

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

2022年度 一般選抜 筆答試験「化学専門分野」

問題冊子

2021年9月1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12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)	4枚
[化学専門分野 - B] (物理化学分野)	4枚
[化学専門分野 - C] (有機化学分野)	2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。

[化学専門分野—A]

次の問1~4に答えよ。(40点)

問1 次の問(1)~(5)に答えよ。

化学において、濃度は重要なパラメーターである。溶液試料の溶質分子の濃度は Lambert-Beer の法則より、定量分析できる場合がある。一方、この溶質分子が蛍光性の場合、その蛍光の強度から溶質濃度を求める「定量分析」は原理的には可能であるが、多くの場合、それは容易ではない。

- (1) 波長 500 nm における分子吸光係数が $\varepsilon = 1.00 \times 10^4 \text{ ((mol L}^{-1}\text{)}^{-1} \text{ cm}^{-1}\text{)}$ の分子 X の水溶液を光路長 $l = 1.00 \text{ cm}$ のセルに入れ、500 nm における光の透過率(T)を測定したところ $T = 10.0 \%$ であった。この水溶液の分子 X の濃度 (mol L^{-1})を求めよ。
- (2) 下線部に関し、蛍光分光分析法の定量性は低いものの、試料の濃度 C が十分薄いとき、蛍光の強度 I_f は濃度 C に近似的に比例する。 このことを、数式を用いて示せ。ただし、試料の分子吸光係数を $\varepsilon \text{ ((mol L}^{-1}\text{)}^{-1} \text{ cm}^{-1}\text{)}$ 、試料セルの光路長を 1.0 cm とする。
なお、試料からの蛍光の強度を I_f とすると、 I_f は試料が吸収した光の量 (Lambert-Beer 式における $(I_0 - I)$) に比例し、試料の蛍光量子収率 Φ は 1 としよ。
指数の公式は、 $10^x = e^{2.303x}$ 。 x が十分小さい時、 $e^{-x} = \exp(-x) = 1 - x$ と近似できる。
- (3) 実社会 (産業、医療など) において、蛍光分光分析法が活用されている 実例を一つ挙げ、簡潔に説明せよ。
- (4) 試料の定性分析には、紫外可視吸収分光法や蛍光分光分析法よりもラマン分光分析法が威力を発揮する場合も多い。 ラマン分光分析法では、光源としてレーザーを用いなければラマンスペクトルを測定するのは困難である。レーザーを使用する理由を簡潔に述べよ。
- (5) ラマンスペクトルにおいて、一般にアンチストークス線の信号強度はストークス線のそれよりも圧倒的に弱い。その理由を簡潔に述べよ。

問2 次のA, Bの問いに答えよ。解答には計算の過程も示せ。

A 0.010 mol の銅 (II) イオン (Cu^{2+}) と 0.030 mol のエチレンジアミン (L) を水に溶解し、1.00 L にし、平衡に保った。

銅イオンはエチレンジアミンと 1:1 錯体 (CuL^{2+}) を形成し、その生成定数 K_1 は

$$K_1 = \frac{[\text{CuL}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{L}]} = 3.0 \times 10^{10} (\text{mol L}^{-1})^{-1}$$

である。同時に、1:2 錯体 (CuL_2^{2+}) も形成し、その生成定数 K_2 は

$$K_2 = \frac{[\text{CuL}_2^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{L}]^2} = 3.5 \times 10^{19} (\text{mol L}^{-1})^{-2}$$

である。

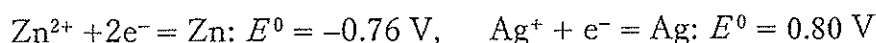
- (1) この溶液中の錯形成をしていないエチレンジアミンの濃度 ($[\text{L}]$) を求めよ。
- (2) この溶液中の錯形成をしていない銅イオンの濃度 ($[\text{Cu}^{2+}]$) を求めよ
- (3) この溶液中の 1:1 錯体の濃度 ($[\text{CuL}^{2+}]$) を求めよ。

B 電池に関する次の問いに答えよ。気体定数を $8.31 (\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1})$ 、ファラデー定数を $9.6485 \times 10^4 (\text{C mol}^{-1})$ とする。必要なら、以下の式を参考にしてもよい。

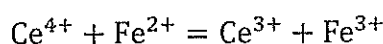
$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{c(\text{Red})}{c(\text{Ox})} = \Delta E^\circ - \frac{0.059}{n} \log \frac{c(\text{Red})}{c(\text{Ox})}$$

ここで、 $c(\text{Ox})$, $c(\text{Red})$ はそれぞれ 酸化体、還元体の濃度を表す。

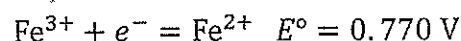
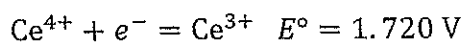
- (4) 濃度 $0.025 (\text{mol L}^{-1})$ の硫酸亜鉛水溶液に亜鉛電極を浸し、濃度 $0.005 (\text{mol L}^{-1})$ の硝酸銀水溶液に銀電極を浸した。これらの電極を導線と塩橋でつなぎ、電池を作った。25°Cにおけるこの電池の起電力を計算せよ。ただし、亜鉛と銀の標準電極電位の値は以下のとおりである。



- (5) 25 °Cにおける次の反応の平衡定数 K を求めよ。解答は $K=10^x$ の表記でよい。



ただし、それぞれの標準電極電位の値は以下のとおりである。

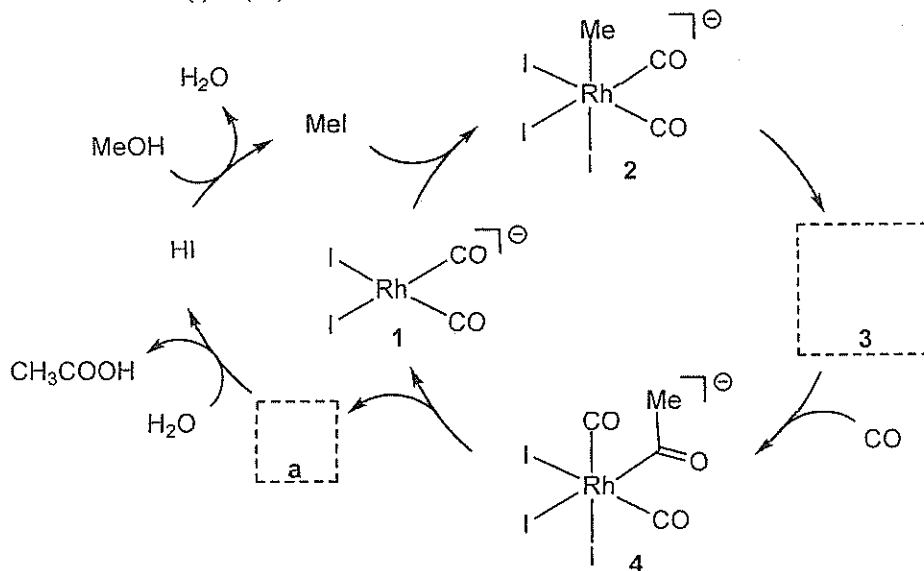


問3 次の赤外吸収スペクトルに関する問 (1)~(3) に答えよ。

- (1) NO と NO⁺ の赤外吸収スペクトルにおける N—O 伸縮振動 (ν_{N-O}) の波数 (cm⁻¹) は、どちらがより高波数側に観測されるか。分子軌道を考慮し、その理由とともに答えよ。
- (2) 純粋な t-ブチルアルコールおよび n-ブチルアルコールを四塩化炭素を用いて 0.01 mol L⁻¹ に希釈した希薄溶液がある。それぞれの赤外吸収スペクトルを測定したところ、一方は 3600 cm⁻¹ 付近に鋭い吸収帯が観測されたのに対して、もう一方は 3330 cm⁻¹ 付近に幅広い吸収帯が観測された。幅広い吸収帯が観測されたのはどちらか答え、なぜ幅広い吸収帯になるのかを説明せよ。
- (3) ロジウム錯体 RhD(CO)(PPh₃) において、Rh—D 伸縮振動に帰属される吸収帯が 1400 cm⁻¹ に、CO 伸縮振動に帰属されるバンドが 1920 cm⁻¹ にそれぞれ観測された。RhH(CO)(PPh₃) において、Rh—H 伸縮振動に帰属される吸収帯の波数 (cm⁻¹) を求めよ。(必要であれば次の原子量を用いよ。H = 1, D = 2, C = 12, O = 16, P = 31, Rh = 103)
- (4) K₂[PtCl₄] を KBr, KI で希釈し、ディスク成形したものの赤外吸収スペクトルは、両者で異なっていた。その理由を答えよ。

問4 次の錯体に関する問(1)~(3)に答えよ。

- (1) Jahn-Teller 効果を説明せよ。
- (2) 同一の金属イオンの八面体六配位型錯体において、ハロゲン配位子を有するものの d-d 遷移エネルギーがカルボニル配位子を有するものの d-d 遷移エネルギーより小さくなる理由を配位子場理論を用いて説明せよ。
- (3) 下図はロジウム錯体を触媒とする酢酸の合成において、予想される反応機構を示したものである。次の (i)~(iii) に答えよ。



- (i) 反応機構中の錯体 3 および中間生成物 a の構造を書け。
- (ii) この反応では、錯体 1 → 2 が律速段階であるとされている。どのような実験を行えば、それを確認することが出来るか答えよ。
- (iii) 触媒の活性の指標として TON (turnover number) および TOF (turnover frequency) が良く用いられるが、それらの違いを答えよ。

[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、空欄 ~ に当てはまる適切な数式、語句もしくは数字をそれぞれ記せ。

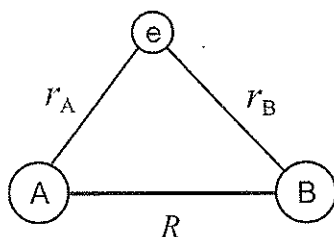


図1 水素分子イオン(H_2^+)。

水素分子イオン(H_2^+)は2つのプロトンと1つの電子から構成されている(図1)。図1において、 r_A はプロトンAと電子eの距離、 r_B はプロトンBと電子eの距離、 R は2つのプロトン間の距離である。プロトンAとBが静止しているとする、 H_2^+ のハミルトニアンは、

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\boxed{\text{ア}} \right) \quad (1)$$

となる。ただし、 $\hbar = h/2\pi$ であり、 h はプランク定数、 m_e は電子の質量、 ∇_1^2 は電子の座標に関するラプラシアン、 e は電気素量、 ϵ_0 は真空の誘電率である。式(1)の右辺第1項と第2項はそれぞれ、 エネルギーおよび エネルギーに対応する。

H_2^+ の分子軌道関数 ψ は、水素原子の規格化された1s軌道関数 ϕ_A および ϕ_B を用いて、

$$\psi = c_A \phi_A + c_B \phi_B \quad (2)$$

と近似できる。ただし、 c_A および c_B は実数、 ϕ_A および ϕ_B は実関数である。また、

$$\alpha = \int \phi_A \hat{H} \phi_A d\tau = \int \phi_B \hat{H} \phi_B d\tau \quad (3)$$

$$\beta = \int \phi_A \hat{H} \phi_B d\tau = \int \phi_B \hat{H} \phi_A d\tau \quad (4)$$

$$S = \int \phi_A \phi_B d\tau = \int \phi_B \phi_A d\tau \quad (5)$$

とする。ここで $d\tau$ は電子が存在する空間の体積素片である。 H_2^+ のエネルギー E は、 c_A 、 c_B 、 α 、 β および S を用いて、

$$E = \frac{\boxed{\text{エ}}}{\boxed{\text{オ}}} \quad (6)$$

と表すことができる。なお、式(3)、(4)および(5)は、それぞれ 積分、 積分、および 積分である。

式(6)の E を c_A および c_B に対して極小にするための条件はそれぞれ、

$$\boxed{\text{ケ}} = 0 \quad \text{および} \quad \boxed{\text{コ}} = 0 \quad (7)$$

である。式(6)と式(7)を用いると次の連立方程式が得られる。

$$\boxed{\text{サ}} c_A + \boxed{\text{シ}} c_B = 0 \quad (8a)$$

$$\boxed{\text{シ}} c_A + \boxed{\text{サ}} c_B = 0 \quad (8b)$$

この連立方程式が $c_A = c_B = 0$ 以外の解をもつには、係数行列の行列式(永年行列式)が $\boxed{\text{ス}}$ でなければならない。この条件を用いれば、 H_2^+ のエネルギーは α , β および S を用いて、

$$\boxed{\text{セ}} \quad \text{および} \quad \boxed{\text{ソ}} \quad (9)$$

と表すことができる。

[化学専門分野-B]

問 2 次の文章を読み、問 (i) ~ (iii)に答えよ。ただし、物質 X の濃度は[X]で表すものとする。

酵素による触媒反応は、酵素 E と基質 S が複合体(ES)を形成することから始まる。E と S から ES が生じる反応の速度定数を k_a 、ES から E と S が生じる反応の速度定数を k_a' 、ES から E と生成物 P が生じる反応の速度定数を k_b とする。E と P から ES が再生される反応速度は、極めて小さく無視できる。このとき P の生成速度は、速度定数と直前の中間体の濃度 [ES]を用いて、

$$v = \boxed{\text{ア}} \quad (1)$$

となる。[ES]が生成する反応速度は、これを生じる素反応とこれが減る素反応の速度の差となるため、速度定数と[E], [S], [ES]を用いて次式で表される。

$$\frac{d[\text{ES}]}{dt} = \boxed{\text{イ}} \quad (2)$$

[ES]が生成する反応が定常状態にあるとすると、

$$\frac{d[\text{ES}]}{dt} = \boxed{\text{ウ}} \quad (3)$$

である。ミカエリス定数 K_M は、

$$K_M = \boxed{\text{エ}} \quad (4)$$

と定義される。式(2)に定常状態の式(3)を適用し、[E]を K_M 、[S]、[ES]を用いて表すと、

$$[\text{E}] = \boxed{\text{オ}} \quad (5)$$

となる。酵素の初濃度 $[\text{E}]_0$ は、

$$[\text{E}]_0 = [\text{E}] + [\text{ES}] \quad (6)$$

と表せる。また基質は過剰に存在するため、[S]は基質の初濃度 $[\text{S}]_0$ から変化しないとみなせるので、

$$[\text{S}] = [\text{S}]_0 \quad (7)$$

とすることが出来る。式(6)と式(7)を式(5)に代入し整理すると、

$$[\text{ES}] = \frac{[\text{E}]_0}{1 + K_M/[\text{S}]_0} \quad (8)$$

と書くことができる。これを式(1)に代入し、 v の最大値 $v_{\max} = k_b[\text{E}]_0$ を用いると P の生成速度は、次式で表される。

$$v = \frac{v_{\max}}{1 + K_M/[S]_0} \quad (9)$$

(i) 空欄 ～ に当てはまる適当な数式または数字を記せ.

(ii) 式(9)の両辺の逆数をとることで、次のような線形回帰分析に都合のよい形に変形できる. 空欄 と に当てはまる数式を記せ.

$$\frac{1}{v} = \text{A} + \text{B} \frac{1}{[S]_0}$$

(iii) ある濃度の酵素に対して, $[S]_0$ を変化させて v を測定したところ次の値を得た.

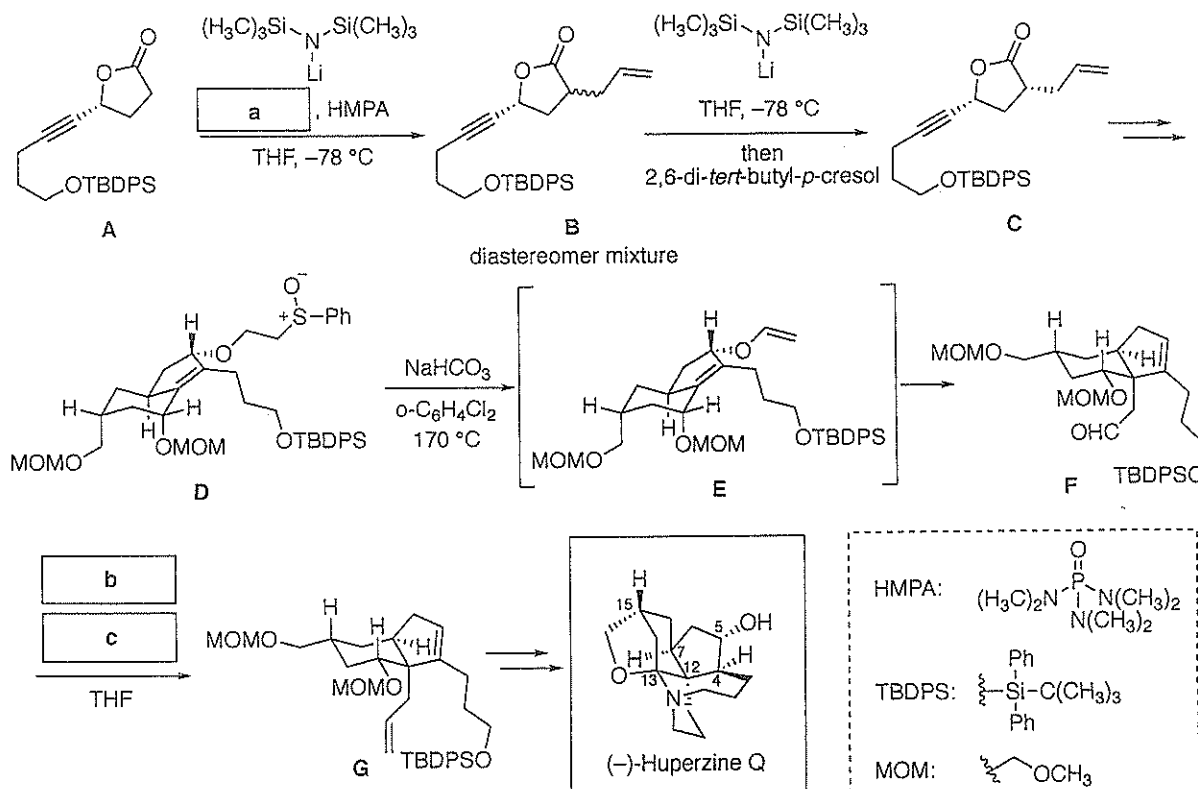
$[S]_0 / \text{mmol dm}^{-3}$	$v / \text{mmol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$
1.25	2.00×10^{-2}
2.50	2.50×10^{-2}

この値を用いて, 横軸に $[S]_0$ の逆数, 縦軸に v の逆数を取り作図せよ. また, 表の値を用いて K_M と v_{\max} の値を求めて記せ. 有効数字は3桁とする.

[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、電氣的に中性の化合物が得られたものとする。(40 点)

問 1 (-)-Huperzine Q の不斉全合成に関する次の問 (i) ~ (iv) に答えよ。



(i) 空欄 **a** ~ **c** に当てはまる最も適切な試薬を下記から選び解答欄に記せ。ただし、**b**, **c** は順不同とする。

$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{SiH}$	CH_3Br	$(\text{Ph})_3\text{CH}_3\text{P}^+\text{Br}^-$	$\text{O}=\text{PPh}_3$
$\text{BrCH}=\text{CHCH}_3$	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$	$\text{BrCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Li}$

(ii) 化合物 **B** から **C** への変換に関する以下の解説で、括弧内の適切な用語を選び、解答欄中に丸で示せ。

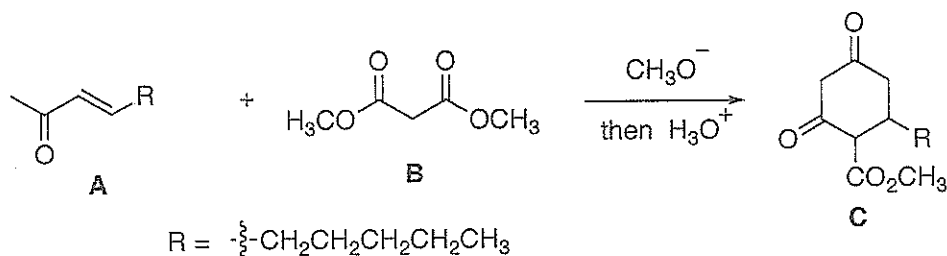
低温下でラク톤の α 水素を(強塩基・弱塩基)で引き抜いた後、立体的に(大きい・小さい)プロトン源として 2,6-di-*tert*-butyl-*p*-cresol を加えることで、より立体的に(空いている・混み合っている)面からプロトン化が進行し、(熱力学的・速度論的)に有利な(シス・トランス)体が優先的に得られた。

(iii) 中間体 **E** から **F** の変換は を経て進行している。枠内に当てはまる適切な反応名を解答用紙に記せ。

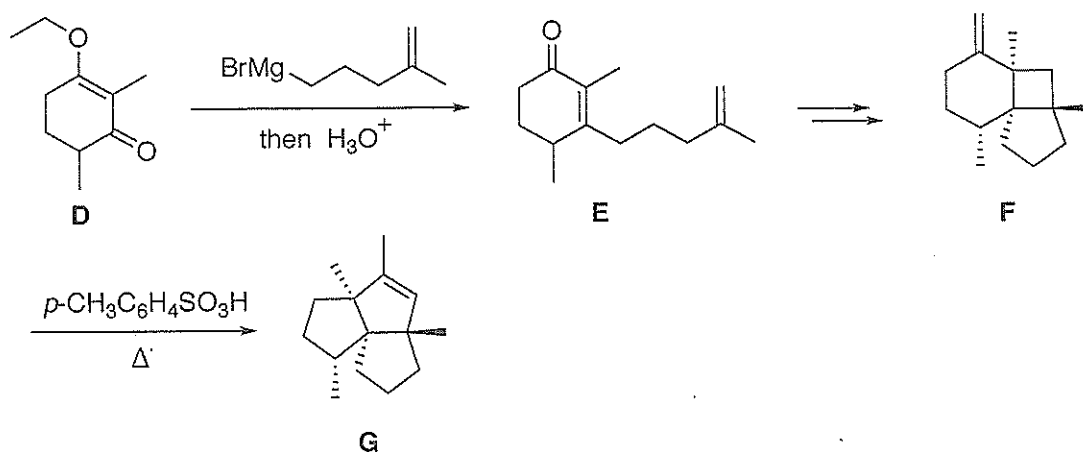
(iv) (-)-Huperzine Q は 6 つの不斉中心を有している。その中で 5 位, 7 位, 12 位, 13 位炭素の立体化学を *R*, *S* 表記で記せ。

[化学専門分野-C]

問2 次の Scheme 1 と 2 を見て、以下の問 (i) ~ (iii) に答えよ。Δは加熱をあらわす。



Scheme 1



Scheme 2

- (i) A と B から C が生成する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) D から E が生成する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。
- (iii) F から G への変換は、酸 ($p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$) によって開始される骨格転位反応である。F から G が生成する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。

[余 白]