

大阪市立大学大学院理学研究科 物質分子系専攻 前期博士課程

2020年度 一般選抜 筆答試験「化学専門分野」

問題冊子

2019年9月5日(木) 13時00分～15時00分

注意事項

【問題冊子について】

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6枚の用紙が綴られている。最初に確認し、落丁等があれば申し出ること。

表紙	1枚
[化学専門分野 - A] (無機・分析化学分野)	2枚
[化学専門分野 - B] (物理化学分野)	1枚
[化学専門分野 - C] (有機化学分野)	1枚
裏表紙	1枚

3. すべての問題に解答すること。
4. 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。

[ 余 白 ]

## [化学専門分野-A]

次の問1~4に答えよ。(40点)

問1 以下の文を読み、次の問(i)~(iv)に答えよ。

Fajans法とは、フルオレセイン (FLH) を指示薬として用いるハロゲン化物イオンを定量分析する沈殿滴定の一種である。フルオレセインは有機酸であり、水溶液中で  $FL^-$  と  $H^+$  に電離し、沈殿表面に吸着すると、鋭敏に変色する分子である。本手法により、試料水溶液 (海水など) を硝酸銀水溶液で滴定して塩化物イオン濃度を定量分析することを考えよう。

定量的に希釈した海水をコニカルビーカーに入れ、デキストリンとフルオレセインを加えた。この時、水溶液は  $FL^-$  のために **A** 色に呈色した。濃度が既知の硝酸銀水溶液をビュレットに入れた。滴定を始めると、水溶液中には塩化銀の微粒子が生成した (沈殿)。この時、溶液中に過剰に存在する **B** は塩化銀微粒子を取り囲み、吸着する。

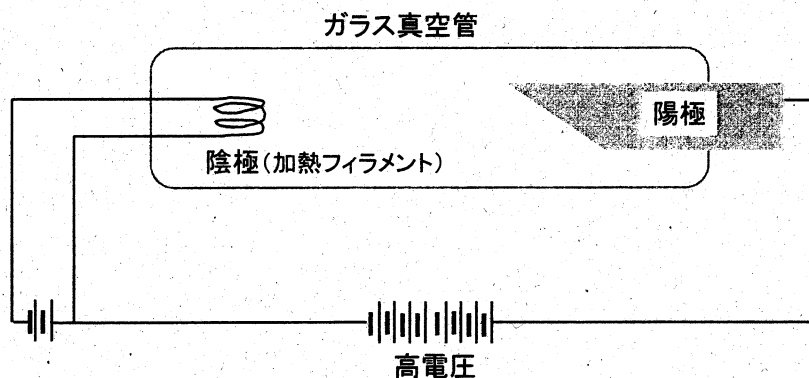
さらに滴定を続けると、やがて終点に向かえる。終点では、もはや溶液中には **B** はほとんど存在せず、塩化銀微粒子になっている。終点を過ぎると、今度は過剰に存在する **C** が塩化銀微粒子に吸着する。この状態に、 $FL^-$  がさらに吸着し、変色する。つまり、**C** と  $FL^-$  は **D** 層を形成して塩化銀微粒子に吸着している。

- (i) 空欄 **A** ~ **D** にあてはまる適切な語句を記せ。
- (ii) 本手法を適切に行うには、試料溶液の pH を  $pH = 7 \sim 10$  に調整する必要がある。その理由を記せ。
- (iii) 試料溶液にデキストリンを加える理由を記せ。
- (iv) Fajans法以外に、ハロゲン化物イオンを沈殿滴定する方法の名称を一つ記せ。

[化学専門分野-A]

問2 以下の文を読み、次の問 (i) ~ (iv) に答えよ。

蛍光X線分析において、X線は下図に示す“X線管”から発生させる。発生するX線は、その波長特性から主に二つに分けられ、それぞれ波長域の広い **a** X線と、波長域の狭いシャープな **b** X線と呼ばれる。



X線を未知試料に照射すると、試料からは蛍光X線が発生する。このスペクトルを測定・解析すれば、未知試料に含まれる元素の化学分析が出来る。

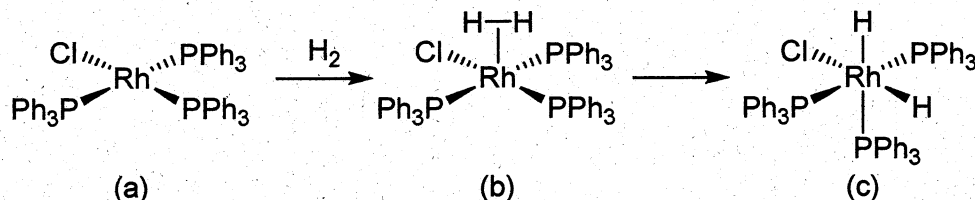
蛍光X線分析法は原子からの蛍光X線を観測しているが、分子からの蛍光を観測する蛍光分光分析法も有力な分析手法である。⑥蛍光分光分析法は紫外可視吸収分光分析法と同様に、分子の電子遷移に基づく分光分析法であり、これも広く用いられている。

- (i) 空欄 **a** と **b** にあてはまる適切な語句を書け。
- (ii) X線管の図を参考に、X線を発生させる原理について説明せよ  
(空欄 a, b の二種類のX線に関しても言及せよ)。
- (iii) 蛍光X線分析法以外の無機元素分析法を一つ挙げよ。
- (iv) 下線部 (c) に関し、紫外可視吸収分光分析法と蛍光分光分析法を比較し、分析化学手法として、① 紫外可視吸収分光分析法が優れている点、そして ② 蛍光分光分析法が優れている点をそれぞれ一つ挙げ、その優れている理由を簡潔に説明せよ。

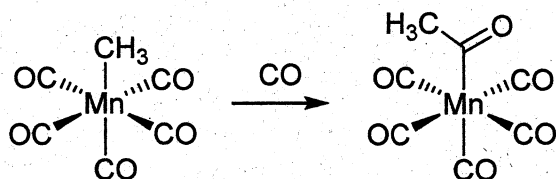
[化学専門分野—A]

問3 次の問 (i) と (ii) に答えよ。

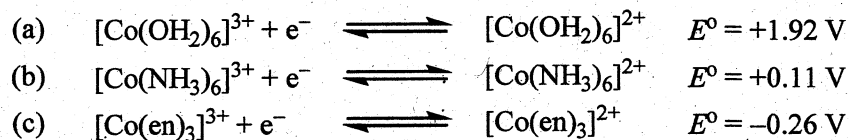
(i) 図はロジウム錯体の水素化反応の反応機構を示す。(a) ~ (c) のそれぞれの錯体におけるロジウムの形式酸化数と価電子総数を記せ。



(ii)  $[\text{Mn}(\text{CO})_5(\text{CH}_3)]$  錯体における  $\text{Mn}-\text{CH}_3$  結合への  $\text{CO}$  の挿入反応で、挿入された  $\text{CO}$  が外部から加えた  $\text{CO}$  に由来するのか、または元から  $\text{Mn}$  に配位している  $\text{CO}$  に由来するのかを調べるにはどのような実験をすればよいか記せ。



問4 次の3種類のコバルト錯体 (a) ~ (c) について、次の問 (i) ~ (vi) に答えよ。ただし、 $E^\circ$  は標準酸化還元電位を、en は1,2-ジアミノエタンを示す。



(i) これら3種類のコバルト錯体で、3価錯体が安定なものから順に左から並べ、(a) ~ (c) の記号で記せ。

(ii) 錯体 (a) と (b) で  $E^\circ$  が大きく異なる。その理由を配位子場安定化エネルギーの観点から答えよ。

(iii)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  は酒石酸ナトリウム水溶液中、非可逆なサイクリックボルタモグラムを与えた。その理由を記せ。

(iv) ほぼ可逆な  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  のサイクリックボルタモグラムを得るにはどうすればよいか記せ。

(v)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  と  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  の構造を、問3のロジウム錯体の構造にならって、立体構造が分かるように図示せよ。異性体が存在する場合にはすべての異性体の構造を記し、それらを区別する記号も構造の下に記せ。ただし、エチレン部位に由来する異性体は無視せよ。

(vi)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  と  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  の水溶液はどちらも黄色を示す。主としてどのような電子遷移に基づく吸収が着色の原因となっているか記せ。

[ 余 白 ]

[化学専門分野—B]

次の問 1~2 に答えよ。(40 点)

問 1 二種類の分子 A および B からなる二成分混合物 (液相, 気相) に関する次の問 (i) ~ (vi) に答えよ. 液相は理想溶液, 気相は理想気体の混合物であるとする. 数値は有効数字 2 桁で答えよ.

(i) ある相に分子の出入りがあるとき, そのギブズエネルギーは  $G(T, p, n_A, n_B)$  と書くことができる. ここで  $T$  は絶対温度,  $p$  は圧力,  $n_A$  と  $n_B$  はそれぞれ成分 A と B のモル濃度である. このとき  $G$  の全微分  $dG$  を,  $G$  およびこれら四個の独立変数を用いて表せ.

(ii) 温度  $T$  と圧力  $p$  が共に一定の条件で, 成分 A の化学ポテンシャル  $\mu_A$  を適切な熱力学関数 (熱力学ポテンシャル) を用いて定義せよ.

(iii) この混合物の液相と気相が平衡状態で共存する全ての条件式を, 化学ポテンシャルを用いて表せ. 化学ポテンシャルの表記は, 成分 A ならば気相と液相で  $\mu_A^{(g)}$ ,  $\mu_A^{(l)}$  とせよ.

(iv) 図 1 の線分 ST を液相線という. これは, ある温度で液相が安定に存在する圧力  $p$  の下限を, 成分 B のモル分率  $\chi_B^{(l)}$  に対して示している. 図 1 より, この温度における純物質 A, B の液体の蒸気圧  $p_A^*$  および  $p_B^*$  を読み取れ.

(v) 混合物の液相と共存する気相の成分  $i$  の分圧  $p_i$  は, 次のラウールの法則で与えられる.

$$p_i = \chi_i^{(l)} p_i^*$$

図 1 の温度で混合物の液相と共存する気相の  $\chi_B^{(g)}$  と全圧力  $p$  を,  $\chi_B^{(l)} = 0.25$  および  $0.50$  についてそれぞれ計算せよ. 次の表を利用してもよい.

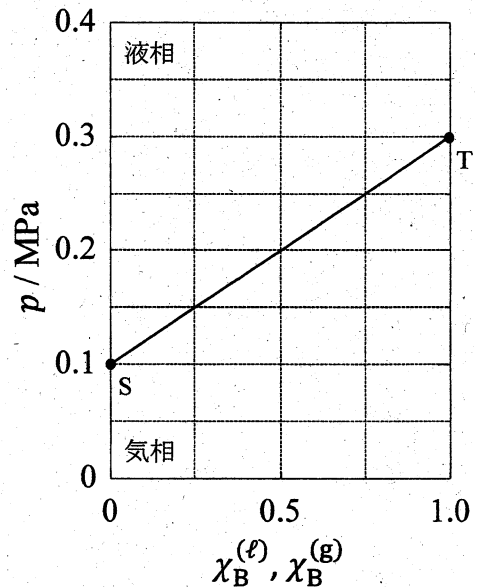


図 1 一定温度における二成分混合物の状態図. ただし, 気相線は示されていない.

液相 B のモル分率 $\chi_B^{(l)}$	液相 A のモル分率 $\chi_A^{(l)}$	気相 A の分圧 $p_A$	気相 B の分圧 $p_B$	気相の全圧 $p$	気相 B のモル分率 $\chi_B^{(g)}$
0.25 = 1/4		$\times 10^5$ Pa	$\times 10^5$ Pa	$\times 10^5$ Pa	
0.50 = 1/2		$\times 10^5$ Pa	$\times 10^5$ Pa	$\times 10^5$ Pa	

(vi)  $\chi_B^{(g)}$  と  $p$  の関係を気相線という. (v) の結果を解答欄のグラフに黒丸でプロットし, 気相線の概略を描け.

[化学専門分野—B]

問 2 気体分子の振動について考える. 振動している分子の集団をカノニカル・アンサンブル(正準集合)とみなす. この系が熱平衡状態にあるとして, 次の問(i)~(iv)に答えよ. ただし, 絶対温度を $T$ , ボルツマン定数を $k$ とせよ.

(i) 振動状態  $i, j$  にある分子のエネルギーをそれぞれ  $E_i, E_j$  として, 状態  $i$  の状態  $j$  に対する占有数の比  $D$  を求めよ. また, 集団全体の平均エネルギー  $\langle E \rangle$  を求めよ. 分子の振動エネルギーに上限はないものとする.

(ii) この気体に波数  $\tilde{\nu}_0$  のレーザー光を照射したところ, 図 2 に示す光散乱スペクトルを得た.  $\tilde{\nu}_0$  の他に  $\tilde{\nu}_0 \pm 200 \text{ cm}^{-1}$  のところに散乱光が観測された.  $\tilde{\nu}_0 \pm 200 \text{ cm}^{-1}$  の散乱光はラマン散乱によるものであり, 振動の基底状態と第一励起状態の間の遷移に起因する. 二種類のラマン散乱光が観測される理由, およびそれらの強度が異なる理由をそれぞれ答えよ.

(iii) 対称中心を有する分子の場合に, 赤外活性あるいはラマン活性となる分子振動モードの特徴をそれぞれ述べよ.

(iv) 図 3 の a と b は水分子, c と d は二酸化炭素分子の振動モードを表している. これらの分子振動モードが赤外活性あるいはラマン活性であるか, 活性ならば  $\circ$ , 不活性ならば  $\times$  で答えよ. 各モードについて正しい組み合わせを正解とする.

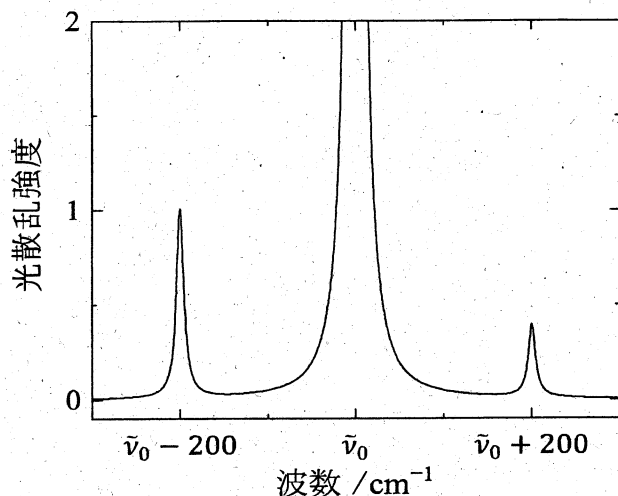


図 2 光散乱スペクトル.

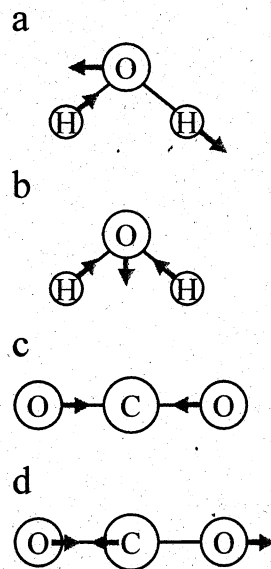


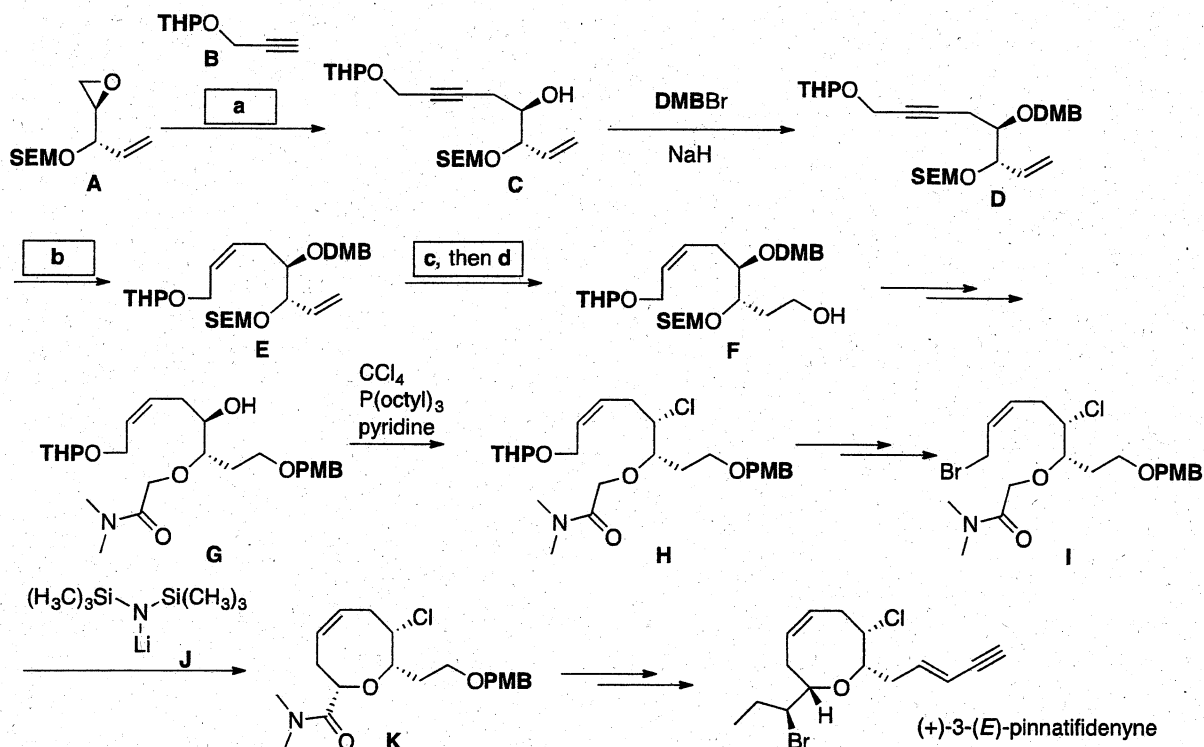
図 3 分子の振動モード.


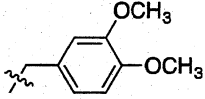
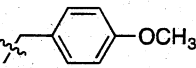


[化学専門分野-C]


次の問1と2に答えよ。(40点)

問1 (+)-3-(*E*)-pinnatifidenyne の全合成に関する次の問 (i) ~ (iv) に答えよ。なお、反応は適切に後処理されたものとする。



(太字で表記した保護基の構造式を以下に示す。  
**SEM**:  $\frac{1}{2} \text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3$     **THP**:     **DMB**:     **PMB**: 

(i) 空欄 a ~ d にあてはまる最も適切な試薬を下記から選び解答欄に記せ。

Pd/C H <sub>2</sub>	NaBH <sub>4</sub>	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Lindlar 触媒 H <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> NaOH	LiAlH <sub>4</sub>	Pt/C, H <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Li 液体 NH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Li

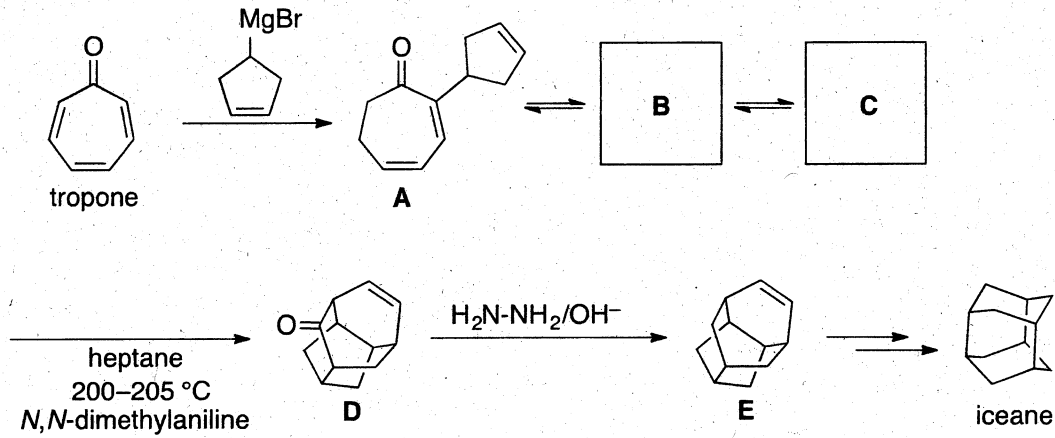
(ii) 化合物 **B** は、*p*-トルエンスルホン酸 (触媒) 存在下、プロパルギルアルコールとジヒドロピランから合成される。化合物 **B** が生成する反応機構を電子の移動を曲がった矢印を用いて記せ。なお、酸は H<sup>+</sup> と省略してよい。

(iii) 化合物 **G** から **H** への変換は、アッペル反応と呼ばれる。解答用紙に示した反応式に必要な電荷を原子上に書き加えよ。また、電子の移動を曲がった矢印で示し、反応機構を完成させよ。

(iv) 化合物 **J** はジイソプロピルアミンとブチルリチウムから調製されるリチウムジイソプロピルアミド (LDA) に類似した特徴を持つ塩基である。これらの化合物に共通する塩基としての特徴を簡潔に記せ。

[化学専門分野－C]

問 2 iceane (tetracyclo[5.3.1.1<sup>2,6</sup>.0<sup>4,9</sup>]dodecane) の合成に関する次の問 (i) ~ (iv) に答えよ。各反応の後処理は適切に行われているものとする。



(i) 上図トロポンの共鳴寄与体の構造をすべて記せ。

(ii) 化合物が芳香族性をもつかどうかは、その化合物がある基準を満たした場合に判断できる。トロポンが芳香族性をもつかどうかを判断基準を示して説明せよ。

(iii) A は構造異性体の共役ジエンの平衡混合物の一つである。B と C の構造式を記せ。なお、異性体 C から化合物 D が生成したものとする。

(iv) D からヒドラゾン F を経由して E が得られる反応は、Wolff-Kishner 還元と呼ばれる。この反応では、ケトン ( $R_2C=O$ ) とヒドラジン ( $H_2N-NH_2$ ) から生成するヒドラゾン F を経由して  $R_2CH_2$  に還元される。例に示したヒドラゾン F から  $R_2CH_2$  が生じる反応機構を記せ。電子の移動は曲がった矢印を用いて表せ。

