

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)

2022年度入学資格試験問題

第1日 (2021年8月23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。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)

問1 以下の文章を読んで、各問いに答えよ。ただし、 N_A はアボガドロ定数、 k_B はボルツマン定数、 h はプランク定数、 c は光速度を表す。

一定の組成を持つ閉鎖系を考える。内部エネルギー U を体積 V と温度 T のみの関数として、内部エネルギー変化 dU は次のように表される。

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \quad (\text{i})$$

ここで、右辺第一項の偏導関数は内圧 π_T と呼ばれ、右辺第二項の偏導関数は定容熱容量 C_V と呼ばれる。内圧 π_T は圧力と同じ次元を持ち、理想気体では $\pi_T = 0$ となる。次に実在気体の場合を考える。一般に、体積の増加によって分子間の平均距離が増加する。実在気体において ア が働く場合、体積増加に伴いポテンシャルエネルギーが増加し、内部エネルギーが上昇するので $\pi_T > 0$ となる。理想気体の場合や、有限の π_T をもつ実在気体でも イ 条件下では、 U は温度のみの関数となる。

$$dU = C_V dT \quad (\text{ii})$$

U は系を構成する分子の運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの和であり、分子運動の観点から U は ウ ・ エ ・ 振動の3つのエネルギーの和として考える。系に熱もしくは仕事を加えられると、系を構成する分子の内部エネルギーが増加する。単原子分子からなる理想気体の C_V は ウ 運動のみに由来するが、多原子分子では、 エ 運動・振動運動の寄与が加わるため、多原子分子の C_V は単原子分子の場合よりも大きくなる。単一組成の物質 n の気体について、定容熱容量 C_V を n 、 N_A 、 k_B で表すと、単原子分子の場合は オ 、二原子分子の場合は カ 、非直線型の多原子分子の場合は キ となる。

次に、振動運動の C_V への寄与を考える。調和振動子とみなすことのできる二原子分子を考えると、振動運動のエネルギー準位は $\varepsilon_{\text{vib}}(v) = (v + 1/2)hc\tilde{\nu}$ で表される。ここで、 v は量子数、 $\tilde{\nu}$ は基本振動の波数を表す。ボルツマン分布に基づいて、温度 T における $v=0$ に対する $v=1$ の準位の占有比 N_1/N_0 は、 β 、 h 、 c 、 $\tilde{\nu}$ を用いると $N_1/N_0 =$ ク となる。ここで、 $\beta = 1/(k_B T)$ とする。

調和振動子近似のもとでの分子分配関数に対する振動運動の寄与 q_{vib} は

$$q_{\text{vib}} = \sum_{v=0}^{\infty} e^{-\beta hc\tilde{\nu}(v+\frac{1}{2})} \quad (\text{iii})$$

となり、この等比級数を計算すると次のようになる。

$$q_{\text{vib}} = \frac{e^{-\frac{\beta hc\tilde{\nu}}{2}}}{1 - e^{-\beta hc\tilde{\nu}}} \quad (\text{iv})$$

(次頁へ続く)

- (1) ~ に当てはまる最も適切な語句を答えよ。
- (2) ~ に当てはまる最も適切な式を答えよ。
 運動・ 運動に関しては、1つの自由度あたり $(1/2)k_B T$ に相当するエネルギーが均等に分配される均分定理が適用でき、振動の寄与は無視できるものとする。
- (3) に当てはまる最も適切な式を答えよ。
- (4) 温度 T における1分子あたりの振動エネルギーの期待値 $\langle \varepsilon_{\text{vib}} \rangle$ を β , h , c , $\tilde{\nu}$ で表せ。導出過程も示すこと。ここで、エネルギーの期待値は分配関数を用いて次のように表される。

$$\langle \varepsilon_{\text{vib}} \rangle = - \frac{\partial (\ln(q_{\text{vib}}))}{\partial \beta}$$

- (5) 分配関数を用いて求められた振動エネルギーの期待値は、振動運動による内部エネルギーへの寄与として考えられる。(4) で求めた $\langle \varepsilon_{\text{vib}} \rangle$ を用いると、振動運動に由来する物質量 n の気体の定容熱容量 C_V^{vib} は次のように表される。

$$C_V^{\text{vib}} = n N_A k_B \left(\text{ケ} q_{\text{vib}} \right)^2$$

C_V^{vib} の導出過程を示し、 に当てはまる適切な式を β , h , c , $\tilde{\nu}$ を用いて答えよ。

- (6) 低振動数モードが存在する多原子分子の場合や高温条件においては、定容熱容量に対する振動の寄与は無視できなくなる。 $hc\tilde{\nu} \ll k_B T$ が成立する十分な高温において、物質量 n の気体の定容熱容量 C_V への振動モード1つあたりの寄与を n , N_A , k_B で表せ。

(次頁へ続く)

問2 以下の文章を読んで、各問いに答えよ。

エチレン分子の分子軌道の計算法を考える。 π 電子のみを考慮し、炭素原子の $2p$ 軌道のうち分子平面に対して垂直方向に広がる $2p_z$ 軌道の線形結合で分子軌道を近似する。炭素原子に図1の様に番号を付け、 i 番目の炭素原子の $2p_z$ 軌道を χ_i と書くとき、分子軌道 ψ は軌道係数を c_i として以下のように表せる。

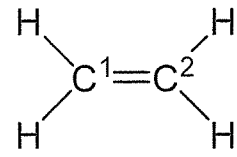


図1

$$\psi = c_1\chi_1 + c_2\chi_2 \quad (\text{i})$$

軌道エネルギーを E 、ハミルトニアンを \hat{H} として、軌道エネルギーと軌道係数を求める式は、

$$\begin{pmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0 \quad (\text{ii})$$

となる。ただし、

$$H_{ij} = \int \chi_i^* \hat{H} \chi_j d\tau, \quad S_{ij} = \int \chi_i^* \chi_j d\tau \quad (\text{iii})$$

のように全空間で積分した行列要素を略記している。ヒュッケルの分子軌道法では、行列要素の対角成分 ($i = j$) に対して

$$H_{ii} = \alpha, \quad S_{ii} = 1 \quad (\text{iv})$$

非対角成分 ($i \neq j$) に対して

$$\begin{aligned} S_{ij} &= 0 \\ H_{ij} &= \beta < 0 \quad (i, j \text{ が結合している場合}) \\ H_{ij} &= 0 \quad (\text{それ以外}) \end{aligned} \quad (\text{v})$$

のように仮定する。この仮定のもとで(ii)式が自明でない解を持つためには、行列要素を α と β で表した永年方程式

$$\boxed{\text{ア}} = 0 \quad (\text{vi})$$

が満たされなければならない。その解として得られる軌道エネルギー E_k をエネルギーの低い方から α と β で表すと

$$\begin{aligned} E_1 &= \boxed{\text{イ}} \\ E_2 &= \boxed{\text{ウ}} \end{aligned} \quad (\text{vii})$$

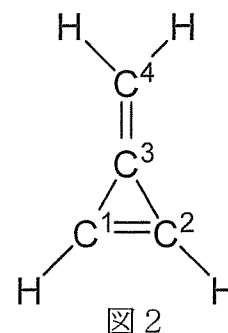
となる。軌道係数は、(ii)式及び軌道の規格化条件より求めることができる。

(次頁へ続く)

同様にヒュッケル法を用いて、3-メチレンシクロプロペンの分子軌道を求める。炭素原子に図2の様に番号を付けると、分子軌道は

$$\psi = c_1\chi_1 + c_2\chi_2 + c_3\chi_3 + c_4\chi_4 \quad (\text{viii})$$

のように表せる。ヒュッケル近似により軌道エネルギーと軌道係数を求める方程式は α , β を用いて



$$\begin{matrix} \boxed{\text{工}} & \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} = 0 \end{matrix} \quad (\text{ix})$$

となり、永年方程式は $x = (\alpha - E) / \beta$ とすると

$$(x-1)(x-1.48)(x+2.17)(x+0.311) = 0 \quad (\text{x})$$

と書ける。これを解くと、軌道エネルギー E_k はエネルギーの低い方から順に、 α , β を用いて

$$\begin{aligned} E_1 &= \boxed{\text{オ}} \\ E_2 &= \boxed{\text{カ}} \\ E_3 &= \alpha - \beta \\ E_4 &= \boxed{\text{キ}} \end{aligned} \quad (\text{xi})$$

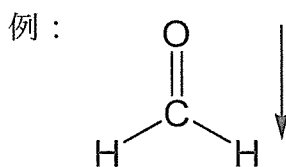
となる。軌道エネルギー E_k に対応する規格化された分子軌道 ψ_k は、

$$\begin{aligned} \psi_1 &= 0.52\chi_1 + 0.52\chi_2 + 0.61\chi_3 + 0.28\chi_4 \\ \psi_2 &= 0.37\chi_1 + 0.37\chi_2 - 0.25\chi_3 - 0.82\chi_4 \\ \psi_3 &= c_1\chi_1 + c_2\chi_2 + c_3\chi_3 + c_4\chi_4 \\ \psi_4 &= 0.30\chi_1 + 0.30\chi_2 - 0.75\chi_3 + 0.51\chi_4 \end{aligned} \quad (\text{xii})$$

となる。

(次頁へ続く)

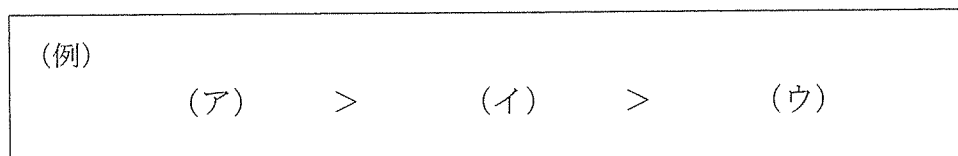
- (1) 空欄 ア ~ キ に当てはまる最も適切な数式を答えよ。
- (2) 3-メチレンシクロプロペンの全 π 電子エネルギーを求め、エチレン2分子の全 π 電子エネルギーと比較して、どちらがどれだけ安定であるか答えよ。ただし、 α , β はすべての炭素原子と炭素原子間結合で等しいとする。
- (3) (xii)式で示した、3-メチレンシクロプロペンの分子軌道 ψ_3 の規格化された軌道係数を求めよ。
- (4) 分子軌道の係数を二乗した $(c_i)^2$ は、その軌道による炭素原子 i 上に割り当てられた π 電子の「部分的な電荷」と解釈できる。ヒュッケルの分子軌道法の結果を用いて、3-メチレンシクロプロペンの基底状態での各炭素原子上における、「部分的な電荷」の全 π 電子の合計を、計算式を示した上で数値計算し、電気素量単位で答えよ。
- (5) 3-メチレンシクロプロペンの基底状態における電気双極子モーメント（永久双極子モーメント）の方向を（4）で求めた結果より予測し、理由を付して答えよ。双極子モーメントの方向は、下の例にならって分子の構造を描きその横に部分的な電荷が相対的に負から正の方向に向いた矢印で記せ。



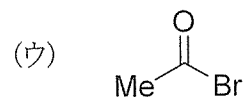
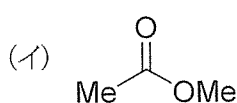
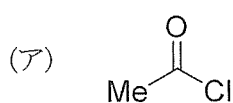
- (6) 3-メチレンシクロプロペンの HOMO から LUMO に一電子励起した状態では電気双極子モーメントの方向はどうなるか。(4), (5)と同様に各炭素原子上の部分的な電荷と電気双極子モーメントの方向を答えよ。各炭素原子上の電荷は計算式を示した上で数値計算し、電気双極子モーメントの方向は(5)の例にならって矢印で示し、理由を付して答えよ。ただしここでは、基底状態と励起状態で分子構造は変化しないものとする。

有機化学 (200点) (必須問題)

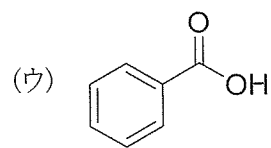
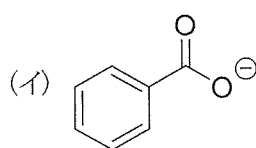
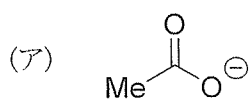
問1 以下の(1)～(4)の問いに答えよ。なお、(1)～(3)の解答は、例に従い不等号を用いて記号で答えよ。



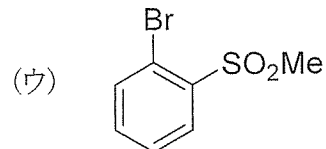
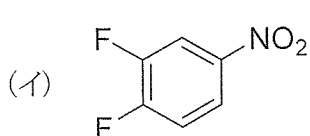
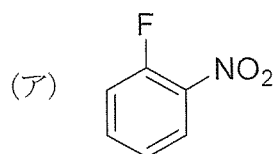
(1) 以下の化合物(ア)～(ウ)を、塩基存在下で加水分解した。反応が速いものから順に並べよ。



(2) 以下の化合物(ア)～(ウ)について、求核性の高いものから順に並べよ。

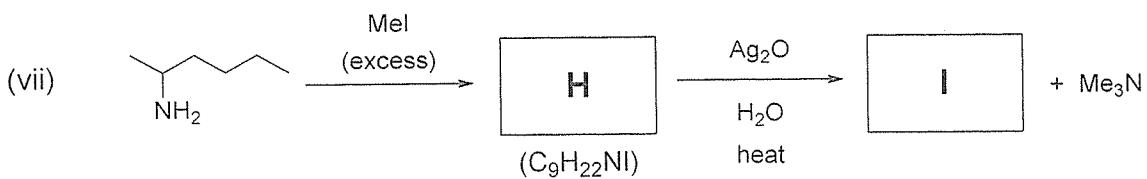
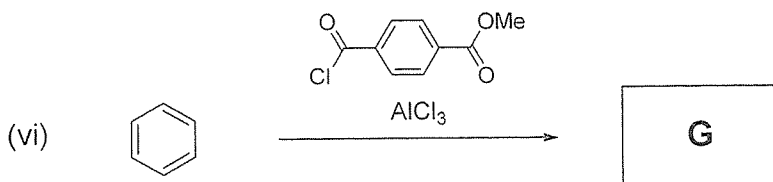
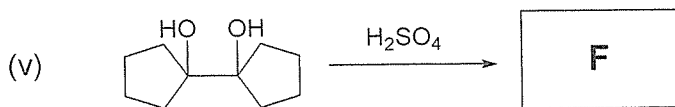
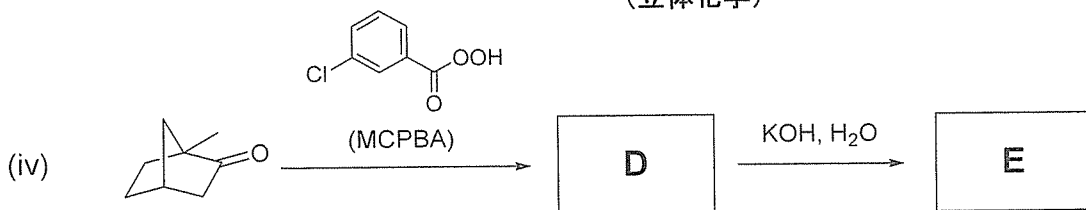
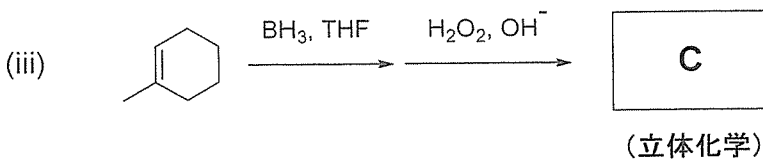
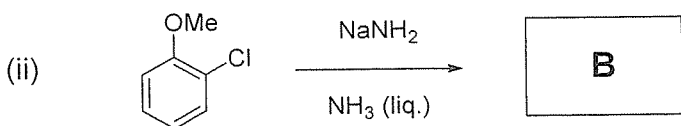
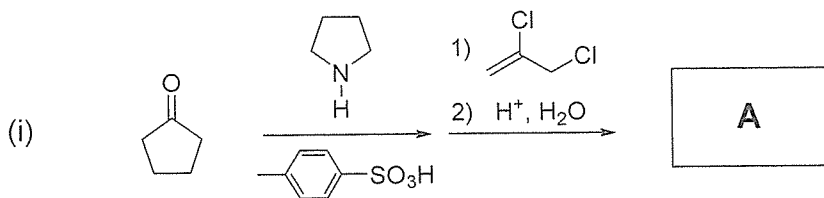


(3) 以下の化合物(ア)～(ウ)について、芳香族求核置換反応を行った。反応が速いものから順に並べよ。



(次頁へ続く)

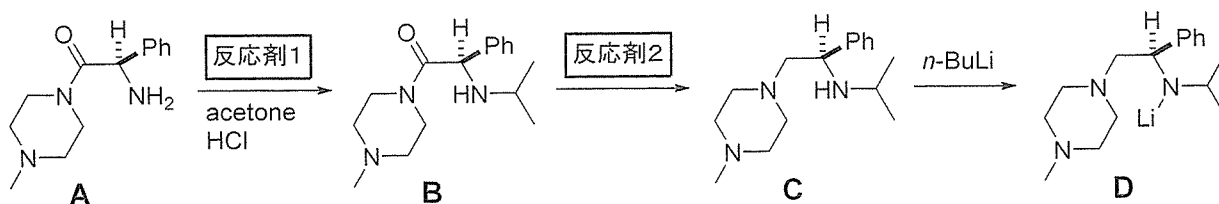
- (4) (i) ~ (vii) に示した合成反応について、空欄 **A** ~ **I** にあてはまる最も適切な化合物の構造式を記せ。なお、化合物 **C** については、立体化学がわかるように記せ。



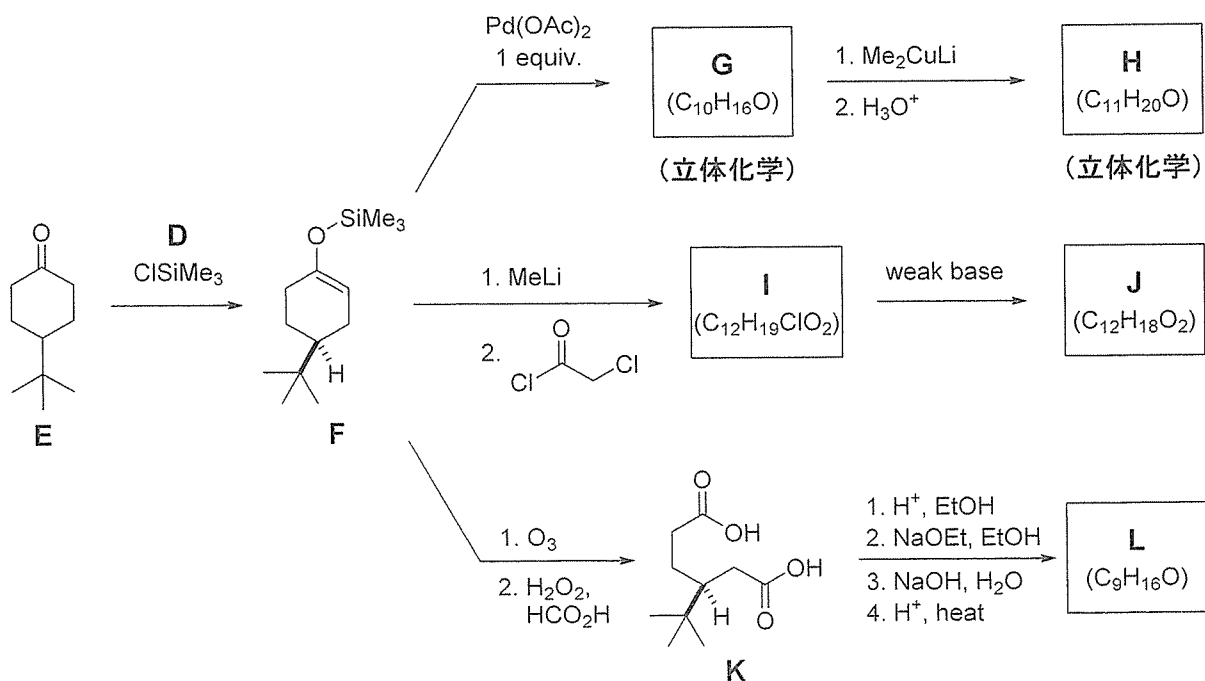
(次頁へ続く)

問2 光学活性リチウムアミド **D** の合成経路 ①, および **D** を用いる合成経路 ②
 について, (1) ~ (5) の問いに答えよ。

合成経路 ①



合成経路 ②



(次頁へ続く)

- (1) 合成経路 ① の化合物 **A** は、以下に示す化合物 **M** と **N** との縮合反応により得られるが、その際、Cbz 基を用いて **M** のアミノ基の保護—脱保護を行う必要がある。



- (i) 保護—脱保護を行わないと化合物 **A** の収率が低下する。理由を答えよ。
- (ii) Cbz 基の脱保護は、酸性条件で行う必要がある。塩基性条件が適さない理由を答えよ。

- (2) 合成経路 ① の 反応剤 1 および 反応剤 2 として最も適切なものを、以下の (ア) ~ (カ) からそれぞれ一つずつ選び、記号で答えよ。

- (ア) NaH (イ) NaBH₄ (ウ) NaBH₃(CN)
 (エ) LiAlH₄ (オ) *i*-Bu₂AlH (カ) Li, NH₃

- (3) (1) に示した化合物 **M**、および合成経路 ② に示した化合物 **F** の絶対配置を、*R* または *S* で答えよ。

- (4) 合成経路 ② の化合物 **E** から **F** が生成する反応の機構を、電子の流れを表す曲がった矢印を用いて記せ。なお、化合物 **D** は、Li-NR₂ と簡略化して表記してよい。また、立体化学は考慮しなくてよい。

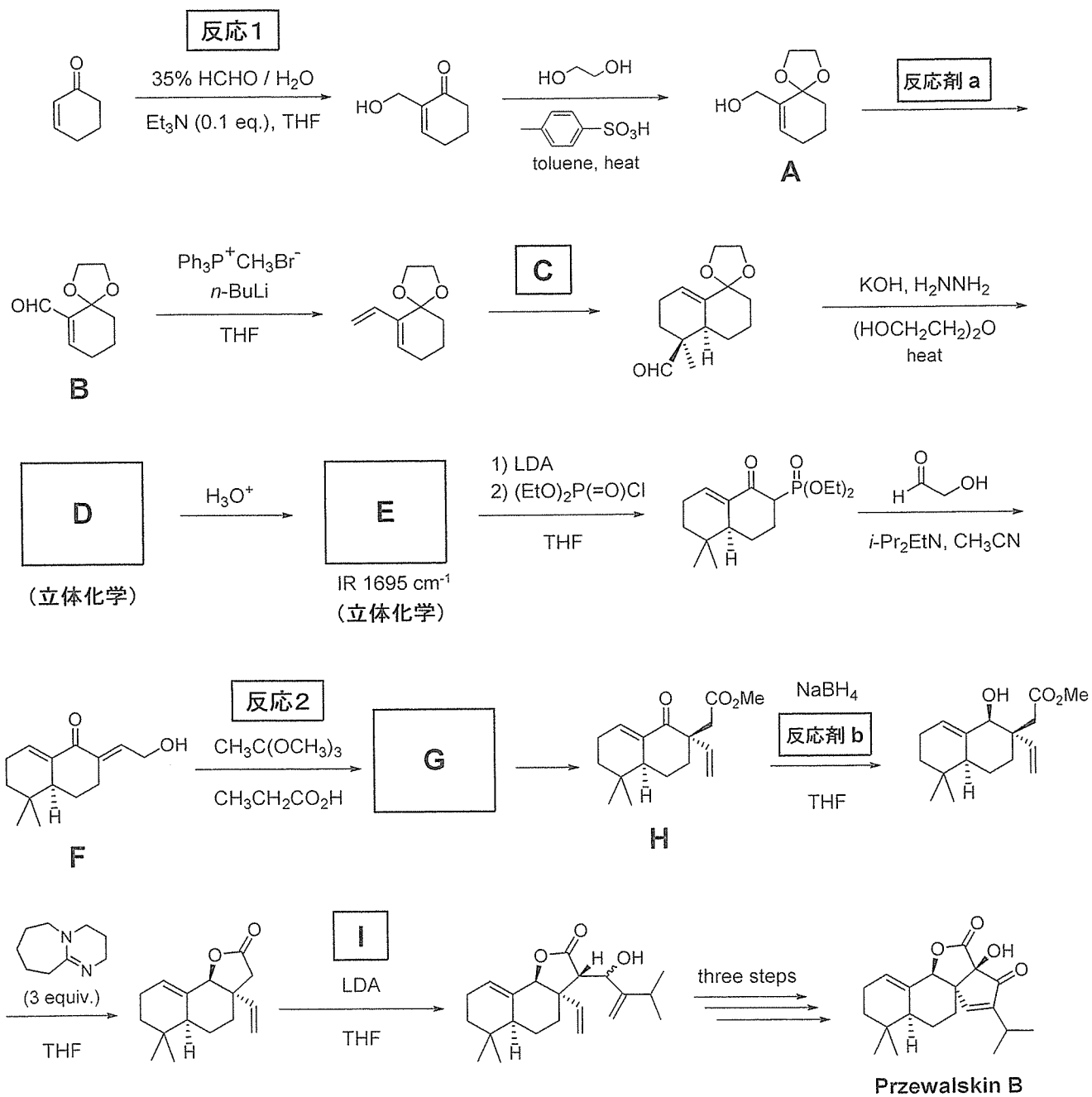
(次頁へ続く)

(5) 以下の (a)～(c) に示す構造と反応に関する情報に基づき、**合成経路 ②** の化合物 **G** ～ **J** および **L** に当てはまる最も適切な化合物の構造式を記せ。
なお、化合物 **G** および **H** については、立体化学がわかるように記せ。

- (a) 化合物 **G** は、不斉炭素原子を 1 つ有する。また、 ^1H NMR スペクトルでは、 δ 6.95 ppm (積分値 1H) と 5.97 ppm (積分値 1H) にピークが観測され、IR スペクトルでは、 1680 cm^{-1} に強い吸収が観測された。
- (b) 化合物 **J** は 5 員環を有する。
- (c) 化合物 **L** は、化合物 **K** から生成したジエステルの分子内交差 Claisen 縮合反応 (Dieckmann 縮合反応) により生成する。

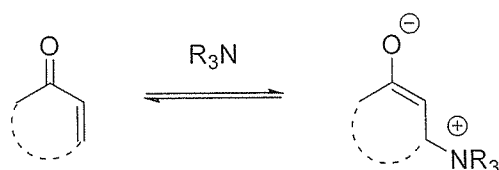
(次頁へ続く)

問3 抗 HIV 活性を有する天然物 Przewalskin B の全合成について、(1) ~ (6) の間に答えよ。



(次頁へ続く)

- (1) 化合物 **A** から化合物 **B** を一段階で合成するための **反応剤 a** (複数の化合物を組み合わせても良い) を、化学式で記せ。
- (2) **反応剤 b** を化学式で記せ。また、**反応剤 b** を添加せず、 NaBH_4 のみを用いて反応を行った場合に得られる化合物の構造式を記せ。なお、立体化学は考慮しなくてよい。
- (3) 化合物 **C** および **I** の構造式を記せ。
- (4) α, β -不飽和カルボニル化合物と第三級アミンは、可逆的に反応し、以下の平衡状態をとる。これを参考にし、**反応 1** の反応機構を、電子の流れを表す曲がった矢印を用いて記せ。



- (5) 化合物 **D** および **E** の構造式を、立体化学がわかるように記せ。
- (6) **反応 2** では、まず、プロピオン酸存在下での allyl alcohol **F** と $\text{CH}_3\text{C}(\text{OCH}_3)_3$ との反応により、中間体 **G** が生成する。続いて、**G** の Claisen 転位反応が進行し、目的とする生成物 **H** がジアステレオ選択的に得られた。中間体 **G** の構造式を記せ。

無機化学（150点）（必須問題）

問1 次の文章を読んで、各問いに答えよ。

以下の（1）から（8）の記述にはそれぞれ一箇所のみ誤りがある。正しい記述になるように例を参考にして誤っている箇所を指摘して修正せよ。なお、修正できる箇所は下線部に限られるものとする。

【設問例】 アルゴンは17族の元素である。

【解答例】 17族 → 18族

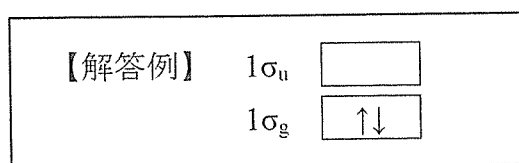
- （1） 3d 軌道では、主量子数 $n=3$ 、方位量子数 $l=2$ から、動径節は1となる。
- （2） 族数と最高酸化数が一致しない3d 系列の元素は、7族から12族である。
- （3） モルイオン化エンタルピーは、イオン化エネルギーより、 RT だけ大きい（但し、 R と T はそれぞれ気体定数と絶対温度である）。
- （4） ブレンステッド酸は電子対供与体であり、求核剤として利用される。
- （5） 等核二原子分子の各原子にある2つの2p 軌道は、核を結ぶz軸を含む節面を持っている。これらを重ね合わせてできる分子軌道が δ 軌道である。
- （6） 正四面体結晶場の下では、d軌道は三重に縮重した低エネルギー軌道と二重に縮重した高エネルギー軌道に分裂する。
- （7） ルミネセンスとは、錯体が電子的に励起された後、電磁波を放出する現象の一つである。スピン多重度の変化を伴って放出された電磁波を蛍光という。
- （8） $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ においては、金属の酸化数は0であり、金属上で孤立電子対が入っている p軌道が一酸化炭素の空の反結合性軌道と相互作用する逆供与が起こっている。

（次頁へ続く）

問2 次の文章を読んで、各問いに答えよ。

1 4族の元素は炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、鉛の5種類である。これらの元素の酸化状態は4価であることが多いが、鉛だけは例外で最も一般的な酸化状態は2価である。このように鉛のようなp-ブロック元素において低酸化状態が安定になることを(ア)効果と呼ぶ。これらの元素は比較的地球上に豊富に存在しており、古くから人類が利用してきた。例えば、飲料としてなじみ深い炭酸水は水と二酸化炭素に圧力を加えて製造される。炭酸はプロトンをも2個以上供与できる多塩基酸であり、(イ)アクア酸、ヒドロキソ酸、オキソ酸に分類される。ケイ素を主成分とするガラスは硬くて透明なため、宝飾品・食器・建具などに利用されてきた。ガラスは特定の結晶構造を持たない(ウ)と呼ばれる準安定な状態をとっている。ブリキは、腐食に耐性を持つスズを鉄に電気(エ)して製造され、缶やバケツなどに利用されている。鉛蓄電池は(オ)一次、二次、三次電池として幅広く利用されており、比較的高い電圧を取り出すことができることが特徴である。

- (1) 文章中の(ア)から(オ)に当てはまる最も適切な語句を答えよ。ただし、(イ)と(オ)については、選択肢の中から最も適切な語句を選べ。
- (2) 等核二原子分子 C_2 について、以下の例に従って回転および反転に関する対称性がわかるように分子軌道エネルギー準位図を示せ。ただし、内殻電子については記述しなくてよい。



- (3) 二酸化炭素が持つ振動モードのうちラマン活性であるものを答えよ。さらに、その振動モードを構造式と矢印で図示し、ラマン活性を示す理由を述べよ。

(次頁へ続く)

- (4) 99%程度の純度を持つ単体のケイ素は二酸化ケイ素を高純度のコークスで還元して作られる。この還元は 1700 °C以上の温度でのみ可能である。この情報を基にケイ素のエリングラム図の概略を示せ。ただし、エリングラム図の縦軸の具体的な数値は記載しなくてもよいが、縦軸が何を示し、その大小関係が明確になるように記載せよ。
- (5) 4つのハロゲン化スズ(IV) (フッ化物, 塩化物, 臭化物, ヨウ化物) のルイス酸性の強さの順を各化合物の化学式と不等号で示せ。
- (6) 鉛蓄電池における正極と負極の半反応式をそれぞれ示せ。さらに、図1のラチマー図を参考にして、鉛蓄電池の標準反応ギブズエネルギーを求めよ。ただし、ファラデー定数 F は $9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ とせよ。

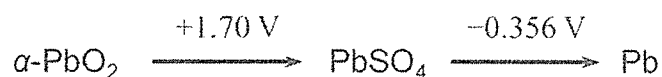


図1 酸性溶液中の鉛のラチマー図

(次頁へ続く)

問3 結晶に関する以下の文章を読み、問いに答えよ。

有限の大きさをもつ分子とは異なり、結晶は①対称性を有するため、回転対称操作は②種類に限定されてしまう。晶系は、三斜晶、単斜晶、立方晶、正方晶、菱面体晶、直方晶、③の7種類に区分される。これに単位格子内の等価な点を考慮した④格子は14種類ある。また、三次元結晶では、⑤操作と映進操作が加わることで230種類の空間群が得られる。2011年のノーベル化学賞を授与されたシェヒトマンが発見した⑥には、5回対称など通常の結晶では許されない対称性がみられる。

図2に示すルチル型構造 AO_2 は正方晶系であり、^(a)金属 A は八面体配位されている。A の種類によりさまざまな物性が報告されているが、^(b) TiO_2 、 TaO_2 の電気抵抗率の温度変化には違いが見られる。A と O のイオン半径をそれぞれ r_A 、 r_O とする。 AO_6 八面体が理想的に充填されているときの r_A/r_O 比は⑦となる。ここで、A と O の原子量を M_A 、 M_O 、格子定数を a 、 c (nm)、アボガドロ定数を N_A (mol^{-1}) とすると、 AO_2 の密度はこれらを用いて⑧ $\times 10^{27}$ (g m^{-3}) と表される。

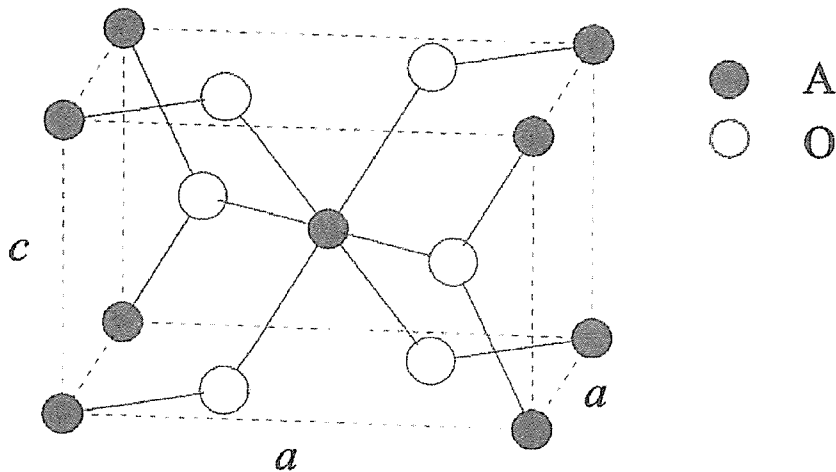


図2 ルチル型構造の結晶構造

- (1) 上記文章の空欄①～⑧に入る適切な語句や数値または式を答えよ。
- (2) 下線部(a)について、金属 A を中心とする八面体は結晶中でどのように連結しているか以下の語句を用いて答えよ。ただし、全て用いる必要はない。
{点共有, 面共有, 稜共有, [100]方向, [001]方向, [111]方向}
- (3) 下線部(b)について、違いを理由とともに簡潔に述べよ。