

筆答専門試験科目 化 学 系

2020 大修

時間 13:30~16:00

問題1～3は共通問題である。問題1～3についてすべて解答せよ。
問題4～11は選択問題である。問題4～11のうち、2題を選択して解答せよ。

注 意 事 項

1. 5枚すべての解答用紙の受験番号欄に受験番号を記入せよ。
2. 解答は1題ごとに別々の解答用紙に記入せよ。
3. 各解答用紙の試験科目名の欄に、その用紙にて解答する問題番号を記入すること。
4. 解答用紙の裏側に解答する場合には、その表側にその旨を明記せよ。
5. 英語で解答してもよい。

共通問題

1. 以下の問 a)～c)に答えよ。

a) Na と CsCl の結晶格子は何か。以下の選択肢（ア）～（カ）からそれぞれ選べ。

（ア）単純立方格子、（イ）面心立方格子、（ウ）体心立方格子、（エ）単純正方格子、
（オ）体心正方格子、（カ）単純直方格子

b) 八面体型錯体 $[\text{CoF}_6]^{3-}$ における不対電子数はいくつか。ただし、Co の原子番号は 27 である。

c) 以下の i)～iii)の化合物に関し、イオン結合性の高い順に左から右へ並べよ。

i) BeCl_2 、 MgCl_2 、 CaCl_2

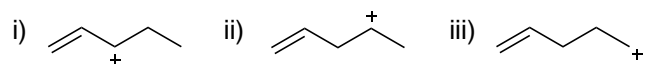
ii) NaF 、 NaCl 、 NaBr

iii) CrF_2 、 CrF_3 、 CrF_6

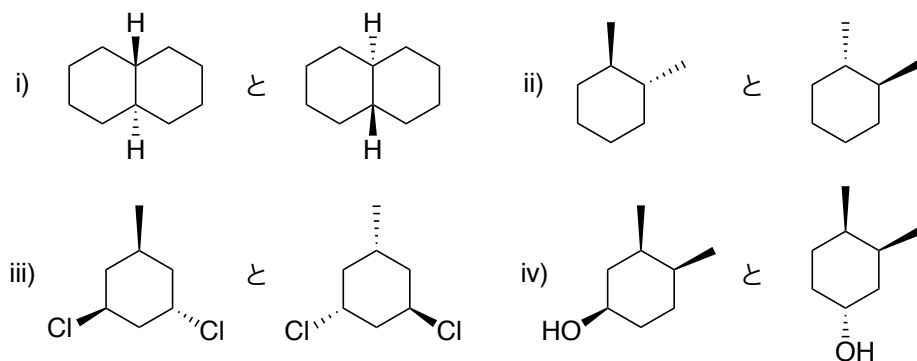
共通問題

2. 以下の問 a)～d)に答えよ。

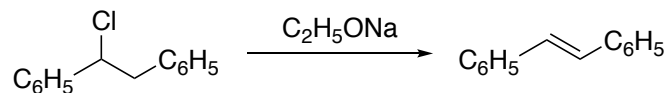
a) つぎに示すカルボカチオン i)～iii)を安定な順に左から並べ、記号で答えよ。



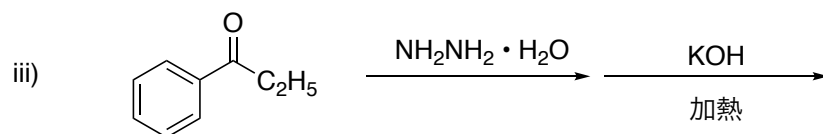
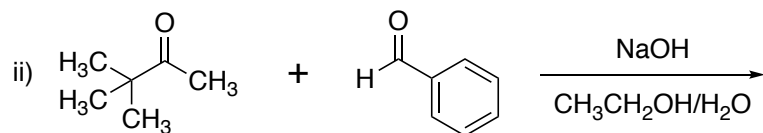
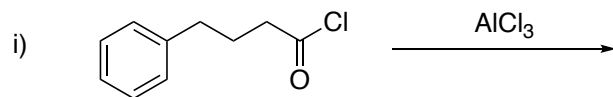
b) つぎの化合物の組合せ i)～iv) について、二つの化合物は同一化合物、エナンチオマー、ジアステレオマーのどれか。それぞれについて答えよ。



c) つぎの反応では (*E*)-アルケンが主生成物として得られる。その理由を、Newman 投影式を用いて簡潔に説明せよ。



d) つぎに示す反応 i)～iii)の主生成物の構造を示せ。



共通問題

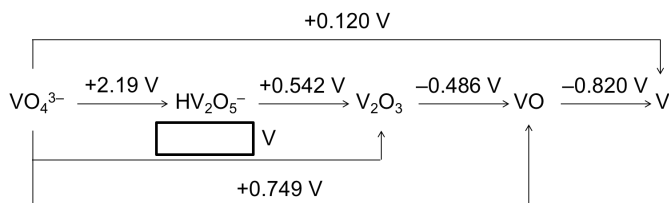
3. 以下の事項 a)～c)について、それぞれ括弧内にあげたキーワードをすべて用いて、5行程度で説明せよ。図を用いて説明してもよく、自分で記号を定義して数式や反応式を用いて説明してもよい。ただし、図は行数に含めない。

- a) 混成軌道 (s 軌道、p 軌道、メタン)
- b) 熱機関 (効率、熱力学第二法則、カルノーサイクル)
- c) 半減期 (1 次反応、初濃度、速度定数)

選択問題：無機・分析化学分野

4. 以下の問 a)～c)に答えよ。

a) 以下の塩基性水溶液中におけるバナジウム化学種の Latimer 図に関し、問 i)～iii)に答えよ。



- VO_4^{3-} 、 HV_2O_5^- 、 V_2O_3 、 VO におけるバナジウムの酸化数をそれぞれ書け。
- 5 つのバナジウム化学種のうち、熱力学的に最も安定な化学種はどれか答えよ。
- 図中の空欄の電位を求めよ。

b) 錯体 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ($\text{bpy} = 2,2'$ -bipyridine)が溶解した溶液がある。光路長 1.00 cm の石英セルを用いてこの溶液の吸収スペクトルを測定したところ、300 nm と(A) 450 nm を極大とする特徴的な光吸収帯が観測された。300 nm の光吸収帯は $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移に帰属され、その吸光度は 450 nm でのそれよりも 5 倍程度大きかった。以下の問 i)、ii)に答えよ。

- 下線 A の光吸収帯は一般に何と呼ばれるか答えよ。
- この錯体の溶液に対して 450 nm における吸光度を測定したところ、0.108 という値を得た。錯体のモル吸光係数を $1.44 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ として、溶液中の錯体の濃度を計算せよ。ただし、この錯体は溶液中において安定で、対アニオンの吸光度への影響は無視できるものとする。

c) $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol}$ の銅(II)塩を(B) pH 10.0 の緩衝溶液 (平衡時の NH_3 濃度: 0.10 mol L^{-1}) 200 mL に溶解させ、銅アンミン錯体を含む水溶液 1 を得た。以下の問 i)～iii)に答えよ。ただし、 NH_3 の塩基解離定数を $\text{p}K_b = 4.7$ とし、溶液中のすべての化学種の活量係数は 1 として計算せよ。また必要に応じて、 $1.0 \times 10^{-1.7} = 2.0 \times 10^{-2}$ 、 $1.0 \times 10^{0.3} = 2.0$ の関係式を用いよ。

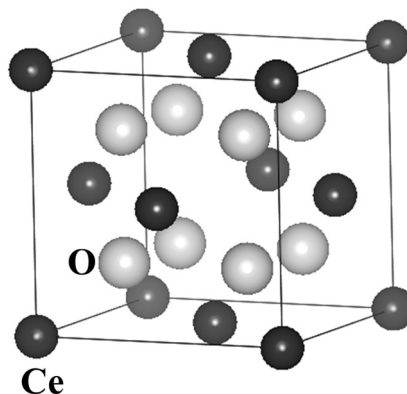
- 濃度がいずれも 5.0 mol L^{-1} のアンモニア水と NH_4Cl 水溶液、さらには純水を用いて下線 B の緩衝溶液を調製したい。アンモニア水と NH_4Cl 水溶液はそれぞれ何 mL 必要か計算せよ。ただし、 NH_4Cl は水溶液中で完全に解離しているものとする。
- 水溶液 1 において、錯形成に関与せずに存在している銅(II)イオン濃度を計算せよ。ただし、銅アンミン錯体の逐次安定度定数 $K_1 \sim K_4$ は以下の平衡式で与えられ、 $\log K_1 = 4.3$ 、 $\log K_2 = 3.7$ 、 $\log K_3 = 3.0$ 、 $\log K_4 = 2.3$ である。

$$\begin{aligned}
 K_1 &= \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]} & K_2 &= \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}][\text{NH}_3]} \\
 K_3 &= \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}][\text{NH}_3]} & K_4 &= \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}][\text{NH}_3]}
 \end{aligned}$$

- エチレンジアミン四酢酸と銅(II)イオンとの錯形成における安定度定数は、銅アンミン錯体のそれよりもずっと大きい。このことは一般に何と呼ばれるか答えよ。また、このような大きな安定度定数を与える要因を簡潔に説明せよ。

5. 以下の問 a)～f)に答えよ。

- a) 蛍石型構造を有する CeO_2 を考える (右図)。図の線は単位胞を示し、一辺の長さが a の立方体である。Ce のイオン半径を r_{Ce} 、O のイオン半径を r_{O} とする。



- i) Ce と O の配位数はそれぞれいくつか。
- ii) Ce と O のイオン間距離 $r(\text{Ce}-\text{O})$ を r_{Ce} と r_{O} を用いて表せ。
- iii) CeO_2 の格子定数 a を $r(\text{Ce}-\text{O})$ を用いて表せ。

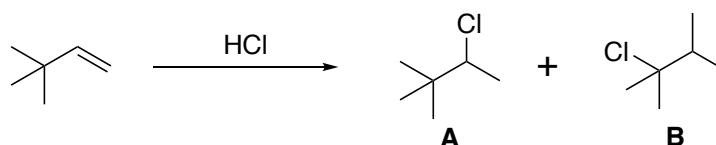
- b) 元素 A に元素 B を添加したとき、格子定数が a [$\text{\AA}$] の面心立方構造を持つ $A_{1-x}B_x$ 固溶体が生じた。 $A_{1-x}B_x$ が置換型固溶体の場合、その密度 ρ [g cm^{-3}] を求めよ。ただし元素 A と B の原子量をそれぞれ m_A と m_B とする。アボガドロ数を N とする。
- c) ある立方格子の結晶性試料の X 線粉末回折測定を行った。442 反射のピークが 2θ で 90° に観察された。X 線の波長を 0.10 nm としたとき、442 反射の面間隔を有効数字二けたで求めよ。ここで θ は Bragg 角である。必要に応じて $\sqrt{2}=1.4$ 、 $\sqrt{3}=1.7$ 、 $\sqrt{6}=2.4$ 、 $\sqrt{12}=3.5$ を用いよ。
- d) NaCl 型イオン結晶を考える。アルカリ金属の塩化物とアルカリ土類金属の酸化物の融点はどちらが高いか。理由も述べよ。また、アルカリ土類金属の酸化物の融点は陽イオンのイオン半径と共に上がるか、それとも下がるか答えよ。用語「格子エネルギー」を用いて理由も述べよ。
- e) 陶磁器などのセラミックスに比べて銅などの金属はもろくない。その理由を述べよ。次の用語のうちから二つを使え (ヤング率、自由電子、すべり面、表面、塑性)。
- f) Na の昇華熱 S 、Na のイオン化ポテンシャル I 、 Cl_2 の解離エネルギー D 、Cl の電子親和力 E 、NaCl 結晶の生成熱 (生成エンタルピー) F を用いて NaCl 結晶の格子エネルギー U を求めよ。ただし図を用いて説明しても良い。

選択問題：有機化学分野

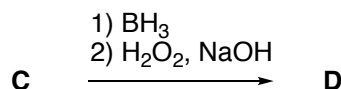
6. 以下の問 a)～e)に答えよ。

a) *N,N*-ジメチルホルムアミドの $^1\text{H-NMR}$ を室温で測定すると、メチル基に由来するシグナルは 2 種類観測される。メチル基に由来するシグナルがどのように観測される理由を説明せよ。

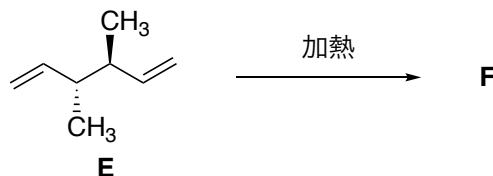
b) つぎの反応における化合物 **A** と **B** の生成機構をそれぞれ示せ。



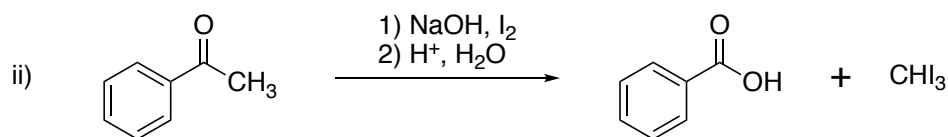
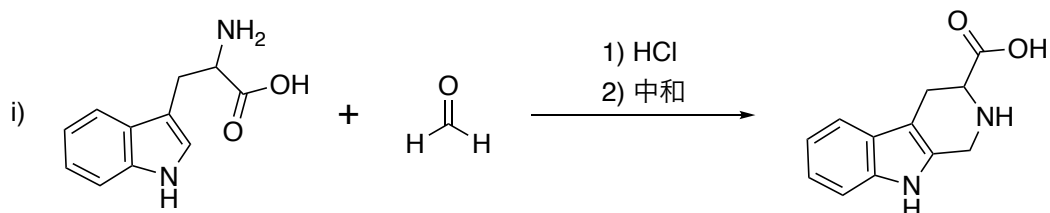
c) 分子式が C_6H_{12} で表される(*E*)-アルケン **C** を以下に示した条件で反応させたところ、不斉炭素原子を 2 つ有する化合物 **D** が得られた。化合物 **C** および **D** の構造を立体化学が分かるようにそれぞれ示せ。



d) 化合物 **E** を加熱すると、6 員環状遷移状態を経て Cope 転位反応が進行する。生成物 **F** の構造を立体化学が分かるように示せ。また、遷移状態における分子の構造を立体化学が分かるように示せ。

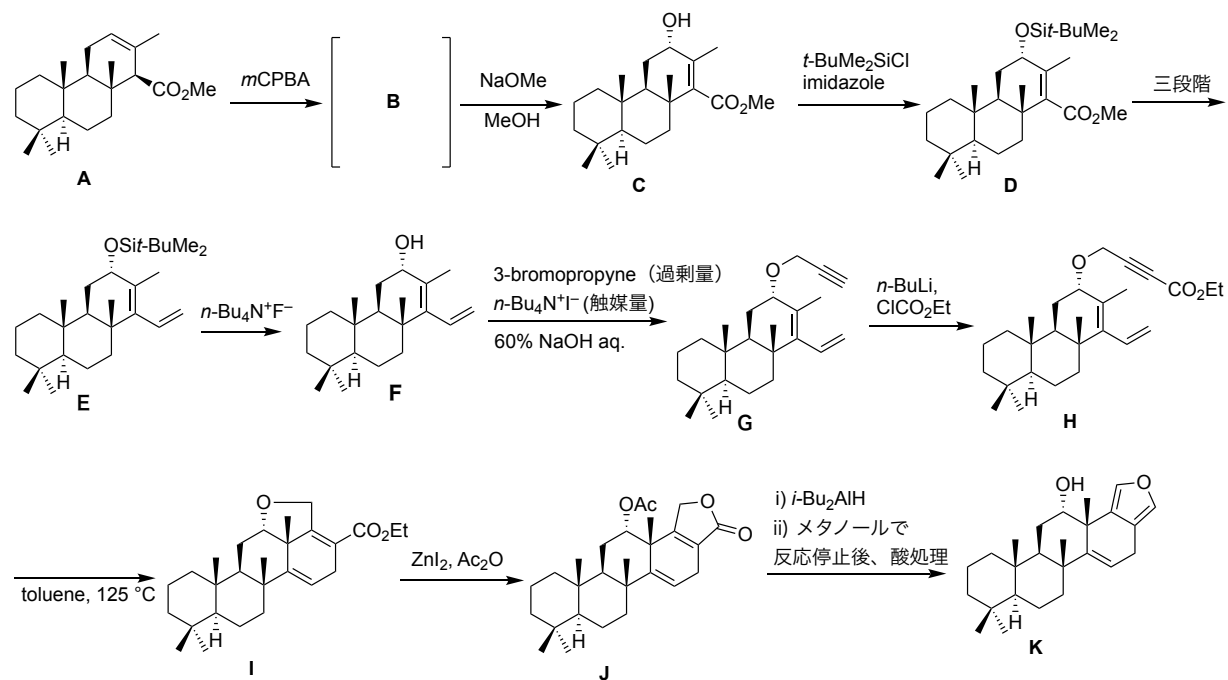


e) つぎの反応 i)、ii)の機構を示せ。



選択問題：有機化学分野

7. 次を示す一連の変換反応について、以下の問 a)~g) に答えよ。なお、反応機構の説明の際には、反応に直接関わる部位を書くだけでよい。



- A に *m*-クロロ過安息香酸 (*mCPBA*) を作用させると B が得られる。B の構造をその立体化学がわかるように示せ。またその反応機構を書け。
- B から C が生成する反応機構を書け。
- D から E への変換には三段階を要する。この変換の各段階で用いる反応剤として最も適したものを、次の (ア) ~ (ケ) の中から選び、反応を行う順に左から並べて記号で示せ。
(ア) $NaBH_4$ (イ) $LiAlH_4$ (ウ) BH_3 (エ) $KMnO_4$ (オ) MnO_2 (カ) CrO_3, H_2SO_4 (キ) $MeMgBr$ (ク) $CH_2=PPh_3$ (ケ) H_2O, H_2SO_4
- F を G に変換する際に添加している触媒量の $n-Bu_4N^+I^-$ が、反応においてどのような働きをしているか具体的に説明せよ。
- 化合物 G と H をそれぞれトルエン中で加熱した場合、分子内 Diels-Alder 反応が進行しやすいのはどちらの化合物であると考えられるか、そのように考えた理由とともに答えよ。
- I から J が生成する反応の反応機構を、ヨウ化亜鉛の役割を含め説明せよ。
- J に水素化ジイソブチルアルミニウム ($i-Bu_2AlH$) を作用させ、メタノールで反応停止後、酸処理すると K が得られる。この際、環状エステル部位はフラン環に変換される。この環状エステル部位のフラン環への変換の反応機構を書け。

選択問題：物理化学分野

8. つぎの文章を読み、以下の問 a)～d)に答えよ。

水素分子イオン H_2^+ の電子波動関数 ψ を、各陽子 1, 2 を中心とする水素原子の規格化された 1s 軌道 χ_1 および χ_2 の線形結合で近似する。

$$\psi = C_1\chi_1 + C_2\chi_2$$

ただし、 C_1 および C_2 は実数とする。この ψ を試行関数とした変分法により、エネルギー期待値 E を最小にする線形結合の係数をみつきたい。そこで、 H_2^+ の Hamilton 演算子を $\hat{H}$ として、

$$\alpha = \int \chi_1^* \hat{H} \chi_1 dr = \int \chi_2^* \hat{H} \chi_2 dr \quad (\text{ア 積分})$$

$$\beta = \int \chi_1^* \hat{H} \chi_2 dr = \int \chi_2^* \hat{H} \chi_1 dr \quad (\text{イ 積分})$$

$$S = \int \chi_1^* \chi_2 dr = \int \chi_2^* \chi_1 dr \quad (\text{ウ 積分})$$

と定義し、 E の C_1, C_2 に関する偏微分が 0 となる条件を求めると、次の方程式が得られる。

$$(\text{1})C_1 + (\text{2})C_2 = 0$$

$$(\text{2})C_1 + (\text{1})C_2 = 0$$

これらの連立方程式が $C_1 = C_2 = 0$ 以外の解をもつためには、 E がつぎの 2 つの値 (E_a または E_b)

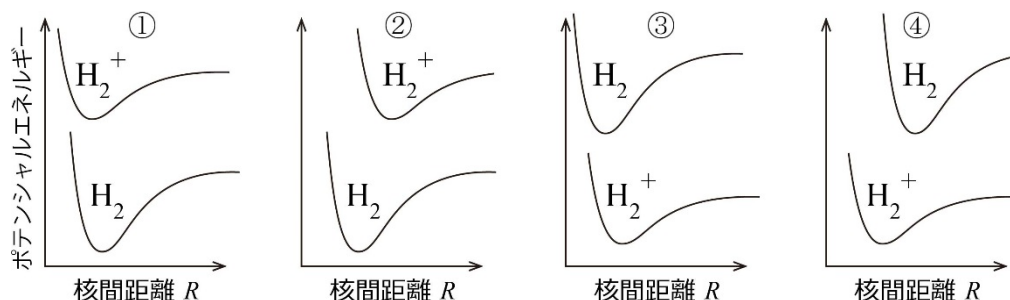
$$E_a = \frac{\text{3} - \text{4}}{1 - \text{5}}, \quad E_b = \frac{\text{3} + \text{4}}{1 + \text{5}} \quad (E_b < E_a)$$

となる必要がある。よって、 E_a のとき $C_2 = -C_1$ 、 E_b のとき $C_2 = C_1$ と求まる。したがって、 E_a および E_b に対応する規格化された波動関数を、それぞれ ψ_a および ψ_b とすると、

$$\psi_a = \text{6}, \quad \psi_b = \text{7}$$

となる。ここで、 ψ_a は エ 性軌道、 ψ_b は オ 性軌道である。

- a) $\text{ア} \sim \text{オ}$ に当てはまる最も適切な語句を答えよ。
- b) $\text{1} \sim \text{7}$ に当てはまる数式あるいは記号を $\alpha, \beta, E, S, \chi_1$ および χ_2 の中から必要なものを用いて表せ。導出の過程を簡潔に記すこと。
- c) ψ_a および ψ_b に対応する分子軌道を次の①～④から選べ。
 ① σ_g ② σ_u ③ π_g ④ π_u
- d) 水素分子イオン H_2^+ のエネルギーは核間距離 R の関数である。水素分子 H_2 のポテンシャルエネルギー曲線との関係で正しいものを次の模式図①～④から選び、その理由を簡潔に述べよ。



選択問題：物理化学分野

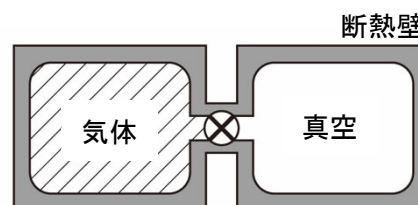
9. 以下の問に答えよ。ただし、気体定数は R とする。

a) つぎの文中の (ア) ～ (エ) に当てはまる最も適切な語句を答えよ。

孤立系を十分に長い時間放置すると、巨視的には一定の状態になる。この状態を (ア) 状態という。(ア) 状態に応じて定まった値をとる巨視的物理量を (イ) とよぶ。系がある (ア) 状態から別の (ア) 状態に変化するときの (イ) の変化は、変化の前後の系の状態のみに依存し、変化の仕方によらない。(イ) のうち、系の分量に依存するものを (ウ)、依存しないものを (エ) とよぶ。

b) n_a mol の理想気体を温度を一定に保ったまま、体積を V_1 から V_2 まで準静的に変化させた。このときのエントロピー変化 ΔS_a を求めよ。

c) 図のように、断熱壁に囲まれ、左右をコックで隔てられた容器がある。容器の左側、右側の体積はともに V_3 である。容器の左側には、 n_b mol の理想気体が入っており、右側は真空である。いま、コックを開け、容器の左側の気体を右側へと拡散させた。つぎの問に答えよ。



i) コックを開ける前後で気体の温度は、上昇するか、降下するか、変化しないか、理由とともに記せ。

ii) 最初にコックを開けてから、容器の右側に気体が m mol 移動したところでコックを閉め、十分に長い時間放置した。この過程の系全体のエントロピー変化 $\Delta S_b(m)$ を求めよ。

選択問題：生化学分野

10. 以下の問 a)～c)に答えよ。

a) 糖質に関する以下の問 i)～iii)に答えよ。

- i) D-グルコースを構成成分とする植物が作る高分子の名称を2種類書け。
- ii) α -D-グルコピラノースのイス形構造を示せ。
- iii) マルトースはD-グルコース二分子が α -1,4結合した二糖である。マルトースの酸性条件下における加水分解反応の機構を示せ。

b) セリンプロテアーゼに関する以下の問 i)～iii)に答えよ。

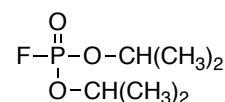
i) 以下の文章の(ア)～(エ)にあてはまる適切な語句を以下の語句群から選べ。

「キモトリプシンとトリプシンの基質特異性の違いは、切断されるペプチド結合のC末端側のアミノ酸残基がPhe、Trp、Tyrなどの(ア)か、ArgやLysの(イ)であるかである。キモトリプシンの活性部位には、二つのGlyに挟まれた(ウ)の高いアミノ酸残基が存在する。トリプシンの活性部位の底には(エ)残基が存在することにより、基質となるタンパク質を認識して加水分解する。」

[語句群：芳香族アミノ酸、酸性アミノ酸、塩基性アミノ酸、疎水性、親水性]

ii) セリンプロテアーゼは、Ser、His、Aspを触媒三残基としてペプチド結合を加水分解する。セリンプロテアーゼによるペプチド加水分解反応の機構を示せ。

iii) 右に示したフルオロリン酸ジイソプロピルはセリンプロテアーゼを不活性化する。この阻害機構を説明せよ。

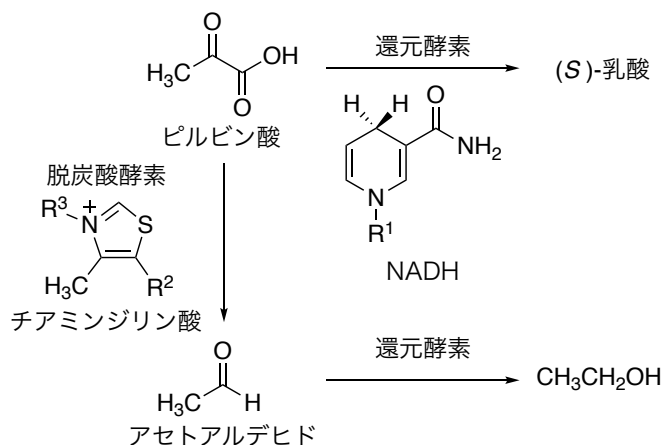


フルオロリン酸ジイソプロピル

c) 発酵に関する以下の問 i)～iii)に答えよ。

i) 嫌気条件では、ピルビン酸は還元型ニコチンアミドアデニンジヌクレオチド(NADH)により還元されて(S)-乳酸となる。(S)-乳酸の構造を絶対立体配置がわかるように示せ。

ii) ピルビン酸の還元反応ではNADHのpro-R水素が用いられる。NADHを右図のように示し立体化学がわかるように反応機構を示せ。



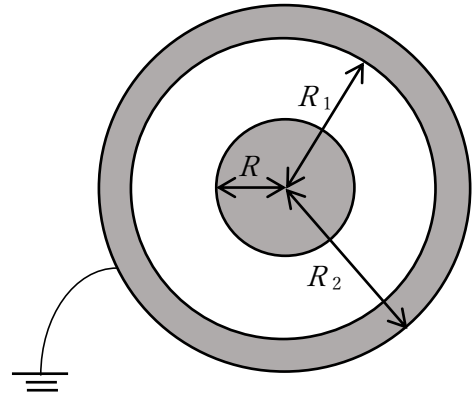
iii) 酵母によるアルコール発酵では、ピルビン酸がアセトアルデヒドを経てエタノールに変換される。ピルビン酸からアセトアルデヒドへの脱炭酸反応ではチアミンジリン酸が用いられる。アセトアルデヒドが生成する反応機構を示せ。なお、チアミンジリン酸の構造は右図に示したように略すこと。

選択問題：物理学分野

1 1. 以下の問 a)、b)に答えよ。解答に至るまでの過程も明示せよ。

a) 図のような中心を共有する半径 R の導体球と、接地された導体の球殻（内径は R_1 、外径は R_2 ）があり、内側の導体球に Q の電荷を与えたとする。

- i) 球殻に誘導される電荷量はいくらか。
- ii) 球と球殻の作る電位の大きさ ϕ を導体球の中心からの距離 r の関数として図示せよ。ただし、真空の誘電率は ϵ_0 とする。
- iii) この導体球と球殻をコンデンサーと考えるとき、コンデンサーの静電容量を求めよ。



b) 質量 M 、半径 A の球殻の運動を考える。ただし球殻の厚みは無視できるものとする。

- i) 原点が球殻の中心に置かれた 3 次元直交座標系を考える。 z 軸まわりの慣性モーメントを求めよ。
- ii) この球殻が z 軸のまわりに角速度 ω で回転しているとき、回転の運動エネルギーを求めよ。
- iii) この球殻が、ある平面上をすべらずに回転しながら進行する。重心が直線上を一定の速さ v で運動するとき、全運動エネルギーを求めよ。