

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)

2020年度入学資格試験問題

第1日 (2019年8月19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11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)

物理化学 (200点) (必須問題)

問1 以下の問いに答えよ。ただし、 h はプランク定数、 $\beta=1/(kT)$ 、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度を表す。

長さ L の一次元の無限に深い井戸型ポテンシャル $U(x)$ 中の質量 m の単原子分子の運動を考える。ポテンシャル $U(x)$ を

$$U(x) = \begin{cases} 0, & (0 \leq x \leq L) \\ \infty, & (x < 0, L < x) \end{cases}$$

とすると、エネルギー準位は、

$$E_n = n^2 h^2 / (8mL^2) = n^2 \varepsilon, (n = 1, 2, 3, \dots)$$

と表されるが、最低準位のエネルギー E_1 を基準とする相対的なエネルギー ε_n は、

$$\varepsilon_n = \boxed{\text{ア}}$$

となる。長さ L が十分に長いとき、 ε は十分小さいとみなすことが出来る。この運動に縮退はないので分子分配関数 q_X は、

$$q_X = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-(n^2-1)\beta\varepsilon} \approx \int_0^{\infty} e^{-n^2\beta\varepsilon} dn \quad (1)$$

と表される。ここで①上式の n についての和を n についての積分で近似している。

$\int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$ の関係式を用いるとともに、 $\Lambda = h \sqrt{\frac{\beta}{2\pi m}}$ とおくと、式(1)は

$$q_X \approx \boxed{\text{イ}}$$

と表せる。

ここまでの議論を体積 V の②三次元容器(各辺の長さが L_x, L_y, L_z で、 $V = L_x L_y L_z$) に入っている単原子分子の運動に拡張すると、分子分配関数 q は、 V と Λ を用いて

$$q = \boxed{\text{ウ}}$$

と表される。

(1) $\boxed{\text{ア}} \sim \boxed{\text{ウ}}$ に最も適切な式を記入せよ。

(2) 下線部①の積分近似が成り立たないのはどのような状況か、説明せよ。ただし、 n が小さい状況は除く。問題文中の記号を用いても構わない。

(3) 下線部②について、 Λ の次元を答えよ。

(次頁へ続く)

- (4) 分子分配関数 q から1分子あたりの三次元並進運動の平均エネルギー $\langle \varepsilon \rangle$ を導出せよ。
- (5) 下線部③の分子 N 個からなる気体の場合、そのカノニカル分配関数 Q は、 $Q = \frac{q^N}{N!}$ と表される。また圧力 p は、 $p = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T$ と表される。これらの式と本文中で求めた分子分配関数 q から理想気体の状態方程式が導けることを示せ。

(次頁へ続く)

問2 ブタジエン (C₄H₆) とシクロブタジエン (C₄H₄) に関する次の文章を読み、以下の問いに答えよ。下図のCの添え字は炭素原子の番号とする。

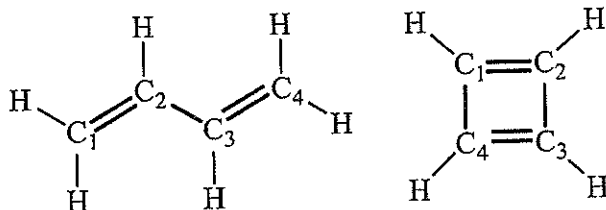


図1 ブタジエン(左)とシクロブタジエン(右)

4個の炭素原子からなる平面状のπ共役化合物のπ軌道について、σ軌道とπ軌道は分離することができるとして、π軌道のみを考える。i番目の炭素原子の2p_z原子軌道をχ_iとする。ア近似によって分子軌道Ψは次のように表される。

$$\Psi = \sum_{i=1}^4 c_i \chi_i$$

軌道係数 c_i は、次のイ方程式の解によって与えられる。

$$\begin{pmatrix} \alpha_1 - E & \beta_{12} - ES_{12} & \beta_{13} - ES_{13} & \beta_{14} - ES_{14} \\ \beta_{21} - ES_{21} & \alpha_2 - E & \beta_{23} - ES_{23} & \beta_{24} - ES_{24} \\ \beta_{31} - ES_{31} & \beta_{32} - ES_{32} & \alpha_3 - E & \beta_{34} - ES_{34} \\ \beta_{41} - ES_{41} & \beta_{42} - ES_{42} & \beta_{43} - ES_{43} & \alpha_4 - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} = 0$$

ここで、Eは分子軌道のエネルギーである。α_i、β_{ij}およびS_{ij}は次のように表される。

$$\alpha_i = \int \chi_i^* \hat{H} \chi_i d\tau, \quad \beta_{ij} = \int \chi_i^* \hat{H} \chi_j d\tau (i \neq j), \quad S_{ij} = \int \chi_i^* \chi_j d\tau (i \neq j)$$

ここで、α_iはウ積分、β_{ij}はエ積分、S_{ij}はオ積分、Ĥは1電子ハミルトニアンである(ただしβ_{ij}<0とする)。ヒュッケル近似で用いられるα、βおよびEを用いて、ブタジエンとシクロブタジエンのイ行列式を表すとカ、キとなる。各行列要素をβで割って、(α-E)/β=xとおき、左辺を展開すると、4次方程式x⁴-3x²+1=0、クがそれぞれ得られる。

- (1) 空欄ア～クに当てはまる語句または式を答えよ。ここで、カはブタジエン、キ、クはシクロブタジエンに対応する式である。

(次頁へ続く)

(2) ヒュッケル近似について、 α_i 、 β_{ij} および S_{ij} にそれぞれどのような仮定を適用したか、具体的な内容を説明せよ。

(3) ク に当てはまる 4 次方程式を解き、シクロブタジエンの分子軌道エネルギー E を α および β を用いて表せ。

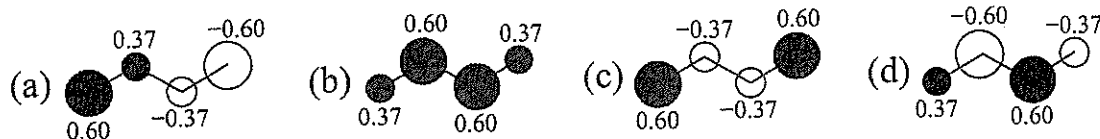
$$\varphi_4 \text{ ————— } E_4 = \alpha - 1.62\beta$$

(4) $x^4 - 3x^2 + 1 = 0$ の解から得られるブタジエンの分子軌道エネルギーを図示すると右図のようになる（縦軸方向は軌道エネルギーを表している）。ブタジエンの分子軌道 $\varphi_1 \sim \varphi_4$ に対応する分子軌道として正しいものを、下記の(a)~(d)の中からそれぞれ選択せよ。下記の図では分子軌道の位相を●, ○を用いて表しており、数値は軌道係数の値と符号(±)を表しているものとする。

$$\varphi_3 \text{ ————— } E_3 = \alpha - 0.62\beta$$

$$\varphi_2 \text{ — } \updownarrow \text{ — } E_2 = \alpha + 0.62\beta$$

$$\varphi_1 \text{ — } \updownarrow \text{ — } E_1 = \alpha + 1.62\beta$$



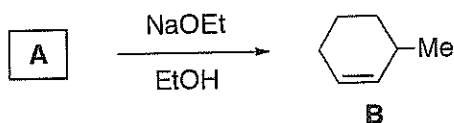
(5) ブタジエンの HOMO-LUMO 遷移に対応する 1 電子励起エネルギーを $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ の単位で答えよ。また、1 電子励起エネルギーは光の吸収波長に換算すると何 nm となるか答えよ。計算過程も含めて回答すること。炭素原子の β の値は $-230 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ を用い、必要であれば以下の物理定数を用いよ（プランク定数： $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ 、光速： $c = 3.00 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 、アボガドロ数： $N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ）。

(6) 全 π 電子エネルギー E_{total} は、占有軌道の各 π 電子のエネルギーの和として見積もることができる。ブタジエンとシクロブタジエンの全 π 電子エネルギー E_{total} を α および β の式として表記せよ。また、エチレン分子 (C_2H_4) の全 π 電子エネルギーが $E_{\text{total}} = 2\alpha + 2\beta$ であることを考慮して、ブタジエンおよびシクロブタジエンの π 共役による安定化エネルギーについて記述せよ。

有機化学（200点）（必須問題）

問1 シクロヘキサン環を含む分子式 $C_7H_{13}Br$ で表される化合物について、以下の(1)～(4)の問いに答えよ。ただし、 $CH_3 \leftrightarrow H$ の 1,3-ジアキシャル相互作用：3.8 kJ/mol, $Br \leftrightarrow H$ の 1,3-ジアキシャル相互作用：1.0 kJ/mol の値を考慮すること。

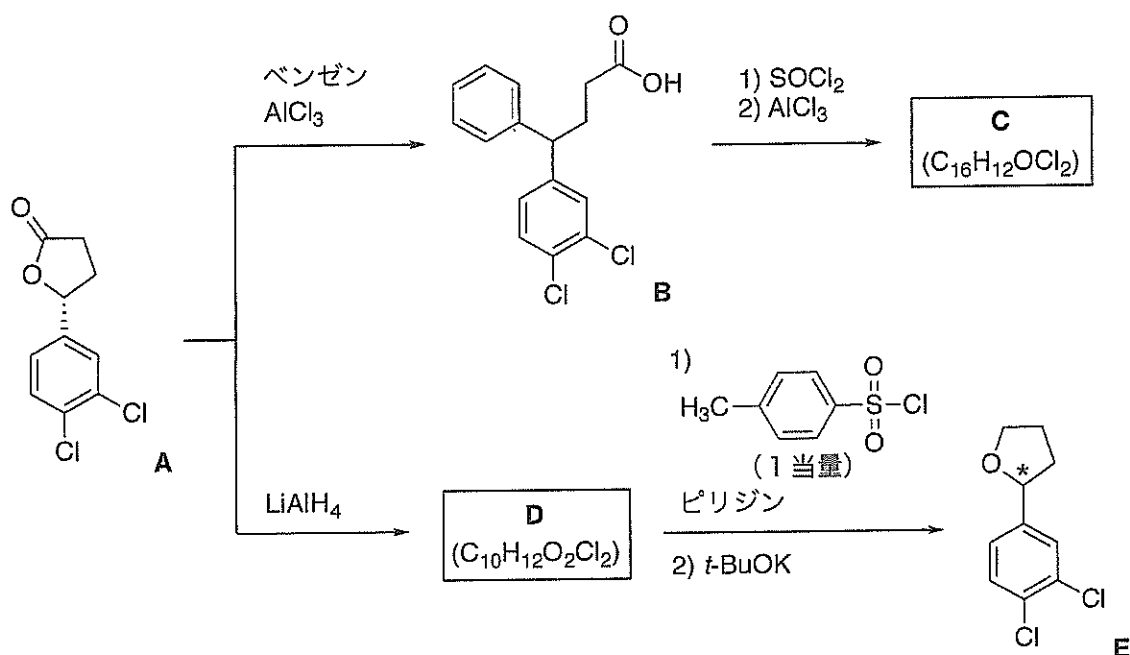
- (1) 化合物のうち、四つのアキラルな化合物の最も安定ないす形配座をそれぞれ記せ。ただし、シクロヘキサン環に結合している全ての水素原子を描くこと。
- (2) (1) で解答した化合物のうち、ジアステレオマーの関係にある二つの化合物の構造式を立体化学がわかるように記せ。
- (3) シクロヘキサン環を含む化合物 **A** ($C_7H_{13}Br$) は、次に示す E2 反応により化合物 **B** のみを与える。**A** の構造式を立体化学がわかるように記せ。また、この反応で **B** のみが生成する理由を記せ。



- (4) IUPAC の規則に従い、化合物 **B** を英語で命名せよ。

(次頁へ続く)

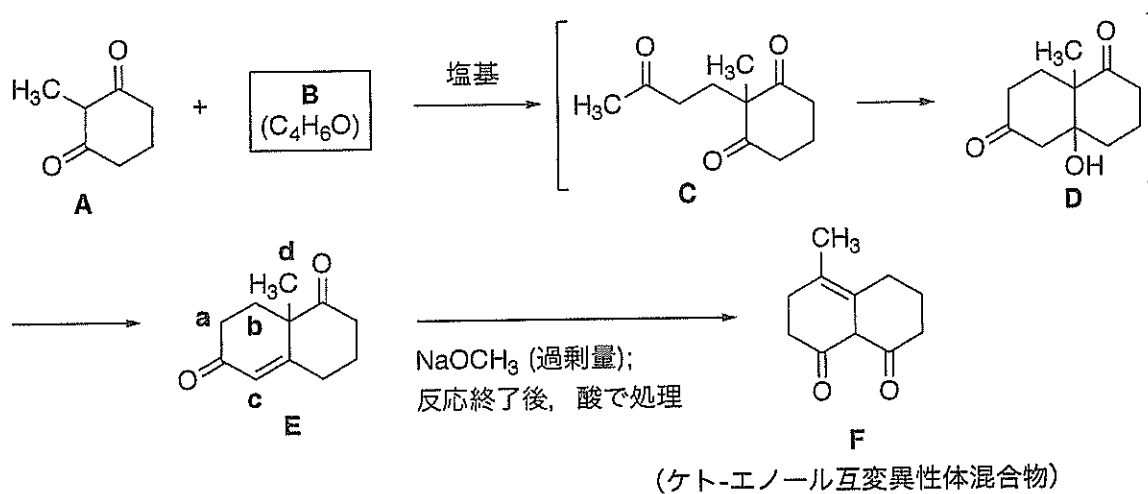
問2 以下に示す合成経路に関して、(1)～(4)の問いに答えよ。



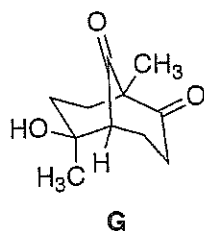
- (1) 光学活性な化合物 **A** に三塩化アルミニウムの存在下でベンゼンを反応させると、化合物 **B** がラセミ体として生じる。電子の流れを表す巻矢印を用いて、化合物 **A** から化合物 **B** が生成する機構を記せ。
- (2) 化合物 **B** に塩化チオニル、次いで三塩化アルミニウムを反応させることで生じる主たる生成物 **C** の構造式を記せ。
- (3) 化合物 **A** に $LiAlH_4$ を作用させたのち、水で処理して得られる化合物 **D** の構造式を立体化学がわかるように記せ。
- (4) 化合物 **D** にピリジン存在下、1当量の塩化トルエンスルホニルを作用させたのち、 $t-BuOK$ を作用させることで生じる化合物 **E** は光学活性、不活性のいずれであるかを示せ。また、光学活性の場合は、*をつけたキラル中心の立体配置を R,S 表示で記せ。

(次頁へ続く)

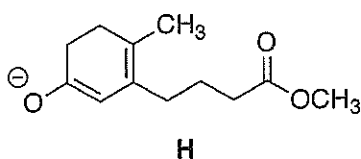
問3 以下に示す合成スキームに関して、(1)～(5)の問いに答えよ。



- (1) 化合物 **B** として適切な構造式を示せ。
- (2) 化合物 **D** から脱水反応により化合物 **E** が生成する反応機構を、電子の流れを表す巻矢印を用いて記せ。
- (3) 化合物 **D** の構造異性体 **G** は、塩基性条件下で脱水しない。この理由を述べよ。



- (4) 化合物 **E** の **a**～**d** の炭素に結合した水素原子の $^1\text{H NMR}$ の化学シフト値 δ が大きいものから、記号 **a**～**d** と不等号 (>) を用いて順に並べよ。
- (5) 化合物 **E** から化合物 **F** が生成する反応は、下記の間mediate **H** を経由する。**E** から **F** が生成する反応機構を、電子の流れを表す巻矢印を用いて記せ。



(4) 乾式還元により Zn 金属を得るとき、適切な還元剤を図 1 の Ellingham 図を参考にして記せ。また、そのときの全反応も記載せよ。

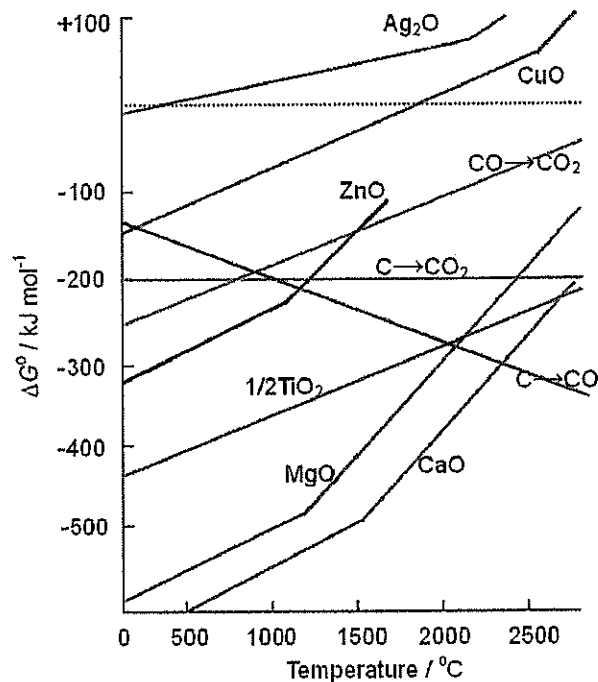


図 1 Ellingham 図

(5) キャリアをドーピングした ZnO は半導体である。Zn と ZnO の電子伝導率は異なる温度依存性を示す。どのように異なるのか、簡単な理由を付して記せ。

(6) $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ を命名せよ。

(7) $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ は正四面体構造を示す。点群を記せ。

(8) $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ と $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ の水和エンタルピー ($-\Delta_{\text{hyd}}H^\circ$) では、中心金属イオンの半径を考えると $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ がより発熱的になることが予想されるが、 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ の値は、それぞれ $-2986 \text{ kJ mol}^{-1}$, $-2936 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。この理由を d 金属イオンの電子配置を考えることにより説明せよ。

(次頁へ続く)

問2 次の文章を読み、以下の問いに答えよ。

(1) 図2のCsClの単位格子の記載方法を参考に、NaClの単位格子を図示せよ。

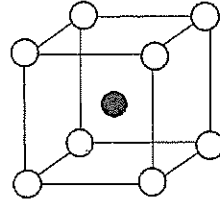


図2 CsClの単位格子 (● Cs⁺, ○ Cl⁻)

(2) CsCl型構造はカチオンとアニオンのイオン半径が近い場合に見られる構造である。ところが、NH₄ClのNH₄⁺のイオン半径はCl⁻に比べ比較的小さいにもかかわらず、窒素が体心にあるCsCl型構造をとる。この理由を簡潔に答えよ。

(3) すべての原子が構造中の正規位置に存在する結晶を完全結晶という。しかし、実際は、あらゆる結晶において欠陥が存在する。欠陥は構造に不規則性を持ち込み、欠陥数の増大に伴い図3のように $T\Delta S$ が変化する。ここで、 T 、 ΔS はそれぞれ絶対温度、エントロピー変化である。また、欠陥の生成は通常吸熱的である。ある温度 T において欠陥が導入された際の予想される自由エネルギー(ΔG)変化について、縦軸をエネルギー、横軸を欠陥濃度として図3を参考に作図せよ。

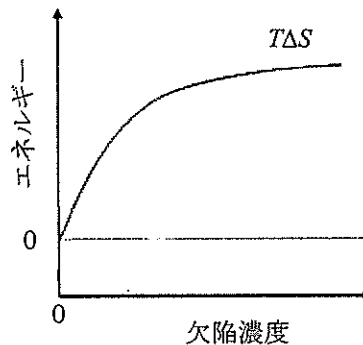


図3 結晶中の欠陥数とエントロピーの関係

(4) NaClのようなイオン結晶で現れる内因性欠陥の名称と特徴を答えよ。

(次頁へ続く)

(5) 結晶の外因性欠陥の例として宝石の原石であるルビーが有名である。ルビーは、 Al_2O_3 の Al^{3+} サイトに不純物原子である Cr^{3+} がドーピングされたものであり、赤色を呈する。 Cr^{3+} は 6 個の O^{2-} イオンに囲まれた八面体サイトに存在しており、着色は Cr^{3+} イオンの d-d 遷移に由来している。図 4 および図 5 に示す田辺・菅野ダイアグラムと Cr^{3+} 錯体の吸収スペクトルを参考に、以下の問いに答えよ。

- (a) 図 4 の (あ) に該当する項を答えよ。
 (b) 図 5 の(A)領域の吸収は、d-d 遷移とは異なる遷移である。どのような遷移が起きているか答えよ。
 (c) 図 5 に示した Cr^{3+} 錯体の吸収スペクトルを例にとって考えると、ルビーの赤色の着色は、(B) 領域の $(t_{2g})^2(e_g)^1 \leftarrow (t_{2g})^3$ の d-d 遷移に起因していることが予想できる。これら 2 つの吸収を項記号を用いて、答えよ。
 (d) 図 5 の(C)領域の吸収は ${}^2E_g \leftarrow {}^4A_{2g}$ に起因しており、その吸収強度は(B) 領域のものに比べて極めて小さい。この理由を簡潔に答えよ。

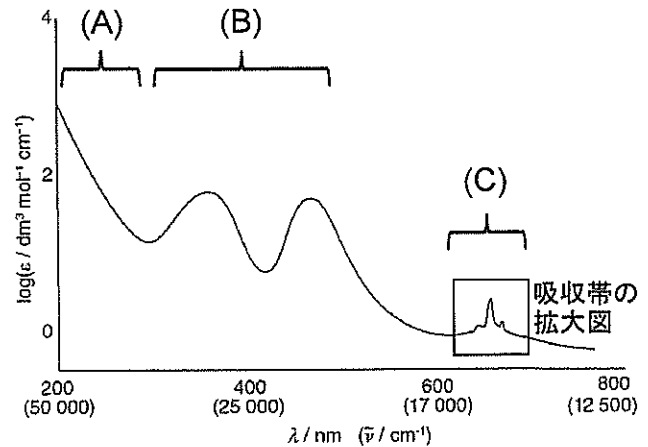
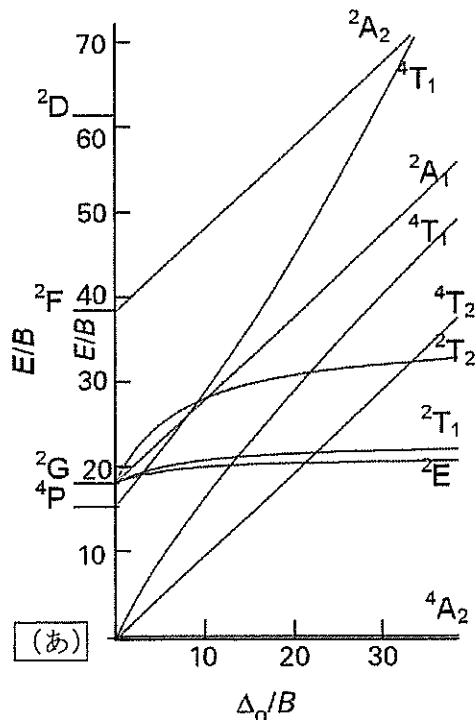


図 5 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 錯体の吸収スペクトル

図 4 d^3 電子配置の田辺・菅野ダイアグラム。項の添え字 g は省略している。
 (Δ_0 : 配位子場分裂パラメーター, B : ラカーパラメーター, E : 項のエネルギー)