

〈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
「専門科目」 配点：150点
問題冊子

2024年8月21日（水） 13:00～15:00

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12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
[専門科目-A]（無機・分析化学2問）	4枚
[専門科目-B]（物理化学2問）	4枚
[専門科目-C]（有機化学2問）	3枚

3. 解答用紙は9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。

[専門科目-A]（無機・分析化学2問）	4枚
[専門科目-B]（物理化学2問）	2枚
[専門科目-C]（有機化学2問）	3枚

4. 全6問中、5問を選択して解答すること。
5. すべての解答用紙の所定欄に、受験番号を記入すること。
6. 選択しない問の解答用紙の表に、大きく×印を書くこと。
7. 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。

問 題 訂 正

問題訂正：化学専攻 専門科目

問題冊子の3ページ 第1問(iv) 1行目について

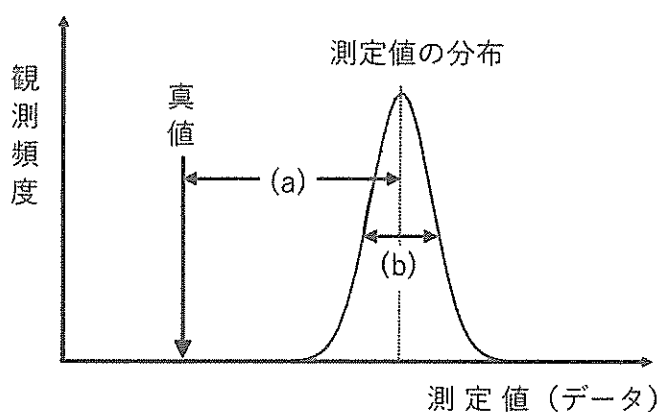
誤 0.0010 mol L⁻¹ の塩化ナトリウム水溶液
100 mL を, . . .

正 0.0010 mol L⁻¹ の塩化ナトリウム水溶液
100 mL に, . . .

[専門科目-A]

問1 次の問 (i) ~ (iv) に答えよ

- (i) 測定は必ず「誤差」を伴う。ある科学的な物性測定を、同じ試料に対し、同じ装置と同じ操作で繰り返し行ったところ、次の図で示すような測定値の分布が得られた。図には、測定する物性の「真値」も矢印で示してある。



点線両矢印 (b) で示される誤差は偶然誤差 (ランダム誤差) と呼ばれる。一方、点線両矢印 (a) で示される誤差を何と呼ぶか、その名称を答えよ。また、その内容を説明せよ。説明には、その誤差の例を挙げ、測定回数の増大により誤差を小さくできるか、誤差を補正できるか、に関する説明を含めること。

- (ii) 以下の問 (a) と (b) に答えよ。

(a) 以下の三つの分析化学的手法の中から一つを選び、その内容を説明せよ。

説明には「何がわかるか」、「測定の原理」を含めること。

図を用いてもよい。

蛍光 X 線分光法

紫外可視吸収分光法

NMR 分光法

- (b) ノーベル賞 (化学賞, 物理学賞などの分野は問わない) の中で、「分析化学と深く関連する受賞テーマ」を一つ挙げ、その内容を簡単に説明せよ。

(iii) 以下の問 (a) と (b) に答えよ.

水のイオン積は $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.00 \times 10^{-14} (\text{mol L}^{-1})^2$ である.

(a) 濃度 $1.00 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ の塩酸水溶液の pH を小数点以下 2 桁まで求めよ.

(b) 濃度 0.10 mol L^{-1} の酢酸ナトリウム水溶液の pH を小数点以下 2 桁まで求めよ. 酢酸の酸解離定数は $K_a = 2.00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ とする.

(iv) $0.0010 \text{ mol L}^{-1}$ の塩化ナトリウム水溶液 100 mL を, $0.0010 \text{ mol L}^{-1}$ の硝酸銀水溶液を滴下して沈殿滴定を行った.

塩化銀の溶解度積は $1.80 \times 10^{-10} (\text{mol L}^{-1})^2$ とする.

以下の問 (a) と (b) に答えよ.

(a) 硝酸銀水溶液を 50 mL 滴下したとき, 溶液中の銀イオンの濃度を求めよ.

(b) 硝酸銀水溶液を 100 mL 滴下したとき, 溶液中の銀イオンの濃度を求めよ.

[専門科目-A]

問2 14族元素に関する以下の文章を読み、問(i)~(vi)に答えよ。

ガラスの主成分であるシリカ(SiO_2)は、多くの化学物質に対して安定であるが、①フッ化水素とは反応し、六フッ化ケイ酸(H_2SiF_6)を生成する。 H_2SiF_6 の脱プロトン化反応によって生成する六フッ化ケイ酸イオン($[\text{SiF}_6]^{2-}$)は、正八面体構造(点群 O_h)を有する。赤外線吸収スペクトルでは、② $[\text{SiF}_6]^{2-}$ の Si-F 伸縮振動が 700 cm^{-1} 付近に観測される。一方、 SiF_4 では、 900 cm^{-1} 付近に観測される。14族元素のうち、ケイ素からスズまでは、4価の形式酸化数を有する安定な化合物が得られるが、③鉛では、2価の形式酸化数を有するものが安定である。これは、6s軌道電子の [ア] 効果の一例である。

(i) 下線部①の反応をそれぞれ反応式で書き記せ。

(ii) 文中の [ア] に当てはまる適切な語句を答えよ。

(iii) $[\text{SiF}_6]^{2-}$ の分子軌道は、 σ 結合が可能なフッ素原子の軌道で構成される6つの配位子群軌道(a_{1g}, e_g, t_{1u} 対称性)とケイ素原子の3s(a_{1g} 対称性), 3p軌道(t_{1u} 対称性)を用いてあらわすことができる。図1の NH_3 分子軌道の描画にならい、 $[\text{SiF}_6]^{2-}$ の分子軌道および電子配置を図2をもとに完成せよ。

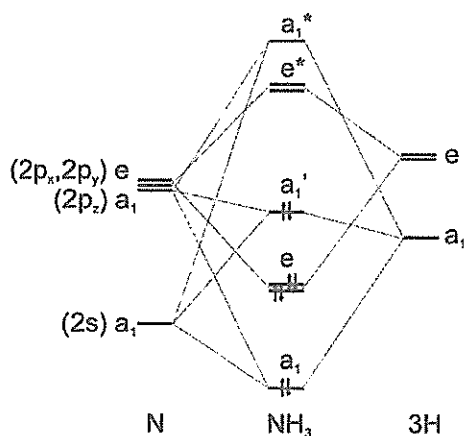


図1 分子軌道の例(NH_3)。

「'」は、非結合性軌道

「*」は、反結合性軌道を表す。

「↑」, 「↓」は、電子を表す。

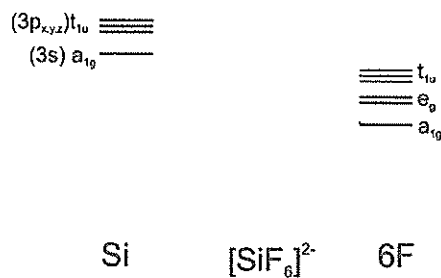


図2 $[\text{SiF}_6]^{2-}$ の分子軌道図。

(iv) 下線部②について、問(iii)で描いた分子軌道をもとに説明せよ。なお、 SiF_4 における Si-F の結合次数は、1 と考えてよい。

(v) 下記の分子あるいはイオン(a)~(e)の中から, $[\text{SiF}_6]^{2-}$ と等電子構造であるものをすべて選び, 記号で答えよ.

(a) WF_6 (b) SF_6 (c) $[\text{AsF}_6]^-$ (d) $[\text{MnF}_6]^{2-}$ (e) $[\text{TiF}_6]^{2-}$

(vi) 鉛蓄電池では, 正, 負極の活物質, 電解質溶液にそれぞれ, 酸化鉛, 金属鉛, 希硫酸水溶液を用いる. 下線部③を参考に鉛蓄電池の正極, および負極で生じる反応を半反応式で答えよ.

[専門科目-B]

問1 次の文章を読み, 問(i)と(ii)に答えよ.

平面状炭化水素ラジカルであるアリルラジカル ($C_3H_5^\bullet$, 図1)の π 軌道を求めよう. i 番目の炭素 ($i = 1, 2, 3$)の分子平面に垂直な p 軌道を χ_i (χ_i は実関数), 各軌道の係数を c_i (c_i は実数)とすると, アリルラジカルの π 軌道 ψ は

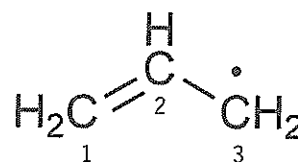


図1

$$\psi = c_1\chi_1 + c_2\chi_2 + c_3\chi_3 \quad (1)$$

と表すことができる. ここで, \hat{H} を一電子ハミルトニアンとして, クーロン積分 $\int \chi_i \hat{H} \chi_i d\tau$ を α ($\alpha < 0$), 共鳴積分 $\int \chi_i \hat{H} \chi_j d\tau$ ($i \neq j$)を炭素 i と炭素 j が隣接する場合は β ($\beta < 0$), 炭素 i と炭素 j が隣接しない場合は 0 とする. また, 重なり積分 $S = \int \chi_i \chi_j d\tau$ を $i = j$ のときは 1 , $i \neq j$ のときは 0 とする. このような近似法を「ア」近似という.

π 軌道のエネルギー E は,

$$E = \frac{\int \psi \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi \psi d\tau} = \frac{\text{イ}}{\text{ウ}} \quad (2)$$

と表せる. 「ウ」 $\times E =$ 「イ」と変形し, 両辺を c_i で偏微分して $\frac{\partial E}{\partial c_i} = 0$ とおくと, 以下の

連立方程式(3)~(5)が得られる.

$$\frac{\partial E}{\partial c_1} = 0 \text{より } \text{エ} = 0 \quad (3)$$

$$\frac{\partial E}{\partial c_2} = 0 \text{より } \text{オ} = 0 \quad (4)$$

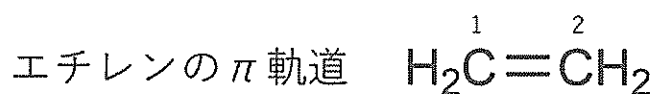
$$\frac{\partial E}{\partial c_3} = 0 \text{より } \text{カ} = 0 \quad (5)$$

この連立方程式が自明でない解($c_1 = c_2 = c_3 = 0$ 以外の解)を持つためには, c_i の係数を成分とする「キ」行列式が 0 となることが条件となる. この「キ」方程式を解く

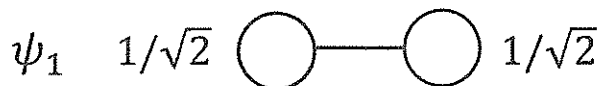
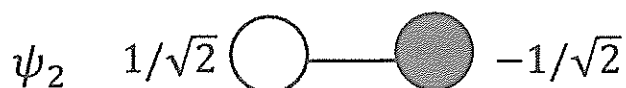
と、各 π 軌道のエネルギーが求まる。各 π 軌道を安定なものから順に ψ_1, ψ_2, ψ_3 とすると、各 π 軌道のエネルギー E_1, E_2, E_3 はそれぞれ $E_1 = \boxed{\text{ク}}$, $E_2 = \boxed{\text{ケ}}$, $E_3 = \boxed{\text{コ}}$ であり、アリルラジカルの全ての π 電子エネルギーの和 E_π は $\boxed{\text{サ}}$ である。

(i) 空欄 $\boxed{\text{ア}} \sim \boxed{\text{サ}}$ にあてはまる語句もしくは式を記せ。ただし、 $\boxed{\text{イ}}$, $\boxed{\text{ウ}}$ は $c_1, c_2, c_3, \alpha, \beta$ を、 $\boxed{\text{エ}}$, $\boxed{\text{オ}}$, $\boxed{\text{カ}}$ は $c_1, c_2, c_3, \alpha, \beta, E$ を、 $\boxed{\text{ク}}$, $\boxed{\text{ケ}}$, $\boxed{\text{コ}}$, $\boxed{\text{サ}}$ は α, β を用いて答えよ。

(ii) アリルラジカルの π 軌道 ψ_1, ψ_2, ψ_3 の分子軌道の模式図を、以下のエチレンの例に習って軌道係数の値と位相の正負がわかるように描け。各軌道は規格化されているものとする。



例



[専門科目-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.

ボルツマン定数 $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ 光速 $c = 3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$

(i) 世界で初めてレーザー発振に成功したのはルビーレーザーである. ルビーレーザーの媒体はサファイア (Al_2O_3) 結晶中の Al^{3+} を一部 Cr^{3+} に置き換えたもので波長 694 nm の赤色光で発振する. Cr^{3+} の電子配置は $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3$ である. サファイア結晶中における Cr^{3+} のエネルギー準位を図2に示す. ここで, 状態1~3の占有数をそれぞれ N_1, N_2, N_3 , これらの和を N とする. また, 各状態間の遷移速度定数 ($k_{12}, k_{21}, k_{23}, k_{31}$) を図2のように定義する. 次の問(a)~(f)に答えよ.

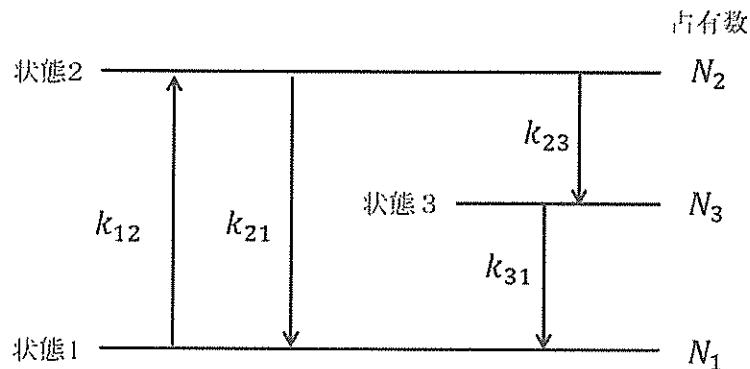


図2

- (a) Cr^{3+} の基底状態の項の記号を記せ. なお Cr の基底状態の項の記号は 7S_3 である.
- (b) 波長 694 nm の光の周期を求めよ.
- (c) N_1, N_2, N_3 の時間変化をそれぞれ微分形の数式で記せ.

(d) 定常状態(1)を仮定して N_1, N_2, N_3 を求めるとそれぞれ(2)~(4)となる. 速度定数を用いて空欄 ア ~ エ に当てはまる式を記せ.

$$\frac{dN_1}{dt} = \frac{dN_2}{dt} = \frac{dN_3}{dt} = 0 \quad (1)$$

$$N_1 = \frac{\text{ア}}{\text{イ}} N \quad (2)$$

$$N_2 = \frac{\text{ウ}}{\text{イ}} N \quad (3)$$

$$N_3 = \frac{\text{エ}}{\text{イ}} N \quad (4)$$

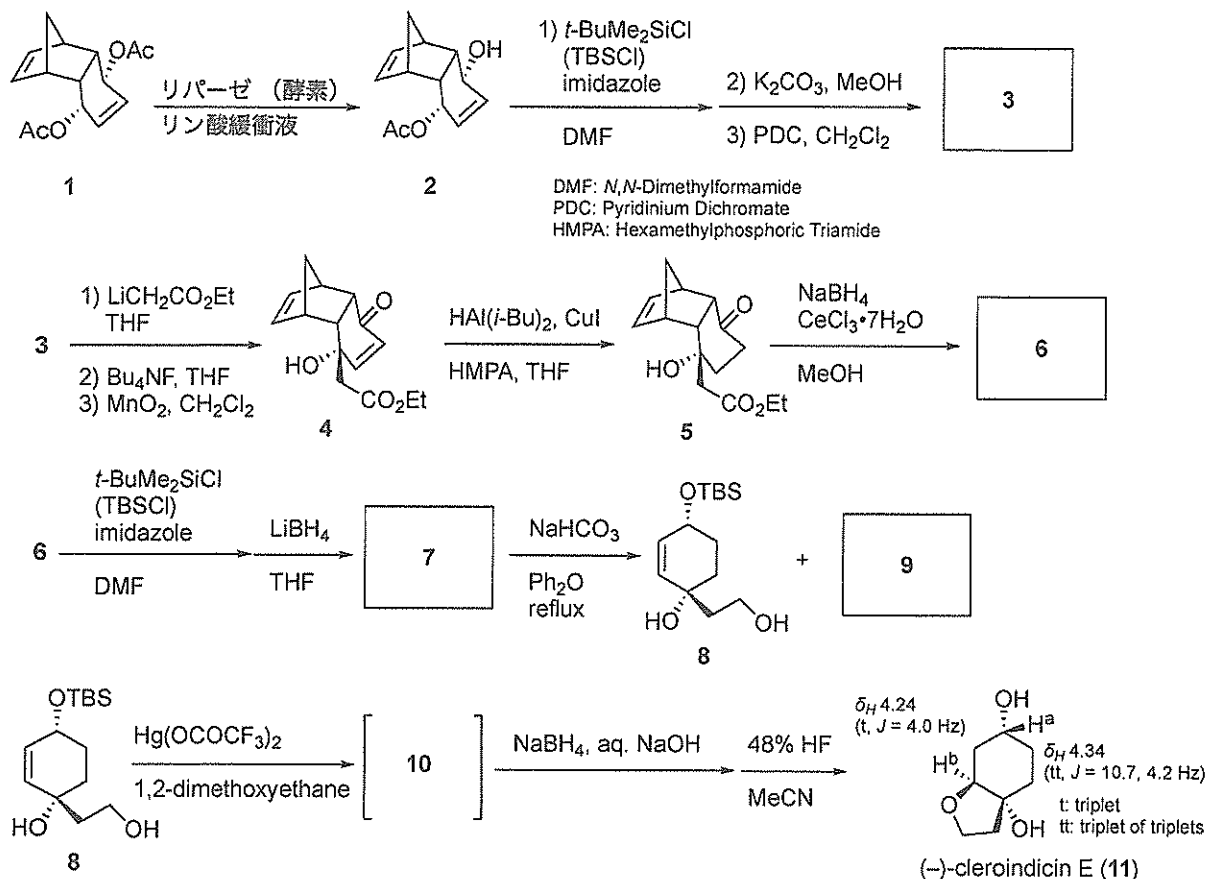
(e) $N_2 > N_1$ あるいは $N_3 > N_1$ となった状態を何と呼ぶか答えよ.

(f) $N_3 > N_1$ である場合, $k_{12} > k_{31}$ となることを示せ.

(ii) $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ について, 分子回転の角運動量量子数 J が 0 の状態の占有数 N_0 と J が 2 の状態の占有数 N_2 の比 N_2/N_0 を計算せよ. ただし, 温度は 300 K, 回転定数 \tilde{B} は 10.6 cm^{-1} である. 計算に際しては縮退度を考慮すること. また, 必要なら $1 \text{ cm}^{-1} = 1.99 \times 10^{-23} \text{ J}$ を用いよ.

[専門科目 - C]

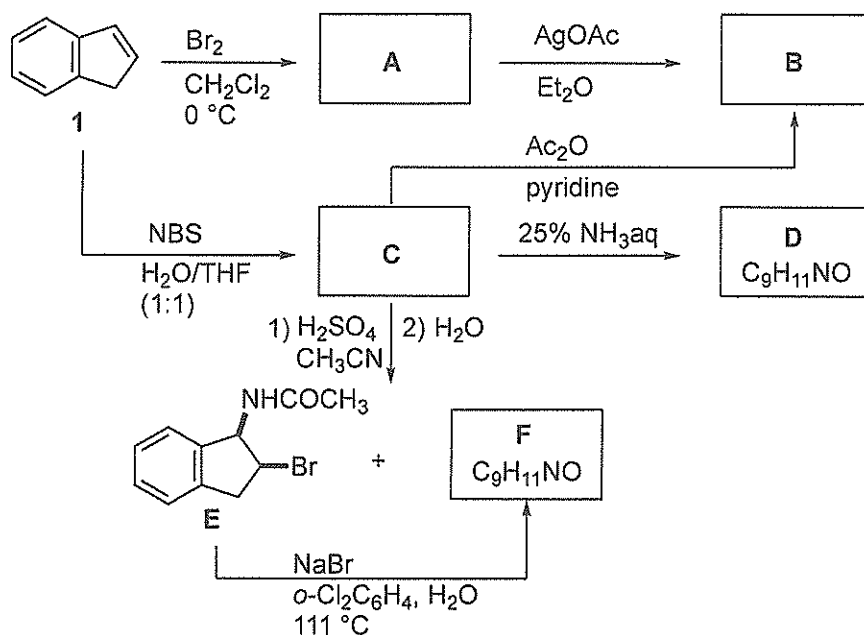
問 1 (-)-Clerioindicin E の合成について、次の問 (i) ~ (vii) に答えよ。



- (i) 出発物質の化合物 1 は複数個のキラル中心をもつが、アキラル（光学不活性）である。解答欄の 1 の構造式でキラル中心をすべて○で囲め。また、1 がアキラルである理由を説明せよ。
- (ii) 化合物 3 の構造式を書け。また、2 から 3 への変換反応を解答例にならない文章で説明せよ。
- (iii) 化合物 5 から 6 への変換反応において、塩化セリウム七水和物 $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ を添加しなかった場合、6 のジアステレオマー 6' が副生した。6' の構造式を書け。
- (iv) 化合物 7 の構造式を書け。
- (v) 化合物 7 をジフェニルエーテル Ph_2O 中で加熱すると、化合物 8 と化合物 9 を与えるが、9 はすみやかに二量化する。9 の ^{13}C NMR データは、次のとおりである： $\delta_{\text{C}} 133.4, 133.0, 42.2$ 。これをもとに 9 の構造式を記せ。
- (vi) 化合物 8 から中間体 10 を与える反応機構を書け。
- (vii) 11 の ^1H NMR データの一部 (H^a, H^b) を上図中に示した。これらのカップリング定数から考えられる 11 の配座を立体構造が分かるように記せ。

[専門科目 - C]

問2 下図に示したインデン1の反応に関する以下の文章(1)～(4)を読み、以下の問(i)～(iv)に答えよ。



(1) インデン1のジクロロメタン溶液に0°Cで臭素(3当量)を30分間かけて滴下した。滴下終了後、未反応の臭素(約2当量)と溶媒を減圧下除去した。残渣をヘキサンに溶かし塩基性アルミナでろ過後、ろ液を濃縮すると白色結晶Aが得られた。この反応は、カチオン2を経て進む。一方、Aに1.1当量の酢酸銀を作用させるとカチオン2を経てBが立体選択的に生成した。

(2) インデン1に*N*-ブロモスクシンイミド(NBS, 0.8当量)を水/THF混合溶媒中で作用させるとカチオン2を経て化合物Cが定量的に得られた。化合物Cはピリジン溶媒中、無水酢酸(Ac₂O)を作用させると化合物Bへ変換できる。

(3) 化合物Cをアンモニア水で処理すると化合物Dが得られた。化合物Dは中間体3を経由する2段階の反応で生成する。なお、中間体3はインデン1とメタクロロ過安息香酸の反応でも合成できる。

(4) 化合物Cとアセトニトリル(2当量)のジクロロメタン溶液に硫酸(95%, 1.5当量)を20~30°Cで3時間かけて滴下した。滴下後、反応溶液を25°Cで2時間攪拌し、水を加え60°Cでさらに2時間攪拌した。反応混合物を有機層と水層に分離し、水層をジクロロメタンで抽出し、集めた有機層を濃縮したところ、化合物E(収率13%)が得られた。①水層に水酸化ナトリウム水溶液を加えると化合物Fが白色結晶として析出した。これをろ過、水洗、乾燥して、化合物Fを収率80%で得た。化合物Fは、化合物Dのジアステレオマーである。一方、化合物EにNaBrと水を作用させ加熱すると化合物Fが生成した。

- (i) 化合物 **A**~**D**, **F** の構造式を立体化学がわかるように解答欄に記せ. なお, エナンチオマーは区別せず, 片方の構造を書けばよい.
- (ii) (1), (2) に述べたカチオン **2** の構造式を記せ. なお, カウンターアニオンは書かなくて良い.
- (iii) (3) の中間体 **3** の構造式を水素原子を省略せずに記し, 下記の間mediate **3** の ^1H NMR スペクトルデータに示した下線の4つのシグナル a-d が, どの水素原子にあたるか H^a のように示せ. なお, カップリングパターンを示す各々の略語の意味は次のとおりである: d: doublet, t: triplet, dd: doublet of doublets, m: multiplet. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.53 (d, $J = 7.4$ Hz, 1H), 7.35–7.15 (m, 3H), a4.28 (d, $J = 2.8$ Hz, 1H), b4.15 (t, $J = 2.8$ Hz, 1H), c3.23 (d, $J = 17.6$ Hz, 1H), d3.00 (dd, $J = 17.6, 2.8$ Hz, 1H).
- (iv) (4) の下線①で水酸化ナトリウム水溶液を加えた理由を記せ.