令和5年度4月および令和4年度10月入学者

化学専攻博士前期（修士）課程入学試験問題

化 学

令和4年 8 月 24 日 13：30 ～ 16：00

【注意】

（１）化学［１－１］～［３－２］は、<u>全問題に解答すること</u>。

（２）化学［４］～［６］は、<u>３題の中から２題を選んで解答すること</u>。

（３）解答用紙は９枚配布する。そのうちの１枚は下書き用紙とする。化学[１－１]、［１－２］、[２－１]、[２－２]、[３－１］、[３－２]、および化学［４］～［６］の問題番号ごとに解答用紙を別にして解答すること。

（４）解答用紙の所定の欄に、問題番号、受験番号および氏名を記入すること。下書き用紙には、問題番号欄に下書きと記入し、受験番号と氏名を記入すること。

（５）解答用紙は裏面を使用してもよい。その場合は、下部の 裏に解答(あり）に○をつけること。

（６）解答の有無にかかわらず、すべての解答用紙と下書き用紙を提出すること。

（７）試験開始後３０分までは退出を禁止する。

（８）問題冊子は、持ち帰ってよい。

（９）辞書、記憶、ネットワーク機能等を有するスマート時計、および下敷きの使用は禁止する。

（１０）携帯電話の電源を切ること。携帯電話を机の上に置かないこと。

（１１）電卓を貸与するので、使用してよい。

化学［１-１］（必須問題）

【注意：化学［１－１］と［１－２］は、別々の解答用紙に解答すること】

問１　以下の(1)～(5)で、それぞれのブレンステッド酸を酸性が強い順に並べて記せ。

(1)　H_3O^+, HF

(2)　H_3PO_4, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}

(3)　HClO, $HClO_2$, $HClO_3$

(4)　$[Fe(OH_2)_6]^{2+}$, $[Fe(OH_2)_6]^{3+}$

(5)　CH_3COOH, $CH_2ClCOOH$, $CHCl_2COOH$, CCl_3COOH

問２　貴ガスに関する以下の問に答えよ。

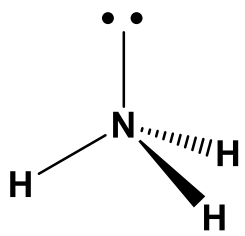
(1)　貴ガスの第一イオン化エネルギーの大きさは、同じ周期の他の元素とくらべてどうかを、理由とともに答えよ。

(2)　貴ガスは反応性が低いが、キセノンとフッ素を反応させると XeF_2 などのフッ化物ができる。

(a)　XeF_2 の Xe 原子の結合電子対と孤立電子対はそれぞれいくつになるか。

(b)　VSEPR モデルのもとで XeF_2 がとりうる非等価な構造をすべて挙げよ。ただし下記の例にならい、孤立電子対と立体構造がわかるように図示せよ。

例



(c)　(b)で答えた構造のうち、電子対間の反発が最も大きい構造を図示せよ。

化学［１－２］（必須問題）

【注意：化学［１－１］と［１－２］は、別々の解答用紙に解答すること】

クロム酸および二クロム酸の水溶液に関する次の問１～問４に答えよ。計算過程も示すこと。水溶液の温度は 25 ℃とする。H_2CrO_4 の生成は無視してよい。また、$Cr_2O_7^{2-}$ のプロトン化は起こらないものとする。

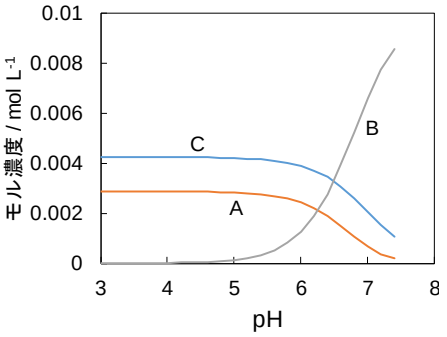
問１　$HCrO_4^-$ は下記の酸解離平衡を示す（K_a は酸解離定数）。pH ＝ 8.00 において、$HCrO_4^-$ と CrO_4^{2-} の濃度比を求めよ。

$$HCrO_4^- \rightleftharpoons H^+ + CrO_4^{2-} : K_a = 3.2 \times 10^{-7}\ \mathrm{mol\ L^{-1}}$$

問２　$HCrO_4^-$ と二クロム酸イオン $Cr_2O_7^{2-}$ は、下記の平衡状態にある（K は下式の平衡定数）。$Cr_2O_7^{2-}$ の濃度が 0.50 mol L^{-1} であるとき、$HCrO_4^-$ の濃度を求めよ。ただし、水の活量は１とする。

$$2HCrO_4^- \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O : K = 1.6 \times 10^2\ \mathrm{mol^{-1}\ L}$$

問３　実際の水溶液では、$HCrO_4^-$、CrO_4^{2-}、$Cr_2O_7^{2-}$ の３つの化学種が共存することになる。Cr(VI)の全濃度が 1.0×10^{-2} mol L^{-1} であるとき、それぞれの濃度の pH 依存性の概略を右図に示す。曲線 A、B、C が表している化学種をそれぞれ答えよ。またその判断の根拠を簡潔に記せ。



問４　問１の酸解離を考慮して、pH = 4.90 におけるクロム酸銀 Ag_2CrO_4 の溶解度を、モル濃度単位で求めよ。Ag_2CrO_4 の溶解度積 K_{sp} は 2.4×10^{-12} $\mathrm{mol^3\ L^{-3}}$ である。ただし、$Cr_2O_7^{2-}$ の生成は無視せよ。

化学［２－１］（必須問題）

【注意：化学［２－１］と［２－２］は、別々の解答用紙に解答すること】

化学熱力学に関する以下の問に答えよ。

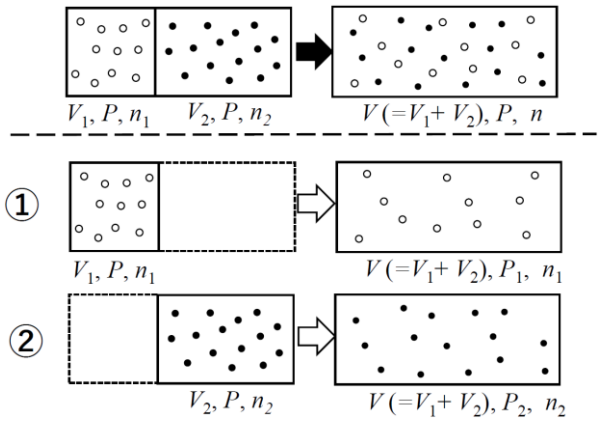


図 1 理想気体の混合

問 1　二種類の理想気体の混合を、図 1 に示したように各気体の体積膨張の過程（①と②）をあわせた状態変化として考える。混合前は、物質量 n_1、n_2 のそれぞれの気体が仕切りをつけた容器の別々の部屋に、ともに圧力 P で入っている。温度を一定に保った状態で、仕切りをとると、各気体は体積膨張して混合する。両室の体積を V_1、V_2、仕切りをとった後の容器全体の体積を $V\ (=V_1+V_2)$ であらわす。それぞれの気体の混合後の分圧は P_1、P_2（$P=P_1+P_2$）とする。この状態変化から、理想混合気体の混合エントロピーの式を導出し、気体定数 R、全物質量 $n\ (=n_1+n_2)$、各気体のモル分率 x_1、x_2 を用いてあらわせ。導出の過程も示せ。

問 2　二成分系の理想溶液の混合エントロピー、混合ギブズエネルギーは理想混合気体と同様の式で表わすことができる。その理由を説明せよ。

問 3 トルエンとベンゼンの混合溶液は、25℃において理想溶液の振る舞いをする。両者の混合エントロピーが最大になるには両溶液を質量比でどのように混合すればよいか計算せよ。C、H の原子量はそれぞれ 12.01、1.01 とし、導出の過程も示すこと。

問 4　25℃でのアセトンとクロロホルムの混合溶液を考える。混合によるエントロピー（$T\Delta S$ で示している）、エンタルピー（ΔH）、ギブズエネルギー（ΔG）の変化は図 2 の (a)-(c) のどれに近いか。該当するものを選び、その理由を説明せよ。ここで、x_1 はアセトンのモル分率とする。

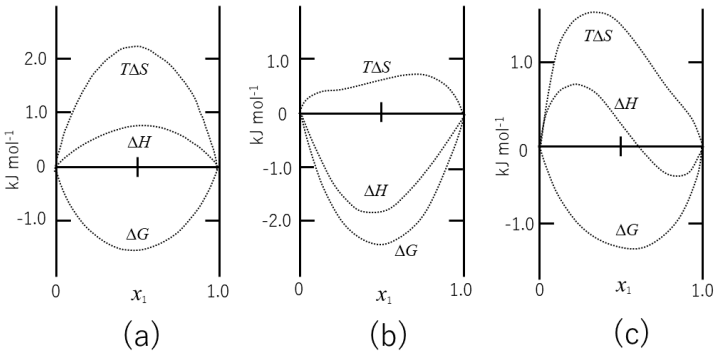


図 2

化学［２−２］（必須問題）

【注意：化学［２－１］と［２－２］は、別々の解答用紙に解答すること】

次の文章を読み、問１〜問４に答えよ。ただし、ボルツマン定数を k_{B}、プランク定数を h とせよ。

量子論の誕生前には、温度 T の空洞内における黒体放射は、レイリー–ジーンズの法則により説明されていた。この法則では、それぞれの電磁振動子の平均エネルギーは、等分配則により、（ ① ）である。しかし、この法則は、空洞温度に依存した内部の色の変化を説明できないことや、空洞内の全エネルギー密度が無限大になるという点で矛盾をかかえていた。そこで、プランクは、振動数 ν の電磁振動子に許されるエネルギーは（ ② ）が基本単位となるというエネルギー量子仮説に基づき、プランク分布を導き、レイリー–ジーンズの法則の矛盾点を解決した。

アインシュタインは、プランクのエネルギー量子の考えをさらに押し進めた。金属などの物質に光を照射すると、その表面から電子が放出される現象は（ ③ ）と呼ばれる。振動数 ν をもつ光を金属表面に照射すると、放出される電子の最大運動エネルギー E_{max} は、仕事関数を W として、$E_{\mathrm{max}} =$ （ ④ ）となる。このことから、<u>光電子が放出されるには光の強度には関係なく、光の振動数には</u>、しきい値が存在する。古典論では説明できないこの現象は、光量子仮説により説明された。これは、光が（ ⑤ ）性をもつことを示しており、光は（ ⑥ ）性とともに二重性をもつことがわかった。その後、電子も（ ⑤ ）性と（ ⑥ ）性の二重性をもつことがわかり、運動量 p をもつ電子の波長は（ ⑦ ）となる。

問１ ①、②、④、⑦ に入る適切な式、および ③、⑤、⑥に入る適切な語句をそれぞれ答えよ。

問２　下線部は、古典論では説明できない理由を答えよ。

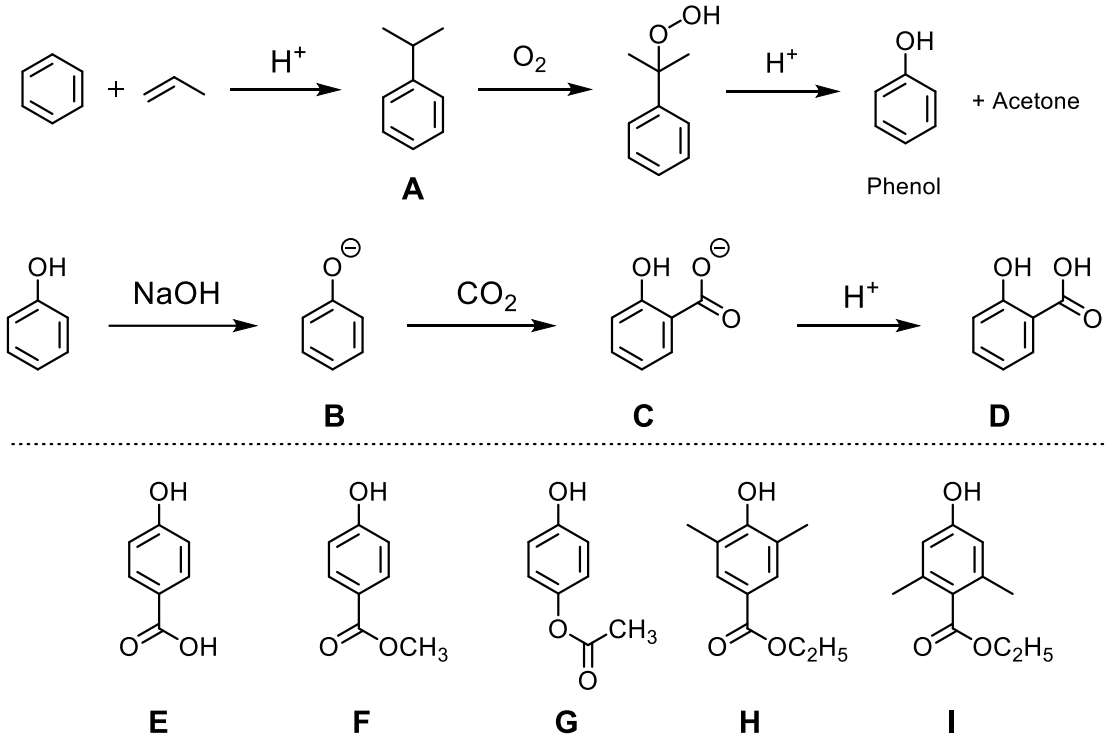
問３　ある金属に光を照射したとき放出される電子の最大運動エネルギー E_{max} は、光の波長 $\lambda = 200.0\ \mathrm{nm}$ の場合は $3.211 \times 10^{-19}\ \mathrm{J}$ 、$\lambda = 120.0\ \mathrm{nm}$ の場合は $9.836 \times 10^{-19}\ \mathrm{J}$ である。この時、(1) プランク定数 h と (2) 仕事関数 W をそれぞれ有効数字 3 桁で、単位とともに答えよ。ただし、光速を $3.00 \times 10^{8}\ \mathrm{m\ s^{-1}}$ とする。

問４　問３の金属について、下線部にある光の振動数のしきい値を有効数字 3 桁で、単位とともに答えよ。

化学［３－１］　（必須問題）

【注意：化学［３－１］と［３－２］は別々の解答用紙に解答すること】

下に挙げたスキームは、クメン法によるフェノールの合成、およびコルベ・シュミット反応によるサリチル酸の合成であり、いずれも工業的合成法において重要な反応である。以下の問いに答えよ。なお、説明の際は“化学構造式”や“共鳴構造式”を適時用いよ。



問１　酸触媒下におけるベンゼンのプロピレンへの付加反応について、クメン A の生成機構をステップごとに電子対の移動を表す矢印を用いて示せ。

問２　クメン A の酸化反応は、ラジカル開始剤による水素原子引き抜きによって開始する。この時に生成するラジカルの構造を示せ。また、水素原子の引き抜きが位置選択的に起きる理由について、「超共役」および「共鳴による安定化」の二つの用語を用いて説明せよ。

問３　サリチル酸 D の合成は、塩基性条件下におけるフェノキシド B の二酸化炭素への付加反応によって進行する。化合物 B から C への段階について、反応機構を電子対の移動を表す矢印を用いて示せ。なお、ここではオルト位がパラ位に優先する位置選択性の発現機構については問わない。また、対カチオンは省略してよい。

問４　サリチル酸 D とその位置異性体である E のうち、カルボン酸がより高い酸性度を示すものを挙げ、その理由を説明せよ。

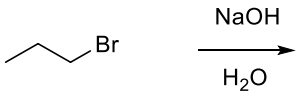
問５　パラヒドロキシ安息香酸 E をエステル化したパラベン類 F とその構造異性体 G を“分光学的”に区別する方法について発案し、測定手法とスペクトル上の差異を具体的に述べよ。

問６　パラベン類 H と I について、ヒドロキシ基がより高い酸性度を示すものを挙げ、その理由を説明せよ。

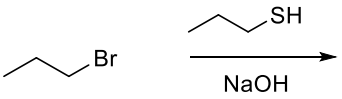
化学[３－２]　（必須問題）

【注意：化学［３－１］と［３－２］は、別々の解答用紙に解答すること】

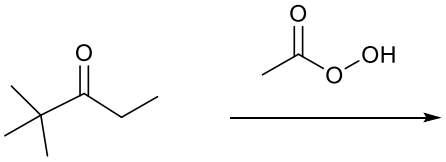
問　次の反応で得られる主生成物 **A**～**G** を構造式で示せ。F については立体配置も記すこと。

a)


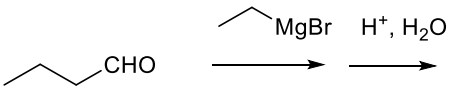
A

b)


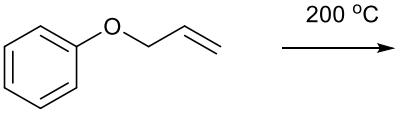
B

c)


C

d)


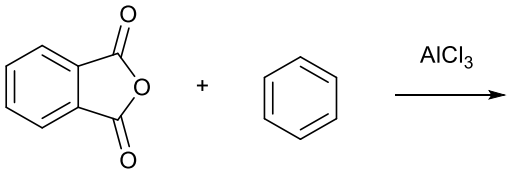
D

e)


E

f)

F

g)


G

化学［4］（選択問題：［4］～［6］の中から２題を選ぶこと）

次の文章を読み、問１～問５に答えよ。

金属錯体のｄ軌道のエネルギー準位について考える。配位子の負電荷が金属イオンを中心とする球面上に均一に存在すると仮定した場合、5 つの d 軌道は縮退している。次に、6 つの配位子が x, y, z 軸上に配置した六配位八面体形構造になると、5 つの d 軌道のうち［（ア）］軌道は配位子が置かれた軸方向に向いているため、配位子の孤立電子対と反発し、エネルギーが不安定化する。一方、［（イ）］軌道のエネルギーは安定化する。［（ア）］軌道と［（イ）］軌道とのエネルギー差を Δ_o とすると、［（ア）］軌道のエネルギーは、配位子の負電荷が金属イオンを中心とする球面上に均一に存在する場合のエネルギーに比べて［（ウ）］引き上げられる。一方、［（イ）］軌道のエネルギーは［（エ）］引き下げられる。

次に四配位平面四角形錯体の電子配置について考える。ここでは、六配位八面体形錯体における z 軸上の２つの配位子を金属イオンから無限遠に離したものと考えられる。そのため、六配位八面体形錯体で配位子が置かれた軸方向に向いている軌道のうち［（オ）］軌道は相対的に安定化する。また、配位子が置かれた軸方向に向いていない軌道のうち［（カ）］軌道も相対的に安定化する。

(A) Pt(II)にジエチレントリアミン（dien, $C_4H_{13}N_3$）が配位した錯体$[PtCl(dien)]^+$の Cl^-を様々な配位子（進入基）に置換する反応の反応速度を測定したところ、求核性の高い進入基ほど反応速度定数が大きくなることが分かった。

(B) $[PtCl_4]^{2-}$の１つの Cl^-を NH_3 に置換した後、さらに１つの Cl^-を NO_2^-に置換したところ、*cis*-$[PtCl_2(NH_3)(NO_2)]^-$が得られた。また、$[PtCl_4]^{2-}$の１つの Cl^-を NO_2^-に置換した後、さらに１つの Cl^-を NH_3 に置換したところ、*trans*-$[PtCl_2(NH_3)(NO_2)]^-$が得られた。

問１　空欄（ア）、（イ）、（オ）、（カ）のそれぞれに当てはまる d_{z^2} 軌道等の d 軌道の名称をすべて書け。また、空欄（ウ）、（エ）に当てはまるエネルギー差を Δ_o を用いて書け。

問２　$[PtCl(dien)]^+$の Cl^-をピリジン(C_5H_5N)に置換する反応について、遷移状態における錯体の立体構造を構造式で示せ。また Pt 原子周りの配位構造の名称を記せ。

問３　下線（A）の反応の律速段階の過程を説明せよ。

問４　下線（B）の結果から導かれる Cl^-, NH_3, NO_2^-のトランス効果の大きさの序列を示せ。

問５　*trans*-および *cis*-$[PtCl_2(NH_3)_2]$における Pt–Cl 伸縮振動において、それぞれいくつの赤外活性バンドを示すか述べよ。

化学［５］（選択問題：［４］～［６］の中から２題を選ぶこと）

以下の文を読み、問に答えよ。

水素と酸素の反応

$$2\,H_2(g) \quad + \quad O_2(g) \quad \rightarrow \quad 2H_2O(g)$$

の機構は極めて複雑であり、現在も完全には解明されてない。いくつかの機構が提案されているが、大きく見るといずれも H、O、OH の連鎖伝達体を含む以下の過程が主たる素反応である。

① 開始　：　$H_2 \xrightarrow{v_{開始}} H + H$

② 成長　：　$H_2 + OH \xrightarrow{k_p} H + H_2O$

③ 分岐１：　$O_2 + H \xrightarrow{k_{b1}} O + OH$

④ 分岐２：　$O + H_2 \xrightarrow{k_{b2}} OH + H$

⑤ 停止１：　$H +$ 壁 $\xrightarrow{k_{t1}} \frac{1}{2}H_2$

⑥ 停止２：　$H + O_2 + M \xrightarrow{k_{t2}} HO_2 + M^*$

①の開始反応は局所的な刺激や揺らぎが関与し、一般的な反応速度式で取り扱うのは困難であるので、一定の反応速度　$v_{開始}$を仮定する。また、⑥の停止２反応におけるMは第三体でM^*はその励起状態である。一般に連鎖反応において反応性の高い活性種は第三体との衝突により、活性の低い活性種に変換されることで長距離を拡散し、最終的には容器の壁と衝突することで反応系から除去される。たとえば、空気中の水素と酸素の反応では窒素分子が主に第三体となる。O と OH は極めて反応性に富み、系中では常に一定の低濃度に維持されるので、［　ア　］を適用できる。

一方、H の反応性は高くないので、温度、圧力、反応開始後の経過時間によって、その濃度は大きく変化し、H の生成速度は、停止反応と分岐反応のバランスで決まる定数 a を用いて$d[H]/dt = v_{開始} + a[H]$ で表現できることが知られている。停止反応が分岐反応よりも優勢であるとき、a は負となり穏やかな燃焼となるが、分岐反応が優勢であるときには、a は正となり、H の濃度が飛躍的に増大して連鎖爆発が起こる。圧力が極めて低いときには、反応式［　イ　］が支配的となり、温度によらず爆発は起こらない。

問１　［　　ア　　］に入る適切な用語を答えよ。

問２　［ イ ］に入る素反応は①～⑥のうちどれか？　理由も述べよ。

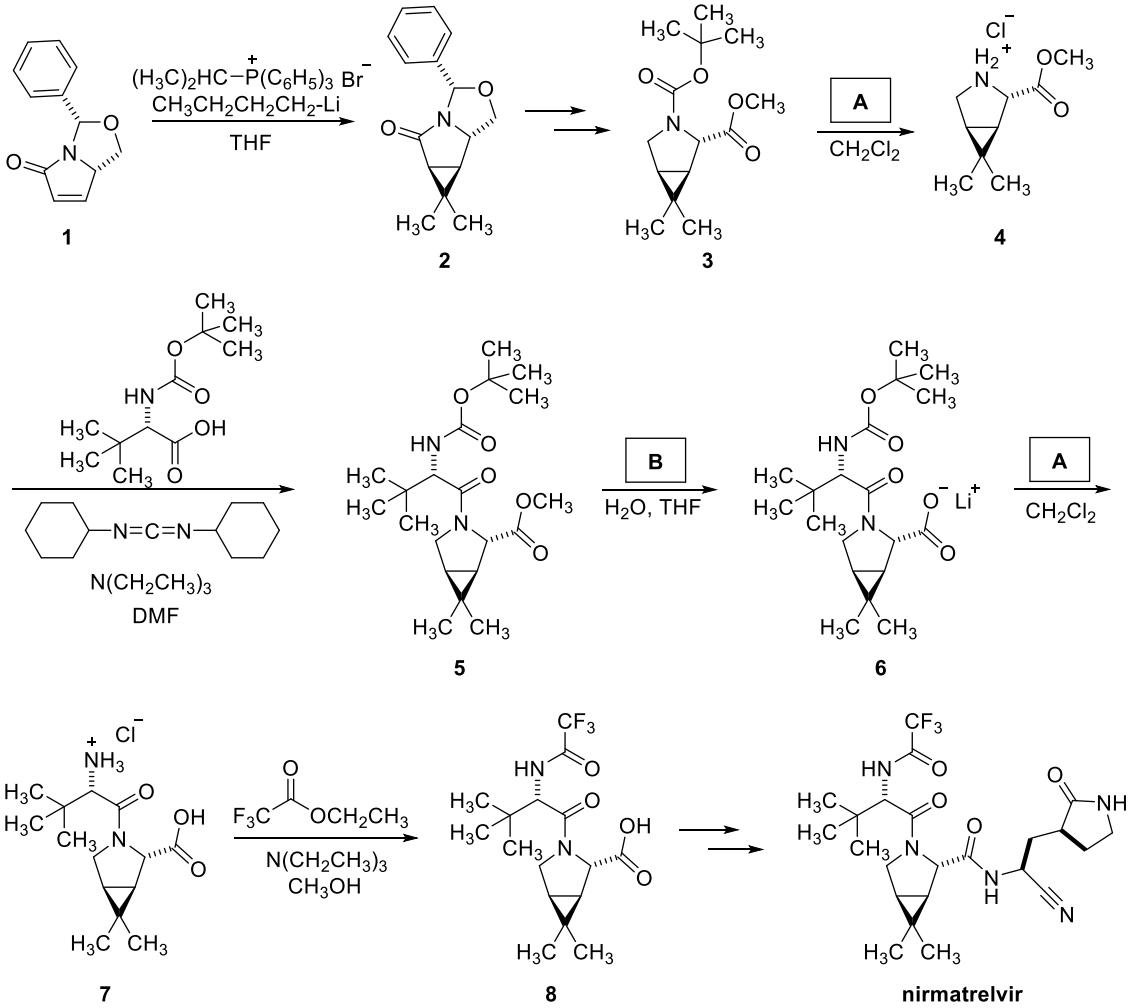
問３　［　　ア　　］を仮定したとき O と OH の濃度に関する式をそれぞれ示せ。

問４　a を k_{b1}、k_{t1} 、k_{t2} 、$[O_2]$ 、$[M]$ を用いて示せ。

問５　a が負のときと正のときに場合分けして、Hの濃度の時間変化を$v_{開始}$、a 、t を用いて表せ。

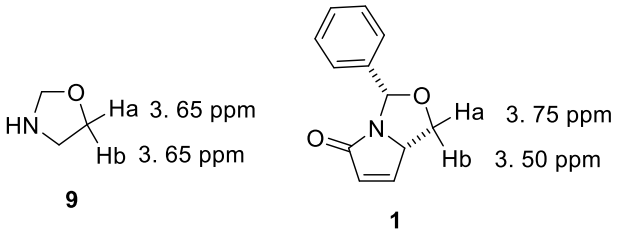
化学［６］（選択問題：［４］～［６］の中から２題を選ぶこと）

以下のスキームは、2022 年 2 月 10 日に日本で特例承認された COVID-19 治療薬 nirmatrelvir の合成経路の一部である（Owen, D. R. *et al. Science* **2021**, *374*, 1586-1593）。以下の問に答えよ。



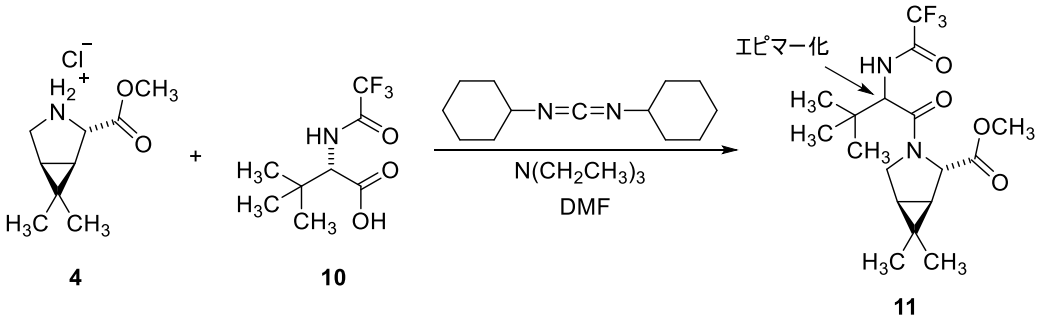
問1　反応試薬 **A**、**B** を示せ。

問2　化合物 **9** と化合物 **1** の ^{1}H NMR を測定したところ、化合物 **9** の Ha、Hb は、3.65 ppm に同じピークとして観測されたが、化合物 **1** の Ha、Hb は、3.75 ppm と 3.50 ppm に別のピークとして現れた。この理由を述べよ。

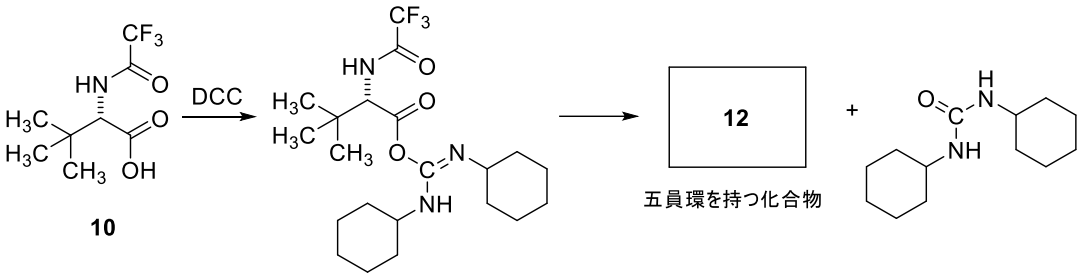


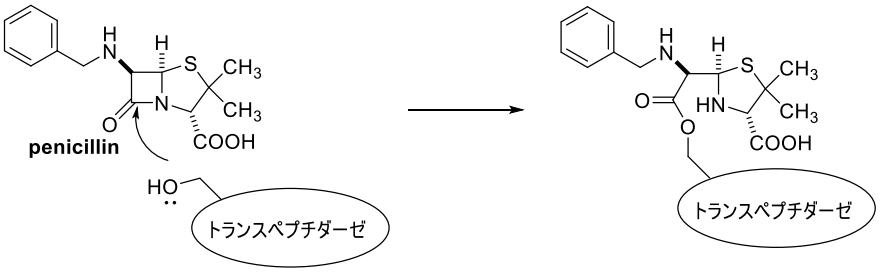
問3　化合物 **1** が化合物 **2** に変換される機構を電子移動を示す矢印を用いて説明せよ。

問4　化合物 **8** をより短工程で得ようと考え、化合物 **4** と化合物 **10** を縮合させた。生成したペプチド **11** を分析したところ、下図に示すように、化合物 **11** のエピマーが混入していることが分かった。



このエピマー化の原因を調べたところ、化合物 **10** と dicyclohexylcarbodiimide (DCC)が反応した後、dicyclohexylurea が脱離して中間体 **12** が生成することでラセミ化が起こり、さらに **4** と反応して **11** が生成することが分かった。中間体 **12** を構造式で示し、**10** のラセミ化が起きた理由を説明せよ。



問5　Nirmatrelvir は、コロナウイルスの増殖に必要なプロテアーゼを阻害することで、抗ウイルス効果を発揮する。Nirmatrelvir のシアノ基とプロテアーゼのシステイン残基が共有結合を形成することが分かっている。Nirmatrelvir とプロテアーゼがどのように共有結合を形成するか、下の例に倣い図示せよ。

例）penicillin とトランスペプチダーゼのセリン残基間の共有結合形成