

大阪公立大学大学院理学研究科 化学専攻 博士前期課程

2023年度春（4月）入学 一般選抜 筆記試験

「専門科目」 配点：150点

問題冊子

2022年8月24日（水） 13:00～15:00

注意事項

1. 『解答はじめ』の合図があるまで、この問題冊子を開かないこと。
2. 問題冊子には11枚の用紙（この表紙を含む）が綴られている。最初に確認し、落丁等があれば申し出ること。

表紙	1枚
[専門科目-A]（無機・分析化学2問）	3枚
[専門科目-B]（物理化学2問）	4枚
[専門科目-C]（有機化学2問）	3枚

3. 解答用紙は9枚の用紙で綴られている。最初に確認し、落丁等があれば申し出ること。

[専門科目-A]（無機・分析化学2問）	5枚
[専門科目-B]（物理化学2問）	2枚
[専門科目-C]（有機化学2問）	2枚

4. 全6問中、5問を選択して解答すること。
5. すべての解答用紙の所定欄に、受験番号を記入すること。
6. 選択しない問の解答用紙の表に、大きく×印を書くこと。
7. 試験終了時まで退席することはできない。なお、問題冊子は試験終了後、持ち帰ること。

[専門科目-A]

問1 次の問 (1) ~ (5) に答えよ。

- (1) 中和滴定により、食酢中の総酸量の定量分析を行う手順の概略を以下に示した。手順中に誤りがあるならば、その誤りを指摘し、正しくはどのような手順で行うべきか、簡潔に説明せよ。なお、「ガラス器具のとも洗い」の手順は省略してある。

手順：

- ① 精密天秤を用いて水酸化ナトリウムを精秤した。精秤した水酸化ナトリウムをメスフラスコに完全に移し、純水を加えて完全に溶解させた。そして、標線まで純水を加えてメスアップした。
 - ② 次に、この水酸化ナトリウム水溶液をビュレットに入れた。余った水酸化ナトリウム水溶液は、次の滴定のためにガラス瓶に入れて保存した。
 - ③ ホールピペットを用いて所定量の食酢をコニカルビーカーに移した。少量の純水とフェノールフタレイン溶液を数滴加え、よく振り混ぜた。
 - ④ ビュレットから水酸化ナトリウム水溶液をコニカルビーカーに滴下し、注意深く滴定を数回行い、当量点を収束させた。これから食酢中の総酸量を求めた。
- (2) $0.100 \text{ (molL}^{-1}\text{)}$ のアンモニア水溶液 100 mL を $0.100 \text{ (molL}^{-1}\text{)}$ の塩酸で標定した。塩酸を 10 mL 滴下したときの試料溶液の pH を小数点以下第二位まで求めよ。 NH_4^+ の pK_a は、 $pK_a = 9.36$ である。なお、次のヘンダーソンの式が成立するとしてよい (B と BH^+ は弱塩基と共役酸をそれぞれ表す)。

$$pH = pK_a(\text{BH}^+) + \log \frac{C(\text{B})}{C(\text{BH}^+)}$$

- (3) (i) $0.020 \text{ (molL}^{-1}\text{)}$ の酢酸水溶液 100 mL と、 $0.020 \text{ (molL}^{-1}\text{)}$ の酢酸ナトリウム水溶液 50 mL を混合して緩衝液を調製した。この緩衝液の pH を小数点以下第二位まで求めよ。酢酸の酸解離定数は $pK_a = 4.77$ とする。
- (ii) この緩衝液に $0.10 \text{ (molL}^{-1}\text{)}$ の水酸化ナトリウム水溶液を 1.0 mL 加えたときの pH を小数点以下第二位まで求めよ。

- (4) (i) 水溶液中の塩化銀の溶解度を考える。水溶液中の銀イオン、塩化物イオンの濃度をそれぞれ $[Ag^+]$, $[Cl^-]$ と表すと、濃度溶解度積 K_{sp} は $K_{sp} = [Ag^+][Cl^-]$ と書ける。一方、銀イオンの活量を $a(Ag^+)$, 平均活量係数を γ_+ とし、塩化物イオンの活量を $a(Cl^-)$, 平均活量係数を γ_- とする。この活量を用いて熱力学的溶解度積 K'_{sp} を $K'_{sp} = a(Ag^+)a(Cl^-)$ と定義できる。また、これらのイオンの平均活量係数とイオン強度 (I) の関係がデバイーヒュッケルの極限則に従い、 $\log \gamma_{\pm} = -0.51\sqrt{I}$ と表せると仮定すると、次の関係が成り立つことを示せ。

$$\log K_{sp} = \log K'_{sp} + 1.02\sqrt{I}$$

- (ii) $0.05 \text{ (molL}^{-1}\text{)}$ の硝酸ナトリウム水溶液のイオン強度 I を求めよ。

- (iii) この硝酸ナトリウム水溶液中の塩化銀の濃度溶解度積 (K_{sp}) と溶解度を求めよ。水溶液中の塩化銀の熱力学的溶解度積 (K'_{sp}) は $\log K'_{sp} = -9.77$ とする。

- (5) 亜鉛の標準電極電位を計測する装置を図 1 に模式的に示した。

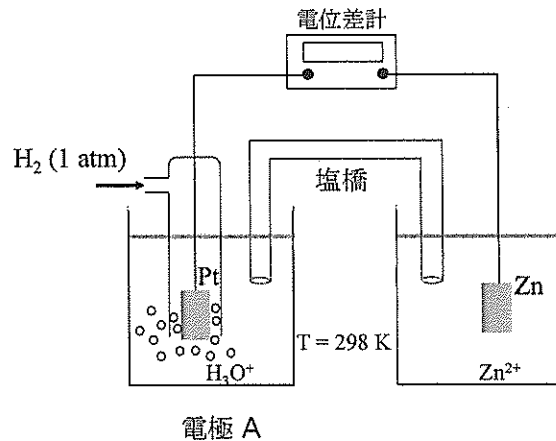


図 1

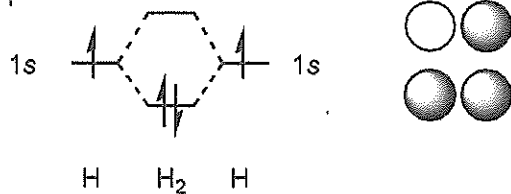
- (i) 電極 A の名称を記せ。
- (ii) 電極 A の H^+ , 亜鉛電極の Zn^{2+} の活量 ($a(H^+)$, $a(Zn^{2+})$) の値を記せ。
- (iii) 図 1 中の「塩橋」はどのようなもので、どのような役割があるか、説明せよ。

問2 次の問に答えよ。

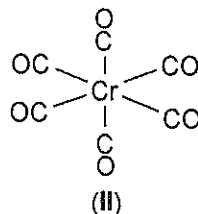
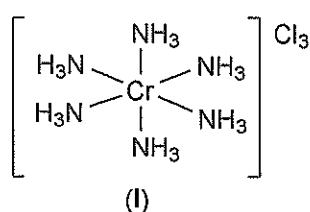
(例)

- (1) 遷移金属-NH₃ 結合および遷移金属-CO 結合は, 各々遷移金属のどのオービタルと配位子のどのオービタルとがどのように重なり合って形成されているか. 右の例にならって模式的に示したうえで説明せよ.

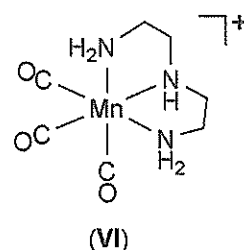
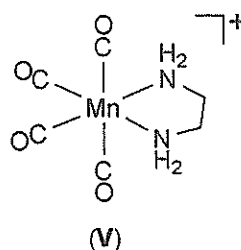
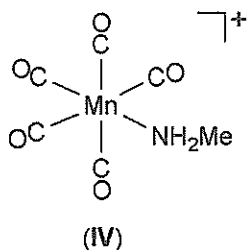
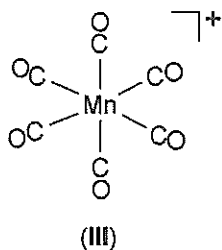
分子オービタルのエネルギー準位—オービタル同士の図と基底状態における電子配置 重なりの様子



- (2) 6 配位 8 面体型構造を有する金属錯体 (I), (II) について以下の問いに答えよ.



- (a) (I), (II) の Cr 中心の形式酸化数を記せ.
 (b) (I), (II) の配位子が互いにすべて入れ替わった [Cr(CO)₆]Cl₃ および Cr(NH₃)₆ の合成はきわめて困難である. その理由を(1)をふまえて説明せよ.
- (3) 6 配位 8 面体型構造を有する 4 種類のマンガン錯体 (III) ~ (VI) について以下の問いに答えよ.



- (a) (III) ~ (VI) の Mn 中心の形式酸化数を記せ.
 (b) (III) ~ (VI) の赤外線吸収スペクトル中に観測される $\nu(\text{CO})$ の値の相対的な大小関係を予想し, 判断の根拠と共に記せ.

[専門科目一B]

問1 次の問(i)と(ii)に答えよ.

(i) 水素原子のエネルギー準位 E_n は主量子数 n を用いて式(1)で表される.

$$E_n = -hc\tilde{R}_H \frac{1}{n^2}, \quad \tilde{R}_H = 109677 \text{ cm}^{-1} \quad (1)$$

ただし, $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$ はプランク定数, $c = 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ は光速, \tilde{R}_H は水素原子のリュードベリ定数を示す. 次の(a)~(c)に答えよ.

(a) 基底状態にある水素原子を光子1個の吸収によってイオン化するために必要な光子の振動数の下限を表す式を記せ.

(b) 水素原子の $n' > 2$ の状態から $n = 2$ の状態への遷移に伴う放射により生じるスペクトル線はバルマー系列と呼ばれる. $n' = 3$ の場合に放射される光子の波長を計算し, ナノメートルの単位で答えよ. 有効数字は3桁とせよ.

(c) 次の文章を読み, 空欄 と に適した数字, と に適した項の記号を答えよ.

水素原子の励起状態から基底状態への遷移に伴う放射により生じるスペクトル線はライマン系列と呼ばれる. 水素原子の基底状態において電子が占める軌道の軌道角運動量量子数は $l =$ である. したがって, ライマン系列においては軌道角運動量量子数が $l =$ である励起状態からの放射だけが許容となる. この放射は項の記号 または で表される励起状態から $^2S_{1/2}$ で表される基底状態への遷移に伴う放射である.

(ii) 半径 r の円上を運動する質量 m の粒子を考える. 円柱座標系における方位角を ϕ とする. 円上ではポテンシャルエネルギーはゼロであるとする. 粒子の定常状態におけるハミルトニアンは式(2)で与えられる.

$$H = -\frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{d^2}{d\phi^2}, \quad \hbar = h/2\pi \quad (2)$$

次の(a)~(f)に答えよ.

- (a) 関数 $\psi(\phi) = Ne^{im_l\phi}$ が式(2)のハミルトニアン固有関数であることを示せ.
- (b) 関数 $\psi(\phi)$ の規格化定数 N を求めよ. 導出過程も記せ.
- (c) 関数 $\psi(\phi)$ が満たすべき境界条件を記せ.
- (d) m_l に許される値はどのような値か答えよ.
- (e) ベンゼンの π 電子に対して円運動する粒子のモデルを用いるとき, 最も低いエネルギーを持つ $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移における m_l の値の変化を記せ. 複数考えられる場合はすべてを記すこと.
- (f) 円運動する粒子のモデルを用い, ベンゼンの $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移の最も低いエネルギーを計算して電子ボルトの単位で答えよ. 有効数字は2桁とせよ. 円の半径 r を140 pmとし, 必要ならば電子の質量 $m_e = 9.109 \times 10^{-31}$ kg, 電気素量 $e = 1.602 \times 10^{-19}$ Cを用いてよい.

[専門科目-B]

問 2 次の文章を読み, 問 (i) ~ (v)に答えよ. 必要であれば, ボルツマン定数 $k_B = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$, アボガドロ定数 $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, モル気体定数 $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ を用いよ.

非縮退のエネルギー ε_i をもつ i 番目の状態を N_i 個ずつ占有する N 個の分子系がある. この時, 分子間の相互作用はないものとし, $N = \sum_i N_i$ (N_i は 0 または正の整数) である. 一般の配置 $\{N_0, N_1, N_2, \dots\}$ が W 個の異なるとり方を許すとき, この W を配置の重みといい,

$$W = \frac{N!}{\prod_i N_i!} \quad (1)$$

で与えられる. 系の全エネルギー E 及び分子数 N が一定であるという束縛条件の下で, W が最大となる配置 $\{N_0, N_1, \dots, N_i, \dots\}$ を探索すると, i 番目の状態を占有する分子数 N_i はボルツマン分布に従うことが示される.

$$\frac{N_i}{N} = \frac{e^{-\beta\varepsilon_i}}{\sum_i e^{-\beta\varepsilon_i}} = \frac{e^{-\beta\varepsilon_i}}{q} \quad (2)$$

ここで, $\beta = 1/k_B T$ である. T は温度, k_B はボルツマン定数を示す. また, $q = \sum_i e^{-\beta\varepsilon_i}$ で示される q は といわれる.

(i) 空欄 に当てはまる適当な語句を記せ.

(ii) $0, \varepsilon, 2\varepsilon, 3\varepsilon, \dots$ の等間隔のエネルギー状態を取りうる N 個の分子系を考える. 系の全エネルギー E が 3ε であるとき, 次の(a)~(c)に答えよ.

(a) この分子系に考えられる異なる配置を全て明示し, それぞれの配置の重み W を N を含む式で示せ.

(例) 下の分布のときは, $\{N-2, 0, 1, 1\}$ と書く. 占有する最も高いエネルギー状態まで示せばよい.

3ε	○	—————	1個
2ε	○	—————	1個
ε		—————	0個
0	○ ○ ○ ○ …	—————	$N-2$ 個

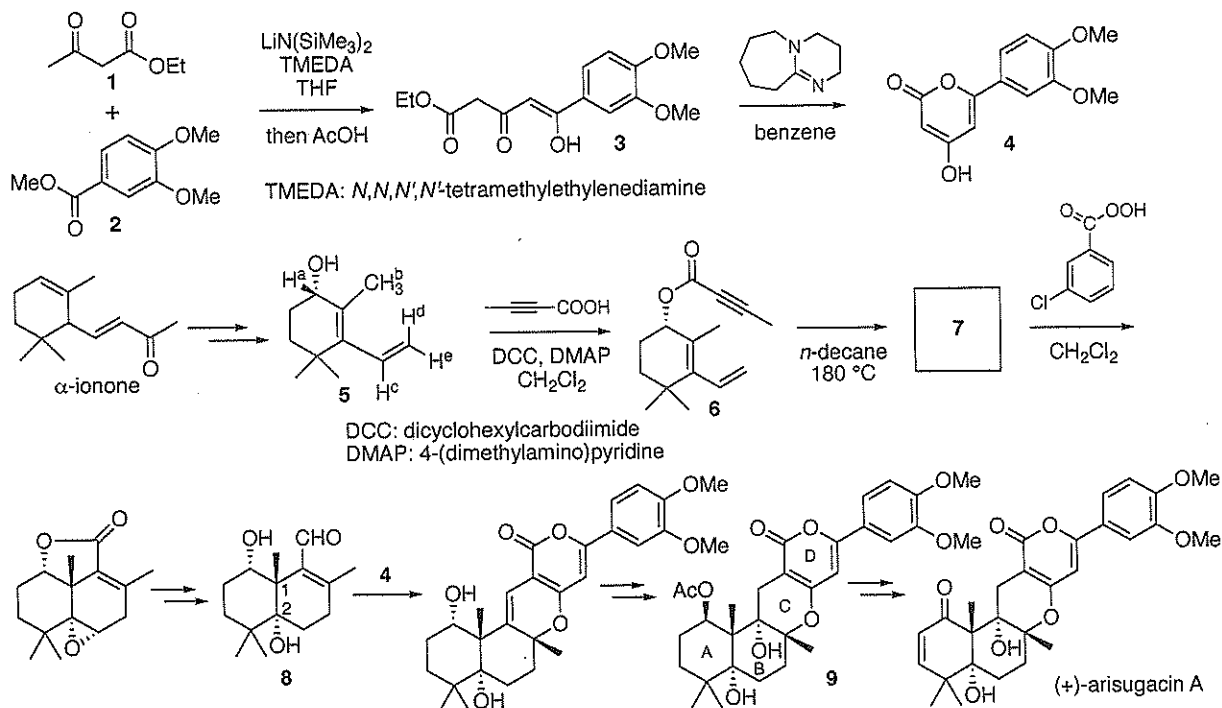
(b) 配置の重み W の総和を N を含む式で示せ.

(c) $N \geq 10$ の N に対する最確配置 (最もとりやすい配置 (分布)) の割合を N を含む式で示せ.

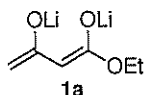
- (iii) i 番目と j 番目の状態のエネルギー差 $\varepsilon_j - \varepsilon_i$ が 2.00 kJ mol^{-1} であるとき, $T = 300 \text{ K}$ における i 番目と j 番目の状態を占有する分子数の比 N_j/N_i を求めよ. 占有数はボルツマン分布に従うとする.
- (iv) 物質 n の単原子完全気体(理想気体)が温度 T で V_i から V_f まで等温可逆膨張するとき, (a)系(気体)になされた仕事 w と(b)エントロピー変化 ΔS を表す式を示せ. ただし, 仕事 w により系の内部エネルギーが増加するとき, $w > 0$ とする.
- (v) ある異核二原子分子 AB は, $T \rightarrow 0 \text{ K}$ の結晶固体中で AB と BA の2つの異なる配向をとることができる. この分子 1.00 mol の残余エントロピーを計算せよ.

[専門科目 - C]

問 1 アセチルコリンエステラーゼ阻害活性物質 (+)-arisugacin A の合成について、次の問 (i) ~ (vi) に答えよ。



- (i) アセト酢酸エチル (1) は $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ と TMEDA により **1a** のようなジエノラートを生成する。1a と 2 から 3 が生成するときの反応機構を電子の移動を表す曲がった矢印を用いて記せ。

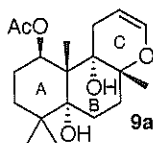


- (ii) 化合物 5 の ^1H NMR データを以下に示す。

^1H NMR (270 MHz, CDCl_3) δ 6.21 (dd, $J = 18.0, 11.5$ Hz, 1H), 5.32 (dd, $J = 11.5, 2.0$ Hz, 1H), 5.04 (dd, $J = 18.0, 2.0$ Hz, 1H), 4.00 (t, $J = 4.5$ Hz, 1H), 1.96–1.88 (m, 2H), 1.84 (s, 3H), 1.76–1.40 (m, 2H), 1.04 (s, 3H), 1.01 (s, 3H).

$\text{H}^a, \text{H}^b, \text{H}^c, \text{H}^d, \text{H}^e$ の化学シフトを答えよ。

- (iii) 化合物 5 から 6 が生成するときの反応機構を電子の移動を表す曲がった矢印を用いて記せ。
- (iv) 化合物 7 の構造式を立体化学がわかるように記せ。
- (v) 化合物 8 の炭素原子 1 と 2 の立体化学を *R, S* 表記で記せ。
- (vi) 化合物 9 は ABCD 環が縮環した構造をしており、AB 環はそれぞれいす形配座をとっている。ABC 環部分 9a の立体配座を描け。



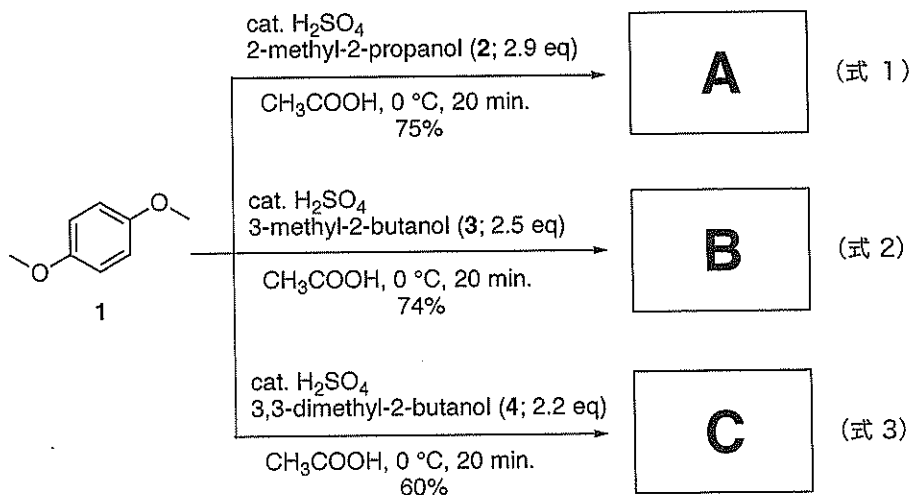
[専門科目－C]

問 2 1,4-dimethoxybenzene (**1**) と種々のアルコールとの反応 (式 1～3) に関する以下の文章を読み、以下の問 (i)～(vi) に答えよ。

酢酸中に懸濁させた **1** と 2-methyl-2-propanol (**2**) の混合物を氷浴で冷却し、そこへ濃硫酸をゆっくりと滴下した。20 分間攪拌した後に、0 °C の水を少しずつ加えたところ、白色固体が析出した。濾別した白色固体を水、エタノールで洗浄した後に、これをエタノールから再結晶することにより、化合物 **A** を単一の生成物として収率 75% で得た (式 1)。この反応でアルコール **2** の使用量を 5 当量に増やしても **A** の収率はほとんど変わらなかった。

一方、酢酸中に懸濁させた **1** と 3-methyl-2-butanol (**3**) の混合物を氷浴で冷却し、そこへ濃硫酸をゆっくりと滴下した。20 分間攪拌後、0 °C の水を少しずつ加えたところ、白色の固体が析出した。生じた固体に対し式 1 と同様の精製操作 (濾別、洗浄、再結晶) を行い、化合物 **B** を単一の生成物として収率 74% で得た (式 2)。さらに、3,3-dimethyl-2-butanol (**4**) を用いて同様の反応を行ったところ、化合物 **C** を単一の生成物として収率 60% で得た (式 3)。

化合物 **A**～**C** の各種スペクトルデータを以下に示す。なお、カップリングパターンを示す各々の略語の意味は次のとおりである： s: singlet, t: triplet, q: quartet。



Spectral Data for A: ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 6.83 (s, 2H), 3.81 (s, 6H), 1.37 (s, 18H).
¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 152.0, 136.3, 111.7, 55.9, 34.6, 29.8. EI-MS *m/z*: (M⁺) Calcd for C₁₆H₂₆O₂ 250.19; Found 250.2.

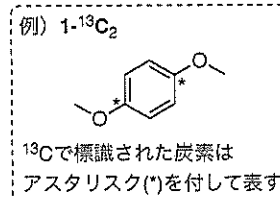
Spectral Data for B: ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 6.73 (s, 2H), 3.77 (s, 6H), 1.79 (q, *J* = 7.4 Hz, 4H), 1.35 (s, 12H), 0.63 (t, *J* = 7.4 Hz, 6H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 152.0, 134.7, 113.0, 56.0, 38.1, 33.4, 27.7, 9.5. EI-MS *m/z*: (M⁺) Calcd for C₁₈H₃₀O₂ 278.22; Found 278.2.

Spectral Data for C: ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 6.72 (s, 2H), 3.75 (s, 6H), 2.52 (, *J* = 7.0 Hz, 2H), 1.25 (s, 12H), 0.70 (, *J* = 7.0 Hz, 12H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 151.9, 136.3, 113.3, 56.2, 40.8, 33.1, 23.6, 18.1. EI-MS *m/z*: (M⁺) Calcd for C₂₀H₃₄O₂ 306.26; Found 306.2.

(i) 式1の反応から得られた化合物 **A** の構造を解答欄に記せ.

(ii) 化合物 **A** の構造を決定した理由を与えられたスペクトルデータと反応性の観点から簡潔に説明せよ.

(iii) アルコール **3** に含まれる炭素原子のうち、2位のみを ^{13}C で標識したアルコール (**3- ^{13}C**) を用いて式2の反応を行った. この時に得られる **B** の構造を右の例に倣って解答欄に記せ.



(iv) 式2の反応では、アルコール **3** とは異なる別のアルコール **5** を用いた場合にも同じ化合物 **B** を得ることができる. アルコール **5** の構造を図示せよ.

(v) 式3から得られた化合物 **C** の構造を解答欄に記せ.

(vi) 化合物 **C** のスペクトルデータ中の空欄 , に当てはまる適切なカップリングパターンをそれぞれ記入せよ.