

2021（令和3）年度

大阪大学医学部医学科

学士編入学試験問題

【化 学】

問 題 冊 子

（注 意）

- 1 問題冊子及び解答冊子は、試験開始の合図があるまで開いてはいけない。
- 2 受験番号は、解答冊子の表紙及び各解答用紙の受験番号欄に左詰めで、正確に記入すること。
- 3 問題冊子は、表紙を除き7枚ある。ただし、1枚目、6枚目及び7枚目は白紙である。
- 4 問題冊子又は解答冊子の落丁、印刷の不鮮明等がある場合は、解答前に申し出ること。
- 5 解答は、解答用紙の指定されたところに記入すること。枠からはみ出してはいけない。問題冊子に解答を書いても採点されません。
- 6 問題冊子の余白は、適宜下書きに使用してよい。
- 7 問題冊子は、持ち帰ること。

I. 希薄溶液の凝固温度 $T_f(m)$ は、溶質の種類によらず $T_f(m) = T_f(0) - K \cdot m$ の関係で与えられる。ここで、 m は溶質の質量モル濃度、 $T_f(0)$ は純溶媒の凝固温度、 K は溶媒ごとに決まる比例定数を表す。

さて、ベンゼンに少量のナフタレンを溶解してガラス容器に入れ、ゆっくり攪拌しつつ冷蔵庫内に置いたところ、図1のような温度変化が観測された。

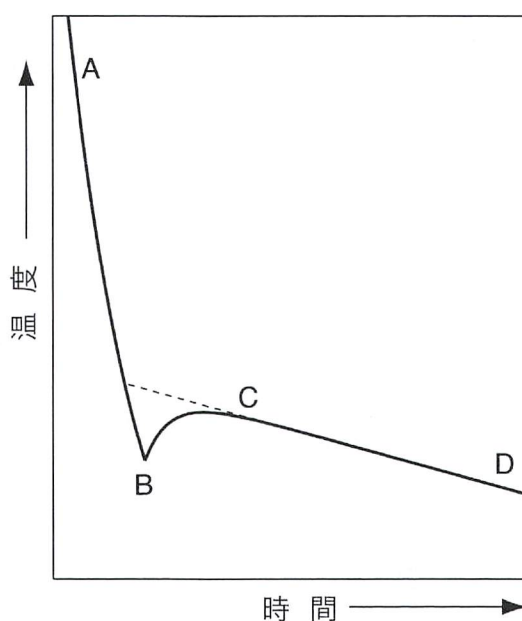


図 1

このとき、以下の問1～問3に答えなさい。

問1. 図1の曲線の区間CDでは、溶液の温度がほぼ直線的な減少を示している。その理由を答えなさい。

問2. 図1の曲線から期待される溶液中のナフタレン濃度の時間変化を、解答欄のグラフ内に模式的に描きなさい。さらに、図1の曲線上の点A, B, C, Dに対応する点を、その濃度曲線の上に記入しなさい。

問3. 温度の時間変化、濃度の時間変化のグラフを合成し、温度を縦軸、濃度を横軸にとったときの変化を、解答欄のグラフ内に模式的に描きなさい。この曲線上に、点A, B, C, Dに加えて、結晶析出前の濃度の溶液の凝固点Xを記入し、Xをその位置にプロットした理由を答えなさい。

Ⅱ．ひとつの原子のエネルギーは，その原子上の部分電荷 q （単位は電気素量 e ）の二次関数で近似できることが経験的に知られている（図 1）。この関係を，窒素原子 N を例にとって示すと $E_N(q) = E_N(0) + \alpha_N q + \beta_N q^2$ と表せる。いくつかの元素 X に対して，これらの係数は表 1 のように求められている。

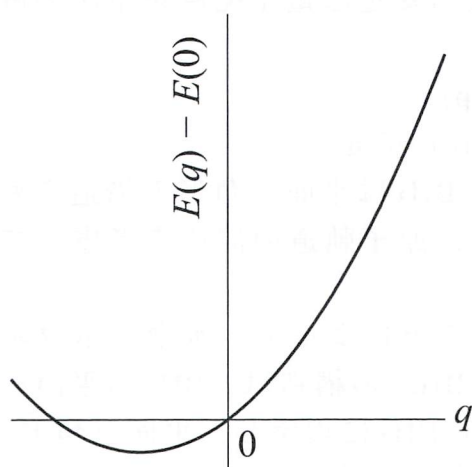


表 1 元素ごとの係数		
X	α_X / eV	β_X / eV
N	11.54	7.39
H	7.17	6.42
F	16.97	8.24

図 1 部分電荷 q の関数 $E(q)$

問 1．部分電荷 q が酸化数に対応することに着目して，窒素原子の第 1 イオン化エネルギー IE および電子親和力 EA を， α_N , β_N を用いて表わしなさい。

問 2．電気陰性度のマリケンの定義を用いて，窒素原子の電気陰性度を式および数値で示しなさい。

問 3．次の文章の空欄（ア）～（オ）に適切な数字を記入しなさい。

アンモニア分子では，分子の全エネルギー E_{NH_3} は各原子からの寄与を集めて $E_{\text{NH}_3} = E_N(q_N) + 3E_H(q_H)$ と表わされる。ここで， q_N は窒素原子のもつ部分電荷， q_H は各水素原子のもつ部分電荷を示す。電気的中性の条件 $q_N = \boxed{\text{ア}}$ q_H により，アンモニア分子の全エネルギー E_{NH_3} は q_H のみの関数

$E_{\text{NH}_3}(q_H) - E_{\text{NH}_3}(0) = \boxed{\text{イ}}$ $\alpha_N q_H + \boxed{\text{ウ}}$ $\beta_N q_H^2 + \boxed{\text{エ}}$ $\alpha_H q_H + \boxed{\text{オ}}$ $\beta_H q_H^2$ として表現できる。この全エネルギーを極小化する ($\partial E_{\text{NH}_3} / \partial q_H = 0$) ことにより，分子内の電荷分布を推定することができる。

問 4．三フッ化窒素分子 (NF_3) のもつ電気双極子は，アンモニア分子 (NH_3) のものと比べてずっと小さい。この理由について，以上の議論に基づいて考察しなさい。

Ⅲ. 問1～問2に答えなさい。

問1. 周期表に示す各原子は、原子軌道に基づいて電子が順次入り、電子配置が決まる。電子配置に関する問A～問Cについて答えなさい。

問A. 下記の(a)～(c)について、最も安定な電子配置を下記の解答例に従って記述しなさい。

(解答例) C: $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^2$

(a) ホウ素 (b) リン (c) 硫黄

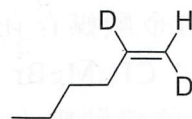
問B. 問A(a)のホウ素に対して、 BH_3 は平面三角形の構造をもつ。このような構造を形成する理由を、原子軌道の混成を考慮して説明しなさい。

問C. BH_3 に NaH を作用させることによって、水素化ホウ素ナトリウム $Na^+BH_4^-$ が得られる。この BH_4^- の構造は、 BH_3 の平面三角形とは異なる。ヒドリドイオン H^- が BH_3 に攻撃し、平面三角形から BH_4^- がもつ構造へ変化する。原子軌道の混成を考慮して、 BH_4^- がもつ構造を説明しなさい。

（Ⅲの続き）

問2. 下記の構造をもつ(Z)-Hex-1-ene-1,2- d_2 に対して、下記の反応を行う。

問A～問Cについて答えなさい。

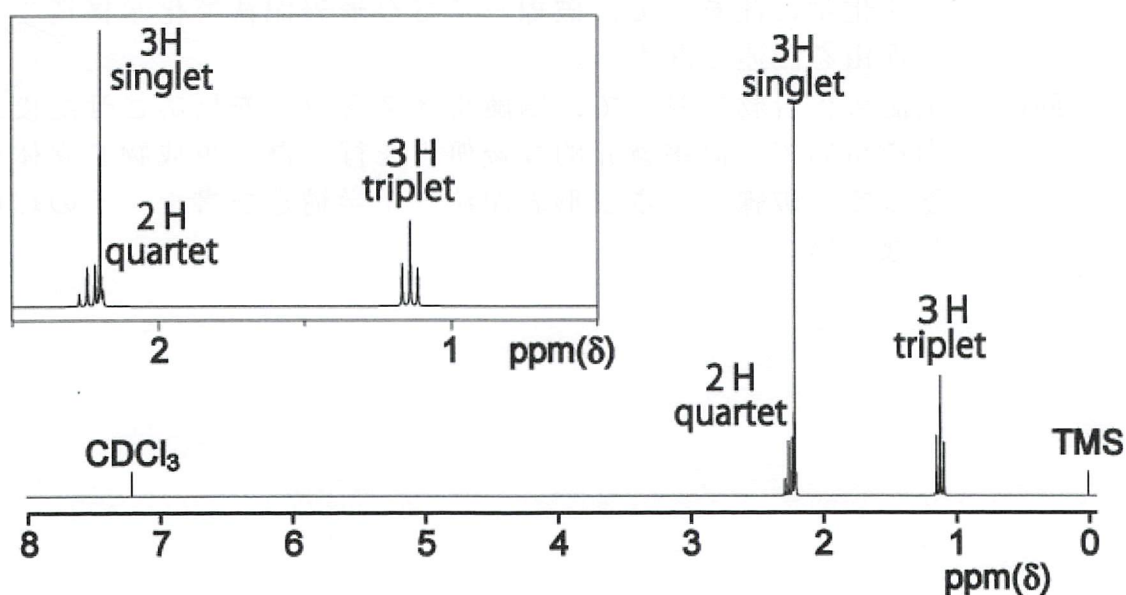


(Z)-Hex-1-ene-1,2- d_2

- 問A. 上記の化合物に対して、適切な反応温度・反応溶媒のもと、水素化ホウ素化合物である $\text{HB}(c\text{-C}_6\text{H}_{11})_2$ を反応させる。生成物を立体化学に注意して、破線－くさび形表記法で化学構造を記述しなさい。
- 問B. 上記の化合物に対して、臭素の水溶液で反応させたときの生成物を立体化学に注意して、破線－くさび形表記法で化学構造を書き、その理由を記述しなさい。
- 問C. 上記の化合物に対して、四酸化オスミウムを反応させた後、硫化水素を用いて、直接還元的な後処理を行った。生成物を立体化学に注意して、破線－くさび形表記法で化学構造を書き、その理由を記述しなさい。

IV. 下記の文章を読み、問1～問5に答えなさい。

C_6H_8O で示される化合物 A (1 mol) は、下記の水素核磁気共鳴スペクトルを与える。化合物 A は Lindlar 触媒存在下で水素 1 mol と反応し、化合物 B になった。化合物 A にヒドロキシルアミンを反応させたとき、オキシムを生成した。化合物 B は活性な白金触媒存在下で、さらに水素 1 mol と反応し、化合物 C となった。化合物 C に CH_3MgBr を反応させると、アルコール化合物を生成した。化合物 B を亜鉛/酢酸触媒下で、オゾンによる酸化を行うと、二種類の化合物を生成した。なお、水素核磁気共鳴スペクトル用の測定溶媒として、重クロロホルム ($CDCl_3$) を用いており、基準物質としてテトラメチルシラン (TMS) を用いた。積分値を“1H”, “2H”, “3H”と記しており、一重線を“singlet”, 三重線を“triplet”, 四重線を“quartet”として表記した。なお遠隔スピン結合は無視する。



（Ⅳの続き）

以下の設問に答えなさい。

- 問1. 化合物 A の化学構造を示し，決定に至った経緯を，組成式と水素核磁気共鳴スペクトルに基づいて記述しなさい。
- 問2. 化合物 A から生成したオキシムの化学構造を示しなさい。
- 問3. 化合物 B と C の化学構造を，立体配置に配慮して示しなさい。
- 問4. 化合物 C に CH_3MgBr を反応させることで生成したアルコール化合物の構造を示しなさい。
- 問5. 化合物 B をオゾン酸化させて生成する二種類の化合物の化学構造を示しなさい。