

京都大学大学院工学研究科

先端化学専攻群 修士課程

(物質エネルギー化学専攻, 分子工学専攻, 合成・生物化学専攻)

2025年度入学資格試験問題

第1日 (2024年8月7日)

化学Ⅱ

《550点》

注意 : 問題は, 物理化学・有機化学・無機化学の合計3科目あり, すべて必須問題です。

この問題冊子の本文は16ページあります。落丁・乱丁がある場合は試験監督に申し出てください。解答は解答冊子の指定された箇所に記入しなさい。

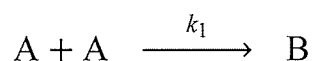
(試験時間 13 : 30 ~ 16 : 30)

【下書き用紙】

物理化学（200点）（必須問題）

問1 以下の問い（1）～（7）に答えよ。

化合物 A 2 分子から生成物 B が得られる反応について考える。A から B への二次反応の速度定数を k_1 とする。



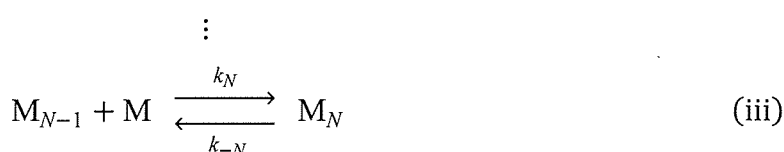
時刻 t での濃度を $[A]$, $[B]$ とし、時刻 $t = 0$ における濃度を $[A]_0 > 0$, $[B]_0 = 0$ とする。また、反応は上記の化合物 A 2 分子の二次反応のみで進行するものとする。

- （1） $[A]$ が満たす微分方程式（反応速度式）を $[A]$, k_1 , t を用いて示せ。B から A が生じる逆反応は考えないものとする。
- （2）初期条件を考慮して、 $[A]$ を $[A]_0$, k_1 , t で示せ。導出過程も示すこと。
- （3） $[B]$ を $[A]_0$, k_1 , t で示せ。導出過程も示すこと。
- （4）下記の空欄 ア ～ ウ に当てはまる最も適切な語句または数式を答えよ。数式には、 $[A]$, $[A]_0$, k_1 , t のいずれかを用いること。

溶液中における A と B の濃度の時間変化を追跡することで、速度定数 k_1 を実験から決定できる。例えば、横軸を時間 t , 縦軸を ア として結果をプロットすると、グラフの傾きが k_1 , 切片が イ の直線となる。濃度の単位を mol L^{-1} , 時間の単位を s とすると、得られる速度定数の単位は ウ となる。

（次頁へ続く）

次に、M が同種分子で会合することで、二分子会合体 M_2 、三分子会合体 M_3 、 $\cdots$ 、 N 分子会合体 M_N 、 $\cdots$ が逐次的に形成される超分子系について考える。 M_{N-1} と M から M_N が生成および解離する反応速度定数をそれぞれ k_N および k_{-N} とする。 N は 2 以上の自然数である ($N \geq 2$)。



$\vdots$

M, M_2 , $\cdots$, M_N , $\cdots$ の濃度をそれぞれ $[M]$, $[M_2]$, $\cdots$, $[M_N]$, $\cdots$ とする。上記の平衡は均一系であり、沈殿は生じないものとする。

(5) 下記の空欄 ～ に当てはまる最も適切な語句または数式を答えよ。

式(i) が示す平衡に着目すると、 $[M_2]$ が満たす微分方程式(反応速度式)は、 $[M]$, $[M_2]$, k_2 , k_{-2} を用いて、

$$\frac{d[M_2]}{dt} = k_2 \text{ } - k_{-2} \text{ }$$

となる。同様に、式(ii) の平衡に着目すると、 $[M_3]$ が満たす微分方程式は、 $[M]$, $[M_2]$, $[M_3]$, k_3 , k_{-3} を用いて、

$$\frac{d[M_3]}{dt} = k_3 \text{ } - k_{-3} \text{ }$$

と表記でき、以下、全ての N について同様とする。平衡状態において、 N 分子からなる会合体 M_N は、時間に依存せず一定濃度で存在すると考えられる。このような仮定は 近似と呼ばれる。この近似を用いて、 M_N の生成と解離についての平衡定数 K_N を、 k_N , k_{-N} , $[M]$, $[M_{N-1}]$, $[M_N]$ を用いて表すと、次のように表記できる。

$$K_N = \frac{k_N}{k_{-N}} = \text{ }$$

(次頁へ続く)

(6) 下記の空欄 ～ に当てはまる最も適切な数式を答えよ。

超分子会合の各ステップにおける平衡定数 $K_2, K_3, \dots, K_N$ を用いることで, $[M_2], [M_3], \dots, [M_N]$ は, $[M]$ の関数として表記できる。 $[M_2]$ と $[M_3]$ を $K_2, K_3, [M]$ を用いて表記すると,

$$[M_2] = \text{ }$$

$$[M_3] = \text{ }$$

となる。最も単純な会合モデルでは, 各ステップの平衡定数が全て等しい場合を仮定する (つまり, $K_2 = K_3 = \dots = K_N = \dots = K$)。この場合, $[M_N]$ を $K, [M], N$ を用いて表記すると,

$$[M_N] = \text{ }$$

となる。 M の全濃度 c_M は, 全てのサイズの会合体を考慮すると,

$$c_M = [M] + \sum_{i=2}^{\infty} i [M_i]$$

と表記できる。無限級数の和を求めると, 次の式が得られる。

$$c_M = \frac{[M]}{(1 - \text{ })^2}$$

さらに, 2分子の A から B が得られる化学反応と二分子会合体 A_2 が生成する平衡が系内で同時に起こる場合を考える。平衡は均一系であり, A_2 が生成する以降の会合は起こらないものとする。



(7) $[A]$ と $[B]$ が満たす微分方程式 (反応速度式) を示し, A から B が得られる化学反応の速度が, A_2 が生成する平衡によってどのような影響をうけるか答えよ。ただし, $[A]$ と $[A_2]$ の濃度比は会合定数 $K_d = k_d/k_{-d}$ に従って常に一定に保たれるものとする。

(次頁へ続く)

問2 以下の問い（１）～（５）に答えよ。

ベンゼンは一辺が1.40 Åの正六角形の炭化水素（C₆H₆）である。各炭素原子の 2p_z 原子軌道の線型結合として分子軌道 $\phi_1 \sim \phi_6$ を記述し、クーロン積分を α 、共鳴積分を β としてヒュッケル近似に基づいた以下のような行列 H の固有値を求めることにより、ベンゼンの分子軌道エネルギー準位図が描ける（図1）。ここで、 ϕ_2 と ϕ_3 および ϕ_4 と ϕ_5 はそれぞれ ア している。電子が収容される軌道のうち最もエネルギーが高いものを イ という。ベンゼンの場合、イ の軌道エネルギーは ウ であり、電子が収容される軌道の全 π 電子エネルギーは エ と計算される。

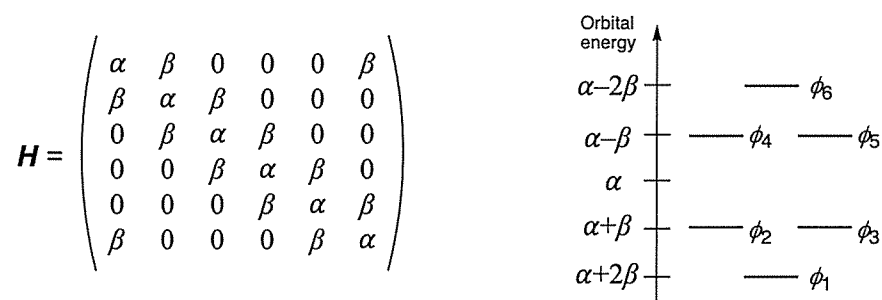


図1 行列 H と分子軌道エネルギー準位図

（１）空欄 ア ～ エ にあてはまる最も適切な語句または数式を答えよ。

ベンゼンの六辺のうち、三辺の長さを x Å 伸長した架空の3回対称性分子 **A** における分子軌道を考える（図2）。

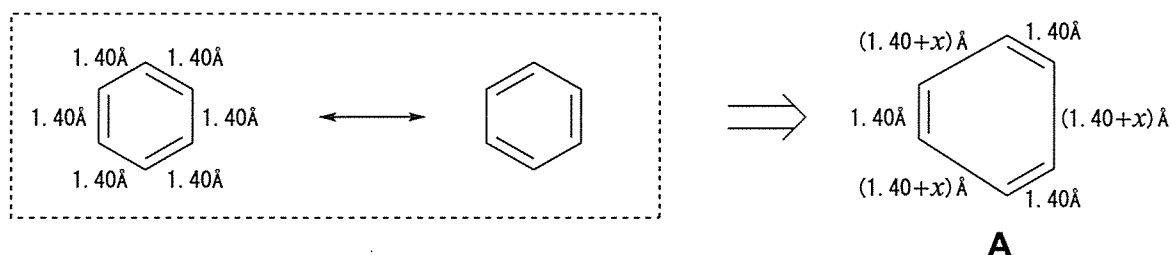


図2 ベンゼンの共鳴構造と結合を伸長した分子 **A** の構造

（次頁へ続く）

x が十分に長く純粋な単結合とみなせる時に、伸長した三辺の炭素—炭素結合における共鳴積分値は 0 になる。この時、電子が収容されている軌道の全 π 電子エネルギーは オ と計算される。このことからベンゼンの共鳴安定化エネルギー（非局在化エネルギー）は カ である。

(2) 空欄 オ , カ にあてはまる適切な数式を答えよ。

今度は、ベンゼンの全ての炭素—炭素結合が $(x/2)$ Å 伸長した架空の 6 回対称性分子 **B** について考える (図 3)。このとき、炭素—炭素結合長が長くなるにつれ共鳴積分 β の絶対値が小さくなり、それを $y\beta$ ($0 \leq y \leq 1$) と表す。行列 **H** を修正し、固有値を求めることにより、**B** の分子軌道エネルギー準位図は以下ようになる。

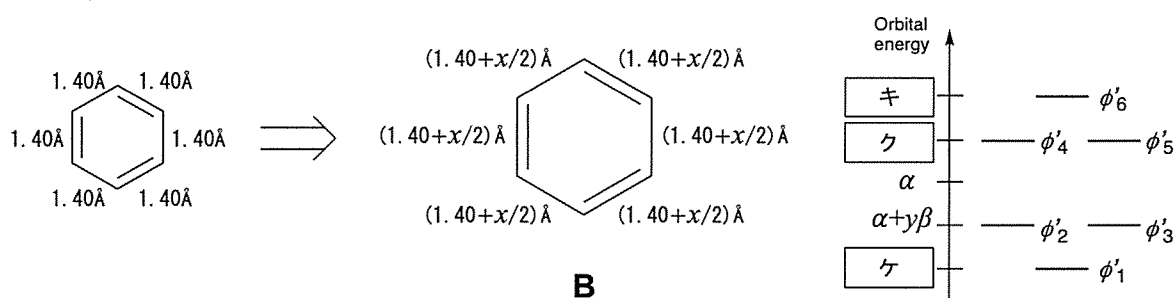


図 3 ベンゼンの結合を伸長した分子 **B** の構造と分子軌道エネルギー準位図

(3) **B** の各軌道エネルギー準位にあたる空欄 キ ~ ケ にあてはまる適切な数式を答えよ。

(次頁へ続く)

- (4) 結合長に基づいた芳香族性の指標として HOMA (harmonic oscillator model of aromaticity) がある。HOMA の値は下式で求められる。ただし、 n は構成する結合の数であり、ベンゼンの場合は $n=6$ である。 R_i は各結合長を表す。HOMA の計算値は小数点以下第二位まで記すこと。

$$\text{HOMA} = 1 - \frac{258}{n} \sum_i^n (1.40 - R_i)^2$$

- (a) ベンゼンの HOMA の値を計算せよ。
- (b) 1,3-ブタジエンの炭素－炭素結合長が $1.341\text{\AA}$, $1.468\text{\AA}$, $1.341\text{\AA}$ であるとき、HOMA の値を計算せよ。
- (c) $x = 0.06$ の場合において **A** および **B** の HOMA の値を計算せよ。
- (d) (a)~(c) をふまえ、**A** と **B** の芳香族性について考えられることを述べよ。
- (5) 複数の環構造を有する化合物の場合には、環状共役系が複数個考えられる。例えばナフタレンの場合は図 4 中の丸で示すように 2 種類の環状共役系が存在し、それぞれの HOMA の値は 0.82 および 0.78 と計算される。以下の化合物 **C** において、存在しうるすべての環状共役系をナフタレンの例にならって丸で示し、その HOMA の値を計算せよ。ただし、図中では結合長の $\text{\AA}$ は省略している。HOMA の計算値は小数点以下第二位まで記すこと。

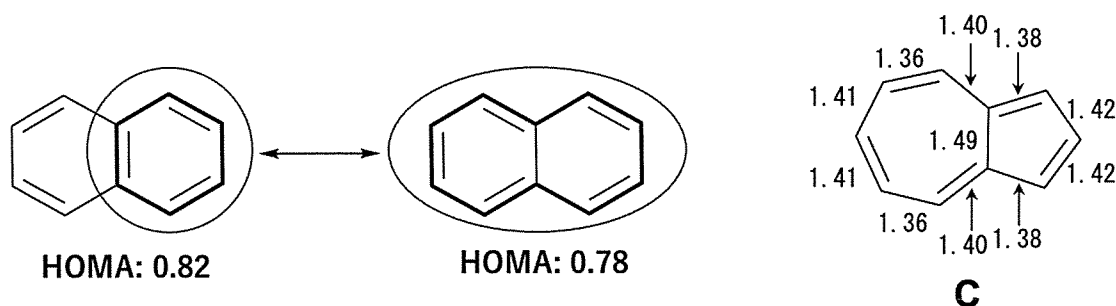


図 4 ナフタレンの共鳴構造と **C** の結合長

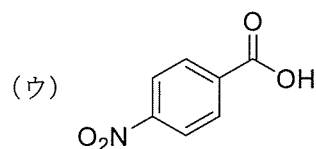
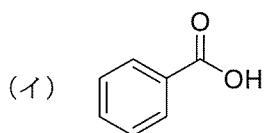
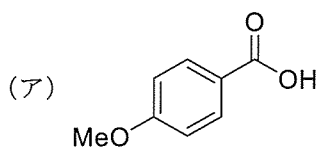
有機化学（200点）（必須問題）

問1 以下の（1）～（5）の問いに答えよ。なお，（1）～（3）の解答は，例にならない不等号を用いて記号で答えよ。

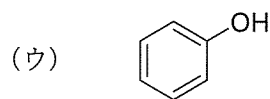
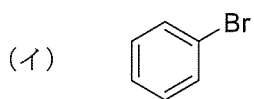
解答例

（ア） > （イ） > （ウ）

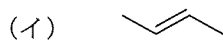
（1） 以下の化合物（ア）～（ウ）を，強い酸から順に並べよ。



（2） 以下の化合物（ア）～（ウ）を，芳香族ニトロ化反応が速いものから順に並べよ。

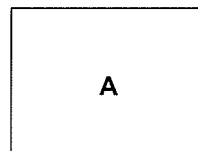
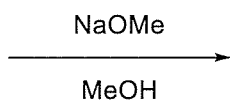
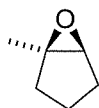


（3） 以下の化合物（ア）～（ウ）を，水素化熱が大きいものから順に並べよ。

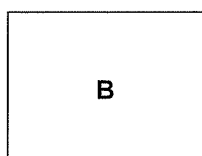


（次頁へ続く）

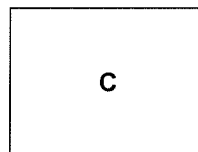
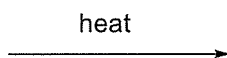
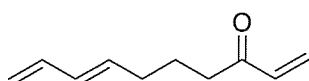
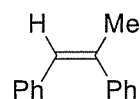
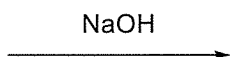
- (4) 以下に示した反応について、空欄 **A** ～ **F** にあてはまる最も適切な化合物の構造式を記せ。なお、空欄 **A**, **B** および **C** の化合物については立体化学がわかるように記せ。



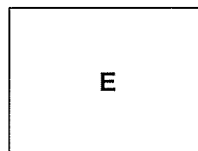
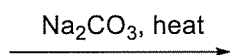
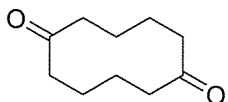
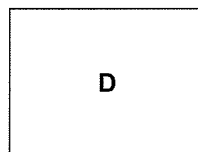
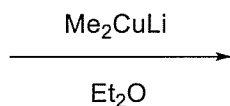
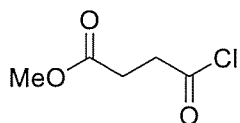
立体化学



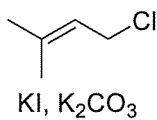
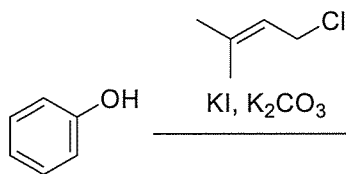
(C₁₅H₁₅Br)
立体化学



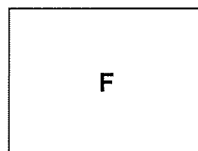
立体化学



(C₁₀H₁₄O)



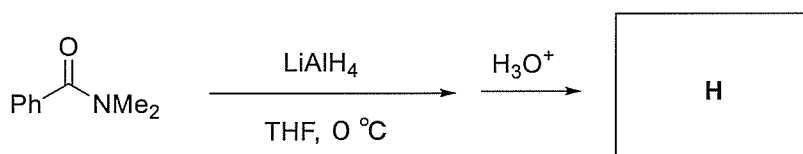
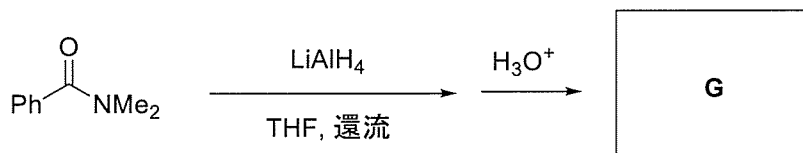
200 °C



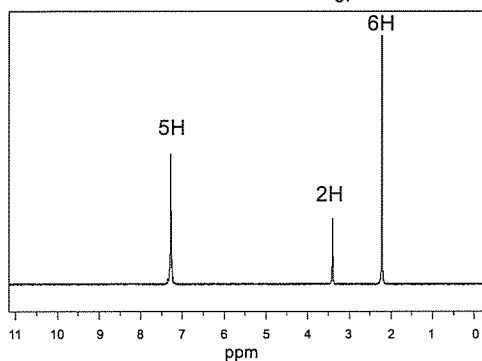
(C₁₁H₁₄O)

(次頁へ続く)

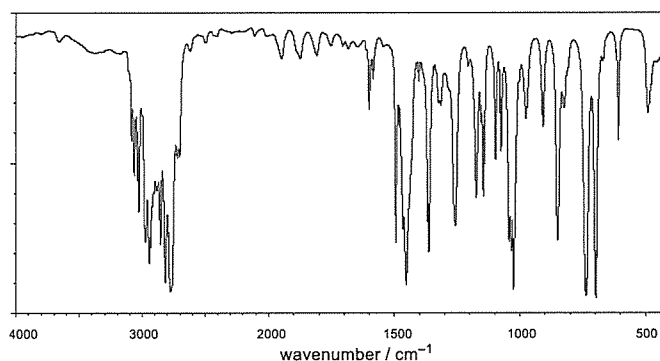
- (5) アミドと水素化アルミニウムリチウム LiAlH_4 の反応では反応条件によって異なる生成物を与える。以下に示す ^1H NMR スペクトルならびに IR スペクトルを参考にして、空欄 **G** および **H** にあてはまる最も適切な化合物の構造式を記せ。



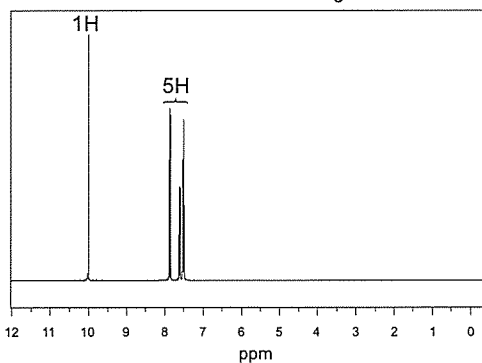
^1H NMR (化合物 **G** in CDCl_3)



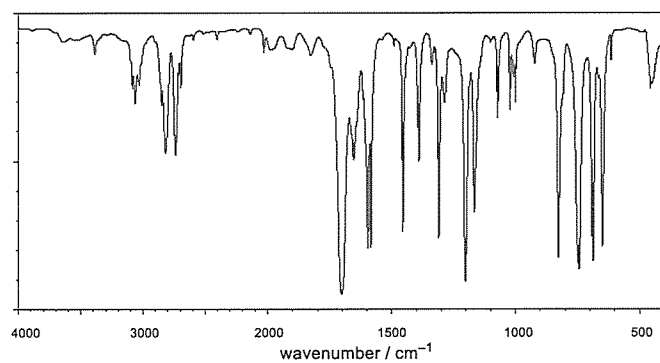
IR (化合物 **G**, liquid film)



^1H NMR (化合物 **H** in CDCl_3)



IR (化合物 **H**, liquid film)



(次頁へ続く)

問2 次の文章を読み、以下の(1)～(5)の問いに答えよ。

$C_9H_{10}O$ の分子式をもつ一置換ベンゼン **A**, **B**, **C**, **D** がある。**A** は、1つのキラル中心を有し、IR スペクトルでは 3370 cm^{-1} に幅広い吸収が観測される。また、**A** は1当量の臭素と反応し $C_9H_{10}Br_2O$ なる組成の化合物を与える。(i) **B** は、ヨウ化水素を反応させると **E** と飽和のヨウ化アルキル (C_3H_5I) が生成する。**C** は、(*Z*)-prop-1-en-1-ylbenzene と (ii) 反応剤 1 を反応させると得られる化合物であり、2つのキラル中心をもつ。(iii) **D** は、**A** を原料とする二段階の反応で得られ、IR スペクトルでは 1685 cm^{-1} に強い吸収が観測される。

(1) **A** のキラル中心の立体配置は *R* であった。以下の (a), (b) の問いに答えよ。

(a) **A** にあてはまる最も適切な化合物の構造式を立体化学がわかるように記せ。

(b) IUPAC の規則に従い **A** を立体化学の表記を含めて英語で命名せよ。

(2) 下線部 (i) について、以下の (a), (b) の問いに答えよ。

(a) **B** および **E** にあてはまる最も適切な化合物の構造式を記せ。

(b) この反応では、ヨウ化水素の代わりに塩化水素を用いると **E** は生成しない。
この反応性の違いを、反応機構に基づき説明せよ。

(3) **C** にあてはまる最も適切な化合物の構造式を立体化学がわかるように記せ。

(4) 下線部 (ii) について、反応剤 1 にあてはまる最も適切な試薬を、以下の (ア) ～ (エ) から1つ選び、記号で答えよ。

(ア) sodium hydroxide

(イ) *m*-chloroperoxybenzoic acid

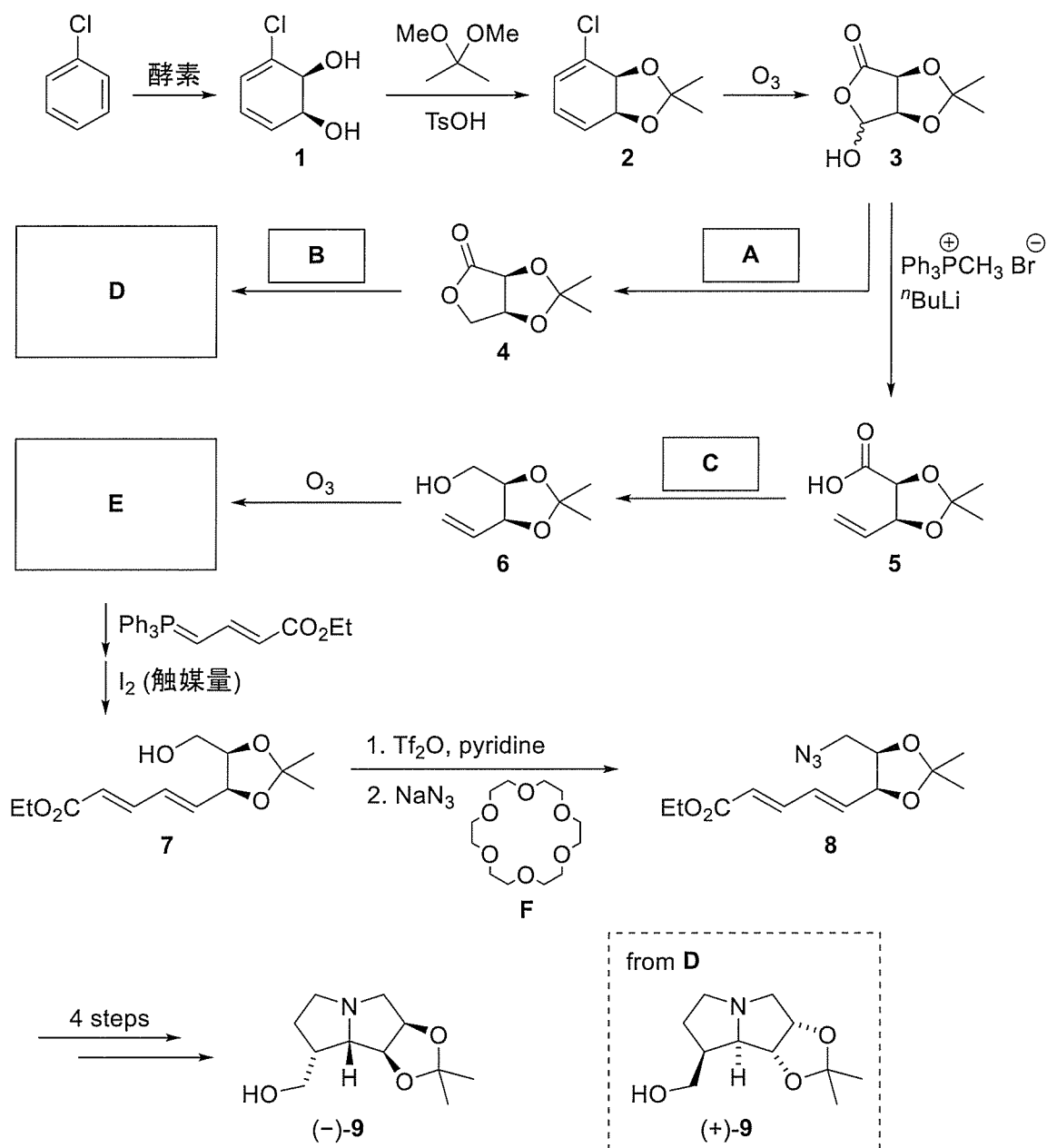
(ウ) sulfuric acid

(エ) hydrogen peroxide

(5) **D** にあてはまる最も適切な化合物の構造式を記せ。また、下線部 (iii) の合成経路を記せ。変換に必要な反応剤は明示すること。ただし、反応溶媒は記載しなくてもよい。

(次頁へ続く)

問3 Heliotridane 誘導体 **9** の合成に関する以下の(1)～(3)の問いに答えよ。



TsOH: *p*-toluenesulfonic acid
 Tf₂O: trifluoromethanesulfonic anhydride

(1) **1** から **2** を与える反応の機構を、電子の流れを表す曲がった矢印を用いて説明せよ。

(次頁へ続く)

(2) **3** を原料として異なる反応経路により合成される化合物 **D** および **E** はいずれも環状ヘミアセタール ($C_7H_{12}O_4$) である。これらは、同一の反応経路により鏡像異性体である (+)-**9** および (-)-**9** へとそれぞれ変換される。以下の (a), (b) の問いに答えよ。

(a) 空欄 **A**, **B** および **C** にあてはまる最も適切な反応剤を以下の (ア) ~ (オ) から選び、記号で答えよ。ただし、全て異なる反応剤を選ぶこと。

(ア) H_2 , Pd/C (イ) $NaBH_4$ (ウ) $LiAlH_4$ (エ) H_3SiPh (オ) $HAIBu_2$

(b) 空欄 **D** および **E** にあてはまる最も適切な化合物の構造式を記せ。なお、ヘミアセタール炭素の立体化学は明示しなくてもよい。

(3) **7** から **8** への変換反応ではジクロロメタンを溶媒に用いている。本反応における添加剤 **F** の効果を、反応機構に基づき説明せよ。

無機化学（150点）（必須問題）

問1 以下の（1）～（2）の問いに答えよ。

- （1） NO_2 , NO_2^- , NO_2^+ を，O—N—O結合角が大きくなる順に記せ。また，そのような順番になる理由を原子価殻電子対反発（VSEPR）モデルに基づいて説明せよ。
- （2） Al^{3+} とハロゲン化物イオン F^- ， Cl^- ， Br^- からなる錯体の錯形成平衡定数の序列は， Hg^{2+} とこれらのハロゲン化物イオンの錯体で観察される序列とは逆の関係を示す。この理由を酸・塩基の観点から簡潔に記せ。

（次頁へ続く）

問2 以下の酸化還元に関する(1)～(4)の問いに答えよ。

下図は、 Zn^{2+} の濃度 $[\text{Zn}^{2+}] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ 、温度 298 K、圧力 $p = 1 \text{ bar}$ における亜鉛のプルベ図の一部である。ただし、 Zn^{2+}/Zn 系に関する標準(電極)電位は、 $E^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.76 \text{ V}$ である。また、標準状態において $\ln 10 \times (RT/F) = 0.059 \text{ V}$ (F : ファラデー定数, R : 気体定数, $T = 298 \text{ K}$)、水酸化亜鉛の溶解度積 $K_{\text{sp}, \text{Zn}(\text{OH})_2} = 4.0 \times 10^{-17} (\text{mol dm}^{-3})^3$, $\log_{10} 2 = 0.30$ とせよ。

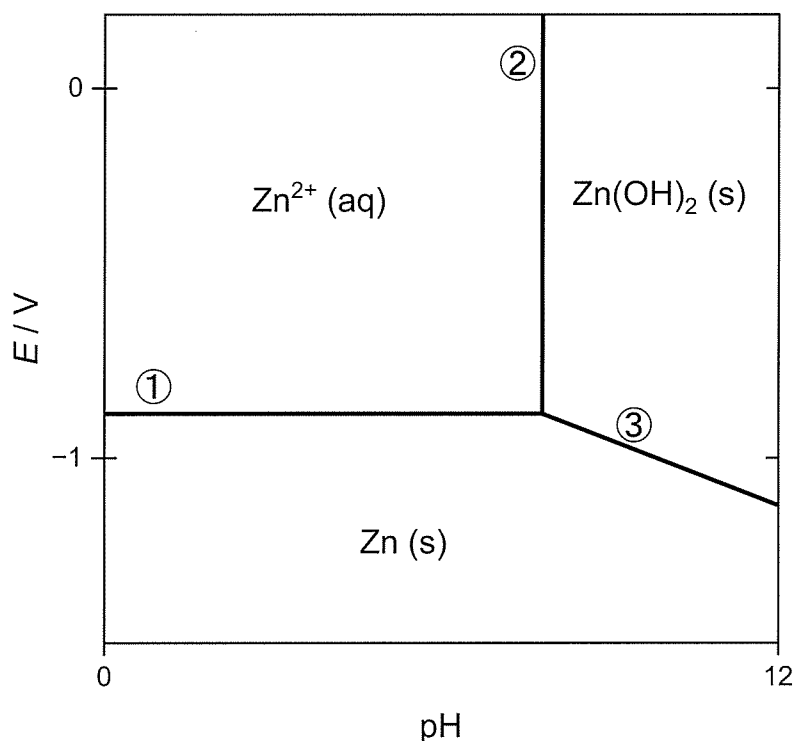


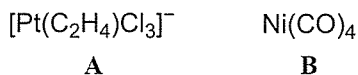
図 亜鉛のプルベ図 (一部)

- (1) 図中の水平な直線①が表す平衡の反応式および電位を記せ。
- (2) 図中の垂直な直線②が示す pH を求めよ。
- (3) 図中の直線③における電位と pH の関係を式で示せ。
- (4) Zn^{2+} の濃度が低下すると、図中の各直線(①～③)はどのように変化するか理由を付して簡潔に述べよ。

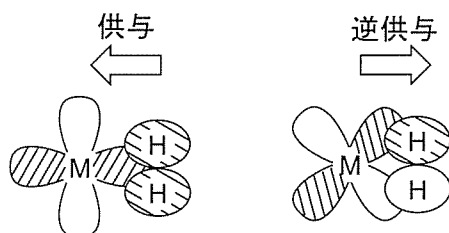
(次頁へ続く)

問3 以下の金属錯体 **A**–**D** に関する (1) ~ (4) の問いに答えよ。

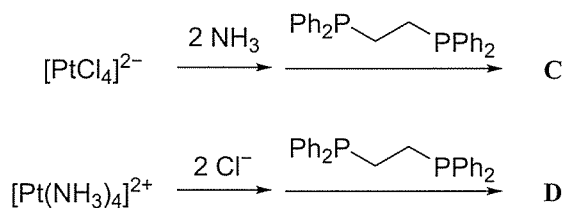
- (1) 下記の錯体 **A**, **B** の (a) 配位様式のわかる分子構造を示し, 中心金属の (b) 形式酸化数を答えよ。



- (2) 錯体 **A**, **B** の d 軌道のエネルギー準位図を示し, 図中に d 電子の電子配置 (基底状態) を示せ。なお, 電子はスピンの向きがわかるように矢印で示せ。
- (3) 錯体 **A** のエチレン, および錯体 **B** の一酸化炭素の配位結合における金属原子の d 軌道と配位子の分子軌道の重なりを, 下図の金属二水素錯体の例に基づいて, それぞれ図示せよ。なお, 軌道の位相の正負は斜線の有無で示すこと。



- (4) 下記の反応式において生成する錯体 **C**, **D** の構造を示せ。なお, トランス効果は $\text{NH}_3 < \text{Cl}^- < \text{PR}_3$ の順に大きく, 1,2-ビス (ジフェニルホスフィノ) エタン配位子は二座配位するものとする。



(次頁へ続く)

問4 以下の酸化物の構造に関する文章を読み、(1)～(3)の問いに答えよ。

多くの酸化物において、その構造中の酸化物イオンに注目すると、それらは最密充填構造をとる。そのほとんどは、abab…の繰り返しからなる〔①〕最密充填と abcabc…の繰り返しからなる〔②〕最密充填である。後者の場合、金属イオンが八面体間隙サイトを全て占める構造を〔③〕構造という。その例として、ウスタイト FeO がある。ウスタイトでは、〔④〕の欠損が生じやすいことが知られている。スピネル構造 AB_2O_4 でも酸化物イオンは後者の積層パターンをとる。^(a)正スピネルでは、A カチオンは四面体間隙サイトの〔⑤〕, B カチオンは八面体間隙サイトの〔⑥〕を占めている。

- (1) 空欄①～⑥に適切な語句や数値を記入せよ。⑤, ⑥は {全て, $2/3$, $1/2$, $1/3$, $1/4$, $1/8$, $1/16$ } から選べ。
- (2) 最密充填構造をつくる酸化物イオンを剛体球とみなし、互いに接していると仮定したとき充填率は何%か、導出過程とともに有効数字2桁で答えよ。
- (3) 下線(a)の場合とは異なり、A カチオンの全てが八面体間隙サイトを占め、B カチオンが残りの八面体間隙サイトと四面体間隙サイトの全てを占有する場合は逆スピネルと呼ばれる。 $Co^{II}Cr^{III}_2O_4$ ($Co^{II}: d^7, Cr^{III}: d^3$) は正スピネル, 逆スピネルのいずれの構造をとるか、八面体と四面体の結晶場分裂パラメーター(それぞれ Δ_o , Δ_T とする)を用いて理由とともに答えよ。ここで $\Delta_T = 4/9 \Delta_o$ の関係を用いよ。