

大阪公立大学大学院理学研究科 化学専攻 博士前期課程

2024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

2023年8月23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)	4枚
[専門科目-B](物理化学2問)	3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]

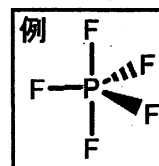
問1 次の問(i)と(ii)に答えよ。

(i) 次の実験1と2における金属錯体①～③について、(a)～(f)に答えよ。

実験1：① $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ を含むピンク色の水溶液に過剰の NH_4SCN を含む水溶液とジエチルエーテル/1-ブタノール混合液を加えてかくはんしたところ二層に分かれ、②上層が青色を呈した。

実験2：1,2-ジアミノエタン（通称 エチレンジアミン，en）に塩酸を加えた水溶液に，enに対して1/3当量の CoCl_2 の水溶液と少量の活性炭を加え，3時間程度空気を通じた。反応液をろ過後，結晶が析出し始めるまで加熱濃縮し，塩酸とエタノールを加え冷蔵庫で放置すると③オレンジ色の結晶が得られた。

(a) ①のピンク色を呈している金属錯体のカチオン種，②の青色を呈している金属錯体のアニオン種，③のオレンジ色の金属錯体のカチオン種の構造をそれぞれ例にならって記せ。光学異性体が考えられる場合にはそれらの構造も記せ。



(b) ①～③の金属錯体それぞれの点群の記号（Schoenflies 記号）を記せ。

(c) ①～③の金属錯体においてそれぞれのd電子数を答えよ。

(d) ①～③の金属錯体において，基底状態における3dオービタルの電子配置をエネルギー準位図を用いて示せ。

(e) ①～③の錯体のうち， ^1H NMR測定で反磁性領域にシグナルの観測されるものをすべて選べ。解答は①～③の記号で答えよ。またその理由を述べよ。

(f) 錯体①と②のd-d遷移に基づくモル吸光係数を比較した場合，どちらの方が大きいのか，①または②の記号で答えよ。またその理由を述べよ。

(ii) スピネル型酸化物に関する以下の文章を読み、(a)~(c) に答えよ。ただし、四面体錯体および八面体錯体の配位子場分裂パラメーターをそれぞれ Δ_t および Δ_o とし、 $\Delta_t = 4/9\Delta_o$ の関係が成り立つとせよ。

スピネル型酸化物は AB_2O_4 の一般式で表され、 A^{2+} カチオンと B^{3+} カチオンの組み合わせからなることが多い。 $CoFe_2O_4$ もこのような組み合わせを持つスピネル型酸化物の一つである。スピネル型酸化物は正スピネル型構造または逆スピネル型構造からなる。正スピネル型構造では A が四つの酸素原子で囲まれた四面体間隙を占め、2つの B がどちらも六つの酸素原子で囲まれた八面体間隙を占める。それに対し、逆スピネル型構造では A が八面体間隙を占め、一方の B が四面体間隙を、もう一方の B が八面体間隙を占める。

(a) $CoFe_2O_4$ が正スピネル型構造をとるとした場合の配位子場安定化エネルギーを、配位子場分裂パラメーターを用いて答えよ。

(b) $CoFe_2O_4$ が逆スピネル型構造をとるとした場合の配位子場安定化エネルギーを、配位子場分裂パラメーターを用いて答えよ。

(c) $CoFe_2O_4$ は正スピネル型構造と逆スピネル型構造のどちらを取ると予想されるか答えよ。またその理由を述べよ。

[専門科目-A]

問 2 次の問(i)~(v)に答えよ.

(i) 科学的な測定において,データを取得する際の「精度」と「確度(真度)」について,その違いが明瞭になるようにそれぞれを説明せよ.

(ii) 錯形成反応を利用して金属イオンを定量分析する方法の一つにキレート滴定が挙げられる.これに関し,次の(a)~(c)に答えよ.

(a) 代表的なキレート試薬はエチレンジアミン四酢酸(EDTA)である.

EDTAの分子構造を記せ.

(b) EDTAがキレート試薬として優れている点を三つ記せ.

(c) 「キレート効果」を簡潔に説明せよ.

(iii) 水溶液中で銀イオン Ag^+ は配位子 L と錯体 AgL^+ を形成する.その生成定数は $K = 10 \text{ ((mol/L)}^{-1})$ である.水溶液中の銀の全濃度が $1.00 \times 10^{-3} \text{ (mol/L)}$ であり, L の全濃度が 0.10 (mol/L) のとき,この水溶液中で錯形成していない銀イオンの濃度を求めよ.

(iv) フッ化カルシウムの溶解度積は $K_{sp} = 4.00 \times 10^{-11} \text{ ((mol/L)}^3)$ である.

次の(a)と(b)に答えよ.

(a) フッ化カルシウムの飽和水溶液を調製した.この溶液中のフッ化物イオンの濃度を求めよ.

(b) 濃度 $1.00 \times 10^{-2} \text{ (mol/L)}$ のフッ化ナトリウム水溶液に,フッ化カルシウムを飽和するまで溶解させた.この水溶液中におけるカルシウムイオンの濃度を求めよ.

(v) 硝酸亜鉛水溶液 (0.10 (mol/L)) に亜鉛電極を浸した(セルA).

また,硝酸銀水溶液 (0.010 (mol/L)) に銀電極を浸した(セルB).

銀の標準電極電位は $E^\circ(\text{Ag}) = 0.80 \text{ V}$, 亜鉛の標準電極電位は $E^\circ(\text{Zn}) = -0.76 \text{ V}$ である.ネルンストの式は以下のように与えられる.

系は標準状態にあるとして,次の(a)~(c)に答えよ.

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(\text{Red})}{a(\text{Ox})} = E^\circ - \frac{0.059}{n} \log \frac{a(\text{Red})}{a(\text{Ox})}$$

- (a) セル A の亜鉛電極を、標準水素電極に導線をつないだ。この時、セル A の亜鉛電極の電位 E_A (V) を求めよ。
- (b) セル B の銀電極を、標準水素電極に導線をつないだ。この時、セル B の銀電極の電位 E_B (V) を求めよ。
- (c) セル A の亜鉛電極とセル B の銀電極を導線をつなぎ、両セル間を塩橋で橋渡しして、電池を組んだ。この電池の起電力 E を求めよ。

[専門科目-B]

問 1 次の問 (i), (ii) に答えよ。

(i) 300 K の一酸化炭素 2.00 mol を体積一定の容器に入れ、定容下で温度を 400 K にした。一酸化炭素 (気体) の定圧モル熱容量の温度 (T) 依存性は

$$C_{p,m} = 28.4 + 4.10 \times 10^{-3} T - 0.46 \times 10^{-5} T^2 \text{ (JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}\text{)}$$

で表され、圧力に依存しないとする。一酸化炭素を完全気体 (理想気体) として、この過程における系になされた仕事 w , 系に移動した熱 q , 内部エネルギー変化 ΔU , エンタルピー変化 ΔH , エントロピー変化 ΔS を求めよ。導出過程も記せ。モル気体定数 $R = 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とする。

(ii) アインシュタインが提案した電子状態間の遷移における光子の吸収と放出に関して、空欄 ~ に適した式あるいは語句を答えよ。

エネルギーが E_i である基底状態とエネルギーが E_f である励起状態の二準位系の遷移において、各状態にある分子数をそれぞれ N_i, N_f とし、スペクトル放射エネルギー密度を ρ とする。基底状態から励起状態への誘導吸収の全吸収速度は、誘導吸収のアインシュタイン係数を B_{fi} として となる。励起状態から基底状態への全放出速度は、自然放出のアインシュタイン係数を A , 誘導放出のアインシュタイン係数を B_{if} として となる。熱平衡では N_i と N_f は時間によって変化しないので

$$\text{ア} = \text{イ} \quad (1)$$

であり、式 (1) を ρ について整理すると

$$\rho = \text{ウ} \quad (2)$$

となる。温度 T で平衡にある系については 分布を使って、エネルギー E_i の基底状態とエネルギー E_f の励起状態の占有数の比を次の式から求めることができる。

$$\frac{N_f}{N_i} = e^{-(E_f - E_i)/kT} = e^{-h\nu/kT} \quad (3)$$

ここで k は 定数, h はプランク定数, ν は遷移振動数である。式 (3) を式 (2) に代入した式が, c を光速として次の黒体放射に対するプランクの分布則の式

$$\rho = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (4)$$

と同等になるのは

$$B_{fi} = \text{オ} \quad (5)$$

$$A = \text{カ} \quad (6)$$

が成り立つときである。式 (6) は、自然放出は で重要となることを示している。

[専門科目-B]

問2 次の問(i) ~ (iii)に答えよ。ただし、[A]は物質Aのモル濃度を表す。

(i) 下の文章を読み、(a)~(c)に答えよ。

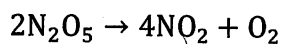
多くの反応で温度 T の逆数 $1/T$ に対する $\ln k_r$ のプロットは負の勾配をもつ直線になることが知られている。ここで、 k_r は速度定数である。これは、温度の増加により k_r が増加することを示し、

$$\ln k_r = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

の の式で表すことができる。 R はモル気体定数である。 E_a は を示し、直線の傾きから見積もることができる。 A は頻度因子と呼ばれ、 $\ln A$ は $1/T = 0 (T \rightarrow \infty)$ における直線の切片に該当する。

- (a) 空欄 と にあてはまる適切な語句を答えよ。
 (b) $E_a = 50.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ の反応に対して、反応速度を298 Kにおける反応速度の3倍にするためには温度を何Kにすればよいか、有効数字3桁で答えよ。ただし、 E_a は温度に依存しないものとする。必要であれば、モル気体定数には $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ を用いよ。
 (c) 反応の E_a を低下させる物質を何というか、答えよ。

(ii) N_2O_5 の分解反応は、次式で表される。

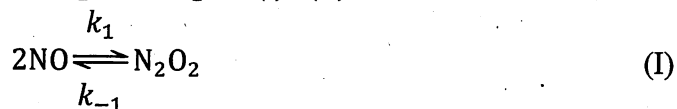


反応速度に関する以下の①~⑨の式の中から正しいものをすべて選べ。

- ① $-\frac{d}{dt}[\text{N}_2\text{O}_5] = \frac{d}{dt}[\text{NO}_2]$ ② $-\frac{d}{dt}[\text{N}_2\text{O}_5] = \frac{d}{dt}[\text{O}_2]$
 ③ $-\frac{d}{dt}[\text{N}_2\text{O}_5] = \frac{d}{dt}[\text{NO}_2] + \frac{d}{dt}[\text{O}_2]$ ④ $-2\frac{d}{dt}[\text{N}_2\text{O}_5] = 4\frac{d}{dt}[\text{NO}_2] + \frac{d}{dt}[\text{O}_2]$
 ⑤ $-2\frac{d}{dt}[\text{N}_2\text{O}_5] = 4\frac{d}{dt}[\text{NO}_2]$ ⑥ $-\frac{1}{2}\frac{d}{dt}[\text{N}_2\text{O}_5] = \frac{1}{4}\frac{d}{dt}[\text{NO}_2]$
 ⑦ $-\frac{d}{dt}[\text{N}_2\text{O}_5] = 2\frac{d}{dt}[\text{O}_2]$ ⑧ $\frac{d}{dt}[\text{NO}_2] = \frac{d}{dt}[\text{O}_2]$
 ⑨ $\frac{d}{dt}[\text{NO}_2] = 4\frac{d}{dt}[\text{O}_2]$

(iii) NOの酸化反応の反応速度に関する下の文章を読み、(a)~(c)に答えよ。

NOの酸化反応 $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ は、(I)と(II)に示す機構で進行する。



中間体 N_2O_2 の反応速度式は

$$\frac{d}{dt} [\text{N}_2\text{O}_2] = \boxed{\text{ア}}$$

で表すことができるので、定常状態の近似を用いると NO_2 の生成に関する速度式は

$$\frac{d}{dt} [\text{NO}_2] = \boxed{\text{イ}}$$

となる。 $k_{-1} \ll k_2[\text{O}_2]$ の場合には N_2O_2 の生成が $\boxed{\text{ウ}}$ 段階となり、 NO_2 の生成に関する速度式は

$$\frac{d}{dt} [\text{NO}_2] = 2k_1[\text{NO}]^2 \quad (\text{III})$$

で表される。逆に $k_{-1} \gg k_2[\text{O}_2]$ の場合には

$$\frac{d}{dt} [\text{NO}_2] = \frac{2k_1k_2}{k_{-1}} [\text{NO}]^2 [\text{O}_2] \quad (\text{IV})$$

となる。

(a) 空欄 $\boxed{\text{ア}}$ と $\boxed{\text{イ}}$ に当てはまる適切な式を表せ。

(b) 空欄 $\boxed{\text{ウ}}$ に当てはまる適切な語句を答えよ。

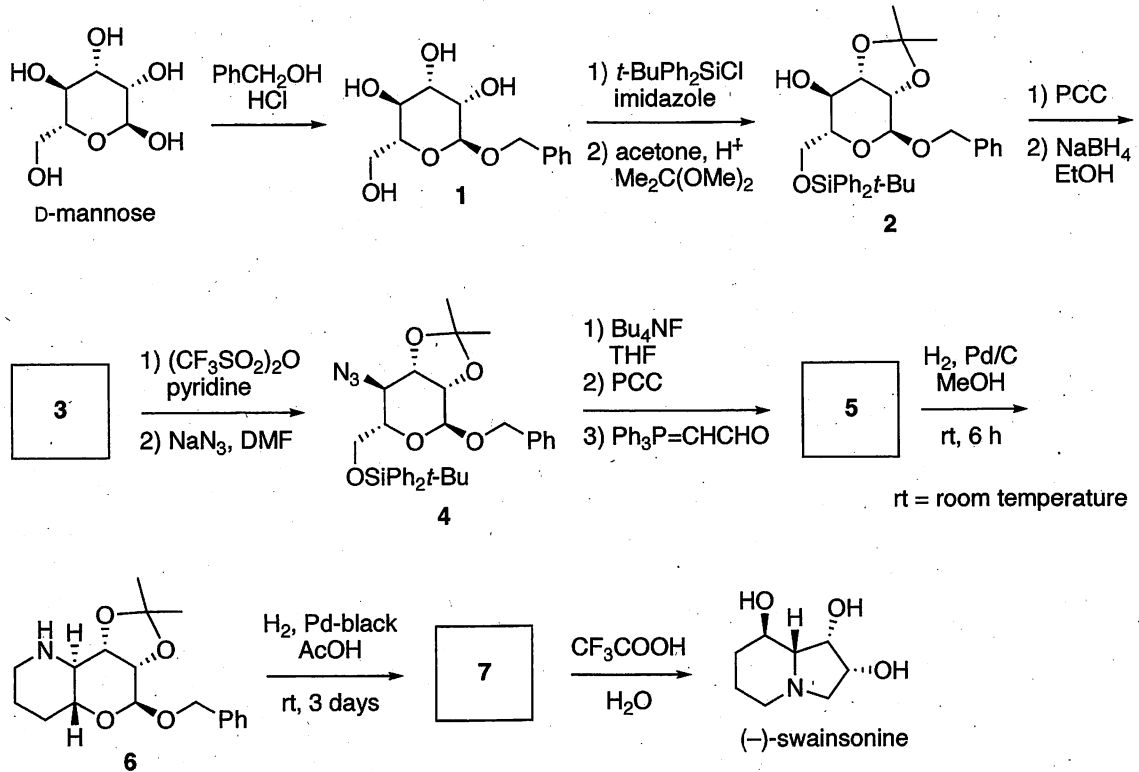
(c) NOの酸化反応における初速度が表1のような濃度依存性を示すとき、 NO_2 の生成反応は何次反応といえるか答えよ。

表1

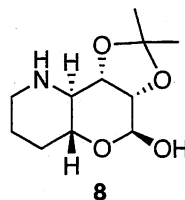
実験	$[\text{NO}] / (\text{mol dm}^{-3})$	$[\text{O}_2] / (\text{mol dm}^{-3})$	初速度 / $(\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1})$
1	0.14	0.010	1.4×10^{-2}
2	0.28	0.010	5.6×10^{-2}
3	0.28	0.020	1.1×10^{-1}

[専門科目 - C]

問 1 酵素 α -マンノシダーゼの特異的阻害剤 (-)-swainsonine の合成について、次の問 (i) ~ (vi) に答えよ。



- (i) 出発物質の D-mannose の安定ないす形配座を立体構造がわかるように記せ。
- (ii) D-mannose から化合物 **1** への変換の反応機構を書け。また、反応の位置選択性も説明せよ。
- (iii) 化合物 **3** の構造を書け。また、化合物 **3** から **4** への変換反応を説明せよ。
- (iv) 化合物 **2** から **3**、化合物 **4** から **5** への変換で用いられた PCC に代わりうる反応剤を書け。
- (v) 化合物 **5** の IR, $^1\text{H NMR}$ データの一部を以下に示す。化合物 **5** の構造を書け。
 IR (CHCl_3): ν 1700 cm^{-1} .
 $^1\text{H NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): δ 9.61 (d, $J = 7.0$ Hz, 1H), 6.87 (dd, $J = 16.0$ Hz, 7.5 Hz, 1H), 6.47 (dd, $J = 16.0$ Hz, 7.0 Hz, 1H).
- (vi) 化合物 **6** から **7** への変換では、最初にベンジル基が加水素分解されて下の化合物 **8** が生成する。化合物 **8** から **7** への反応機構を化合物 **7** ($\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{NO}_3$) の構造を含めて書け。



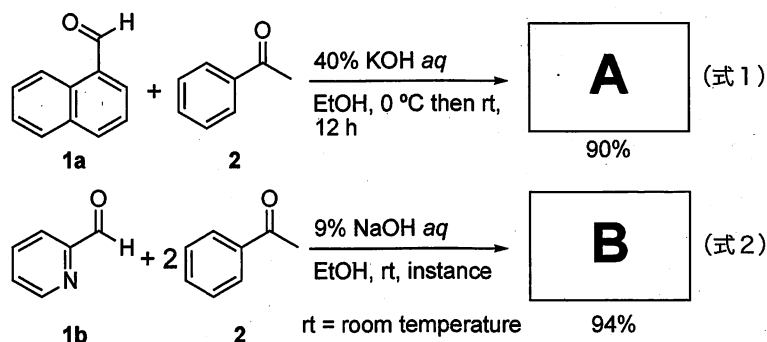
[専門科目－C]

問2 芳香族アルデヒド (ArCHO; **1**) とアセトフェノン (**2**) との反応 (式1, 2) に関する以下の文章を読み、以下の問 (i) ~ (vi) に答えよ。

1-ナフトアルデヒド (**1a**) とアセトフェノン (**2**) の1 : 1混合物を含むエタノール溶液を10 °C に冷却し、そこへ40% KOH 水溶液をゆっくりと滴下した。室温にて12時間攪拌後、希塩酸を少しずつ加えることにより酸性にした反応溶液を氷水に注いだところ、白色固体が析出した。濾別した固体を石油エーテルから再結晶することにより、化合物 **A** を単一の化合物として収率90%で得た (式1)。

一方、2-ピリジンカルボキシアルデヒド (**1b**) とアセトフェノン (**2**) の1 : 2混合物を含むエタノール溶液に9% NaOH 水溶液をゆっくりと滴下したところ、速やかに白色固体が析出した。濾別した固体を熱エタノールから再結晶することにより、アキラルな化合物 **B** を単一の化合物として収率94%で得た (式2)。

化合物 **B** の NMR 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：d: doublet, t: triplet, dd: doublet of doublets, td: triplet of doublets, tt: triplet of triplets, ddd: doublet of doublet of doublets。



Spectral Data for **B**: $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 8.45 (dd, $J = 4.8$ Hz, 1.8 Hz, 1H), 7.93 (d, $J = 7.8$ Hz, 4H), 7.55 (td, $J = 7.6$ Hz, 1.8 Hz, 1H), 7.50 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H), 7.40 (t, $J = 7.8$ Hz, 4H), 7.36 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.04 (ddd, $J = 7.6$ Hz, 4.8 Hz, 1.2 Hz, 1H), 4.21 (tt, $J = 7.8$ Hz, 6.0 Hz, 1H), 3.64 (dd, $J = 17.2$ Hz, 7.8 Hz, 2H), 3.43 (dd, $J = 17.2$ Hz, 6.0 Hz, 2H).

$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ 198.8, 163.1, 149.4, 137.1, 136.6, 133.2, 128.7, 128.3, 124.3, 121.8, 43.8, 38.3.

- (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** のカルボニル伸縮振動に帰属される赤外吸収は 1661 cm^{-1} に観測される。さて、この吸収は原料 **2** のカルボニル伸縮振動に帰属される赤外吸収と比較した場合、低波数側と高波数側のどちらにシフトしているかを答えよ。
- (iii) 上記(ii)の設問について、そのようにシフトする理由を化合物 **A** に含まれる官能基の共鳴構造を記すとともに、これを用いて簡潔に説明せよ (共鳴構造と理由を所定の解答欄にそれぞれ記すこと)。
- (iv) 式2の反応から得られた化合物 **B** の構造を解答欄に記せ。

- (v) 化合物 **B** に関する以下の文章中の空欄 **W** ~ **Z** に当てはまる最も適切な語句を「語群」の中から選びそれぞれ解答欄に記入せよ。但し、同じ語句を複数回使用してはならない。

【文章】

化合物 **B** はアキラルな (不斉炭素を持たない) 化合物であるが、化合物 **B** に含まれるメチレンプロトンは **W** な関係にある。すなわち、それらは **X** にも **Y** にも互いに非等価であり、その結果、化合物 **B** の ^1H NMR スペクトル上においてメチレンプロトンは2種類の非等価なシグナル (下線を引いた $\delta 3.64, 3.43$) として観測される。また、これらのシグナルの結合定数のうち、共通のもの (二重下線を引いた 17.2 Hz) は **Z** カップリングに由来するものである。

「語群」

シス・トランス・ジェミナル・ビシナル・遠隔・ホモトピック・ジアステレオトピック・エナンチオトピック・シンジオタクチック・量子力学的・古典力学的・化学的・磁氣的・熱力学的・速度論的

- (vi) 2-ブトキシベンズアルデヒド (**4**) を得るために、サリチルアルデヒド (**1c**) と臭化ブチル (**3**) との反応を以下の (式3) に示す条件下にて行った。その結果、所望の *O*-アルキル化は進行したものの、標的とする化合物 **4** はほとんど得られず、代わりに化合物 **C** が主生成物として74%の収率で得られた。

さて、式3の反応から得られた化合物 **C** の構造を解答欄に記せ。また、標的化合物 **4** を主生成物として得るためには、式3の反応条件をどのように改善すればよいか、具体的に説明せよ。但し、出発原料である **1c** と **3** を変えてはならない。なお、式3の Me_4NBr は、 KOH の溶解性を向上させるために (相間移動触媒として) 用いている。

