

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)

2024年度入学資格試験問題

第1日 (2023年8月21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17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) (必須問題)

問1 エテン (C₂H₄) とトリメチレンメタンビラジカル (C₄H₆) に関する次の文章を読み、(1) ~ (5) の問いに答えよ。図1のCの添字 *i* (それぞれ1~2および1~4) は炭素原子の番号とする。

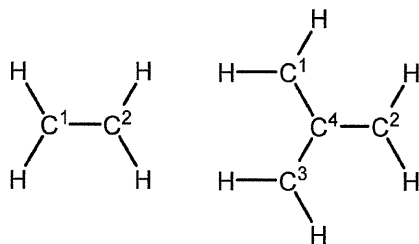


図1 エテン (左) とトリメチレンメタンビラジカル (右)

以下では、分子は平面状とみなし、 σ 軌道と π 軌道は分離できるものとする。また分子軌道を構成原子の原子軌道の重ね合わせ (ア結合) とする。炭素原子数が n 個で、 i 番目の炭素原子の $2p_z$ 原子軌道を χ_i 、分子軌道係数を c_i としたとき、 π 軌道 ψ は次の式 (I) で表される。

$$\psi = \sum_{i=1}^n c_i \chi_i \quad (\text{I})$$

まずエテンの場合、分子軌道エネルギー E と分子軌道係数 c_i は、式 (I) の分子軌道を用い変分原理により、永年方程式 (II) の解で与えられる。

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

ただし、

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

$$S_{ij} = \int \chi_i^* \chi_j d\tau \quad (\text{IV})$$

であり、 \hat{H} は一電子ハミルトン演算子、* は複素共役、 $d\tau$ は体積要素を意味する。さらにこれらの行列要素を以下のように近似する。

$$H_{ii} = \alpha \quad (\text{III-i})$$

$$H_{ij} = \beta < 0 \quad (\text{結合している炭素原子の間}) \quad (\text{III-ii})$$

$$H_{ij} = \beta = 0 \quad (\text{それ以外}) \quad (\text{III-iii})$$

$$S_{ii} = 1 \quad (\text{IV-i})$$

$$S_{ij} = 0 \quad (\text{IV-ii})$$

(次頁へ続く)

α は 積分, β は 積分, S は 積分と呼ばれる。以下の式 (V) のように永年行列式がゼロであれば (II) は自明でない解を持つ。

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{V})$$

得られる解はエネルギーの高い方が $E =$, 低い方が である。

次にトリメチレンメタンビラジカルについて, 基底電子状態が三重項であるとして考える。式 (V) にならい, 4行4列の行列式を用いて永年行列式は,

$$\text{キ} = 0$$

と記述できる。 を余因子展開すると,

$$\text{キ} = (\alpha - E)(\alpha - E)(\alpha - E)(\alpha - E) - (\alpha - E)(\alpha - E)\beta\beta - (\alpha - E)(\alpha - E)\beta\beta - (\alpha - E)(\alpha - E)\beta\beta \quad (\text{VI})$$

となる。これを因数分解するとトリメチレンメタンビラジカルの分子軌道エネルギー E が求められる。また π 軌道 ψ は以下の式 (VII) ~ (X) で表される。

$$\psi_A = -\frac{1}{\sqrt{6}}\chi_1 - \frac{1}{\sqrt{6}}\chi_2 - \frac{1}{\sqrt{6}}\chi_3 + \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_4 \quad (\text{VII})$$

$$\psi_B = \frac{1}{\sqrt{6}}\chi_1 + \frac{1}{\sqrt{6}}\chi_2 + \frac{1}{\sqrt{6}}\chi_3 + \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_4 \quad (\text{VIII})$$

$$\psi_C = -\frac{1}{\sqrt{6}}\chi_1 - \frac{1}{\sqrt{6}}\chi_2 + \frac{2}{\sqrt{6}}\chi_3 \quad (\text{IX})$$

$$\psi_D = -\frac{1}{\sqrt{2}}\chi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_2 \quad (\text{X})$$

ただし, これらはエネルギー順には並べていない。

(1) 空欄 ~ に当てはまる適切な語句または数式を答えよ。

(次頁へ続く)

(2) トリメチレンメタンビラジカルについて、分子軌道エネルギー E を求めよ。下のアリルラジカルの例(図2)にならって、縦軸をエネルギーとしてそれらの分子軌道エネルギー準位を図示し、さらに基底状態における π 電子の占有状態もあわせて示せ。

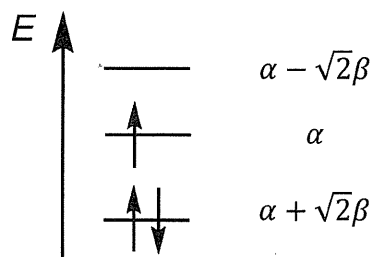


図2 アリルラジカルの分子軌道エネルギーと基底状態における π 電子の占有状態

(3) トリメチレンメタンビラジカルについて、(a) 分子軌道 ψ_C (式 IX) と (b) ψ_D (式 X) で表される π 軌道を、下のアリルラジカルの例(図3)にならって図示せよ。炭素原子のラベルは図1のとおりとし、白黒は軌道の位相と関連づけるものとする。直径は正確でなくてよいが、大小関係がわかるようにすること。

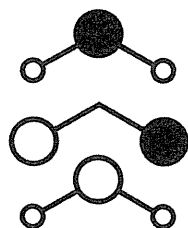


図3 アリルラジカルの3つの π 軌道

(4) トリメチレンメタンビラジカルについて、(a) ψ_C (式 IX) で表される分子軌道の炭素 C^1, C^2, C^3, C^4 それぞれ、および (b) ψ_D (式 X) の C^1, C^2, C^3, C^4 それぞれの π 電子密度を答えよ。ただし、炭素原子 i に属する π 電子の数は、各分子軌道係数の二乗にその軌道を占める電子数 N を掛けて表せるものとする(Nc_i^2)。

(5) トリメチレンメタンビラジカルの各炭素原子の電荷の偏りの有無について、式(VII) ~ (X)に基づき理由を付して答えよ。ただし、水素原子の影響は考慮しないものとする。

(次頁へ続く)

問2 以下の文章を読んで、(1)～(5)の問いに答えよ。ただし、 k_B はボルツマン定数を表す。

互いに相互作用のない独立した N 個の粒子からなる系を考える。それぞれの粒子は、 $-\varepsilon$, $+\varepsilon$ ($\varepsilon > 0$) の2つのエネルギー準位しかとりえないものとする。

いま、エネルギー準位 $-\varepsilon$ にある粒子の数を N_- 、準位 $+\varepsilon$ にある粒子の数を N_+ とすると、系全体のエネルギー E は

$$E = \boxed{\text{ア}} \quad (\text{I})$$

と表される。 $N = N_- + N_+$ が成り立つので、 N_- および N_+ は E と N を用いて

$$N_- = \boxed{\text{イ}}, N_+ = \boxed{\text{ウ}} \quad (\text{II})$$

と表すことができる。

このとき、系の微視的状態数 W は、 N 個の粒子から N_- 個をエネルギー準位 $-\varepsilon$ に、 N_+ 個を準位 $+\varepsilon$ に配置する場合の数に相当するので、

$$W = \boxed{\text{エ}} \quad (\text{III})$$

で与えられる。

系のエントロピー S は、微視的状態数 W からボルツマンの式 $S = \boxed{\text{オ}}$ とスターリングの公式を用いて、

$$S = k_B(N \ln N - N_- \ln N_- - N_+ \ln N_+) \quad (\text{IV})$$

$$= -\frac{1}{2} N k_B \left\{ \left(1 - \frac{E}{N\varepsilon}\right) \ln \left(1 - \frac{E}{N\varepsilon}\right) + \left(1 + \frac{E}{N\varepsilon}\right) \ln \left(1 + \frac{E}{N\varepsilon}\right) \right\} + N k_B \ln 2 \quad (\text{V})$$

と導かれる。熱力学の第一法則より系の絶対温度 T は E と S を用いて

$$1/T = \boxed{\text{カ}} \quad (\text{VI})$$

で与えられるので、(V)式より E と N の関数として

$$1/T = \boxed{\text{キ}} \quad (\text{VII})$$

と求められる。これを E について解けば、

$$E = -N\varepsilon \tanh \frac{\varepsilon}{k_B T} \quad (\text{ただし、} \tanh x = \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}}) \quad (\text{VIII})$$

が得られ、系の温度 T が決まればエネルギー E が定まることがわかる。

以上の2準位系問題の簡単な応用例として、磁場中に置かれた多数の電子スピンの

(次頁へ続く)

ついて考える。いま、 N 個の分子からなり、それぞれの分子が 1 つの不対電子を持ち、磁気モーメント μ を持つ系を考える。不対電子間の磁氣的相互作用は弱くて無視できるものとする。このような系を ク 磁性体と呼ぶ。この系を外部磁場 H 中に置いた場合、各電子スピンは磁場に平行または反平行のいずれかの配置を取り、平行配置のエネルギーは $-\mu H$ 、反平行配置のエネルギーは μH となり、上述の 2 準位系問題と同様に取り扱うことができる。

温度 T で外部磁場 H の中に置かれた系の磁気モーメントの総和である磁化 M は、

$$M = N\mu \tanh \frac{\mu H}{k_B T} \quad (\text{IX})$$

で与えられる。この磁化 M を外部磁場 H で微分すれば、系の磁化率 $\chi = \partial M / \partial H$ が得られる。

(A)外部磁場が弱い極限で得られる磁化率 χ の温度依存性は、 ク 磁性体におけるキュリーの法則として古くから知られていたが、以下の設問ではこの法則を統計力学的に導くこととする。

(1) 空欄 ア ~ ク に当てはまる適切な語句または数式を答えよ。

(2) この 2 準位系では、全ての粒子がエネルギー準位 $-\varepsilon$ にあるときに系のエネルギーが最小で $E = -N\varepsilon$ となり、全ての粒子がエネルギー準位 $+\varepsilon$ にあるときに系のエネルギーが最大で $E = N\varepsilon$ となる。すなわち、系のエネルギー範囲は、 $-N\varepsilon \leq E \leq N\varepsilon$ である。(V) 式について、系のエントロピー S をこのエネルギー範囲で図示し、 S の最大値と最小値、およびそれぞれの場合のエネルギーを求めよ。

(3) (I) ~ (VIII) 式を踏まえて、(IX) 式を導け。

(4) 下線部 (A) について、外部磁場が弱い極限の ク 磁性体の磁化率 χ を求め、どのような温度依存性を示すか答えよ。ただし、 $|x| \ll 1$ のとき、 $\tanh x \approx x$ の近似を用いてもよい。

(5) 熱平衡状態にある粒子が、あるエネルギー準位 ε_n に見出される確率 P_n は、 $P_n = A e^{-\varepsilon_n / k_B T}$ と表され、これをボルツマン分布と呼ぶ。ここで、 A は規格化条件を表す定数であり、 $A = 1 / \sum_n e^{-\varepsilon_n / k_B T}$ である。この関係式によっても (IX) 式を導けることを示せ。

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）～（4）の解答は，例に
 ならない不等号を用いて記号で答えよ。

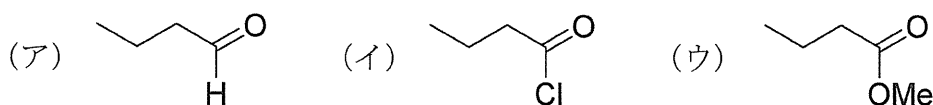
解答例

（ア） > （イ） > （ウ）

（1） 以下の化合物（ア）～（ウ）をエタノールと反応させた。反応が速いもの
 から順に並べよ。



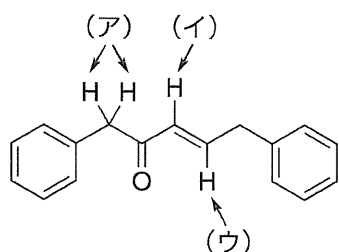
（2） 以下の化合物（ア）～（ウ）について，赤外吸収スペクトルにおける C=O
 伸縮振動の波数が大きいものから順に並べよ。



（3） 以下の化合物（ア）～（ウ）について，¹³C NMRにおいて観測されるシグ
 ナルの数が多いものから順に並べよ。

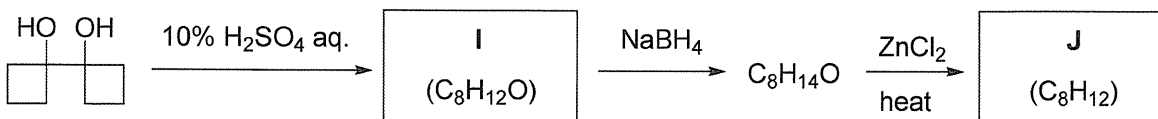
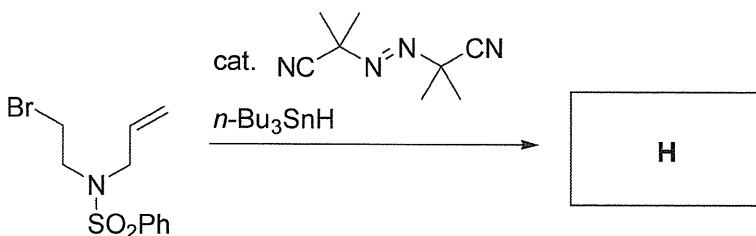
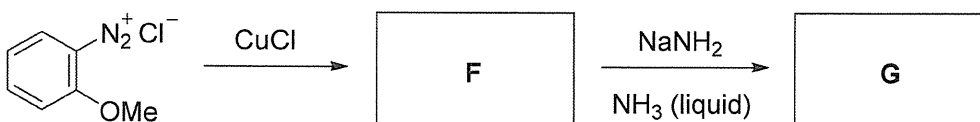
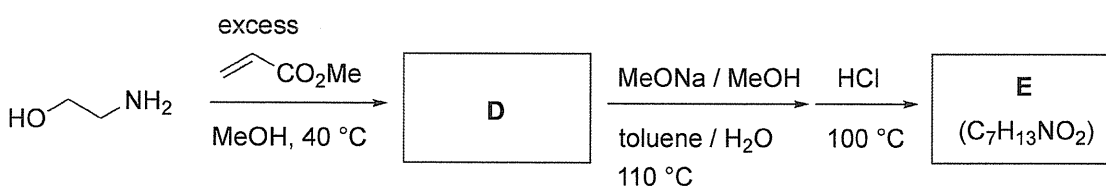
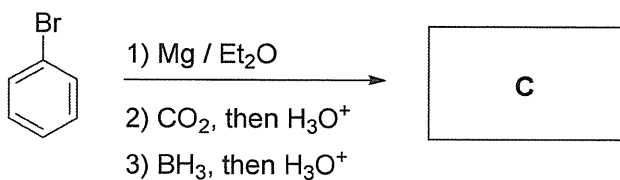
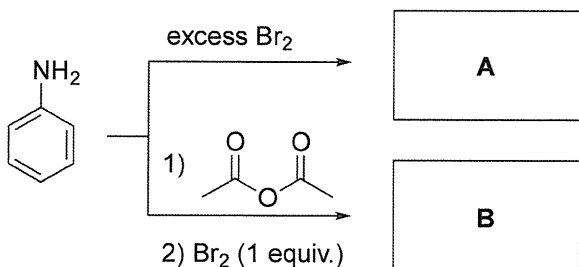
（ア） 4-chlorobenzaldehyde （イ） 1,3,5-trimethylbenzene
 （ウ） 1,4-di-*tert*-butylbenzene

（4） 以下の化合物を塩基性重水（D₂O）に溶解させると一部の水素原子が重水素
 原子に交換される。化合物中に含まれる（ア）～（ウ）の水素原子のうち，
 重水素置換反応の反応速度が大きいものから順に並べよ。



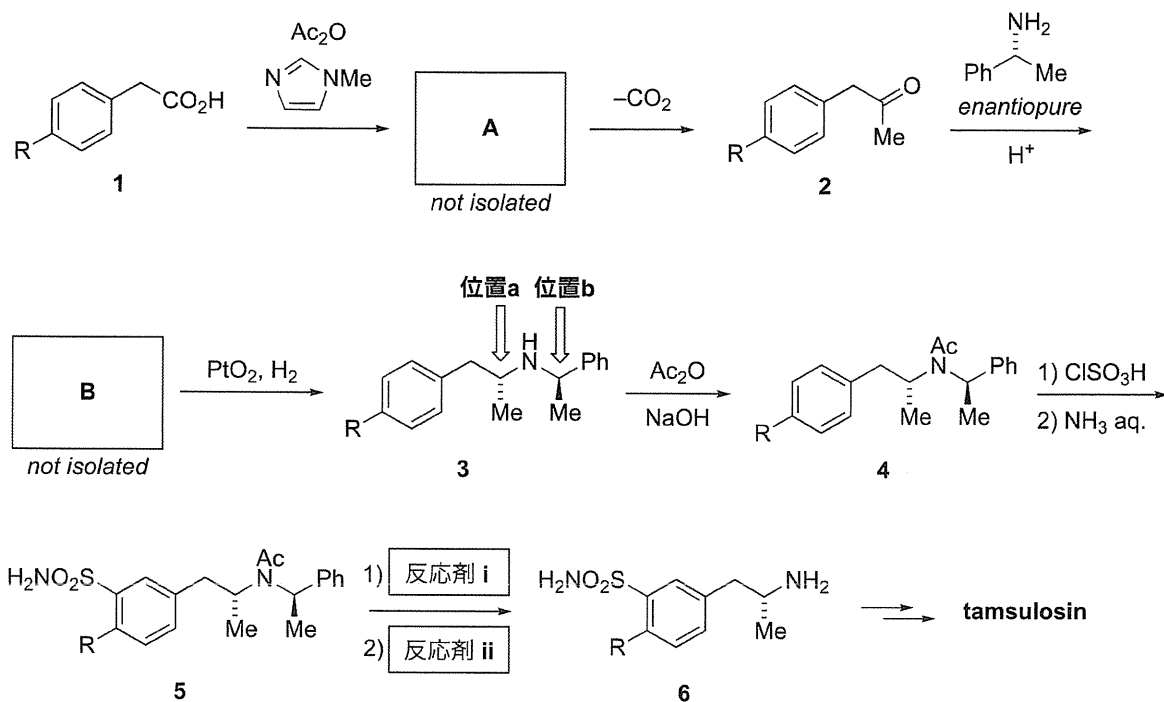
（次頁へ続く）

(5) 以下に示した合成反応について、空欄 **A~J** にあてはまる最も適切な化合物の構造式を記せ。



(次頁へ続く)

問2 以下に示すのは α_1 アドレナリン受容体選択的拮抗薬 tamsulosin の合成経路である。各化合物中に示した R は、いずれの反応においても変化せず、全て同一の官能基とする。(1) ~ (6) の間に答えよ。



- (1) 1 から 2 への変換反応において生成する中間体 A の構造を記せ。
- (2) 2 から 3 への変換反応では、2 と鏡像異性的に純粋 (enantiopure) なアミンから中間体 B を形成させたのち、それを単離することなく続く反応を行う。B の構造を立体化学がわかるように記せ。
- (3) 3 の二つの不斉炭素中心 (位置 a および b) における絶対配置をそれぞれ IUPAC 表記で記せ。
- (4) 4 から 5 への変換反応のうち 1 段階目の反応機構を、電子の流れを示す曲がった矢印を用いて記せ。ClSO₃H からの反応活性種の生成も含めること。

(次頁へ続く)

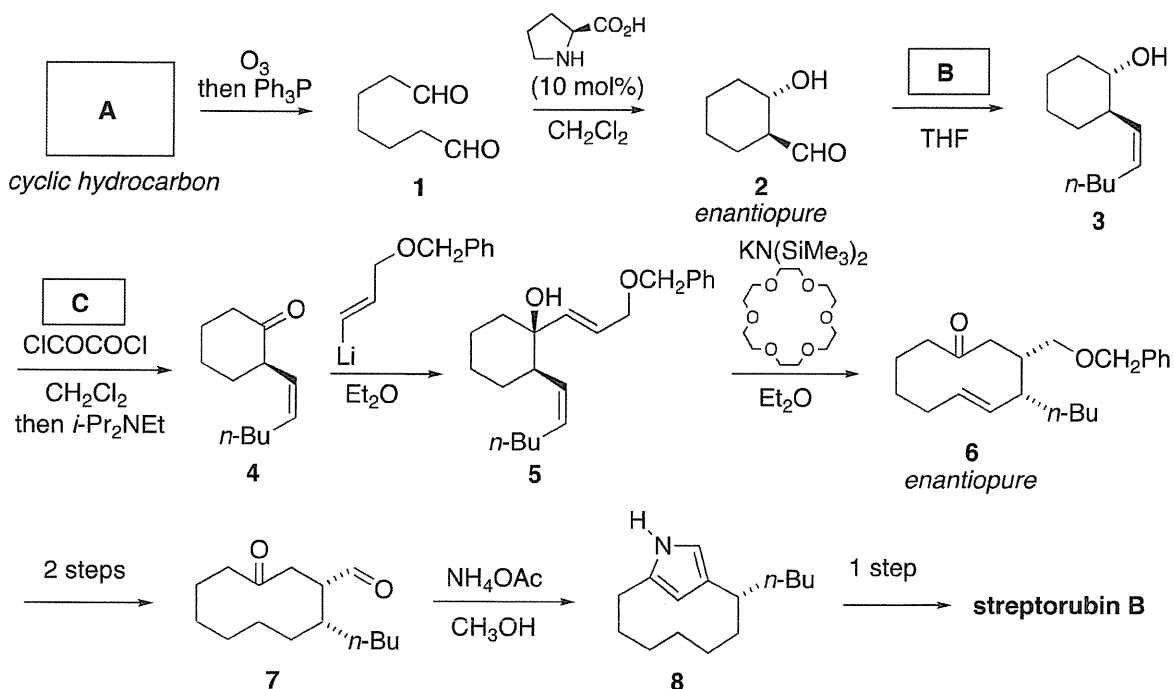
(5) **5** から **6** への2段階反応は窒素原子上での脱保護反応である。1段階目では1-フェニルエチル基，2段階目ではアセチル基を除去している。それぞれに最も適した反応条件を次の(ア)～(オ)から選び，記号で答えよ。

(ア) LiAlH_4 , then H_2O (イ) Ac_2O , pyridine (ウ) HCl aq. , then K_2CO_3
(エ) Pd/C , H_2 (オ) $\text{H}_2\text{O}_2 \text{ aq.}$

(6) 各段階が目的生成物を高い収率で与えたことを考慮して，**R** として最も適切な官能基を， CH_3 , OCH_3 , CN , NO_2 の中から一つ選び，その理由を答えよ。

(次頁へ続く)

問3 以下に天然化合物 streptorubin B の合成経路の一部を示す。A~Cはその合成過程における出発物質または反応剤である。(1)~(7)の問いに答えよ。



- (1) Aにあてはまる環状炭化水素の構造式を記せ。
- (2) 1から2への変換反応においては、L-プロリンが酸触媒として働くとともに、1と反応しエノール等価体を中間体として形成している。1から2への変換反応の機構を表す複数の段階のうち、この中間体から炭素-炭素結合形成によって6員環が生成する段階の反応機構を、電子の流れを示す曲がった矢印を用いて記せ。
- (3) 2から3への変換反応で用いられる反応剤Bを、有機臭化物から2段階で生成させる反応式を記せ。なお、有機臭化物以外に必要な反応剤は上記スキーム中で用いられている化合物を用いること。
- (4) 3から4への変換反応で用いる反応剤Cの構造式と、この人名反応の名称を記せ。

(次頁へ続く)

- (5) **5** から **6** への変換反応は、 $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ が強塩基として作用して生成するアルコキシドのシグマトロピー転位反応である。いす形シクロヘキサン配座を含む遷移状態を経て進行し、生成物 **6** を単一の立体異性体として与える。電子の流れを示す曲がった矢印を用い、いす形配座がわかるようにこの反応の機構を記せ。
- (6) **7** から **8** への変換反応は、1,4-ジカルボニル化合物をピロール環に変換する Paal-Knorr 反応として知られている。この反応に含まれる複数の段階のうち、5員環が形成される段階の反応機構を電子の流れを示す曲がった矢印を用いて記せ。
- (7) **8** には二つのジアステレオマーが存在した。これらはそれぞれ単離することが可能であるが、単離したそれぞれのジアステレオマーは室温で徐々に異性化し、数週間放置するといずれも同じジアステレオマー比の平衡混合物となった。二つのジアステレオマーの構造を描き、**8** がただ一つの不斉炭素中心しか持たないにも関わらずジアステレオマーを生じる理由を簡潔に記せ。

無機化学 (150点) (必須問題)

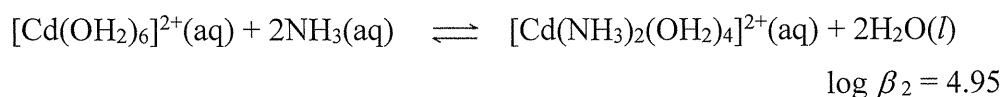
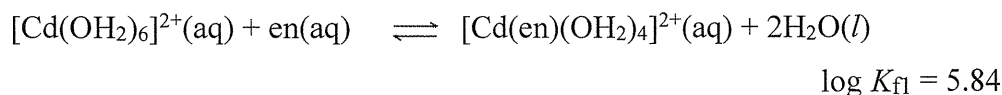
問1 以下の(1)～(5)の問いに答えよ。

(1) NH_3 分子における H-N-H 結合角と、 H_2O 分子における H-O-H 結合角を比較し、より大きい方を記せ。

(2) 液体 NH_3 は非水溶媒として広く用いられる。これに関する以下の文章中の空欄 (ア) から (キ) にあてはまる適切な語句、数値または式を記せ。
なお、式中の濃度は例にならって記せ。(例： $[\text{NH}_4^+]$)

液体 NH_3 は水溶媒と同様に、反応式 (ア) で表される自己プロトリス平衡を示し、その平衡定数 pK_{am} は約 33 である。自己プロトリス定数が K_{HSol} の溶媒 HSol (H^+ と Sol^- へ解離する) に、酸 HA を溶かした際の酸性度定数 K_a は式 (イ) で表される。この酸 HA の共役塩基の塩基性度定数を K_b とすると、 K_a と K_b および K_{HSol} の間には式 (ウ) が成立する。ここで、 pK_a が (エ) $< pK_a <$ (オ) の範囲にあるとき、溶媒 HSol 中において酸 HA は (カ) を受けないため、その強さを区別することができる。よって、 NH_3 溶媒中では水溶媒中に比べて、酸の強さを区別できる範囲は (キ) くなる。

(3) 以下の2つの反応式に見られるように、 Cd^{2+} のアクア酸からの 1,2-ジアミノエタン(en) による錯体形成の逐次生成定数 K_{f1} は、ビス(アンミン)錯体の全生成定数 β_2 に比べて大きくなる。このような多座配位子による安定化はキレート効果などと呼ばれる。このような生成定数の大小関係が見られる理由を、熱力学的観点から簡潔に説明せよ。



(次頁へ続く)

(4) N_2^+ イオンにおける基底状態の価電子の電子配置を例にならって記し、この場合の結合次数もあわせて記せ。(例： $1\sigma_g^2 1\sigma_u^1$)

(5) 図1と図2は酸性水溶液中における窒素のラチマー図とフロスト図をそれぞれ示している。以下の (i) および (ii) の問いに答えよ。

(i) 図2中で抜けている酸化数 $N = -2$ および $+4$ のプロットについて、それぞれの νE^\ominus の値を有効数字2桁で示せ。なお、 E^\ominus は各 X^N/X^0 酸化還元系に対する標準電位を、 ν は $N=0$ からの酸化数変化を、それぞれ表す。

(ii) 固体の硝酸アンモニウム (NH_4NO_3) は、ある条件下では自発的に反応し、気体の N_2O と H_2O を生じることが知られている。この反応が自発的に進行することを、図2のフロスト図に基づいて説明せよ。

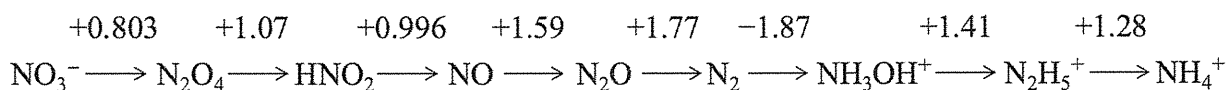


図1 酸性水溶液中における窒素のラチマー図 (各矢印の上に記載されている数値は各酸化還元系に対応する標準電位を表す)

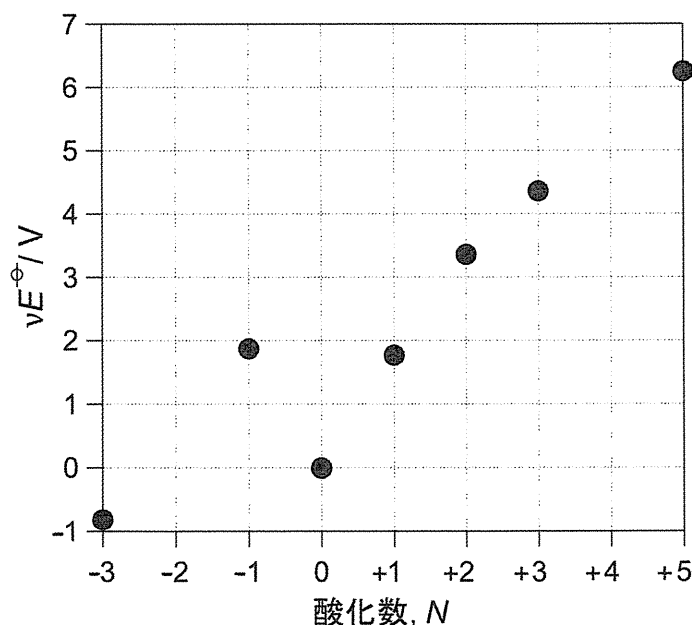


図2 酸性水溶液中における窒素のフロスト図

(次頁へ続く)

問2 以下の(1)～(3)の問いに答えよ。

(1) COを配位子とする錯体では、COが金属から電子供与を受けることで安定化する。このような電子供与を何と呼ぶか記せ。

(2) CO₂には、図3に示した4つの振動モードがある。これについて以下の(i)と(ii)に答えよ。

- (i) H₂O分子が3つの振動モードを持つのに対して、CO₂が4つの振動モードを持つことを、自由度の観点から説明せよ。
- (ii) 4つのうち、双極子モーメントの変化を引き起こすものを全て選んで記号(ア)～(エ)で記せ。また双極子モーメントの変化に対応した振動スペクトルを得るための分光法の名称を答えよ。

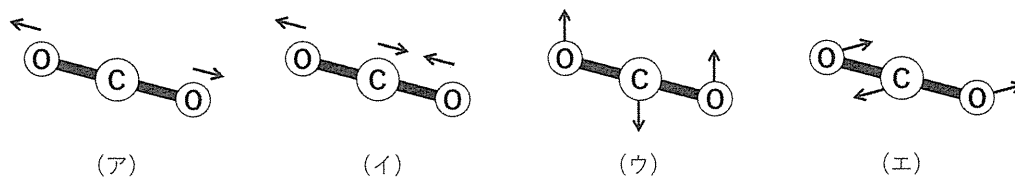


図3 CO₂分子の振動モード

(次頁へ続く)

(3) 図4は金属酸化物の還元に関するエリンガム図の一部であり、金属酸化物の生成および炭素が関わる3つの酸化反応の標準反応ギブズエネルギー $\Delta_r G^\ominus$ の温度依存性を示している。以下の (i) ~ (iii) の問いに答えよ。

(i) 図中の直線 ① および ② は、炭素(C) が関わる酸化反応の $\Delta_r G^\ominus$ の温度依存性を示している。① および ② に対応する反応式をそれぞれ記せ。

(ii) 炭素(C) を用いて SiO_2 を還元できる最低温度を記せ。

(iii) ある密閉された容器内において温度 900°C で CO と CO_2 が平衡状態にある状態を考える。容器内の温度を徐々に下げて 600°C 以下になった場合に容器内で起こりうる反応を図4のエリンガム図を基に考察し、簡潔に説明せよ。

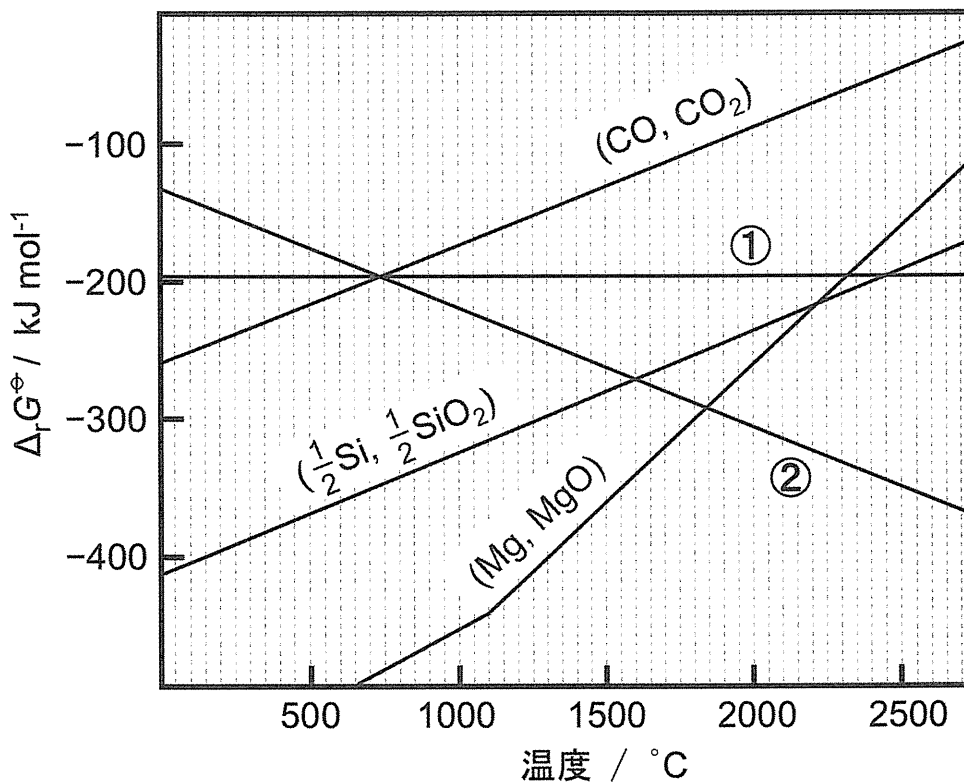


図4 金属酸化物の還元に関するエリンガム図の一部

(次頁へ続く)

問3 二成分系の状態図に関する以下の(1)と(2)の問いに答えよ。

- (1) 以下の文中の空欄 (あ) から (お) にあてはまる適切な語句を下記のキーワードの中から選んで記せ。また (か) と (き) に当てはまる式を記せ。

図5は、1気圧酸素中の $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 系の状態図の一部であり、 T_A と T_B は Fe_2O_3 と YFeO_3 の融点である。化合物 $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (YIG)は、温度 T_C で融解して固相 YFeO_3 とs組成の液相に分解する。このような融解を (あ) という。これに対し、同じ組成の液相になる融解を (い) という。次に、点Xから温度を下げる場合を考える。点pまでは液相であり、点pからは YFeO_3 が析出しはじめる。冷却とともに液相の組成はpからsに変わり、より多くの YFeO_3 が析出する。点q以下になると、今度は固相YIGと液相Lが (う) 状態になり、YIGが析出しはじめる。点qまでに析出した YFeO_3 は液相と反応することでYIGへ変化していく。この点qから始まる反応を (え) 反応と言う。点rに達するとYIGと Fe_2O_3 が (お) 反応により同時に析出するようになる。

図5において、点Xから温度を下げた時、温度 T_C 直上では液相Lと固相 YFeO_3 の混合物となっており、この時の液相Lの割合は図中の l_i ($i = 1 \sim 6$)を用いると (か) となる。また、 T_C 直下では、液相Lの割合は同様に l_i を用いて (き) と表される。

キーワード：

共晶，包晶，偏晶，初晶，共析，包析，平衡，飽和，
合致溶融 (congruent melting)，分解溶融 (incongruent melting)，
飽和溶解 (saturation solubility)，分別結晶化 (fractional crystallization)

(次頁へ続く)

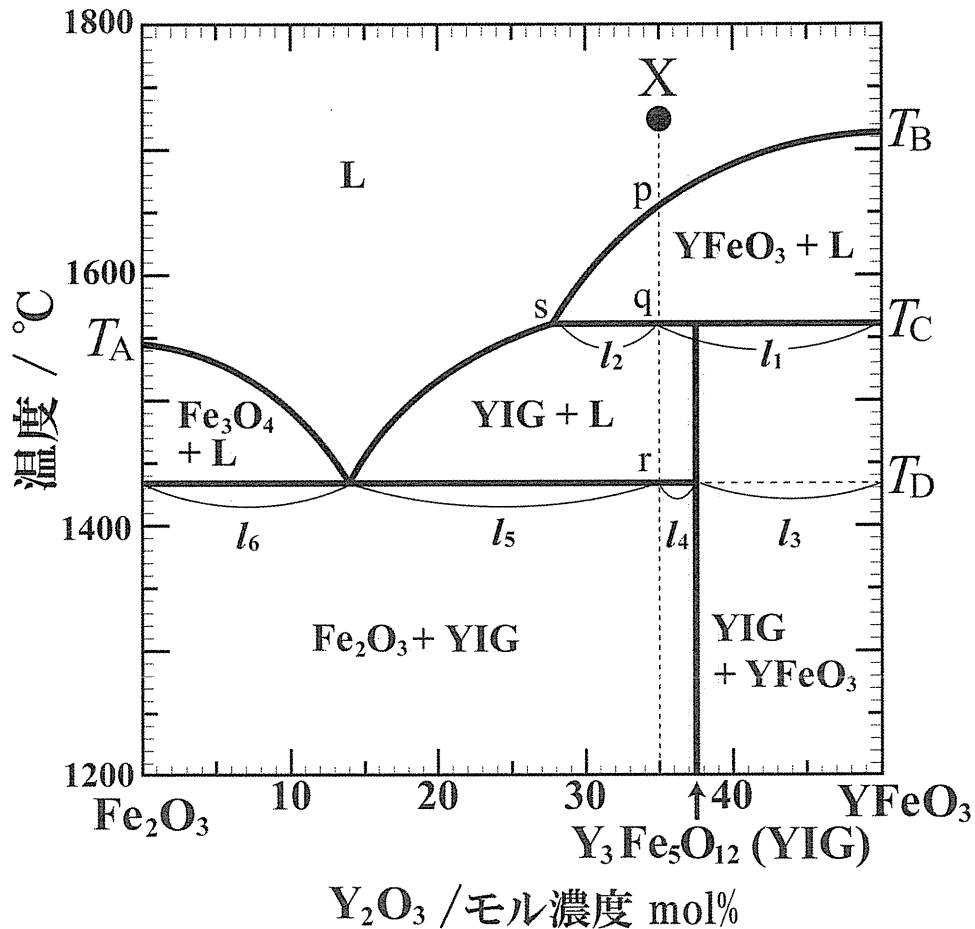


図5 Fe_2O_3 - Y_2O_3 系の状態図の一部

(2) 機能性材料として知られる YIG の合成に関する以下の (i) と (ii) の問いに答えよ。

- (i) 図5の状態図を使って YIG の単結晶合成を考える。原料を加熱して単結晶を得る場合、どの組成範囲の原料を使えば良いか Y_2O_3 と Fe_2O_3 の比 ($\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$) を有効数字2桁で示せ。
- (ii) (i) の組成の試料を加熱して融液にした後に、徐々に冷却して YIG の大きな単結晶を得ようとしたが、このような方法では限界があった。単結晶合成中に YIG の粉末試料を追加投入する工夫を行ったところ、大きな単結晶が得られた。その理由を、状態図をもとに説明せよ。