

筆答専門試験科目 化 学 系

2023 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) 以下の i)～iii)の原子やイオンに関し、原子半径、またはイオン半径が大きい順に左から右に並べよ。

i) Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ca

ii) K^+ , Cl^- , Ca^{2+} , S^{2-}

iii) B , C , Al , Si

b) 以下の i)～iii)の原子やイオンの基底状態における電子配置を例にならって記せ。

例) C $[\text{He}]2s^22p^2$

i) Cr

ii) S^{2-}

iii) Co^{3+}

c) 以下の文章の空欄【ア】～【カ】に当てはまる適切な語句または化学式を答えよ。

As_2O_3 、 As_2O_5 、 Bi_2O_3 のうち、酸性が最も強いのは【ア】、金属―酸素結合において共有結合の寄与が最も大きいのは【イ】である。15 族元素の酸化物では、高周期になると +5 ではなく +3 が安定酸化数となる。このような現象は一般に【ウ】効果と呼ばれる。

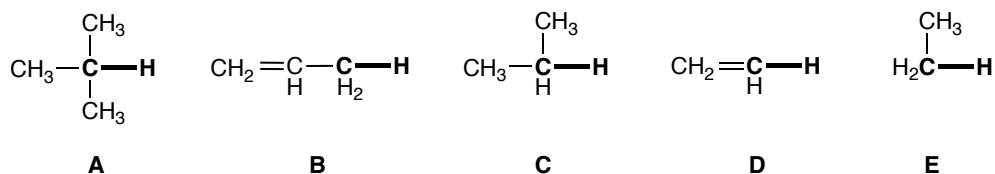
AgF 、 AgCl 、 AgBr のうち、標準還元電位が最も負側となるものは【エ】、水和エンタルピーが負に最も大きいものは【オ】、バンドギャップ吸収端が最も長波長側にあるものは【カ】である。

共通問題

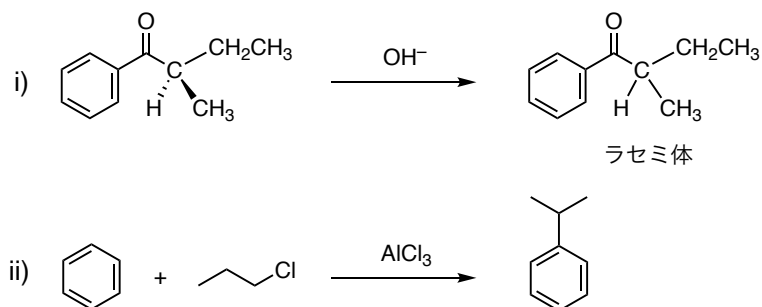
2. 以下の問 a)～d)に答えよ。

a) 1,2-ジブロモエタンの最も安定な立体配座を Newman 投影式を用いて示せ。

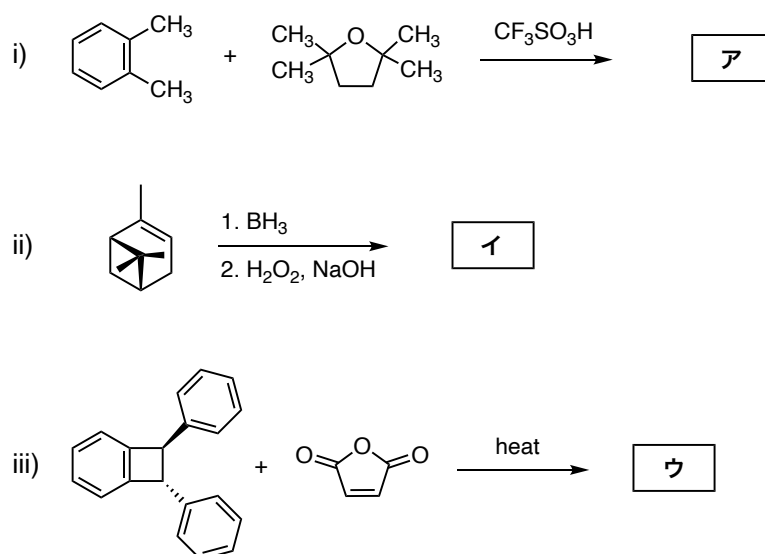
b) つぎの化合物 **A**～**E** を、太く示した C-H 結合の結合解離エネルギーが小さい順に左から並べ、記号 (**A**～**E**) で答えよ。



c) つぎに示す反応 i)、ii)の反応機構を示せ。



d) つぎに示す反応 i)～iii)の主生成物 **ア**～**ウ**の構造を示せ。**イ**、**ウ**については、立体化学がわかるように示せ。



共通問題

3. 式(1)で与えられる二分子反応に関する以下の問 a)～d)に答えよ。ただし、 k は式(1)の反応の速度定数であり、化学種 X の濃度は $[X]$ で表すものとする。



- a) $[A]$ の減少速度を反応に関わる化学種の濃度と速度定数を用いて表せ。
- b) k の次元を答えよ。
- c) A と B の初期濃度がどちらも c であるとき、 $[A]$ および $[B]$ を時間 t の関数として表せ。
- d) 式(1)の反応において、B の初期濃度 $[B]_0$ が A の初期濃度 $[A]_0$ に比べて大過剰である場合、 $[A]$ の減少速度は問 a)よりも簡単な形で近似できる。このような反応をなんと呼ぶか。また、このときの $[A]$ を時間 t の関数として表せ。

選択問題：無機・分析化学分野

4. 以下の問 a)、b)に答えよ。

a) 濃度が未知の NaCl 水溶液中における Cl^- の濃度を測定するため、以下の手順 1 および 2 に従って実験を行った。下の問 i)～v)に答えよ。ただし、 AgCl と Ag_2CrO_4 の溶解度積はそれぞれ $K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = 1.8 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$ 、 $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1.2 \times 10^{-12} \text{ mol}^3 \text{ L}^{-3}$ とする。また必要に応じて、 $\sqrt{1.8} = 1.3$ 、 $\sqrt{1.2} = 1.1$ 、 $\sqrt[3]{0.3} = 0.67$ として計算せよ。

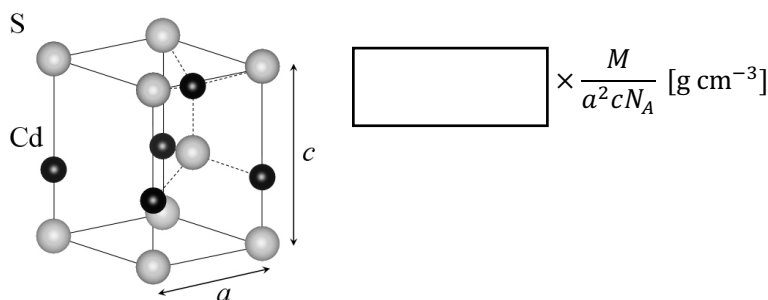
手順 1： NaCl 水溶液 10.0 mL にクロム酸カリウムを溶解させた。溶解に伴う水溶液の体積変化は無視でき、クロム酸イオンの濃度を $[\text{CrO}_4^{2-}] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ とした。

手順 2： この水溶液に、 $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ の AgNO_3 水溶液を少しずつ滴下していき、淡赤色の沈殿が生成したところで滴下を止め終点とした。

- i) この方法は一般に何と呼ばれているか。
- ii) この方法では、沈殿生成の終点を明瞭にするため、試料となる水溶液の pH を 6～10 にしておく必要がある。強い酸性および強い塩基性条件下で終点を明瞭に判定できない理由を、それぞれ説明せよ。
- iii) この方法で指示薬として用いられるクロム酸カリウムの結晶は黄色である。この黄色は、結晶中の (あ) の (い) 軌道から (う) の (え) 軌道への電荷移動型電子遷移に由来する。空欄 (あ) と (う) に入る元素名、(い) と (え) に入る軌道名をそれぞれ答えよ。
- iv) 手順 2 においては、淡赤色の沈殿が生成するよりも前に白色の沈殿が生成する。白色の沈殿が淡赤色の沈殿よりも先に生成する理由を溶解度に基づいて定量的に説明せよ。また、白色の沈殿の生成が止まったとき、水溶液中の銀イオンの濃度を求めよ。
- v) 手順 2 において、終点までに AgNO_3 水溶液を 30.0 mL 要した。濃度が未知の NaCl 水溶液に含まれていた Cl^- の濃度を有効数字二桁で求めよ。

b) 六方晶系のウルツ鉱型構造をもつ CdS、CdSe、ZnS について、下の問 i)～iii)に答えよ。

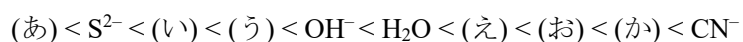
- i) 格子定数の小さい順に左から右へ並べ、そのようになる理由を簡潔に示せ。
- ii) バンドギャップの小さい順に左から右へ並べ、そのようになる理由を簡潔に示せ。
- iii) 下の図は CdS の単位格子である。アボガドロ定数を N_A 、CdS の格子定数 (単位: Å) をそれぞれ a 、 c 、式量を M とすると、単位格子中における CdS の密度は下の形式で示される。下の枠にあてはまる適当な数字を有効数字二桁で求めよ。ただし、 $\sqrt{3} = 1.73$ とする。



選択問題：無機・分析化学分野

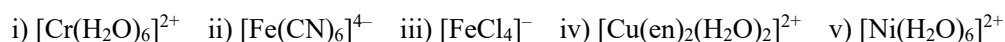
5. 以下の問 a) ~ f) に答えよ。ただし、bpy は 2,2'-ビピリジン、en はエチレンジアミンを表す。

- a) 八面体錯体において、その配位子場分裂パラメーターは下記に示す配位子の順序に従って大きくなることが知られている。(あ)~(か) に当てはまる配位子を下記から選び、答えよ。



[配位子] NH_3 , bpy, en, F^- , Cl^- , Br^-

- b) 上記 a) で示した序列の名称を答えよ。
- c) 上記 a) で示した序列において、一酸化炭素 CO はどこに位置するか。最も適切な位置を答えよ。
- d) 上記 a) で示した序列において、 H_2O が OH^- よりも上位に位置する理由を 2~3 行程度で簡潔に説明せよ。
- e) 以下の錯体の不対電子の数を答えよ。



- f) 錯体の逐次生成定数 K_n は配位子置換反応が進むにつれ、一般的に減少する。しかし、 Fe^{2+} の水溶液に bpy を加えたときに生成する $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_{6-2n}(\text{bpy})_n]^{2+}$ の逐次生成定数は $\log K_1 = 4.2$ 、 $\log K_2 = 3.7$ 、 $\log K_3 = 9.3$ となる。このような傾向が観測される理由を 2~3 行程度で簡潔に説明せよ。

選択問題：有機化学分野

6. 以下の問 a)～d)に答えよ。

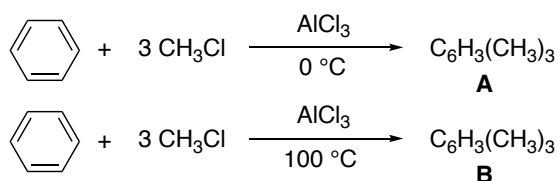
a) C_6H_5R ($R = C_4H_7Br_2$) で表されるアキラルな一置換ベンゼンのうち、以下の i)～iii)それぞれの条件に当てはまる化合物を構造式で示せ。

i) メチル基をもたないすべての化合物。

ii) 1H NMR スペクトルにおいて、メチル基に由来するシグナルが一重線として観測されるすべての化合物。

iii) 1H NMR スペクトルにおいて、同じ炭素に結合した水素間のカップリングが観測されるすべての化合物。

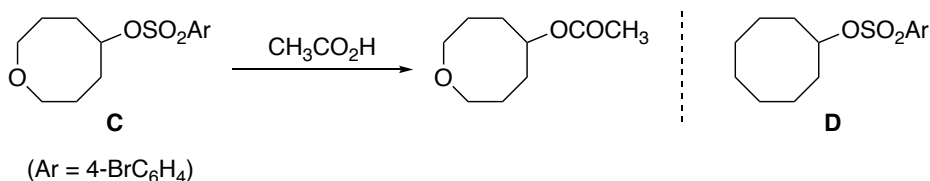
b) つぎの反応でトリメチルベンゼンを合成するとき、温度によって異なる異性体が主生成物として得られる。異性体 **A** および **B** の構造式を示せ。



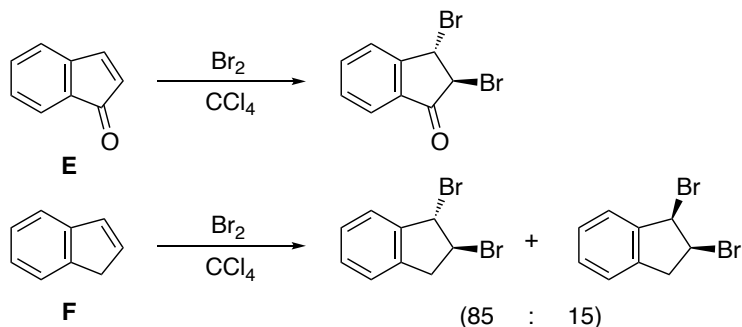
c) 加溶媒分解反応に関する以下の問 i), ii)に答えよ。

i) S_N1 機構で進行する加溶媒分解において、1-ブロモ-4-*t*-ブチルシクロヘキサンのシス体はトランス体より速く反応する。この理由を説明せよ。

ii) 化合物 **C** の酢酸による加溶媒分解反応は、同じ条件下での化合物 **D** の加溶媒分解反応より 10000 倍以上速い。この結果に基づいて、化合物 **C** の加溶媒分解反応の機構を示せ。

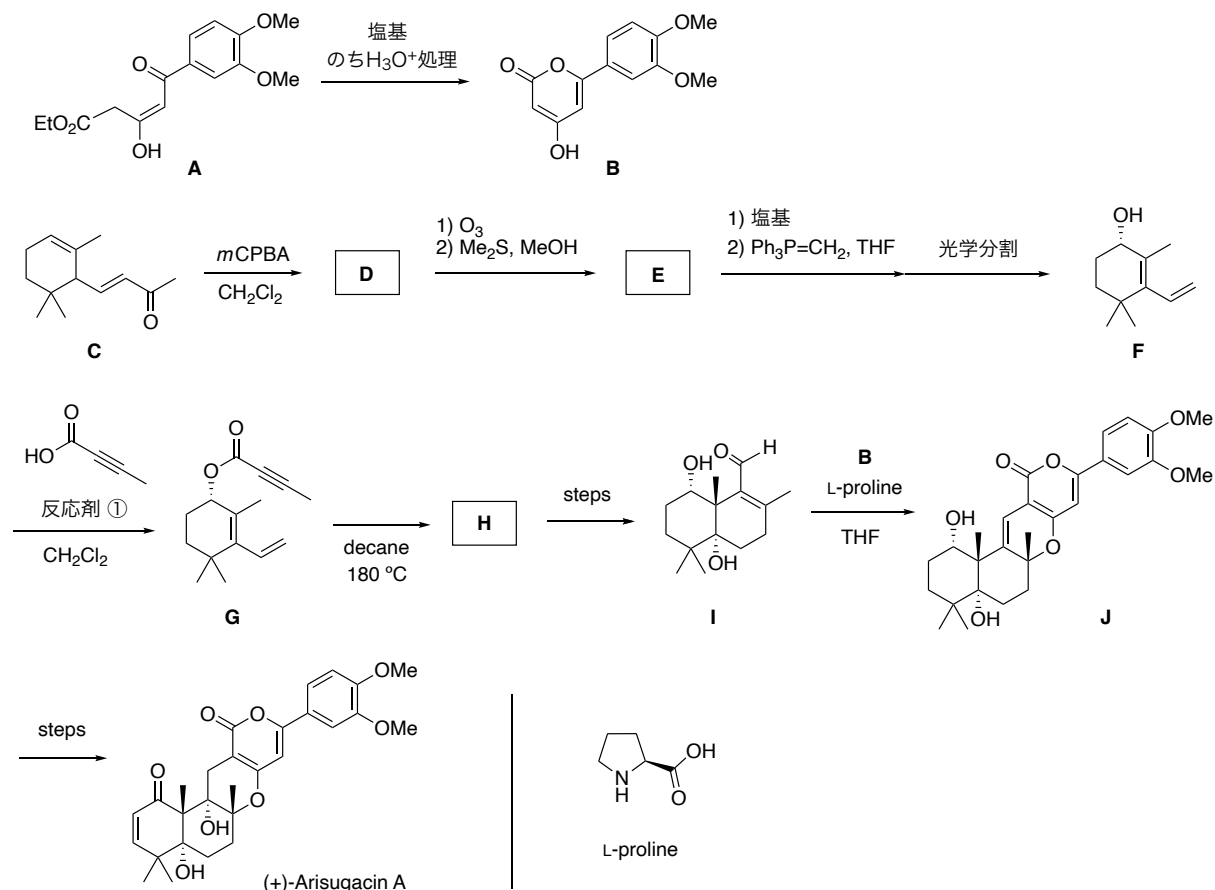


d) 化合物 **E** を四塩化炭素中で Br_2 と反応させると、anti 付加体のみが得られる。一方、化合物 **F** を同じ条件で反応させると、anti 付加体に加えて少量の syn 付加体が生成する。syn 付加体が、化合物 **E, F** のうち化合物 **F** の反応でのみ生成する理由を説明せよ。



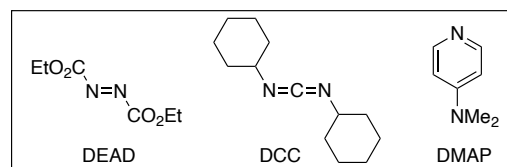
選択問題：有機化学分野

7. アセチルコリンエステラーゼ阻害活性を示す(+)-Arisugacin A の合成経路の一部を下に示した。以下の問 a)~f)に答えよ。



- a) **A** から **B** を得る反応の機構を示せ。反応に関係のない部分は省略して書いてもよい。また、塩基は「base:」と表記せよ。
- b) **C** に *m*-クロロ過安息香酸(*m*CPBA)を作用させると、**C** の 2 つの炭素-炭素二重結合のうち 1 つが選択的に反応して **D** が生じる。**D** の構造を示せ。ただし、立体化学は考慮しなくてよい。また、反応の位置選択性について簡潔に説明せよ。
- c) **D** をオゾンと反応させたのち、ジメチルスルフィドで処理すると **E** が生じる。**E** の構造を示せ。また、**D** から **E** が生成する反応の機構を示せ。反応に関係のない部分は省略して書いてもよい。
- d) **F** から **G** を合成する際に必要な反応剤①として最も適当なものを次のア~カの中から 1 つ選び、記号で答えよ。

ア $\text{Ph}_3\text{P, CBr}_4$ イ $\text{Ph}_3\text{P, DEAD}$ ウ LiAlH_4
 エ DCC, DMAP オ OsO_4 , pyridine カ NaH



- e) **H** の構造を立体化学がわかるように示せ。
- f) **I** と **B** から **J** を得る反応の機構を示せ。反応に関係のない部分は省略して書いてもよい。

選択問題：物理化学分野

8. つぎの文を読み，以下の問 a)～c)に答えよ。ただし，気体定数を R とする。

単一の物質からなる気体を考える。この気体が外部から準静的に仕事をされるとき，された仕事の微小量 dw は，気体の圧力 p と体積の微小変化量 dV を用いて（ア）と表せる。また，気体に温度 T で可逆的に熱が流れ込むとき，流れ込む熱の微小量 dq は，系のエントロピーの微小変化量 dS を用いて（イ）と表せる。さらに，気体の物質量が変化する場合，その微小変化量を dn とすれば，気体の内部エネルギーは μdn だけ変化する。この比例係数 μ は（ウ）と呼ばれる。以上を総合すると，気体の内部エネルギー U の微小変化量は $dU = \text{（ア）} + \text{（イ）} + \mu dn$ と表せる。この式を dS について解くと， $dS = \text{（エ）}$ が得られ，エントロピー S が U, V, n の関数となっていることがわかる。

ある気体のエントロピー S が， U, V, n の関数として

$$S = \frac{n}{n_0} S_0 + nR \ln \left[\left(\frac{U + an^2/V}{U_0} \right)^c \left(\frac{V - bn}{V_0} \right) \right] \quad (1)$$

で与えられるとする（ $\ln$ は自然対数）。ここで， n_0, S_0, U_0, V_0 は定数であり， a, b は気体の性質を表す正の定数， c は気体分子の自由度に関係する定数である。式(1)を構成する変数 S, U, V, n は，系の分量に比例する状態量であるため（オ）性状態量と呼ばれる。一方，温度 T ，圧力 p ，（ウ）は系の分量に依存しない（カ）性状態量であり，これらは関係式 $dS = \text{（エ）}$ を用いて式(1)より求めることができる。関係式 $dS = \text{（エ）}$ より， S を（キ）で偏微分すると $1/T$ が得られることがわかるので， T を U, V, n の関数として求めることができる。式(1)を用いて具体的に計算すると， $T = \text{（ク）}$ が得られる。この式を U について解くことで $U = U(T, V, n)$ が得られるが， U が（ケ）に依存することから，ある気体が理想気体でないことがわかる。ちなみに， n が一定のときに理想気体の U が（コ）のみに依存することを（サ）の法則という。一方， S を（ケ）で偏微分すると p/T が得られ， $U = U(T, V, n)$ を用いて U を消去すると， p, V, n, T の関係式，すなわち状態方程式が得られる。

- a) 文中の（ア）～（サ）に当てはまる最も適切な語句または式を答えよ。
- b) 式(1)を満たす気体の状態方程式を求めよ。
- c) 式(1)を満たす気体の定積モル熱容量を求めよ。

選択問題：物理化学分野

9. x 軸方向の一次元の運動をする質量 m の粒子が変位 x に比例した力 $-kx$ を受けて振動しているとき、この系を（ア）と呼び、その波動関数 $\psi_n(x)$ は振動の量子数を n として式(1)で与えられる。

$$\psi_n(x) = \beta^{1/4} N_n H_n(\xi) \exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right) \quad (1)$$

ただし、 $\xi = \sqrt{\beta}x$, $\beta = 2\pi\sqrt{mk}/h$ であり、 h はプランク定数、 $H_n(\xi)$ は式(2), (3)を満たすエルミート多項式である。以下の問 a) ～ c) に答えよ。

$$\frac{d}{d\xi} H_n(\xi) = 2n H_{n-1}(\xi), \quad \xi H_n(\xi) = n H_{n-1}(\xi) + \frac{1}{2} H_{n+1}(\xi), \quad H_0(\xi) = 1, H_1(\xi) = 2\xi \quad (2)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} H_{n'}(\xi) H_n(\xi) \exp(-\xi^2) d\xi = \begin{cases} 0 & n' \neq n \\ 1/N_n^2 & n' = n \end{cases}, \quad N_n = \left(\frac{1}{2^n n! \sqrt{\pi}}\right)^{1/2} \quad (3)$$

- a) （ア）として最も適当な語句を答えよ。
- b) 多くの二原子分子の振動の波動関数を式(1)で近似的に取り扱うことができる。以下の問 i) ～ iii) に答えよ。
- i) 二原子分子が質量が M_A と M_B の原子からなるとき、 $\beta = 2\pi\sqrt{mk}/h$ の m を M_A と M_B で表せ。
 - ii) 量子数 n のとり得る値の範囲を示せ。
 - iii) 振動のエネルギー E_n を表せ。ただし、振動数 $\nu = (1/2\pi)\sqrt{k/m}$ を用いてよい。
- c) 量子力学において、 x 軸方向の一次元の運動をする粒子の位置 x と運動量 p は同時に確定量を持つことはできない。例えば、位置 x の観測量の根平均二乗偏差 Δx と運動量 p の観測量の根平均二乗偏差 Δp の間には次式の関係がある。

$$(\Delta x) \cdot (\Delta p) \geq \hbar/2 \quad (4)$$

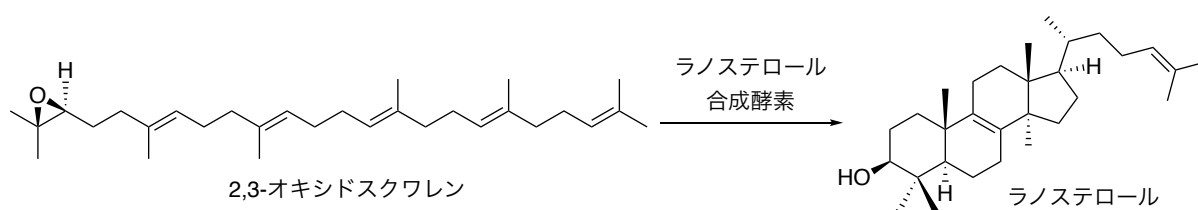
ただし、 $\Delta x = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2}$, $\Delta p = \sqrt{\langle p^2 \rangle - \langle p \rangle^2}$ であり、 $\hbar = h/2\pi$ とする。式(1)の波動関数で表される粒子について、以下の問 i) ～ vi) に答えよ。解答の導出過程も示すこと。なお、粒子が状態 $\psi_n(x)$ にあるとき、演算子 $\hat{\alpha}$ に対応する物理量の期待値は $\langle \alpha \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^*(x) \hat{\alpha} \psi_n(x) dx$ である。

- i) 下線部で表される概念は何と呼ばれているか。
- ii) 位置 x の期待値 $\langle x \rangle$ を求めよ。
- iii) Δx を求めよ。ただし $\langle x^2 \rangle = (n + 1/2)/\beta$ である。
- iv) 運動量 p の期待値 $\langle p \rangle$ を求めよ。
- v) Δp を求めよ。ただし $\langle p^2 \rangle = \hbar^2(n + 1/2)\beta$ である。
- vi) 式(4)が満たされることを示せ。

選択問題：生化学分野

10. 以下の問 a)～f)のうち 4 つを選び答えよ。

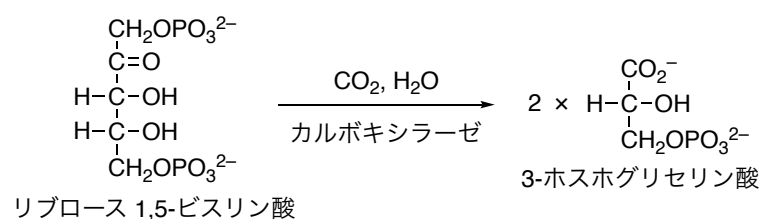
- a) タンパク質の高次構造を安定化させる非共有結合性の相互作用について、例を 2 種類示し、相互作用様式を簡潔に説明せよ。
- b) トリアシルグリセロールが加水分解されて生じる脂肪酸は、アシル CoA 合成酵素によりアデノシン三リン酸 (ATP) を用いてアシル CoA へと変換される。この反応の反応機構を簡潔に説明せよ。
- c) 長鎖脂肪酸のアシル CoA は、 β 酸化経路でアセチル CoA と炭素鎖が 2 炭素短いアシル CoA に分解される。炭素鎖が 2 炭素短いアシル CoA は、さらに一連の反応の繰り返しによりアセチル CoA まで分解される。アシル CoA から 1 分子のアセチル CoA が生成する β 酸化経路の各酵素反応の反応機構について簡潔に説明せよ。
- d) コレステロールの前駆体であるラノステロールは、2,3-オキシドスクワレンからラノステロール合成酵素により合成される。この反応の反応機構を示せ。



e) 光合成における光依存の明反応で生じる物質を下記の選択肢からすべて選べ。

選択肢 [AMP, ADP, ATP, NAD^+ , NADP^+ , NADH, NADPH, H_2O , H_2 , O_2]

f) 光合成における光非依存の暗反応では、リブローズビスリン酸カルボキシラーゼがリブローズ 1,5-ビスリン酸と二酸化炭素を 2 分子の 3-ホスホグリセリン酸に変換する。この反応の反応機構を示せ。



選択問題：物理学分野

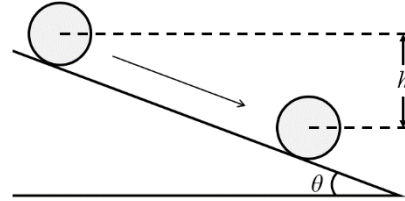
1 1. 以下の問 a)、b)に答えよ。解答に至るまでの過程も明示せよ。

- a) 半径 R 、質量 M の球が、図のように角度 θ の斜面上を、静止した状態から滑らずに転がり、落下する。以下の問に答えよ。ただし、重力加速度を g とし、球は均質で密度は一定とする。

i) 球の中心を通る直線のまわりの慣性モーメント I を求めよ。

ii) 図のように球が最初の位置から高さ h だけ低い位置まで転がったとき、球の重心の速さを求めよ。

iii) 球ではなく質量 M の直方体が、静止した状態から摩擦なく、かつ転がることなく滑り降りる状況を考える。最初の位置から高さ h だけ低い位置まで滑り降りたときの直方体の速さを求めよ。球の場合と比べて値が異なる場合は、その理由について論ぜよ。



- b) 以下の問に答えよ。ただし真空の透磁率を μ_0 とする。

i) 無限に長い導線（直線）に電流 I が流れているとき、導線から距離 R だけ離れた点に作られる磁束密度の大きさを、アンペールの法則に基づいて求めよ。

ii) 無限に長いソレノイド（単位長さあたりの巻き数が n ）に電流 I が流れているとき、ソレノイド内部の磁束密度の大きさを、アンペールの法則に基づいて求めよ。

iii) 半径 R の円形コイルに電流 I が流れているとき、コイルの中心の位置に作られる磁束密度の大きさを、ビオ・サバールの法則に基づいて求めよ。

なお、ビオ・サバールの法則によると、位置 $\mathbf{r}$ における磁束密度 $\mathbf{B}(\mathbf{r})$ は以下の式で与えられる。

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}) = \frac{\mu_0 I}{4\pi} \int_C \frac{\mathbf{t}(\mathbf{r}') \times (\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^3} ds'$$

ただし、 C は電流の径路、 $\mathbf{t}(\mathbf{r}')$ は位置 $\mathbf{r}'$ における電流の単位接線ベクトルである。