学計算により予測されている。これを踏まえ、錯体 **E** がすべて錯体 **F** へと変換される要因を簡潔に説明せよ。

【解答欄】

（１）			（２）	**A**		**B**	
（３）	例：$[(phen)ZrCl_4]$ 						
（４）	**E**	価電子数 / 酸化数	**F**	価電子数 / 酸化数	**H**	価電子数 / 酸化数	**I**	価電子数 / 酸化数
（５）								

（大 阪 大 学 大 学 院 工 学 研 究 科）

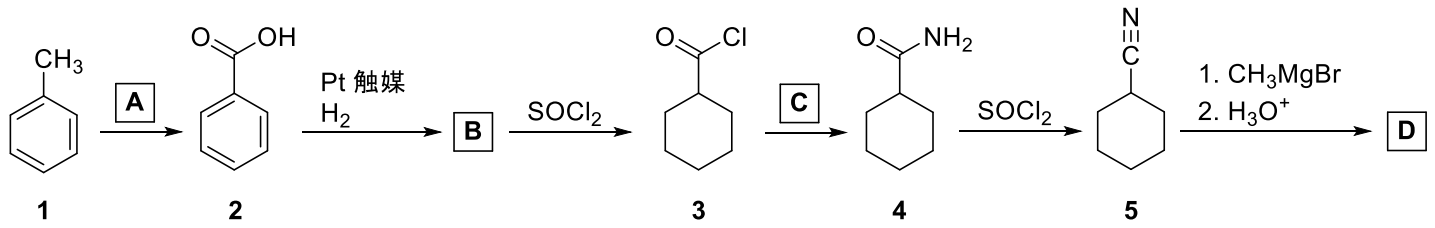
選択した問題には○を、選択しなかった問題には×を右四角内に必ず記入のこと
（全６問中４問を選択すること）

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　次の問いに答えよ。　（５０点）

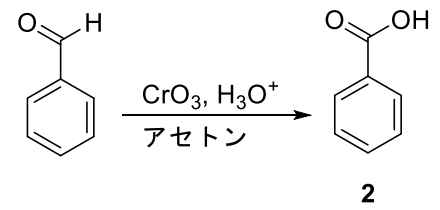
（１）以下の合成スキームについて、問いに答えよ。



(i) 合成スキーム中の **A**～**D** に対し、適切な試薬の化学式あるいは生成物の構造式をそれぞれ記せ。

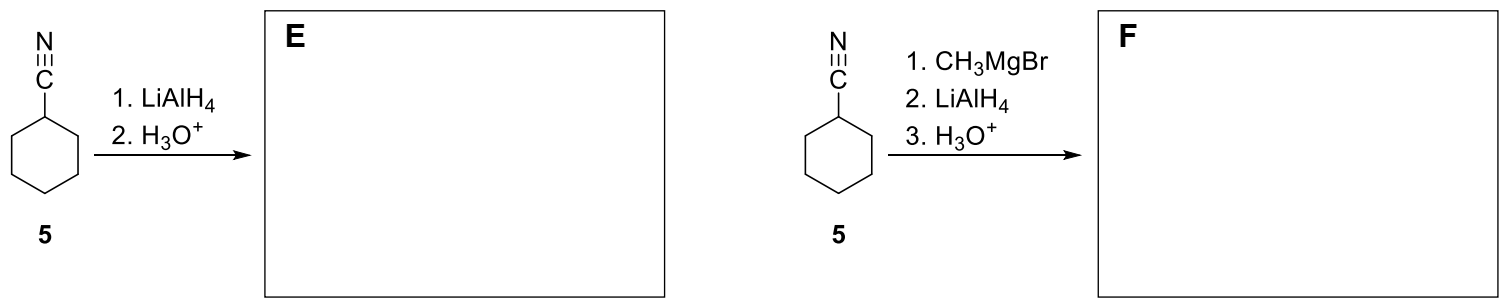
試薬 **A**	生成物 **B**	試薬 **C**	生成物 **D**

(ii) ベンズアルデヒドを CrO_3 で酸化することでも **2** が得られるが、この反応は系中に水が存在するときに進行する。その理由を記せ。



(iii) **4** から **5** が生成する反応機構を、中間体の構造式を示したうえで、電子の流れを示す矢印を用いて記せ。

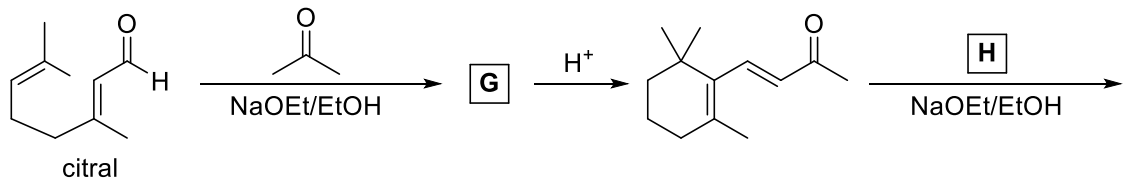
(iv) **5** を出発物質とする以下の反応の生成物 **E**、**F** の構造式をそれぞれ記せ。



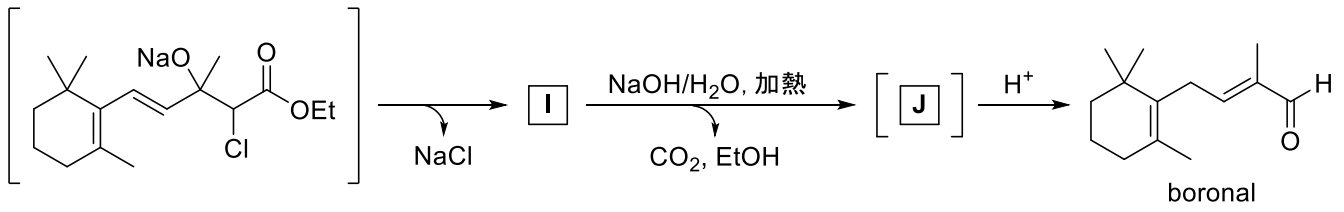
試験科目	化学 II（有機化学１－２）

志望コース名		受験番号	

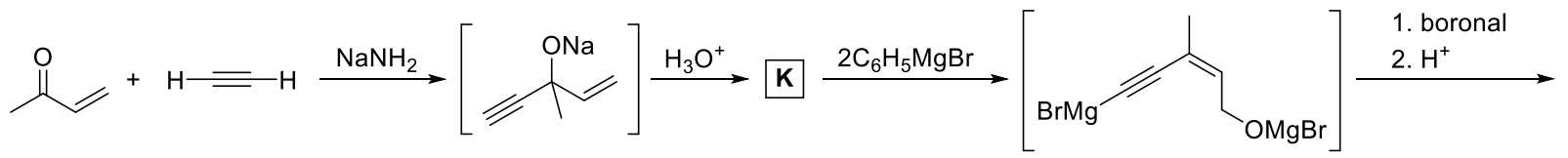
（２）以下の vitamin A を合成するスキームについて、**G**～**K** に対し、適切な試薬、生成物、あるいは中間体の構造式を記せ。また、**L** と **M** については、幾何異性体の立体化学がわかるように、解答欄に表記している部分構造を利用して生成物の構造式を完成させよ。

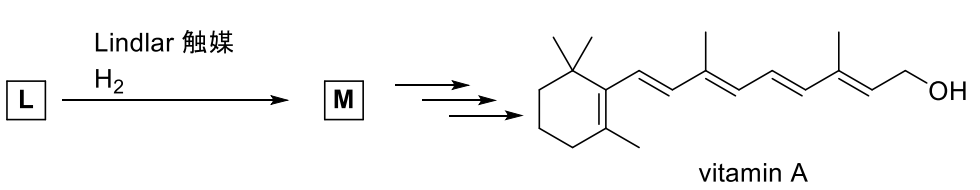


citral

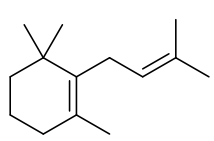
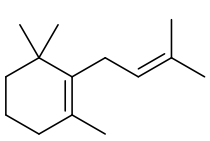


boronal





vitamin A

生成物 **G**	試薬 **H**	生成物 **I**
中間体 **J**		生成物 **K**
生成物 **L**		生成物 **M**
		

選択した問題には〇を、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）

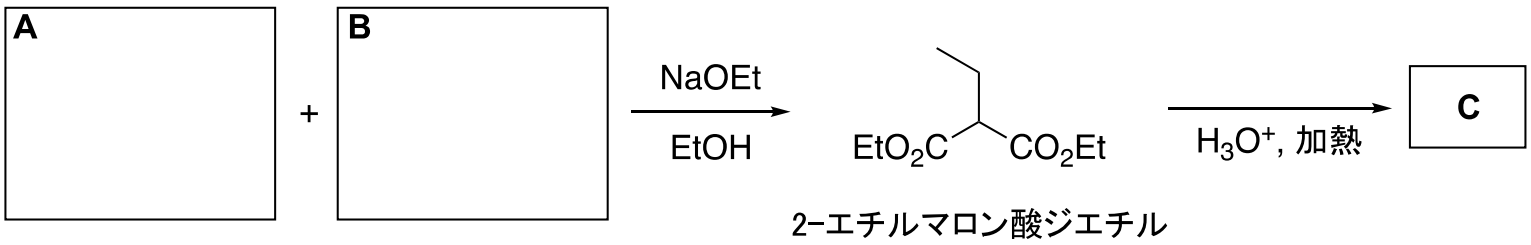
試験科目	化学 II（有機化学２－１）

志望コース名		受験番号	

問２　次の問いに答えよ。　（５０点）

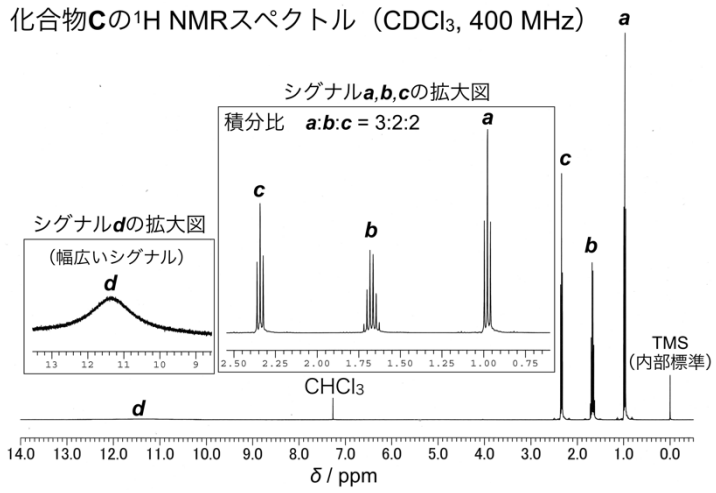
（１）以下の合成スキームについて、問いに答えよ。

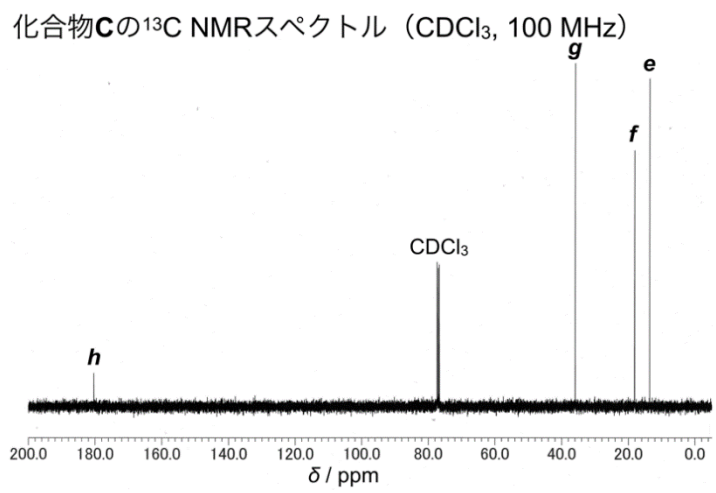
(i)　**A** および **B** に適切な化合物の構造式を記せ（順不同）。



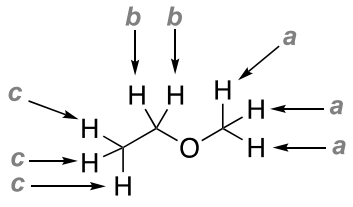
2−エチルマロン酸ジエチル

(ii)　2-エチルマロン酸ジエチルを酸性条件下、加熱して得られた生成物 **C** の ^{1}H および ^{13}C NMR スペクトルを以下に示す。化合物 **C** の構造式を示せ。また、^{1}H NMR スペクトル中のシグナル ***a***〜***d***、^{13}C NMR スペクトル中のシグナル ***e***〜***h*** を下の例にならって帰属せよ。

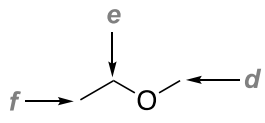




^{1}H NMRの帰属例



^{13}C NMRの帰属例



生成物**C**の構造式および***a***〜***d*** の帰属	***e***〜***h*** の帰属

(iii)　化合物 **C** の ^{1}H NMR スペクトルの詳細なピークの位置を右表に示す。上の(ii)でシグナル ***a***〜***d*** に帰属した水素核をそれぞれ H_a, H_b, H_c, H_d とすると、これらのうち、互いにカップリングしている水素核の組を全て選び（1 組とは限らない）、それらのカップリング定数 J 値（Hz）を解答欄の例にならって小数点第 1 位まで求めて記せ。ただし、同じ組（例えば、「H_a と H_c」と「H_c と H_a」）は重複して記載しないこと。

シグナル	ピークの位置（ppm）					
a	0.959	0.977	0.995			
b	1.626	1.644	1.662	1.680	1.698	1.716
c	2.323	2.341	2.359			
d	11.3（幅広いシグナル）					

例）カップリングしている水素核：　H_a　と　H_b		カップリング定数：	5.6　Hz
カップリングしている水素核：	と	カップリング定数：	Hz
カップリングしている水素核：	と	カップリング定数：	Hz
カップリングしている水素核：	と	カップリング定数：	Hz

（大 阪 大 学 大 学 院 工 学 研 究 科）

試験科目	化学 II（有機化学２－２）

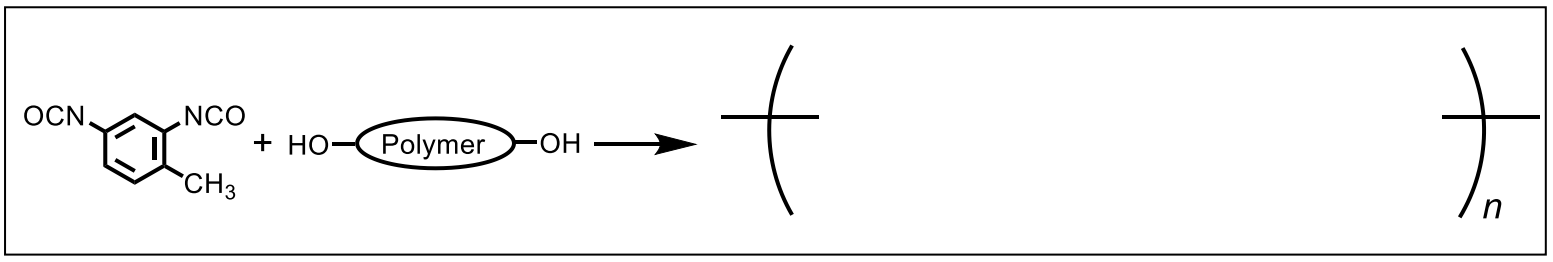
志望コース名		受験番号	

（２）イソシアナート R-NCO に関する以下の問いに答えよ。

(i) イソシアナートは、工業的にアミンとホスゲンを反応させて生産されている。アミン $R\text{-}NH_2$ とホスゲン $COCl_2$ からイソシアナートを与える反応機構を電子の流れを示す矢印を用いて記せ。

(ii) イソシアナート R-NCO およびアルコール R'-OH が反応してカルバマートを与える反応機構を電子の流れを示す矢印を用いて記せ。

(iii) 柔らかく伸縮性のあるポリマーであるポリウレタンは、ジイソシアナートとジオールの重付加とよばれる逐次重合によって合成される。以下の重合反応を完成させよ。



(iv) ポリウレタンの原材料には用途に応じて芳香族イソシアナートや脂肪族イソシアナートが用いられるが、一般に速乾性・速硬化性が必要な用途には反応性が高い芳香族イソシアナートが用いられる。芳香族イソシアナートの方が脂肪族イソシアナートに比べて反応性が高い理由を記せ。

(v) 重付加によりポリウレタンを生産するとき、少量の水を加えておくと断熱材やクッションとして用いられるウレタンフォーム（発泡ポリウレタン）となる。このとき起こる反応を記し、ウレタンフォームができる理由を説明せよ。

反応	理由