

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

2021年度 一般選抜 筆答試験「化学専門分野」

問題冊子

2020年9月2日（水） 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。

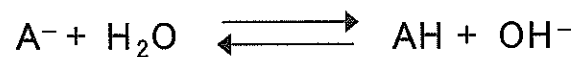
[余 白]

[化学専門分野-A]

次の問1~4に答えよ。(40点)

問1 次の問(1)~(3)に答えよ。

- (1) 「系統誤差」と「偶然誤差」について、例を挙げながら説明せよ。
- (2) ある試料 0.1000 g を量り取るために4回精秤したところ、各測定値は以下のようになった。
(1回目) 0.1025 g, (2回目) 0.0915 g, (3回目) 0.1095 g, (4回目) 0.0525 g
測定の中でひとつ際立って離れたデータがあるが、そのデータは90%の信頼度で棄却してよいかQ検定を用いて判定せよ。計算の過程も記せ。
測定回数4回の場合の90%信頼限界での棄却係数は0.765である。
- (3) 弱酸 A-H と強塩基 B-OH から生成した塩 AB の濃度 C (mol L^{-1}) 水溶液を調製した。この水溶液中では以下の平衡が成り立っている。



この溶液の水酸化物イオン濃度を以下の手順で求めよ。各化学種の濃度は、 $[\text{AH}]$, $[\text{A}^-]$, $[\text{H}^+]$, $[\text{B}^+]$, $[\text{OH}^-]$ のように記せ。また、A-H の酸解離定数を K_a とする。

- (i) 電荷収支の式を書け。
- (ii) 物質収支の式を書け。
- (iii) この反応の平衡定数 K_b ($= K_w/K_a$) を、 C , $[\text{H}^+]$, $[\text{OH}^-]$ を用いて表せ。
- (iv) この水溶液では $[\text{H}^+] \ll [\text{OH}^-]$, さらに $[\text{OH}^-] \ll C$ が成り立っている。この時、 $[\text{OH}^-]$ を K_b と C を用いて表せ。
- (v) $C = 0.10$ (mol L^{-1}), $K_a = 1.0 \times 10^{-5}$ (mol L^{-1}) の時、この水溶液の $[\text{OH}^-]$ を求めよ。水のイオン積は $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$ (mol L^{-1})² とする。

[化学専門分野－A]

問2 塩化物イオンを分析する Mohr (モール) 法に関する問 (i) ~ (iv) に答えよ。

モール法は銀イオンと塩化物イオンから水に難溶性の塩化銀の沈殿を生じ、しかもそれがクロム酸銀よりも水に溶けにくいことを利用した、塩化物イオンの定量分析方法である。

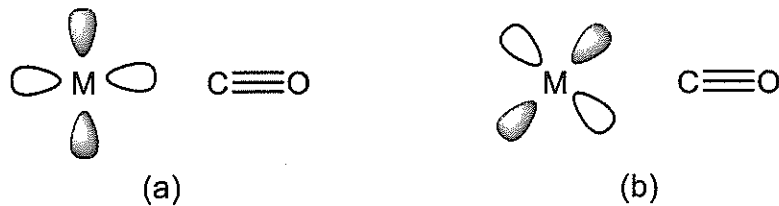
試料溶液を硝酸銀水溶液で滴定すると、塩化物イオンは銀イオンと反応して塩化銀の白色沈殿を生じる。終点の判定には、(a)クロム酸カリウムを添加しておき、過剰の銀イオンが赤褐色のクロム酸銀の沈殿を生成することを利用する。モール法では試料溶液の pH も大切であり、最適の pH 範囲は 6.5~10 である。pH 6.5 以下では の反応のため、クロム酸イオンの濃度が変化し、終点が不明瞭になる。一方、pH 10 以上では が沈殿し、滴定には好ましくない。

- (i) 下線部 (a) に関し、硝酸銀とクロム酸カリウムとの反応式を書け。
- (ii) 空欄 にあてはまる反応式を書け。
- (iii) 空欄 にあてはまる化合物名を書け。
- (iv) 塩化銀の溶解度積は $K_{sp}=1.80\times 10^{-10}$ (mol L^{-1})² である。また、クロム酸銀の溶解度積は $K_{sp}=1.70\times 10^{-12}$ (mol L^{-1})³ である。当量点でちょうどクロム酸銀が沈殿し始めるために必要なクロム酸カリウムの濃度を求めよ。計算過程も示せ。

[化学専門分野-A]

問3 遷移金属カルボニル錯体に関する次の問 (i) ~ (iii) に答えよ。

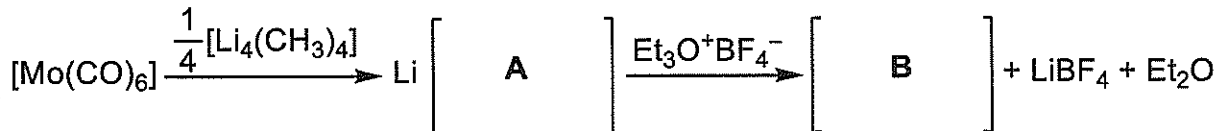
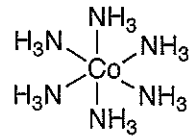
(i) 一酸化炭素 CO の C-O 結合距離は、金属イオン M に配位すると長くなる事が多い。これは M と CO の配位結合が2種類の結合 (a) と (b) から成り立っているためである。(a) と (b) において、図に示した M の原子軌道と相互作用する CO の分子軌道をそれぞれ図示し、なぜ配位すると CO 結合が長くなるのかを説明せよ。



(ii) $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, $[\text{Co}(\text{CO})_4]$, $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ の赤外線吸収スペクトルを測定するといずれもカルボニルの伸縮振動 (ν_{CO}) が観測される。どの錯体が最も低波数側に (ν_{CO}) を示すか。また、その理由を記せ。

(iii) 次の反応式の空欄に当てはまる化合物 A と B を構造式で記せ。構造式は例にならって記せ。

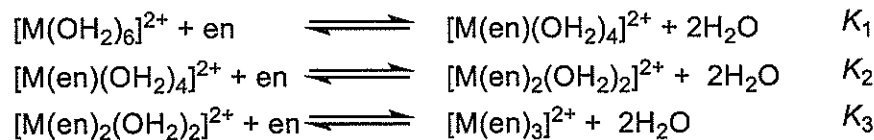
構造式の例：



問4 金属イオンに関する次の問 (i) と (ii) に答えよ。

(i) I⁻, Br⁻, Cl⁻ を Cu⁺ に対する錯体生成定数が大きい順に並べよ (例: A > B > C)。また、硬い酸・塩基および軟らかい酸・塩基の概念を用いて、その理由を述べよ。

(ii) Ni²⁺ と Cu²⁺ の 1,2-ジアミノエタン (en) との反応における逐次生成定数を K_1 , K_2 , K_3 で表す。



(a) 同じ金属イオンに関する逐次生成定数を比べたとき、 K_1 , K_2 , K_3 を大きい順に並べよ (例: A > B > C)。

(b) K_1 および K_2 は Cu²⁺ の方が Ni²⁺ より大きい、 K_3 は Cu²⁺ の方が著しく小さい。Cu²⁺ の K_3 が著しく小さくなる理由を述べよ。

(c) $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ と $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ の属する点群をそれぞれ記号で記せ。

[余 白]

[化学専門分野—B]

次の問1と2に答えよ。(40点)

問1 次の文章を読み、問(i)～(iii)に答えよ。

気体をピストンつき容器に閉じ込め、外部の圧力 p_{ex} と閉じ込められた気体の圧力 p が常に等しくなるように容器の体積 V を可逆的に変化させる過程を考える。ピストンの重さや摩擦は無視できるとする。容器の体積を V_i から V_f まで可逆的に膨張 ($V_i < V_f$) させたとき、容器内の気体が外部の圧力 p_{ex} に抗してなす仕事 w は

$$w = \boxed{\text{ア}} \quad (1)$$

で表される。ここで、外界から系(容器内の気体)にエネルギーが移る場合を $w > 0$ 、系からエネルギーが失われる場合を $w < 0$ とする。気体が完全気体(理想気体)で、状態方程式が

$$p = nRT/V \quad (R \text{ はモル気体定数, } n \text{ は物質量, } T \text{ は温度を表す}) \quad (2)$$

で表される場合、外界との熱的接触を保ったまま等温(温度 T)で V_i から V_f まで可逆的に膨張させたとき、 n モルの気体がなす仕事 w_1 は

$$w_1 = \boxed{\text{イ}} \quad (3)$$

となる。また、この過程での n モルの気体のエントロピー変化 ΔS は

$$\Delta S = \boxed{\text{ウ}} \quad (4)$$

である。一方、分子間の引力が無視できない実在気体で、状態方程式が

$$p = nRT/V - a(n/V)^2 \quad (a \text{ は分子間引力を反映する正の定数}) \quad (5)$$

で表される場合、温度 T で体積 V_i から V_f まで等温可逆膨張 ($V_i < V_f$) させたときに n モルの実在気体がなす仕事 w_2 は

$$w_2 = \boxed{\text{エ}} \quad (6)$$

となる。 $a > 0$ と $V_i < V_f$ の条件に注意しつつ、 w_1 と w_2 の大きさを比べると

$$|w_1| \boxed{\text{オ}} |w_2| \quad (7)$$

であることがわかる。

(i) 空欄 $\boxed{\text{ア}}$ に当てはまる適切な数式を(A)～(D)の中から選び記号で答えよ。

$$(A) \int_{V_i}^{V_f} p \, dV \quad (B) \int_{V_i}^{V_f} (-p) \, dV \quad (C) p(V_f - V_i) \quad (D) -p(V_f - V_i)$$

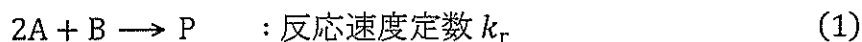
(ii) 空欄 $\boxed{\text{イ}}$ ～ $\boxed{\text{エ}}$ に当てはまる適切な数式をそれぞれ記せ。

(iii) 空欄 $\boxed{\text{オ}}$ に当てはまる適切な不等号 ($<$ または $>$) を記せ。また、大小関係がそのようになる理由を、気体の熱力学の観点から簡潔に説明せよ。

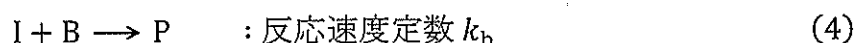
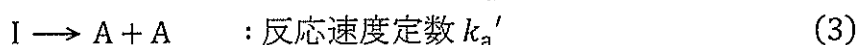
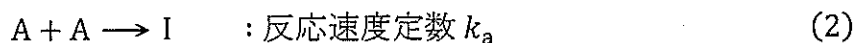
[化学専門分野－B]

問2 次の文章を読み、問 (i) ～ (v) に答えよ。

反応物 A および B から生成物 P が生成する次の化学反応を考える。



反応式(1)は、中間体 I を含む以下の3つの素反応から構成されている。



反応物 A と中間体 I の間には近似的に平衡が成り立っているとす。また、 k_a 、 k_a' および k_b はアレニウス型のふるまいをする。

(i) I の濃度 $[I]$ を k_a 、 k_a' および A の濃度 $[A]$ を用いて表せ。導出過程も示せ。

(ii) k_a 、 k_a' および k_b を用いて k_r を表せ。導出過程も示せ。

(iii) 反応式(2)、(3)および(4)で示される反応の活性化エネルギーをそれぞれ E_a 、 E_a' および E_b とす。このとき、 E_a 、 E_a' および E_b を用いて反応式(1)の活性化エネルギー E_r を表せ。

(iv) 温度 500 K と 1000 K で反応式(2)の反応速度を測定したところ、 k_a について以下の値を得た。

T/K	$\ln(k_a/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1})$
500	-4.6
1000	3.0

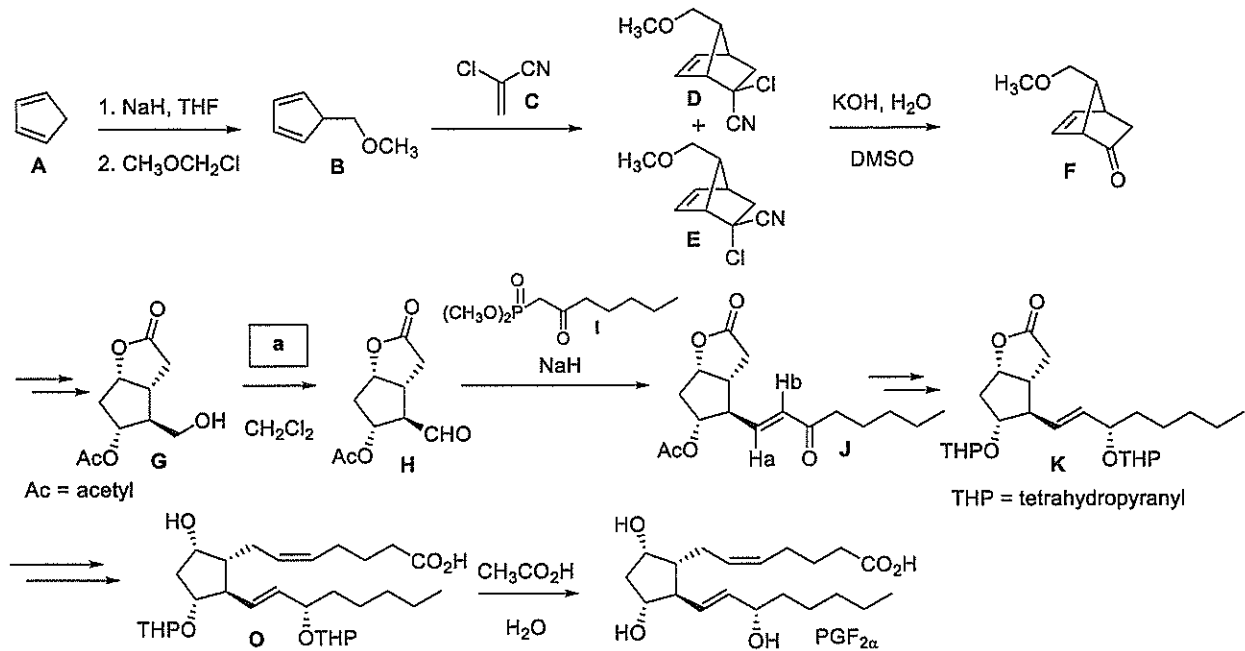
反応式(2)の活性化エネルギーを有効数字 2 桁で求めよ。ただし、モル気体定数 $R = 8.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とす。

(v) 反応式(2)の反応断面積は $3.14 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ である。また、A を剛体球と近似したとき、その直径は $5.0 \times 10^{-10} \text{ m}$ である。反応式(2)の立体因子を有効数字 2 桁で求めよ。

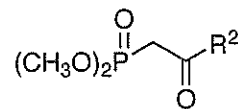
[化学専門分野—C]

次の問 1 と 2 に答えよ。なお、反応中間体を除く他の反応の後処理は適切に行われ、電氣的に中性な化合物が得られたものとする。(40 点)

問 1 プロスタグランジン $F_{2\alpha}$ ($PGF_{2\alpha}$) の全合成に関する次の問 (i) ~ (v) に答えよ。

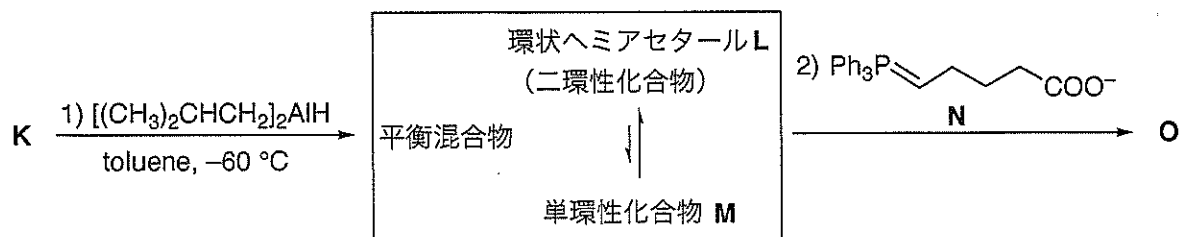


- (i) B を C と反応させると 2 つのジアステレオマー D と E を生成する。D を与える遷移状態を記せ。
- (ii) G から H が生成する反応において、a にあてはまる適切な試薬の名称 (略称でもよい) を記せ。
- (iii) H を I と反応させると不飽和ケトン J が生成する。本反応の反応機構を記せ。



H と I の構造をそれぞれ、 R^1CHO と $(CH_3O)_2P(=O)-CH_2-C(=O)-R^2$ に簡略化し、反応機構における電子の移動は曲がった矢印を用いて記せ。

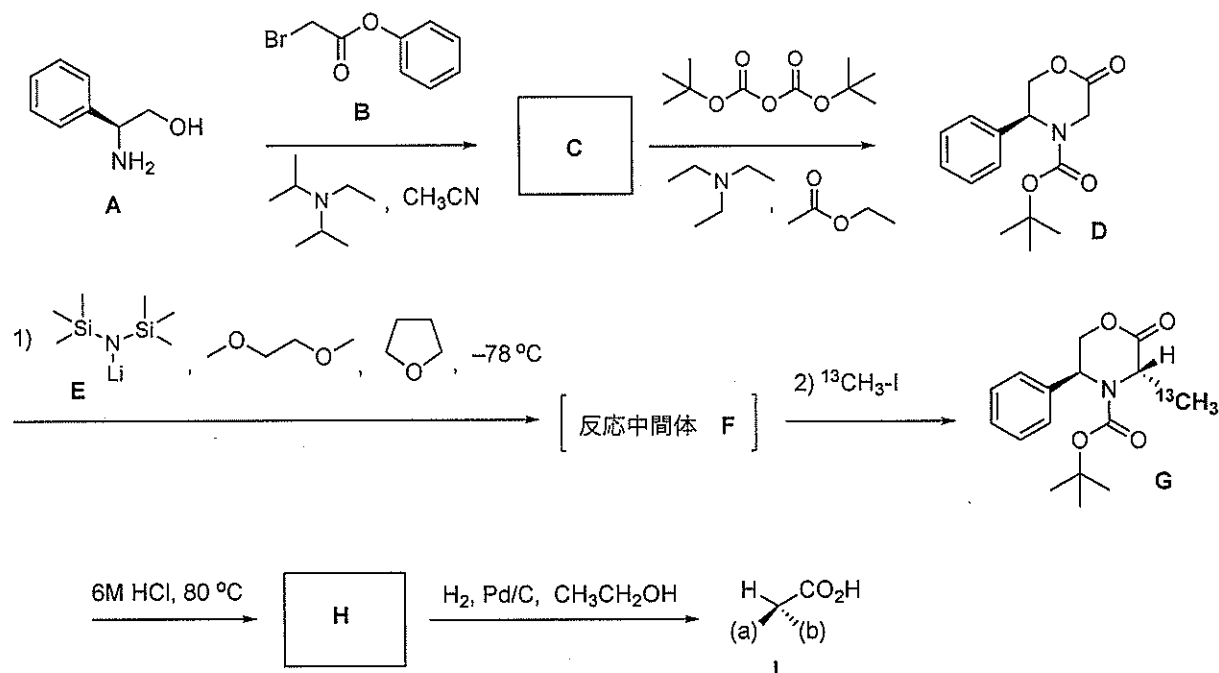
- (iv) 1H NMR において、化合物 J のプロトン Ha と Hb は、どちらがより低磁場側に観測されるか。理由とともに答えよ。
- (v) K は 2 段階の反応で O に変換される。反応 1) において、二環性化合物 L と単環性化合物 M の平衡混合物が生じる。反応 2) において、N を反応させると O が得られる。L と M の構造式を記せ。



[化学専門分野-C]

問2 次の問 (i) ~ (vi) に答えよ。

光学活性アミノアルコール **A** を *N,N*-ジイソプロピルエチルアミンの存在下、 CH_3CN 中、ブromo酢酸フェニル **B** と反応させると **C** が得られた。**C** を *tert*-ブトキシカルボニル化することで **D** が生じた。**D** をテトラヒドロフランとジメトキシエタンの混合溶媒中、 -78°C でアミド塩基 **E** と反応させると反応中間体 **F** が生じた。中間体 **F** に $^{13}\text{CH}_3\text{-I}$ を作用させると **G** が立体選択的に得られた。**G** を 6M HCl 中で加熱すると **H** が生じた。**H** はエタノール中、パラジウム炭素存在下、水素と反応させることで光学活性アミノ酸 **I** を与えた。



- (i) **A** の不斉炭素の立体化学を *R* あるいは *S* で答えよ。
- (ii) **C** の構造式を記せ。
- (iii) **B** のかわりにブromo酢酸エチルを用いたところ **C** の生成速度がより遅くなった。その理由を述べよ。
- (iv) **F** と **H** の構造式を記せ。
- (v) **I** の (a) と (b) にあてはまる最も適切な原子団を答えよ。
- (vi) **G** の $^1\text{H NMR}$ スペクトルにおいて、 $^{13}\text{CH}_3$ のメチル水素はどのような分裂様式で観測されるであろうか。以下の記号の中から選んで答えよ。

s, d, t, q, quintet, dd, dt, dq, td, tt, tq, multiplet

空

2021

6/6