

# 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)

## 平成31年度入学資格試験問題

第1日 (平成30年8月20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12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。

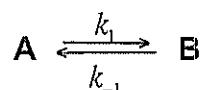
( 試験時間 13 : 30 ~ 16 : 30 )

【下書き用紙】

## 物理化学 (200点) (必須問題)

問1 以下の文章を読んで、(1)～(8)に答えよ。

化合物 **A** と **B** は互いに変換可能な異性体であり、単離した **A** のみを溶液として紫外可視吸収スペクトルの時間変化を測定し、温度  $T_1$  で異性化反応を追跡することにした。温度  $T_1$  での **A** から **B** への反応の速度定数を  $k_1$ 、**B** から **A** への反応の速度定数を  $k_{-1}$  とし、反応は一次反応のみとする。時刻  $t$  での **A** のモル濃度を  $f(t)$  とし、時刻  $t=0$  で **A** のモル濃度は  $a_0$ 、**B** のモル濃度は 0 であったとする。



- (1)  $f(t)$  が満たす微分方程式 (反応速度式) を  $f(t)$ ,  $a_0$ ,  $k_1$ ,  $k_{-1}$ ,  $t$  を用いて書け。
- (2) 前問の微分方程式を解いて  $f(t)$  を  $a_0$ ,  $k_1$ ,  $k_{-1}$ ,  $t$  で表せ。導出過程も示せ。

次に、温度  $T_1$  で **A** のモル濃度  $a_1$ 、**B** のモル濃度  $a_0 - a_1$  の平衡状態にあった試料の温度を急激に  $T_2$  に変化させた。そのときの時刻を改めて時刻  $t=0$  とした。時刻  $t$  における **A** のモル濃度は  $g(t)$  で表され、平衡状態でのモル濃度は  $a_2$  となった。温度  $T_2$  での **A** から **B** への反応の速度定数を  $k_2$ 、**B** から **A** への反応の速度定数を  $k_{-2}$  とし、反応は一次反応のみとする。

- (3)  $k_1$  と  $k_{-1}$  の間に成立する式を  $a_0$ ,  $a_1$  を用いて表せ。
- (4)  $k_2$  と  $k_{-2}$  の間に成立する式を  $a_0$ ,  $a_2$  を用いて表せ。
- (5)  $g(t)$  が満たす微分方程式 (反応速度式) を  $g(t)$ ,  $a_2$ ,  $k_2$ ,  $k_{-2}$ ,  $t$  を用いて書け。
- (6) 前問までの結果から、**A** の濃度  $g(t)$  は、 $g(t) = p + q \exp(-t/\tau)$  の形の関数 ( $p$ ,  $q$  と  $\tau$  は定数) にしたがって変化することが分かった。 $k_2$ ,  $k_{-2}$  をそれぞれ  $a_0$ ,  $a_2$ ,  $\tau$  で表せ。

(次頁へ続く)

- (7) 温度  $T_1$  における **A** から **B** への反応モルギブズエネルギー変化  $\Delta_r G$  を気体定数  $R$ ,  $T_1$ ,  $a_0$ ,  $a_1$  を含む式で表せ。ただし、すべての物質の活量係数を 1 とする。
- (8) **A** から **B** への反応モルエンタルピー変化  $\Delta_r H$  および反応モルエントロピー変化  $\Delta_r S$  を気体定数  $R$ ,  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $a_0$ ,  $a_1$ ,  $a_2$  を含む式で表せ。ここで  $\Delta_r H$  および  $\Delta_r S$  は温度によらないものとする。導出過程も示せ。ただし、すべての物質の活量係数を 1 とする。

(次頁へ続く)

問2 以下の(1)と(2)に答えよ。

(1) 文中の **A** ~ **D** にあてはまる数式, 語句を答えよ。

時間  $t$  に依存して  $x$  軸上を運動する電子のシュレーディンガー方程式は, ハミルトニアンを  $\hat{H}$ ,  $i$  を虚数単位 ( $i^2 = -1$ ),  $\hbar$  をプランク定数  $h$  を  $2\pi$  で割ったものとする, 次のように表される。

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x,t)}{\partial t} = \hat{H}\psi(x,t) \quad (1)$$

ここで  $\hat{H}$  が時間に依存しない場合には, 電子波動関数  $\psi(x,t)$  を時刻  $t$  の関数と位置  $x$  の関数の積  $\psi(x,t) = f(t)\varphi(x)$  で表し, 式(1)に代入して整理すると, 変数分離した形になる。

$$\mathbf{A} = \frac{\hat{H}\varphi(x)}{\varphi(x)} \quad (2)$$

式(2)が任意の  $t$ ,  $x$  に対して成立するためには, 両辺が定数でなければならない。この定数を  $E$  とおくと,  $E$  は **B** の次元をもつ。  $f(t)$  に関する微分方程式を解くとその解は,  $f(0) = 1$  とするとき,

$$f(t) = \exp(\mathbf{C}) \quad (3)$$

と求まる。一方,  $\varphi(x)$  に関する方程式は, 時間に依存しないシュレーディンガー方程式であり, これを解くと定数  $E$  が決まる。このとき, 時刻  $t$  において位置  $x$  で電子が見い出される確率密度関数  $|\psi(x,t)|^2$  は, 式(4)のように表され,

$$|\psi(x,t)|^2 = |f(t)\varphi(x)|^2 = \mathbf{D} \quad (4)$$

時間に依存しない。このように一定値  $E$  を持つ状態を定常状態と呼ぶ。

(次頁へ続く)

(2) 1次元結晶中の電子の状態を調べてみよう。 $x$ 軸上に規則正しく同一原子が間隔 $b$ で並んだ1次元結晶を考える。そして、この結晶に余分に1個電子を置くことを考える。結晶中の原子を構成する電子の影響は無視することにする。

まず最も簡単な場合として、2個の原子しかない場合を考えてみよう。余分の電子が、ある時刻 $t$ において、1番目の原子上に存在する確率振幅を $C_1(t)$ 、2番目の原子上に存在する確率振幅を $C_2(t)$ とする。ここで、これらの確率振幅は、式(1)中の電子波動関数 $\psi(x,t)$ と本質的に同じ意味をもち、電子の位置座標 $x$ を2個の原子の位置のみで考えることに相当する。確率振幅の時間変化は次の微分方程式で表される。

$$\begin{cases} i\hbar \frac{dC_1(t)}{dt} = \alpha C_1(t) - \beta C_2(t) \\ i\hbar \frac{dC_2(t)}{dt} = \alpha C_2(t) - \beta C_1(t) \end{cases} \quad (5)$$

両式とも右辺の第1項は、1番目（もしくは2番目）の原子に電子がとどまることを表し、第2項は、隣の原子の位置に移動することを表している。 $\alpha$ 、 $\beta$ は正の実数とする。この連立微分方程式は、和と差をそれぞれとると、

$$\begin{cases} i\hbar \frac{d\{C_1(t)+C_2(t)\}}{dt} = (\alpha-\beta)\{C_1(t)+C_2(t)\} \\ i\hbar \frac{d\{C_1(t)-C_2(t)\}}{dt} = \boxed{\text{E}} \end{cases} \quad (6)$$

となるので簡単に解け、その一般解は、積分定数を $A$ 、 $B$ とおくと、

$$C_1(t)+C_2(t) = A \exp(\boxed{\text{F}}) \quad (7)$$

$$C_1(t)-C_2(t) = B \exp(\boxed{\text{G}}) \quad (8)$$

となる。式(7)と(8)の和と差をとると、 $C_1(t)$ と $C_2(t)$ の (イ) 一般解が得られる。  
 $B=0$ のときは、電子のエネルギーは、時間によらず一定値  $\boxed{\text{H}}$  となる。一方、 $A=0$ のときも、電子のエネルギーは、時間によらず一定値  $\boxed{\text{I}}$  となる。このように、電子のもつエネルギーが2つのエネルギー準位に分裂するのは、電子が2個の原子間を行き来することができるためである。

(次頁へ続く)

2 個の原子の場合と同様にして，1 次元結晶の場合の式(5)にあたる微分方程式 (9)が求められる。時刻  $t$  に電子が  $n$  番目の原子上に存在する確率振幅を  $C_n(t)$  とする。その時間微分は，時刻  $t$  に電子が  $n$  番目の原子にとどまる項と， $n-1$  番目， $n+1$  番目の原子上に移動する項の和に等しい。

$$\frac{dC_n(t)}{dt} = \frac{\alpha}{i\hbar} C_n(t) - \frac{\beta}{i\hbar} \times \boxed{\text{J}} - \boxed{\text{K}} \times C_{n+1}(t) \quad (9)$$

式(9)では，電子の移動はすぐ隣の原子上へしかゆるされないと仮定している。1 次元結晶では無限個の原子列を考えるので，式(9)は無数個の連立微分方程式となる。しかし，2 個の原子の場合と同様に，定常状態の解を定数  $E$  を使って式(10)のように書くことができる。

$$C_n(t) = a(x_n) \exp\left(\frac{Et}{i\hbar}\right) \quad (10)$$

ここで， $a(x_n)$  は  $n$  番目の原子の位置座標  $x_n$  に依存する関数である。式(10)を式(9)に代入して整理すると， $a(x_{n-1})$ ， $a(x_n)$ ， $a(x_{n+1})$  に関する関係式が得られる。

$$Ea(x_n) = \boxed{\text{L}} \quad (11)$$

さらに， $q$  を実数定数とし，

$$a(x_n) = \exp(iqx_n) \quad (12)$$

と仮定し，式(11)に代入して， $x_{n+1} = x_n + b$  なる関係を用いて整理すると，

$$E = \alpha - 2\beta \times \boxed{\text{M}} \quad (13)$$

となる。つまり，(ロ) いかなる実数値  $q$  に対しても式(13)によりエネルギーが定まることを示しており，電子は，式(13)で表される全てのエネルギーをとり得る。これをエネルギーバンドと呼ぶ。

(a) 文中の  $\boxed{\text{E}} \sim \boxed{\text{M}}$  にあてはまる数式を答えよ。

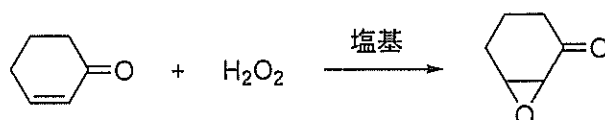
(b) 下線部(イ)に関して， $C_1(0) = 1$ ， $C_2(0) = 0$  を初期値とする場合の解を求めよ。次に，時刻  $t=0$  において 1 番目の原子上にあった電子が，時刻  $t$  に，1 番目の原子上に見い出される確率の式を求め，その時間変動の特徴を簡潔に述べよ。

(c) 下線部(ロ)に関して，無限個の原子列からなる 1 次元結晶の場合， $q$  は実数でなければならない。その理由を簡潔に説明せよ。

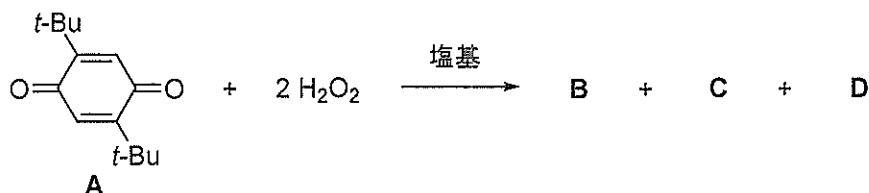
有機化学（200点）（必須問題）

問1 以下の文章（イ）および（ロ）を読み，（1）～（3）に答えよ。

- （イ） cyclohexene のエポキシ化には，一般に *m*-chloroperoxybenzoic acid などの過酸が用いられる。一方，2-cyclohexen-1-one の炭素－炭素二重結合は，カルボニル基に隣接しているために cyclohexene の二重結合よりも電子不足である。このような炭素－炭素二重結合のエポキシ化には，塩基性条件下で過酸化水素を作用させる方法がよく用いられる。



- （ロ） 化合物 **A** に塩基性条件下で2当量の過酸化水素を作用させると，2つの炭素－炭素二重結合の両方がエポキシ化され，3つの立体異性体の混合物が生成する。このうち，1つの立体異性体はアキラルであり，残りの2つはキラルである。アキラルな立体異性体を **B**，キラルな立体異性体を **C** と **D** とする。



アキラルな立体異性体 **B** のような化合物は，立体化学の観点から i 化合物と呼ばれる。また，アキラルな立体異性体 **B** とキラルな立体異性体 **C** は立体化学の観点から互いに ii の関係にあり，キラルな立体異性体 **C** とキラルな立体異性体 **D** は互いに iii の関係にある。

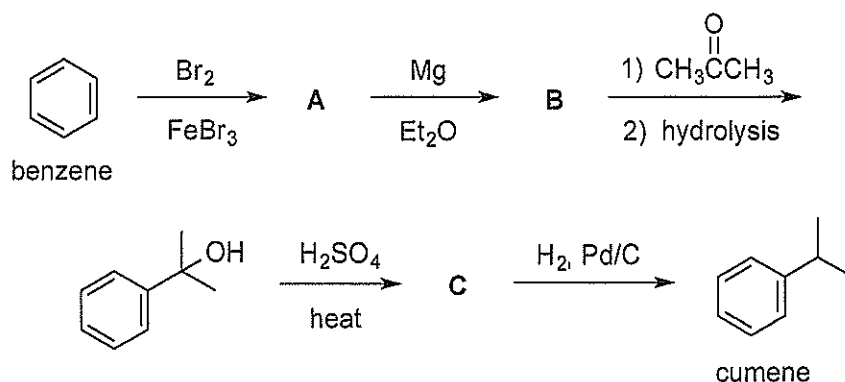
- （1）2-cyclohexen-1-one が塩基性条件下で過酸化水素によってエポキシ化される反応の機構を，電子の流れを示す曲がった矢印を用いて説明せよ。
- （2）アキラルな立体異性体 **B** の構造を，立体化学がわかるように記せ。
- （3）（ロ）の文章中の空欄 i ～ iii にあてはまる適切な用語を答えよ。

（次頁へ続く）

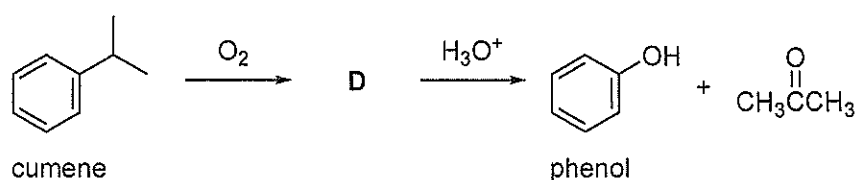


問2 以下に示す合成経路①～③に関して、(1)～(4)に答えよ。

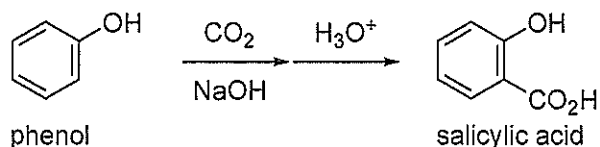
合成経路①



合成経路②



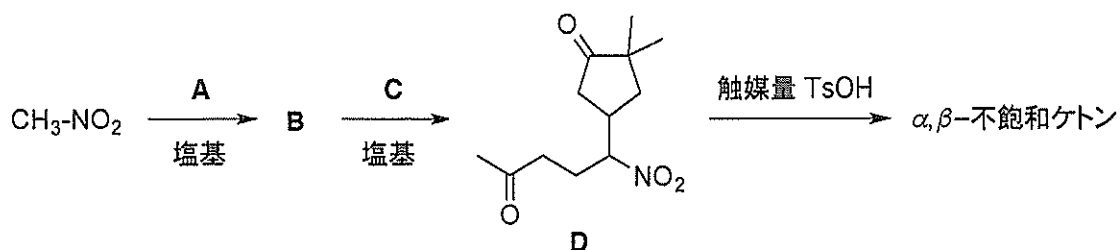
合成経路③



- (1) 合成経路①は、benzene から化合物 **A**、**B** および **C** を経由して cumene を合成する方法である。化合物 **A**～**C** の構造式を記せ。
- (2) benzene から出発して合成経路①より短い行程で cumene を合成する方法を示せ。
- (3) 合成経路②は、cumene から化合物 **D** を経由して phenol を合成する方法である。化合物 **D** の構造式を記せ。
- (4) 合成経路③は、phenol と二酸化炭素から salicylic acid を合成する反応である。この反応の機構を、電子の流れを示す曲がった矢印を用いて説明せよ。

(次頁へ続く)

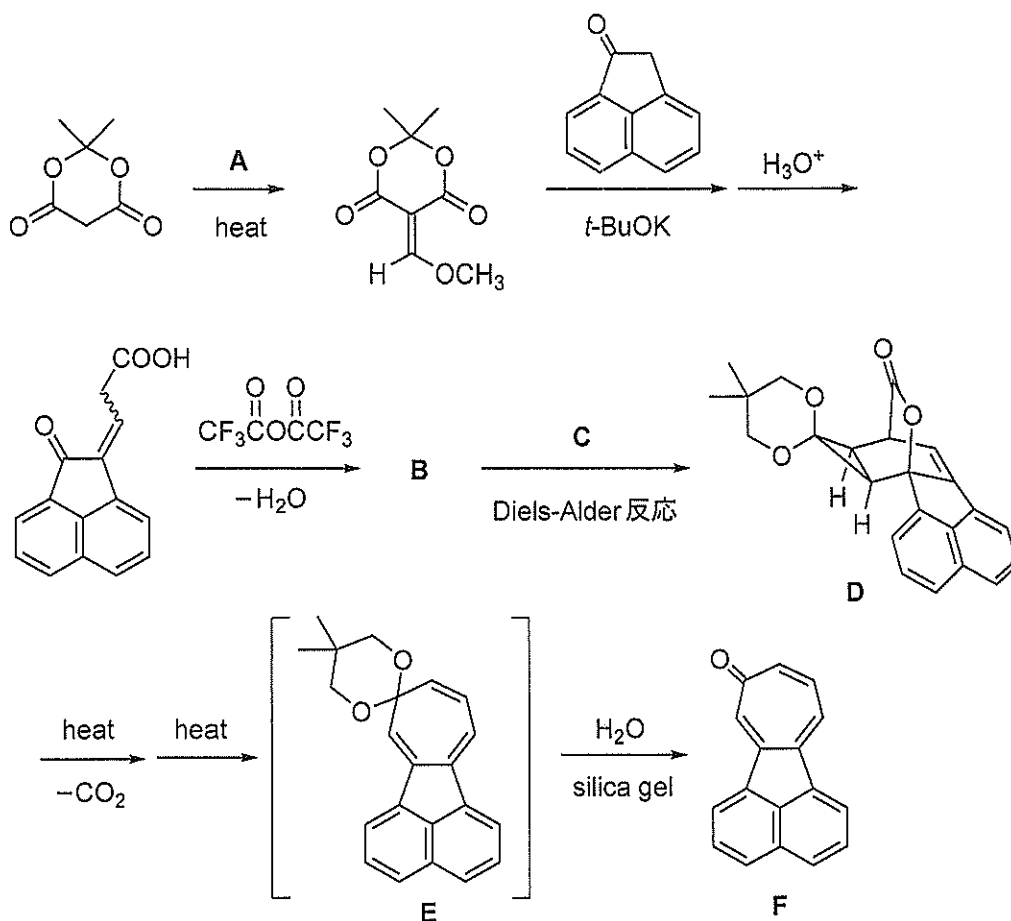
問3 以下に示す合成経路に関して、(1)と(2)に答えよ。



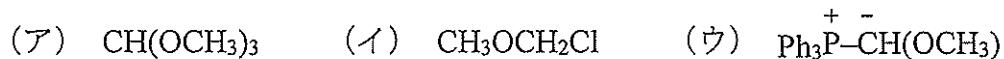
- (1) ニトロメタンに塩基の存在下で化合物 **A** (分子式:  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$ ) を作用させると、化合物 **B** が生成する。さらに、化合物 **B** に塩基の存在下で化合物 **C** (分子式:  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$ ) を作用させると、化合物 **D** が生成する。化合物 **A** および **C** の構造式を記せ。
- (2) 化合物 **D** を触媒量の *p*-toluenesulfonic acid (TsOH) の存在下で加熱すると、分子内アルドール縮合反応が進行し、 $\alpha,\beta$ -不飽和ケトン (分子式:  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}_3$ ) が生成する。分子内アルドール縮合反応で生成する可能性のある3つの  $\alpha,\beta$ -不飽和ケトンの構造式を記せ。ただし、立体化学は考慮しなくてよい。実際に反応を行ったところ、このうち1つの  $\alpha,\beta$ -不飽和ケトンが選択的に生成した。選択的に生成した  $\alpha,\beta$ -不飽和ケトンを四角で囲め。

(次頁へ続く)

問4 以下に示すトロポン骨格を持つ化合物 **F** の合成経路に関して、(1) ~ (3) に答えよ。



(1) 化合物 **A** として適切なものを以下の (ア) ~ (ウ) から1つ選び、記号で答えよ。



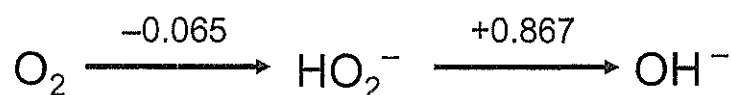
(2) 化合物 **D** は、共役ジエン **B** (分子式:  $\text{C}_{15}\text{H}_8\text{O}_2$ ) とアルケン **C** の Diels-Alder 反応により生成する。共役ジエン **B** およびアルケン **C** の構造式を記せ。

(3) 化合物 **D** を加熱すると、2つのペリ環状反応が連続して起こり、化合物 **E** が生成する。最初のペリ環状反応では、化合物 **D** から二酸化炭素の脱離を伴って **B** とは異なる共役ジエンが生成する。2つのペリ環状反応の機構を電子の流れを示す曲がった矢印を用いて説明せよ。

## 無機化学（150点）（必須問題）

問1 以下の（1）～（4）に答えよ。

- （1）三フッ化ホウ素  $\text{BF}_3$  の共鳴構造を記載し、最も支配的な構造はどれか明示せよ。
- （2）三ハロゲン化ホウ素  $\text{BX}_3$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ ) は、トリメチルアミン  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$  と反応して錯体を生成する。 $\text{BX}_3$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ ) をルイス酸性が強くなる順に並べよ。
- （3）三フッ化ホウ素  $\text{BF}_3$  はアミン類と反応して錯体を生成する。次のアミン類 ( $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NF}_3$ ) をルイス塩基性が強い順に並べよ。
- （4）アルカリ水電解は、水素製造方法の一つとして実用化されている。水酸化カリウム水溶液電解質の入った電解槽を多孔質材料を隔膜として2室に分け、各槽に電極を設置したセルが使用される。以下の問いに答えよ。
- (a) カソードで起こる半反応を記せ。
- (b) カソードの半反応の電位  $E_{\text{cathode}}$  を電解質の pH を用いて記述せよ。ただし、標準(電極)電位を  $E^\circ$ 、系内すべてのガス種の分圧は 1 bar、気体定数  $R$  は  $8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、ファラデー定数  $F$  は  $9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ 、温度は 298 K、標準状態において  $2.30RT/F = 0.059 \text{ V}$  とする。
- (c) 以下の塩基性溶液中でのラチマー図を用いて、アノードで起こる反応の逆反応の標準(電極)電位を求めよ。ただし、計算過程も記述すること。なお、ラチマー図中の矢印の上に記されている数値は、各酸化還元系に対応する標準電位(V)である。



(次頁へ続く)

問2 以下の文章を読み、(1)～(3)に答えよ。

$[\text{CoF}_6]^{3-}$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ,  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$  は、Co(III)イオンの八面体錯体である。この中で常磁性を示すものは(あ)であり、結晶場理論に基づいてCo(III)イオンのd電子の電子配置(基底状態)を記述すると(い)となる。次に、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ と $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ の配位子場分裂パラメーターの大きさを配位子場理論に基づいて考察する。 $\text{NH}_3$ 配位子はCo(III)イオンと(う)結合を形成し、6つの対称適合性線形結合をつくる。このとき、錯体中の結合性軌道は主として配位子の性質をもっている。また、金属(え)軌道は非結合性軌道であり、錯体中の反結合性(お)軌道とフロンティア軌道を形成するため、定性的には結晶場理論と同じ電子配置になる。一方、 $\text{CN}^-$ 配位子は空の(A)軌道を有し、金属(か)軌道と重なり合うのに適した対称性をもつ。このとき、 $\text{CN}^-$ 配位子は(き)として作用するため、配位子場分裂パラメーターは(く)する。

(1) 空欄(あ)～(く)にあてはまる適切な記号・語句を記せ。

(2) 図1に異核二原子分子CNの分子軌道エネルギー準位図を示す。 $\text{CN}^-$ の基底状態の電子配置を記せ。また、上記の空欄(A)にあてはまる軌道はどれか記せ。

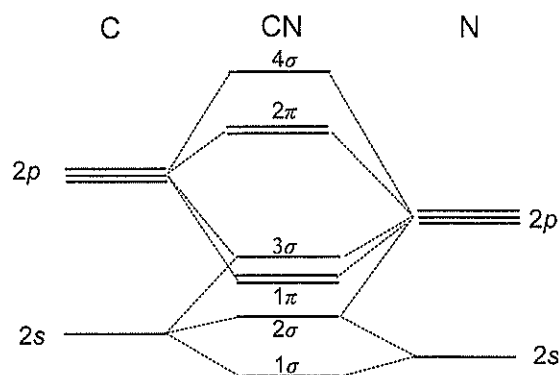


図1 CNの分子軌道エネルギー準位

(3)  $[\text{CoF}_6]^{3-}$ は $O_h$ 対称であるが、 $[\text{CrF}_6]^{4-}$ は異なる点群に属する。このとき $[\text{CrF}_6]^{4-}$ では、4個のエカトリアル位の配位子との結合距離が200 pm, 2個のアキシヤル位の配位子との結合距離が243 pmと報告されている。

- (a)  $[\text{CrF}_6]^{4-}$ の属する点群を記すとともに、この構造変化にはどのような効果が寄与しているか答えよ。
- (b)  $[\text{CrF}_6]^{4-}$ 中のd電子のエネルギー準位図と電子配置(基底状態)を図示せよ。なお、金属の5つのd軌道の名称を記し、電子はスピンの向きがわかるように矢印で記せ。

(次頁へ続く)

問3 以下の(1)～(4)に答えよ。

- (1) 図1に示す二元系の状態図(両端の組成がAとB)に関して、図1中のP点にて存在する相の組成と量比を答えよ。なお $x$ は成分Bのモル比( $0 \leq x \leq 1$ )である。
- (2) 図1中の温度 $T_1$ における液相と固相の自由エネルギーと組成 $x$ の関係を図2に示す。これを参考に温度 $T_2$ における液相と固相の自由エネルギーの関係を解答欄の図に記載せよ。必要ならば補助線などを用いてもよい。

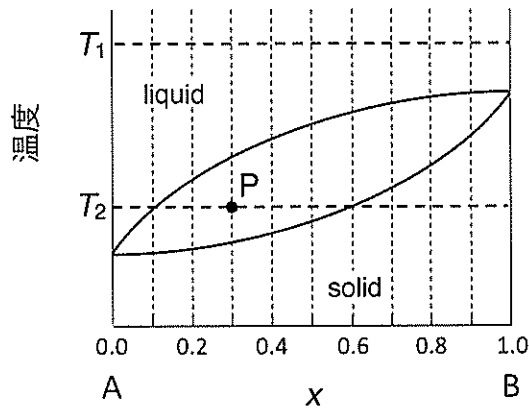


図1

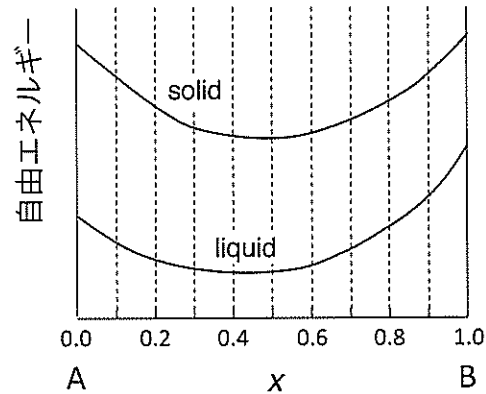


図2

- (3) 以下の4つの条件を手掛かりに二元系の状態図(両端の組成がAとB)を解答欄の図を利用して作図せよ。
- ・ AとBの融点はそれぞれ700℃, 1000℃である。
  - ・ AとBの間にA:B=1:1の化合物ABが存在する。
  - ・ 化合物ABは800℃で分解溶融し, A:B=7:3の組成の液体とBになる。
  - ・ 温度600℃, 組成A:B=9:1に共晶点がある。
- (4) (3)で作成した状態図をもとに, 融液から化合物ABを得る方法を答えよ。