

〈注意事項〉

入試問題は受験予定者が受験の準備に使用することや、教育機関（営利目的の機関は含みません）の教職員が教育の一環として使用することを目的としています。それ以外の目的で複製、転載、転用することを禁止します。また、入試問題を二次利用する場合は別途著作権許諾処理等を行っていただく必要があります。

大阪公立大学大学院理学研究科 化学専攻 博士前期課程
2025年度春(4月)入学 一般選抜 筆記試験
「専門基礎科目」 配点：180点
問題冊子

2024年8月21日(水) 9:30 ~ 12:00

注意事項

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11枚の用紙(この表紙を含む)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
[専門基礎科目-A](無機・分析化学2問)(60点)	4枚
[専門基礎科目-B](物理化学2問)(60点)	4枚
[専門基礎科目-C](有機化学2問)(60点)	2枚

3. 解答用紙は7枚の用紙で綴られている。最初に確認し、落丁等があれば申し出ること。

[専門基礎科目-A](無機・分析化学2問)	3枚
[専門基礎科目-B](物理化学2問)	2枚
[専門基礎科目-C](有機化学2問)	2枚

4. すべての解答用紙の所定欄に、受験番号を記入すること。
5. 全6問すべての問題に解答すること。
6. 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。

[専門基礎科目-A]

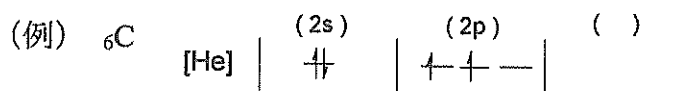
問1 次の問(i)~(iv)に答えよ。

(i) 以下の文章を読み、空欄 ~ に当てはまる語句、数値を答えよ。

周期表の縦の列を族といい、横の列を周期という。元素は以下のように大きく分類される。水素を除く1, 2族および13~18族の元素を 元素とよび、3~12族は 元素とよばれる。ただし12族元素を 元素に含めない場合もある。一方、最外殻電子が充填される原子軌道に基づいた分類法では、1, 2族およびHeは ブロック元素、13~18族は ブロック元素、3~12族は ブロック元素、ランタノイドおよびアクチノイドは ブロック元素と分類される。

(ii) 次の①~③の原子またはイオンの基底状態の最外殻電子配置を例に従って記せ。

① ${}_{20}\text{Ca}$ ② ${}_{29}\text{Cu}$ ③ ${}_{26}\text{Fe}^{2+}$



(iii) 以下の文章を読み、空欄 ~ に当てはまる科学者の名を記せ。

18世紀に分析化学において極めて重要な「質量保存の法則」を発見した は近代化学の父とも呼ばれる。 は、「酸」の概念についても言及している。19世紀後半、電解質の研究をしていた は、「水素イオンを生じる物質は酸であり、水酸化物イオンを生じる物質は塩基である」と提唱した。この定義では、たとえばアンモニア水溶液は塩基性を示すことを説明できない。20世紀になり と はそれぞれ独立に「水素イオンを与える物質が酸であり、水素イオンを受け取る物質が塩基である」と定義した。この定義より、酸塩基反応を統一的に説明できるようになった。

- (iv) 次の文章 a) ~ g) は、それぞれある元素を説明している。該当する元素を元素記号で答えよ。
- a) クラーク数(地表付近に存在する元素の割合を重量%で表した数字)2番目の元素。この結晶は太陽電池に用いられる。
 - b) この元素の窒化物は、2014年ノーベル物理学賞受賞となった青色LEDの材料として用いられる。
 - c) 非常に軽く不燃性のガスであり、単体の液体は冷媒として超伝導磁石に利用される。
 - d) この元素のイオンはビタミン B₁₂ に含まれる。この元素の酸化物は顔料としてステンドグラスの青色や陶器の釉薬に用いられる。
 - e) この元素の塩化物はアルケン重合触媒に含まれる。またこの元素の酸化物は白色顔料として用いられ、紫外線照射下で有機物を分解する光触媒効果がある。
 - f) この元素はランタノイドに分類され、赤色発光材料としてカラーテレビや蛍光灯に使用されていた。この元素のイオンは、紫外線を照射すると光る蛍光インクに含まれる。
 - g) 単体では密度が最も低い金属元素。この金属イオンは二次電池材料として電解質に含まれる。

[専門基礎科目-A]

問2 次の問(i)~(v)に答えよ。

(i) 下記の化合物について、下線を引いた原子の形式酸化数を答えよ。



(ii) 次の水素結合に関する文章を読み、問 (a) ~ (c) に答えよ。

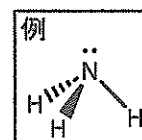
水素結合は、 $\boxed{\text{A}}$ の大きい原子と水素原子の間に形成される非共有結合性の結合である。例えば、酸素原子 (O) は水素原子 (H) よりも $\boxed{\text{A}}$ が大きく、水分子の O-H 結合間には $\boxed{\text{B}}$ が生じ、O が $\boxed{\text{C}}$ を帯び、H が $\boxed{\text{D}}$ を帯びる。その結果、水分子間で O と H の原子が引かれ合い、弱い結合が形成される。

(a) $\boxed{\text{A}}$ ~ $\boxed{\text{D}}$ に当てはまる適切な語句を答えよ。

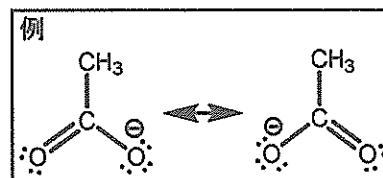
(b) $\text{F}-\text{H}\cdots\text{FH}$, $\text{HO}-\text{H}\cdots\text{OH}_2$, $\text{H}_2\text{N}-\text{H}\cdots\text{NH}_3$ の二分子間の水素結合の中で最も強いものを理由とともに答えよ。

(c) HF , H_2O , NH_3 の中で最も沸点が高いものを理由とともに答えよ。

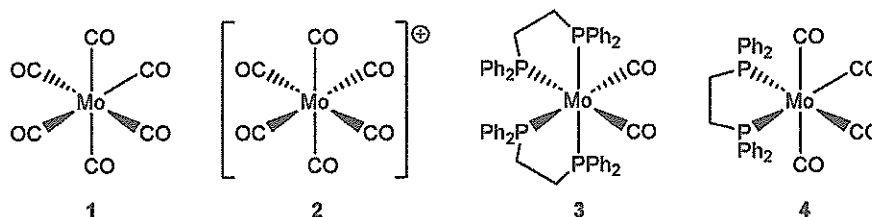
(iii) 下記の分子構造を、原子まわりの立体構造がわかるように例にならって図示せよ。中心原子周りの非共有電子対も記載すること。



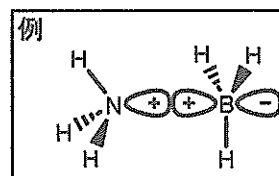
(iv) NO_2^- と NO_3^- は複数の共鳴構造を有する共鳴混成体である。例にならって、それらの共鳴構造を図示せよ。このとき、各原子はオクテット則を満たすものとする。また、N-O 結合の平均距離は NO_2^- と NO_3^- のいずれがより長いか、理由とともに化学式で答えよ。



(v) 下記の錯体 1-4 に関する問いに答えよ.



(a) 錯体 1-4 の全ての Mo-CO 結合には, 多重結合性が存在する. Mo-CO 結合間に形成される原子軌道の重なりを, 関与する軌道がわかるように例にならって 2 つ図示せよ.



(b) 錯体 1-4 はいずれもアミンオキシド ($R_3N=O$) と反応して, CO_2 と NR_3 を与える. この反応ではアミンオキシドは求核剤として働く. この反応の反応性を, 高い順から低い順に記号で並べよ.

[専門基礎科目-B]

問1 次の問 (i)~(viii)に答えよ.

(i) 以下の分子(あ)~(お)の点群を選択肢の中から選んで記せ.

(あ)四塩化炭素 (い)クロロホルム (う)ジクロロメタン (え)ブロモクロロメタン

(お)ブロモクロロフルオロメタン

選択肢

C_1	C_s	C_{2h}	C_{3h}	C_{2v}	C_{3v}	D_2	D_3	T_d
-------	-------	----------	----------	----------	----------	-------	-------	-------

(ii) 次の空欄 ~ にあてはまる適切な式または語句を答えよ.

水素の1s軌道の動径波動関数 $R(r)$ は $R(r) = 2a^{-3/2}e^{-r/a}$, 動径分布関数 $P(r)$ は

$P(r) = r^2R(r)^2$ で表される. ここで a は定数, r は原子核から電子までの距離である.

$\frac{dP(r)}{dr} = \text{ア}$ であり, 電子を見出す確率が最大となるのは $r = \text{イ}$ のときである.

このときの r は 半径に一致する.

(iii) 次の空欄 ~ にあてはまる適切な式または整数を答えよ.

N 個の原子からなる分子の有効な変位の総数は 個ある. このうち 個は分

子全体の並進運動であり, 分子全体の回転運動は非直線分子では 個, 直線分子

では 個ある. よって, 振動モードの数は非直線分子では 個, 直線分子で

は 個となる.

(iv) 半減期 30 秒で 1 次反応により分解する物質がある. この物質の初濃度を $[A]_0$, ある時

間経過後の濃度を $[A]$ とする. 120 秒後の $[A]/[A]_0$ の値を求めよ.

(v) 光路長 10.0 mm のセルを用い、ある蛋白質水溶液の波長 280 nm における透過率を測定したところ 45.5%であった。この蛋白質の 280 nm でのモル吸収(吸光)係数は $3.50 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ である。この蛋白質水溶液の吸光度とモル濃度を求めよ。

(vi) 次の文章を読み、空欄 ~ にあてはまる適切な語句を答えよ。

物体はその温度に応じた電磁放射線(電磁波)を出し、温度が上がるにつれて高振動数の放射線の割合が増える。すべての波長の放射線を一樣に放射したり吸収したりできる理想的な物体を という。物理学者レイリーは、電磁場をあらゆる振動数からなる振動子の集まりと考えることで、 放射の説明を試みた。しかし、レイリー-ジーンズの法則は、 振動数領域では実験で得られるスペクトルをうまく説明できるが、 振動数領域ではエネルギー密度が無限大になってしまい、不合理な結果を与えた。その後、物理学者プランクは、個々の電磁振動子のエネルギーが離散的な値に制限されるというエネルギーの を仮定することで、 放射の説明に成功した。

(vii) C(s, グラファイト), $\text{H}_2(\text{g})$, メタノール(l)の燃焼反応の標準燃焼エンタルピーは、それぞれ -394 kJ mol^{-1} , -286 kJ mol^{-1} , -727 kJ mol^{-1} である。メタノール(l)の標準生成エンタルピーを求めよ。

(viii) F_2 の基底状態の 14 個の価電子の電子配置は $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^4$ である。 F_2 , F_2^+ , F_2^- の結合次数をそれぞれ答えよ。

[専門基礎科目-B]

問2 次の問 (i)と(ii)に答えよ. 必要ならば以下の定数を用いてよい.

気体定数 $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

(i) 発光性色素の励起状態の減衰機構を図1に示す. 直線矢印は放射遷移, 波線矢印は無放射遷移, 記号 S と T はそれぞれの状態のスピン多重度を表す. k はそれぞれの過程の速度定数である. 以下の問(a)~(c)に答えよ.

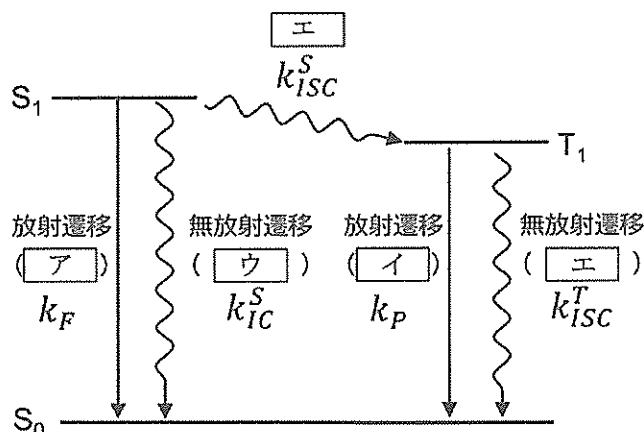


図1

(a) 次の文章を読み, 文章および図1の空欄 [ア] ~ [エ] にあてはまる適切な語句を答えよ. 空欄 [あ] と [い] については解答欄のあてはまるほうに○をつけて答えよ.

[ア] はスピン多重度の [あ] 状態間の放射遷移のことを示す. [イ] はスピン多重度の [い] 状態間の放射遷移のことを示す. [ウ] はスピン多重度の [あ] 状態間の無放射遷移のことを示す. [エ] はスピン多重度の [い] 状態間の無放射遷移のことを示す.

(b) 図1に示す S_1 状態の減衰速度は, 一次反応の速度式に従うため

$$-\frac{d[S_1]}{dt} = (k_F + k_{IC}^S + k_{ISC}^S)[S_1]$$

と表される. この時, S_1 状態の寿命 τ_S は $[S_1]$ が初濃度 $[S_1]_0$ の $1/e$ となる時間と定義される. 一方, S_1 状態からの放射遷移の量子収量 ϕ_F は

$$\phi_F = \frac{\text{放射された光子数}}{\text{吸収された光子数}} = \frac{\text{放射遷移の速度}}{\text{光子の吸収速度}}$$

とかける。定常状態近似により、光子の吸収速度は S_1 状態の減衰速度に等しいとする。量子収量 ϕ_F および寿命 τ_S を k_F , k_{ISC}^S , k_{IC}^S を用いて表せ。

(c) ナフタレンの S_1 状態からの放射遷移の量子収量 ϕ_F は 55.0%, S_1 状態の寿命 τ_S は 100 ns である。また, T_1 状態からの放射遷移の量子収量 ϕ_P は 10.0%, T_1 状態の寿命 τ_T は 2.50 s である。速度定数 k_F , k_{ISC}^S , k_P , k_{ISC}^T の値を求めよ。ただし, S_1 から S_0 への無放射遷移 (k_{IC}^S) は無視できるものとする。

(ii) 次の文章を読み, 以下の問(a)~(c)に答えよ。

熱力学では宇宙を2つの部分, 系と外界に分ける。理想気体 1 モルを含む系が一定の圧力 p_{ex} に逆らって dV だけ膨張したとする。系になされた仕事 dw は p_{ex} と dV を用いて $dw = \boxed{\text{ア}}$ と表される。また, 内部エネルギー変化 ΔU は, 系になされた仕事 w と外界から系に移動した熱量 q を用いて, $\Delta U = \boxed{\text{イ}}$ と表される。

一定の圧力 p_{ex} のもと, 断熱的に系の体積が V_i から V_f へ膨張した場合, 系になされた仕事 w は $\boxed{\text{ウ}}$ となる。このとき外界と系の間で熱の移動は起こらないとすると, 内部エネルギー変化 ΔU は $\boxed{\text{エ}}$ である。一方, 体積が V_i のときの温度を T_i , V_f のときの温度を T_f とすると, ΔU はモル定容熱容量 $C_{v,m}$ を用いて $\Delta U = C_{v,m}(T_f - T_i)$ と表される。したがって, 圧力 p_{ex} に対して断熱的に気体を膨張させると系の温度が低下することが分かる。

等温可逆的に系の体積が V_i から V_f へ膨張するとき, 理想気体の状態方程式 $p = RT/V$ を用いると, 系になされた仕事 w は, $w = -\int_{V_i}^{V_f} p dV = \boxed{\text{オ}}$ と表すことができる。このとき外界から系へ移動する熱量 q は $\boxed{\text{カ}}$ となる。

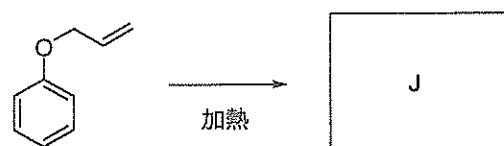
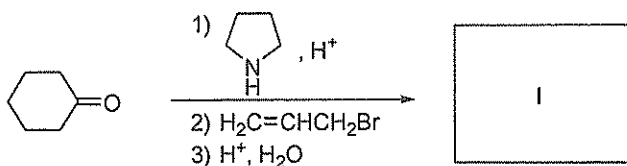
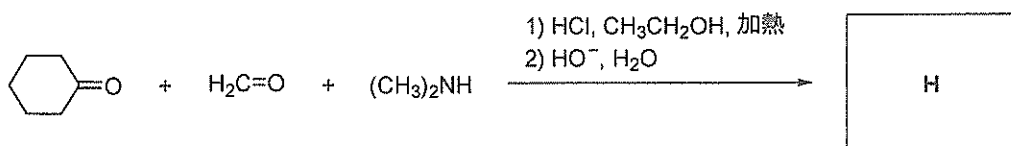
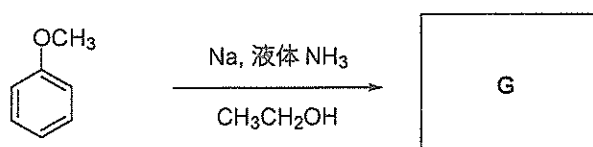
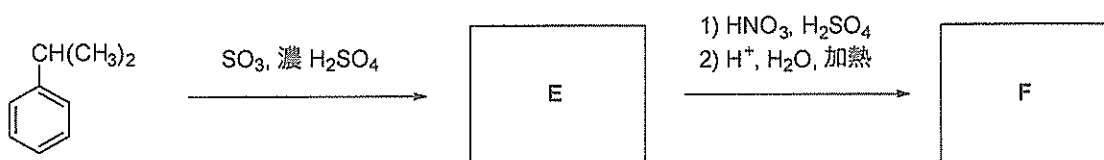
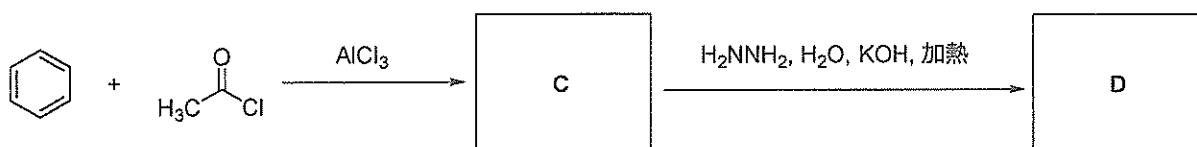
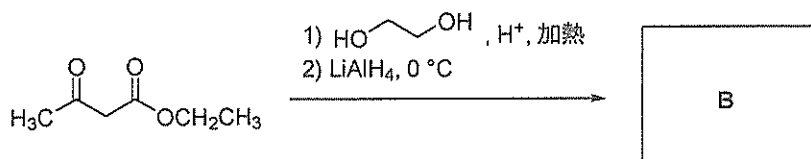
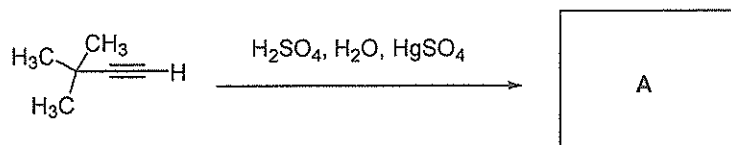
(a) 空欄 $\boxed{\text{ア}}$ ~ $\boxed{\text{カ}}$ にあてはまる式を答えよ。

(b) 理想気体の状態方程式のかわりに分子間の引力相互作用の強さを表す定数 a を含む状態方程式 $p = RT/V - a/V^2$ を用いると, $\boxed{\text{オ}}$ はどのように表されるか記せ。また, このときの仕事は理想気体の場合とくらべて多いか少ないか, 解答欄のあてはまるほうに○をつけて答えよ。

(c) アルゴンが理想気体であるとして定圧熱容量 C_p (単位は $\text{J K}^{-1} \text{g}^{-1}$) を求めよ。ただし, アルゴンの分子量は 40.0, モル定容熱容量 $C_{v,m}$ は $20.79 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ である。

[専門基礎科目-C]

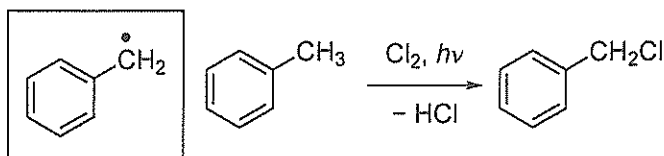
問1 次の反応の主生成物 A ~ J にあてはまる構造式を記せ。なお、各反応は適切な後処理をしたものとする。



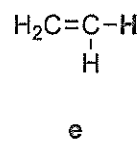
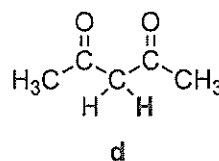
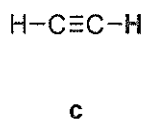
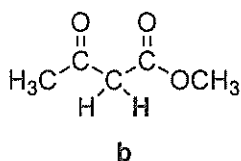
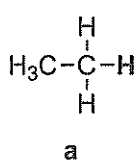
[専門基礎科目 - C]

問2 次の問 (i) ~ (v) に答えよ。

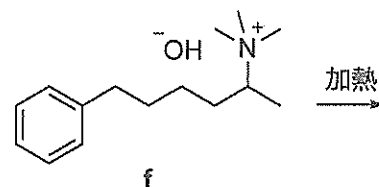
- (i) フェニルメチルラジカルのすべての共鳴構造を書け。なお、半矢印による電子の流れは示さなくてよい。また、光照射下、塩素をトルエンと反応させるとベンジル位のみが塩素化された化合物が得られる。その理由を説明せよ。



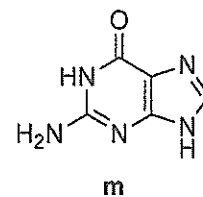
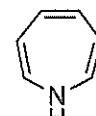
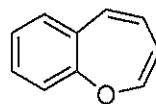
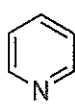
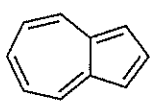
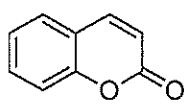
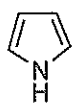
- (ii) 以下の化合物の太字で示した H の pK_a 値が小さいものから大きなものになるように、化合物 a-e を順に並べ記号で記せ。



- (iii) 第四級アンモニウム塩 f の水溶液を加熱後、反応溶液を中性にし、生成物をジエチルエーテルにより抽出した。得られた有機層を濃縮したところ、二種類の生成物が得られた。それらの生成物を主生成物、副生成物に分け構造を解答欄に記せ。立体異性体が生じる場合は立体化学がわかるように記せ。なお、f はすべて反応したものとする。



- (iv) 次の化合物 g-m の中から、芳香族複素環化合物をすべて選び記号で答えよ。



- (v) 化合物 n またはその異性体 o が含まれるサンプルの ^1H NMR を測定した。NMR データからどのように 2 つの化合物を区別するか簡潔に説明せよ。

