

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

平成31年度 一般選抜 筆答試験「化学専門分野」

問題冊子

平成30(2018)年8月29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7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)	2枚
[化学専門分野 - B] (物理化学分野)	2枚
[化学専門分野 - C] (有機化学分野)	2枚

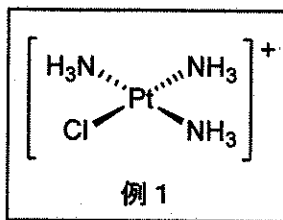
3. すべての問題に解答すること。
4. 試験終了時まで退席することはできない。なお、問題冊子は試験終了後、持ち帰ること。

[化学専門分野－A]

次の問1と2に答えよ。(40点)

問1. 次の問(1)と(2)に答えよ.

(1) $[\text{PtCl}(\text{NH}_3)_3]^+$ と1当量の塩化物イオンとの反応により得られる錯体の構造を, 例1にならって幾何異性が分かるように図示せよ. また, そのような幾何異性の錯体得られる理由を簡潔に答えよ.



(2) 次の問(i)と(ii)に答えよ.

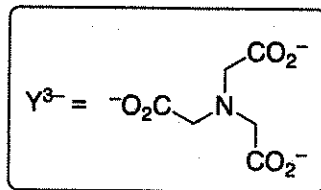
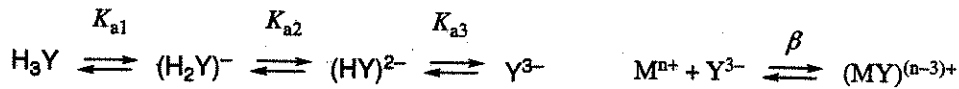
(i) 八面体六配位錯体 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ において, 2つのCu-Oの結合距離は他の4つのCu-Oの結合距離よりも長い. このようになる理由を下記のキーワードをすべて用いて簡潔に答えよ.

キーワード: 電子配置, 縮重, d_{z^2} 軌道

(ii) $\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_6$ の組成式を持つ錯体1と $\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_4$ の組成式を持つ錯体2を比べたとき, より長波長側にスピンの許容である電子遷移が観測される錯体はどちらか答えよ. また, その理由を下記のキーワードをすべて用いて簡潔に答えよ.

キーワード: π 供与, 配位子場分裂, 遷移エネルギー

問2. ニトリロ三酢酸 (H_3Y) は水溶液中で次のように段階的に酸解離する。三価アニオン (Y^{3-}) が金属イオン (M^{n+}) と1:1キレート錯体 ($(MY)^{(n-3)+}$) を形成するものとし、その錯生成定数を β とする。これに関して以下の問 (1) ~ (3) に答えよ。 $pK_{a1} = 3.03$, $pK_{a2} = 3.07$, $pK_{a3} = 10.70$ である (註: $pK = -\log K$ である)。



(1) Y^{3-} は金属イオンに対してキレート配位することによって安定な錯体を与える。錯体 MY には最大何個の五員環キレートを形成できるか答えよ。

(2) ある金属イオン 0.010 mol とニトリロ三酢酸 0.100 mol (金属イオンに対して10倍) を水に溶かして1Lとし、水溶液のpHを7.70に調整した。この時、加えた金属イオンの90%が金属錯体を形成した。平衡時の $(HY)^{2-}$, Y^{3-} , M^{n+} , $(MY)^{(n-3)+}$ の濃度をそれぞれ $[HY]$, $[Y]$, $[M]$, $[MY]$ で表すものとし、このpH条件では、溶液中での H_3Y と $(H_2Y)^-$ の存在は無視できるものとする、次の式が成り立つ。

$$[HY] + [Y] + [MY] = 0.100 \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$$

$$[MY] + [M] = 0.010 \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$$

以下の問 (i) ~ (iv) に答えよ。ただし、数値は有効数字2桁で表すこと。

- (i) 錯生成定数 β を式で表せ。
- (ii) $\frac{[HY]}{[Y]}$ の値を求めよ。計算過程も示せ。
- (iii) $[Y]$ の値を求めよ。計算過程も示せ。
- (iv) β の値を求めよ。計算過程も示せ。

(3) 次の (ア) と (イ) の場合に錯体を形成する割合は90%に比べてどのようになるか、それぞれ下の選択肢の中から選んで答えよ。

- (ア) 濃度を変えずにpHのみ大きくした。
- (イ) pHを変えずに全体を希釈した。

選択肢: 大きくなる ・ 変化しない ・ 小さくなる

[化学専門分野—B]

次の問(1)と(2)に答えよ。(40点)

- (1) 角運動量と原子の電子状態に関する次の問(i)~(v)に答えよ。
- (i) 位置 $\mathbf{r} = x\mathbf{i} + y\mathbf{j} + z\mathbf{k}$ にあり, 運動量 $\mathbf{p} = p_x\mathbf{i} + p_y\mathbf{j} + p_z\mathbf{k}$ を持つ質点の角運動量 \mathbf{l} は, 古典論において $\mathbf{l} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$ と定義される。ここで, $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$ はそれぞれ互いに直交する3軸方向の単位ベクトルであり, \times はベクトルの外積を意味する。このとき $\mathbf{l} = l_x\mathbf{i} + l_y\mathbf{j} + l_z\mathbf{k}$ の各成分 l_x, l_y, l_z を求めよ。
- (ii) 量子論の角運動量演算子 \hat{l}_z を偏微分記号を用いて表せ。
- (iii) $[\hat{l}_x, \hat{l}_y] = i\hbar\hat{l}_z$ という交換関係が物理的に意味することを, 3つのキーワード「可換」, 「観測」, 「確定」を全て用いて説明せよ。
- (iv) 原子中の主量子数 $n = 2$ の状態にある電子1個が取り得る全角運動量の量子数 j を全て答えよ。
- (v) (a) 5s, (b) 3p, (c) 3d の各オービタルの動径節の数をそれぞれ答えよ。

[化学専門分野—B]

(2) NaCl 結晶のX線回折実験をおこなった。次の問(i)～(iii)に答えよ。一般の結晶では、単位胞に含まれる j 番目の原子の座標を (x_j, y_j, z_j) とする。このとき、 a, b, c は単位胞を規定する3本のベクトルの長さ(格子定数)である。結晶構造因子 $F(hkl)$ は、 j 番目の原子の散乱因子 f_j と、その原子座標をそれぞれの格子定数で割った (x_j, y_j, z_j) を用いて

$$F(hkl) = \sum_j f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

と表される。ミラー指数 (hkl) のブラッグ反射点のX線強度 $I(hkl)$ は、 $F(hkl)$ の絶対値の2乗に比例する。回折角を 2θ 、X線の波長を λ とすると、ブラッグの法則は $n\lambda = 2d \sin\theta$ ($n = 1, 2, 3, \dots$) と表せる。NaCl 結晶は立方晶系であるため、格子定数を a 、ミラー指数 (hkl) で定義される面の面間隔を d_{hkl} とすると、 $d_{hkl} = a / \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ と表せる。

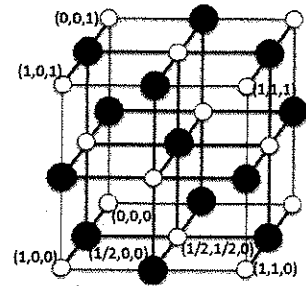


図1 NaClの単位胞。
○Na⁺, ●Cl⁻を表す。

図1はNaCl 結晶の単位胞を表しており、座標は、 (x_j, y_j, z_j) を示している。

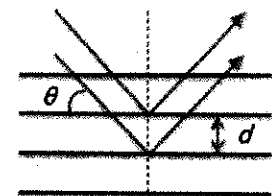


図2 格子面によるX線の回折。

(i) 結晶の格子面が図2のように間隔 d で積み重なっている。解答欄には、図2からX線が回折する2つの格子面を抜き出した図が描かれている。この図を使い、ブラッグの法則を導け。

(ii) NaCl 結晶の格子定数 a は 0.56 nm である。 $\{300\}$ 面の面間隔を求めよ。

(iii) 以下に NaCl の結晶構造因子を計算する方法を示す。(ア)～(イ)に当てはまる式を記せ。

図1のように、原点に Na^+ を置いた場合、単位胞内の Na^+ からの散乱は、 $(0, 0, 0)$ 、 $(1/2, 1/2, 0)$ 、 $(0, 1/2, 1/2)$ 、 $(1/2, 0, 1/2)$ の4つの独立な位置にある Na^+ からの散乱の総和を求めればよい。 Na^+ の散乱因子を f_{Na} とすると、

$$F_{\text{Na}}(hkl) = f_{\text{Na}} + f_{\text{Na}} e^{\pi i(h+k)} + f_{\text{Na}} e^{\pi i(k+l)} + f_{\text{Na}} e^{\pi i(h+l)}$$

となる。 Cl^- の座標は、それぞれの Na^+ の座標から x が $1/2$ ずれた位置となり、 Cl^- の散乱因子を f_{Cl} として4つの Cl^- からの散乱の総和を考えると、

$$F_{\text{Cl}}(hkl) = (\text{ア})$$

となる。構造因子 $F(hkl)$ は、 $F_{\text{Na}}(hkl)$ と $F_{\text{Cl}}(hkl)$ の和である。指数 h, k, l の全てが奇数の場合、オイラーの等式 $e^{\pi i(2n)} = 1$ 、 $e^{\pi i(2n+1)} = -1$ を用いると

$$F(hkl) = F_{\text{Na}}(hkl) + F_{\text{Cl}}(hkl) = (\text{イ})$$

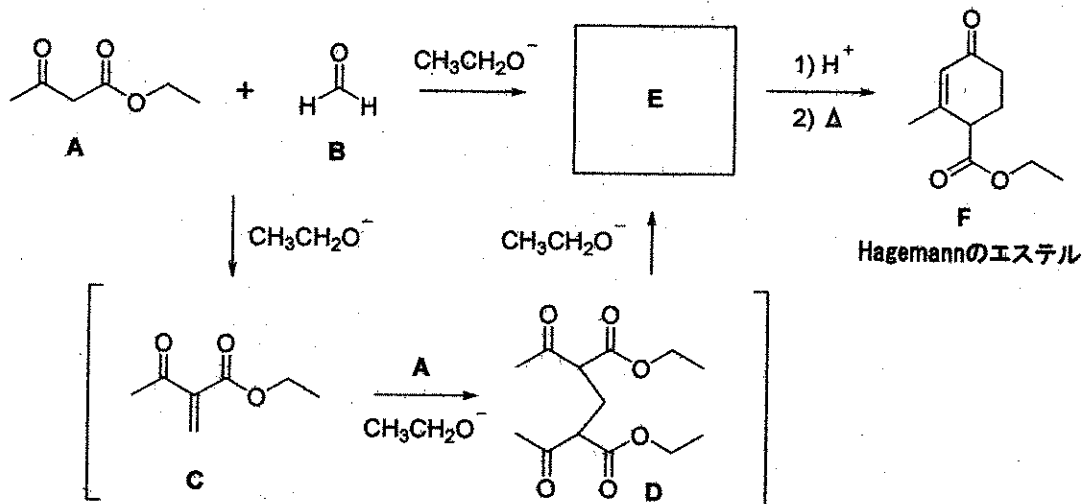
となる。指数 h, k, l 全部が偶数の場合も同様な計算を行うと、NaCl 結晶では、指数が全て偶数の反射は、指数が全て奇数の反射より強く観測されることが分かる。

[化学専門分野-C]

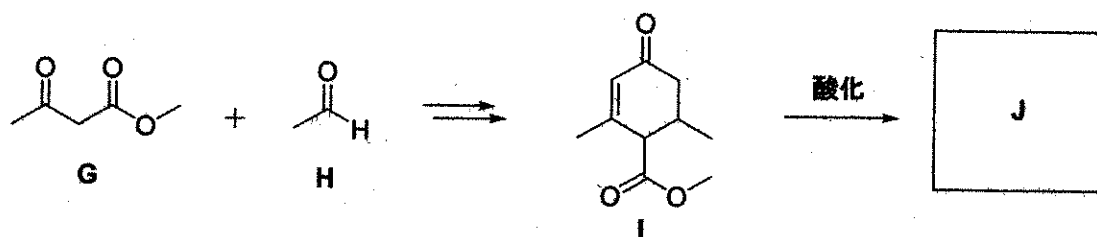
次の問 (1) と (2) に答えよ。反応機構を答える問題では電子の移動を曲がった矢印を用いて記すこと。各反応の後処理は適切に行われているものとする。(40点)

(1) 次の問 (i) ~ (iv) に答えよ。

アセト酢酸エチル **A** とホルムアルデヒド **B** を塩基の存在下、反応させると **E** が得られる。**A** と **B** から **E** が得られる反応は、中間体 **C** と **D** を経由する多段階からなる反応である。**E** は、酸処理後、加熱することで Hagemann のエステルとして知られている **F** に導かれる。



- (i) **A** と **B** から **C** を与える反応機構を記せ。
 (ii) **C** と **A** から **D** を与える反応機構を記せ。
 (iii) **E** (分子式 $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_6$) の構造式を記せ。
 (iv) Hagemann のエステル合成を参考に、**G** と **H** から化合物 **I** を合成した。ついで、**I** を酸化すると **J** が得られた。**J** の NMR データをもとにその構造式を記せ。

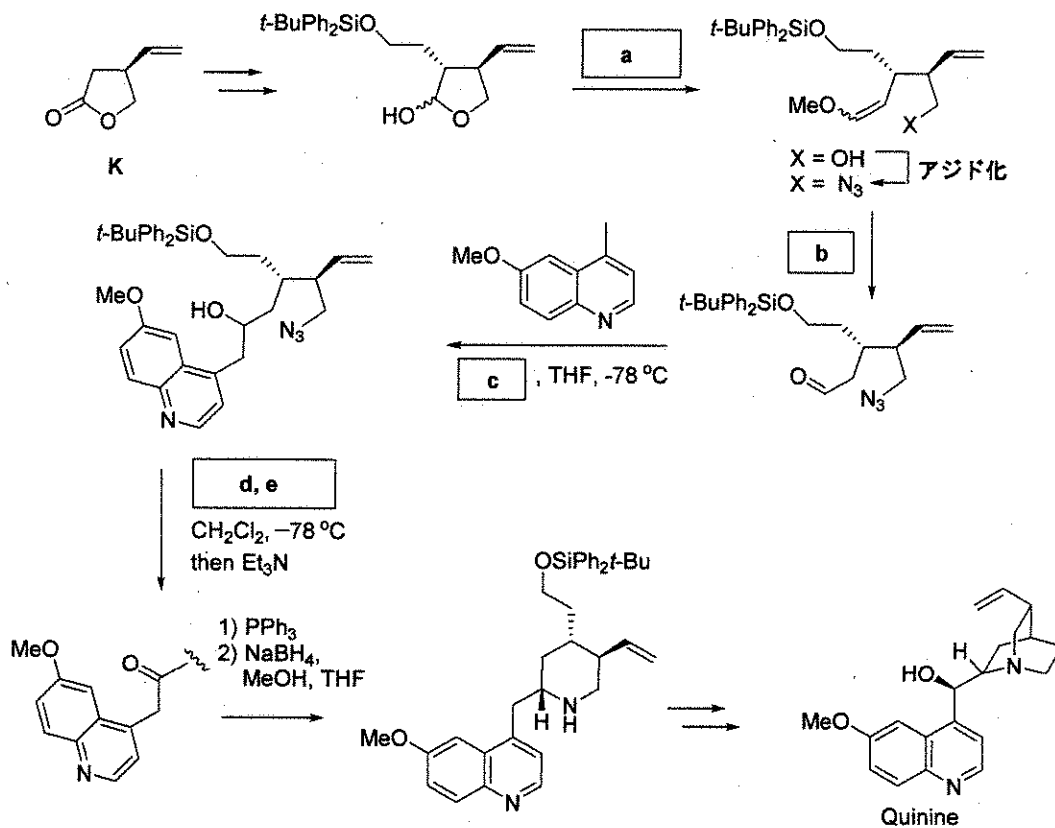


J の NMR データ

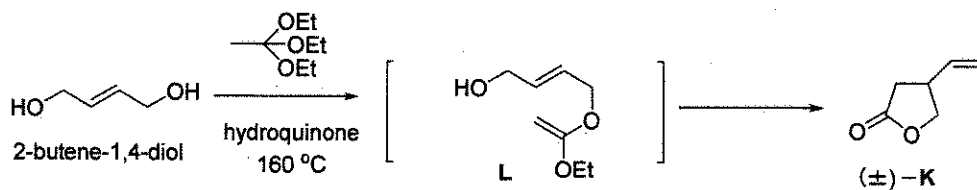
^1H NMR (300 MHz) δ 2.27 (s, 6 H), 3.89 (s, 3 H), 5.61 (br s, 1 H), 6.48 (s, 2 H).
 ^{13}C NMR (75.5 MHz) δ 20.1, 51.9, 113.0, 114.6, 138.0, 156.4, 170.8.

[化学専門分野-C]

(2) Quinine の全合成に関する問 (i) ~ (iii) に答えよ。



- (i) K は光学活性体である。不斉炭素中心のキラリティーを R あるいは S で答えよ。
- (ii) K は 2-butene-1,4-diol から中間体 L を経由して得られる(±)-K より調製された。L から(±)-K が得られる反応機構を記せ。



(iii) a ~ e にあてはまる適切な試薬を下記から選び解答欄に記せ。

					HCl, H_2O	NH_3
NaOH, H_2O			NaBH_4		KMnO_4	