

筆答専門試験科目 化学系

3 1 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) 濃度 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ の不揮発性の酸 (HA) 水溶液の水素イオン濃度を測定したところ、 $1.2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ であった。これらの数値を用いて、HA の酸解離定数 K_a を求めよ。解答に至る過程も明示すること。ただし、各化学種の活量係数は 1 とする。

b) NH_4^+ , NH_3 , NH_2^- を、H-N-H 結合角が小さいものから大きくなる順に左から右に並べよ。また、そのようになる理由を 2~3 行で説明せよ。

c) つぎの表に、元素(ア)~(エ)のイオン化エネルギーを示す。(ア)~(エ)に適切な元素を下記の元素記号からそれぞれ選べ。

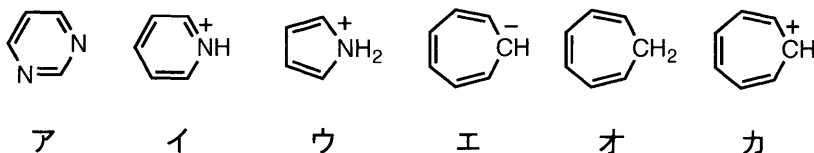
元素	イオン化エネルギー (kJ mol^{-1})		
	第一	第二	第三
(ア)	738	1451	7733
(イ)	419	3052	4420
(ウ)	578	1817	2745
(エ)	496	4562	6910

【元素記号】 Mg, Al, K, Na

共通問題

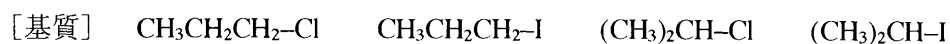
2. 以下の問 a)~d)に答えよ。

a) つぎの化合物やイオンのうち芳香族性をもつものをすべて選び、記号ア~カで答えよ。

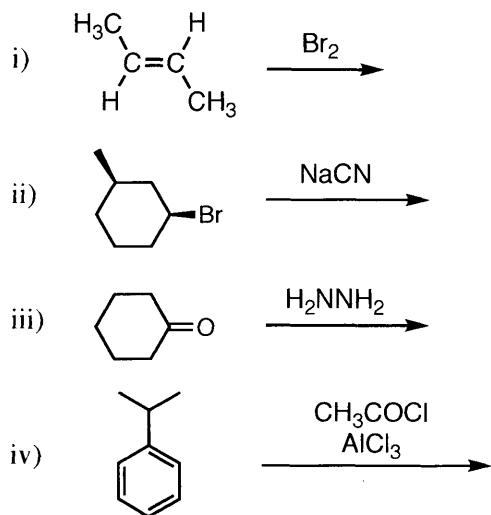


b) メチルシクロヘキサンの最も安定ないす形配座を書け。

c) つぎに示す化学種群から、最も S_N2 反応を起こしやすい基質と反応剤をそれぞれ選べ。



d) つぎの反応 i) ~iv) の主生成物の構造を示せ。立体異性体が存在する生成物の場合には、生成物の立体化学がわかるように示すこと。



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、数行で説明せよ。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まない。

- a) 水素分子の結合性軌道と反結合性軌道 (1s 軌道、LCAO 近似、軌道エネルギー)
- b) 内部エネルギー (仕事、ジュールの法則、定積熱容量)
- c) 擬一次反応 (二次反応、速度式、大過剰)

選択問題：無機・分析化学分野

4. 以下の元素の周期律表に関し、問 a)~h)に答えよ。

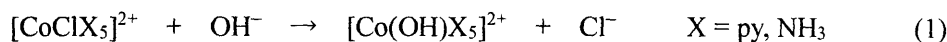
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	(あ)																	He
2	Li	Be											B	(い)	N	(う)	F	Ne
3	Na	(え)											(お)	Si	(か)	S	(き)	(く)
4	K	Ca	Sc	(け)	V	Cr	Mn	Fe	(こ)	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr

- a) 周期律表上の (あ) ~ (こ) にあてはまる適切な元素記号を答えよ。
- b) N と Fe^{2+} の基底状態の電子配置を例にならってそれぞれ示せ。
例: Na [Ne](3s)¹
- c) アルカリ金属(M = Li, Na, K)の酸化物(M₂O)に関し、つぎの問に答えよ。
i) M-O 結合を比較したとき、共有結合性が最も強いものはどれか答えよ。
ii) 最も塩基性が強いものはどれか答えよ。
- d) 電子親和力は、B から (い) に行くと増大し、(い) から N に行くと低下する。このように電子親和力が変化する理由を 2~3 行程度で説明せよ。
- e) Li と (え) は、周期律表上での族、周期が共に異なるにも関わらず、類似した化学的性質をもつ。つぎの問に答えよ。
i) このような関係を一般に何と呼ぶか答えよ。
ii) 上の周期律表において同様な関係が見られる元素の組み合わせを、Li と (え) 以外でひとつ示せ。
- f) 同一元素同士の平均結合エンタルピーは 14 族では高周期ほど小さくなるが、15~17 族では不規則に変化する。この理由を 3~4 行程度で説明せよ。
- g) フッ化水素 HF は常温常圧で液体だが、それ以外のハロゲン化水素は気体である。この理由を化学結合の観点から 2~3 行程度で説明せよ。
- h) 温度の上昇とともに、Ge の電気伝導率はどのように変化するか。理由を付して 2~3 行程度で記せ。ただし、Ge の融点よりも低い温度領域を想定するものとする。

選択問題：無機・分析化学分野

5. 以下の問 a)~c)に答えよ。

a) 反応(1)について、【ア】～【オ】に当てはまる最も適切な語句を語群④から選べ。



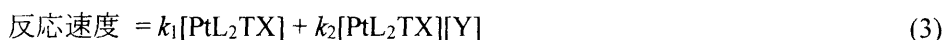
錯体 $[\text{CoCl}(\text{py})_5]^{2+}$ (py = ピリジン)の水溶液中での反応は、錯体 $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ の反応よりも【ア】。後者の反応において、 OH^- は【イ】として働き、【ウ】配位子をもつ【エ】構造の中間体が生成する。この中間体が【オ】と速やかに反応し、生成物を与える。

【語群④】 進入基、脱離基、速い、遅い、アミド、アミン、ヒドロキシド、水、塩基、五配位、六配位、七配位

b) 反応(2)について、【カ】～【サ】に当てはまる最も適切な語句を語群⑤から選べ。



平面四角形白金(II)錯体の配位子置換反応(2)は通常、【カ】で進行する。どの配位子が脱離するかは、脱離基 X のトランス位にある配位子 T によって決まる。この現象を【キ】という。配位子 T が強い【ク】配位子であるとき、Pt-X 結合が伸長し、脱離基 X は置換されやすくなる。一方、配位子 T が【ケ】配位子であるとき、中間体が安定化され、置換反応が促進される。また、反応(2)は二項からなる反応速度式(3)に従うことが知られている。 k_1 の項は【コ】に、 k_2 の項は【サ】にそれぞれ依存する。



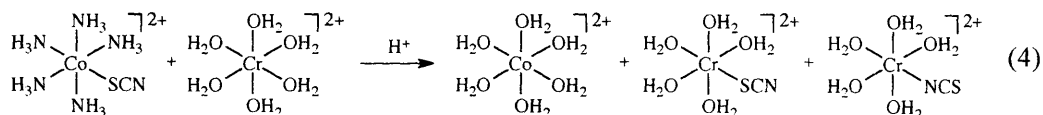
$[\text{PtL}_2\text{TX}]$ 、 $[\text{Y}]$ は *trans*- PtL_2TX および Y の濃度をそれぞれ表す。

【語群⑤】 π 供与、 π 受容、 σ 供与、会合機構、脱離機構、共役塩基機構、進入基、脱離基、溶媒、ベリ-擬回転、キレート効果、トランス効果、トランス影響

c) コバルト錯体とクロム錯体の間で起こる電子移動反応について、つぎの間に答えよ。

i) 酸性水溶液中での $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ と $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ の反応は、内圏機構あるいは外圏機構のどちらで進行するか。理由とともに答えよ。

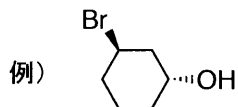
ii) 酸性水溶液中での $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NCS-S})]^{2+}$ と $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ の反応(4)では、 $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ とともに $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_5(\text{NCS-S})]^{2+}$ と $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_5(\text{NCS-M})]^{2+}$ の結合異性体の混合物が生成した。結合異性体の混合物が生成する機構を説明せよ。



選択問題：有機化学分野

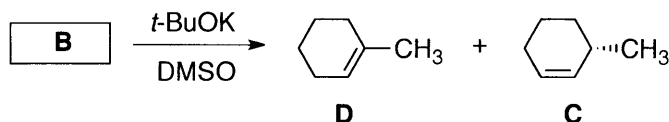
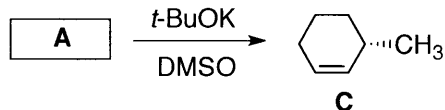
6. 以下の問 a)~c)に答えよ。

a) 下の各問に答えよ。解答は例にならって示すこと。



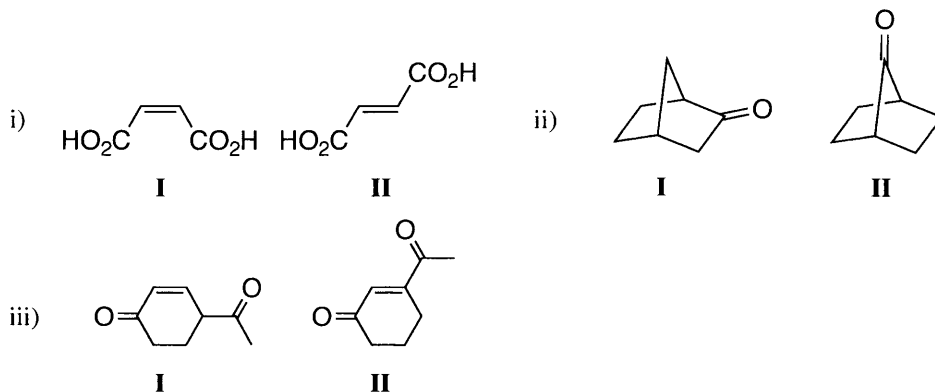
i) アセトアルデヒドは酸触媒の存在下で (*R*)-1,2-プロパンジオールと反応し、五員環アセタールの2つの立体異性体を生成する。それらの異性体の構造を示せ。

ii) 1-クロロ-2-メチルシクロヘキサンの光学活性な立体異性体 **A** および **B** を、それぞれジメチルスルホキシド (DMSO) 中でカリウム *t*-ブトキシドと反応させた。**A** からは光学活性なアルケン **C** のみが生成した一方、**B** からはアルケン **D** が主生成物として、光学活性なアルケン **C** が副生成物として生成した。**A** および **B** の構造を、立体化学がわかるように示せ。



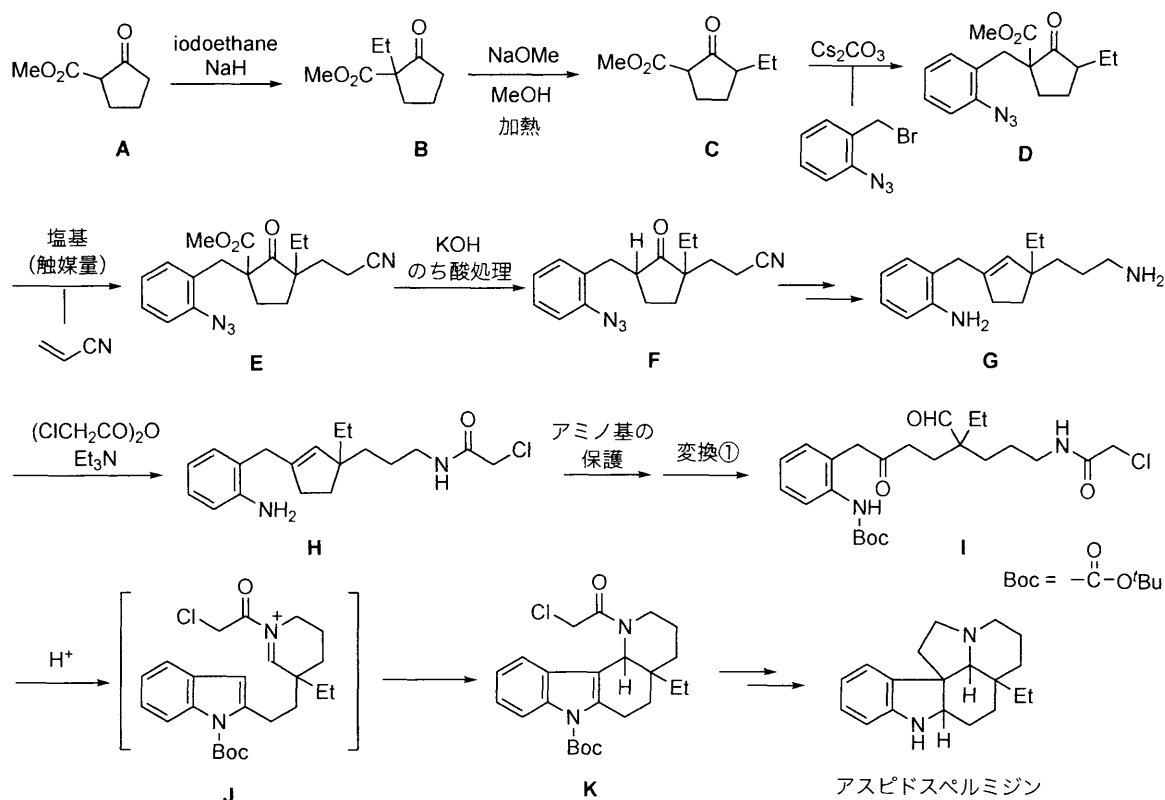
b) 化合物 **E** は分子式 $C_8H_4O_3$ で表される無水カルボン酸であり、ベンゼン環をもつ。化合物 **E** とベンゼンは $AlCl_3$ の存在下で反応し、化合物 **F** (分子式 $C_{14}H_{10}O_3$) を生成する。化合物 **F** は、硫酸と加熱すると化合物 **G** (分子式 $C_{14}H_8O_2$) を与える。トリフェニルホスフィンとブロモメタンを反応させたのちに塩基を作用させて調製した反応剤と、化合物 **G** とを反応させると、化合物 **H** (分子式 $C_{16}H_{12}$) が生成する。化合物 **H** は、 $Zn-Cu$ 合金の存在下でジヨードメタンと反応して化合物 **I** (分子式 $C_{18}H_{16}$) を生成する。化合物 **E**~**I** の構造を示せ。

c) つぎの i)~iii)それぞれについて、化合物 **I**、**II** のうち、より酸性度が高いのはどちらか示せ。また、その理由を共役塩基の構造に基づいて説明せよ。



選択問題:有機化学分野

7. アルカロイドの一種、アスピドスペルミジンの合成経路の一部を下に示した。以下の問 a)~g) に答えよ。



- a) **A** から **B** を得る反応の機構を示せ。
- b) **B** から **C** への変換は、環が一度開いてから進行する。この変換の反応機構を示せ。
- c) **D** から **E** を得る反応は、触媒量の塩基を用いるだけで進行する。塩基を「base:」と略記し、その反応機構を示せ。ただし、反応に関係のない部分は省略して書いてもよい。
- d) **E** から **F** 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。
- e) **G** から **H** を得る反応においては、**G** がもつ2つのアミノ基のうち、芳香環に結合していない方が反応する。その理由を簡潔に述べよ。
- f) **H** から **I** を得る工程の中で行う変換①の反応条件として適当なものを次の (ア) ~ (コ) の中から1つ選び、記号で答えよ。
- (ア) H_2O_2 , NaOH ; (イ) NaIO_4 ; (ウ) O_3 のち Me_2S ; (エ) H_2O , H_2SO_4 ; (オ) $\text{Pb}(\text{OAc})_4$
 (カ) OsO_4 , pyridine; (キ) MnO_2 ; (ク) $\text{CF}_3\text{CO}_3\text{H}$; (ケ) NaBrO_3 ; (コ) O_2 , H_2O
- g) **I** から **K** への変換は、反応中間体 **J** を経由して進行する。反応中間体 **J** が **K** へ変換される反応の機構を示せ。

選択問題：物理化学分野

8. 化学ポテンシャルに関する以下の問に答えよ。ただし、解答に至るまでの過程も明示せよ。

a) 系が複数種の物質から成り、各物質が系の外界に出入りする時、化学ポテンシャル μ とヘルムホルツエネルギー F に以下の関係式が成立する。ただし、 μ_i は i 番目の物質の化学ポテンシャル、および n_i 、 n_j は i 、 j 番目の物質の物質質量であり、 $i \neq j$ とする。() に入る適切な状態量を次の語群の中から 2 つ選び、(ア) ~ (キ) の記号で答えよ。

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{(), n_j}$$

【語群】

(ア) 温度、 T (イ) 圧力、 P (ウ) 体積、 V (エ) 内部エネルギー、 U
(オ) エンタルピー、 H (カ) エントロピー、 S (キ) ギブスエネルギー、 G

b) 二相の平衡について、つぎの問に答えよ。ただし、いずれの場合も一定圧力、かつ一定温度の条件下とする。

i) 密閉容器中で、水と水蒸気が共存し、平衡になっている。このとき、水が微小量 dn mol だけ水蒸気に気化する仮想的な変化を考えることによって、水と水蒸気の化学ポテンシャルが等しいことを示せ。ただし、水、水蒸気の化学ポテンシャルとしてそれぞれ μ 、 μ' を用いよ。

ii) 容器中に水とエタノールの混合溶液を入れ密閉したところ、水蒸気とエタノールの蒸気から成る混合気体が生じ、液相と気相が共存する平衡に達した。混合溶液中の水、混合気体中の水蒸気の化学ポテンシャルをそれぞれ μ_1 、 μ_1' 、また混合溶液中、混合気体中のエタノールの化学ポテンシャルをそれぞれ μ_2 、 μ_2' とする。i) と同様に液相から気相への仮想的な変化を考えることによって、 μ_1 、 μ_1' 、 μ_2 、 μ_2' のあいだに成立する関係をすべて示せ。

c) 断熱壁に囲まれた密閉容器中で、温度 T 、圧力 P 、物質質量 n_A の理想気体 A と、温度 T 、圧力 P 、物質質量 n_B の理想気体 B が仕切り板によって隔てられている。いま、密閉したまま仕切り板を取り去り、理想気体 A と理想気体 B を混合した。つぎの問に答えよ。ただし、気体定数を R とする。

i) 定温における体積変化を含む可逆過程を考えることによって、混合に伴うエントロピー変化 ΔS を求めよ。

ii) 混合に伴うギブスエネルギー変化 ΔG を求めよ。

iii) 混合後の理想気体 A の化学ポテンシャル μ_A を求めよ。ただし、混合前の純粋な理想気体 A の化学ポテンシャルとして μ_A^* を用いよ。

選択問題：物理化学分野

9. 水素原子および水素分子に関する以下の間に答えよ。ただし必要に応じて、プランク定数 h および真空における光速 c を用いよ。

a) 水素原子のエネルギー準位 E_n は、主量子数 n を用いて、

$$E_n = -\left(\frac{R}{n^2}\right)$$

と表される。ここで R は正の定数である。1s 状態にある水素原子を 1 光子の吸収によりイオン化させたい。そのとき光の振動数 ν は 以上でなければならない。空欄にあてはまる数式を答えよ。導出の過程も記すこと。

b) 図 1 に水素原子のエネルギー準位の一部を模式的に示す。矢印で示した遷移 1)–3) について、それらが光学的許容遷移か、それとも光学的禁制遷移かを答えよ。その根拠となる選択則も示すこと。また、主量子数 $n = 2$ のエネルギー準位の縮重度は、いくつか。その根拠とともに答えよ。ただし、電子がスピン角運動量をもつことを考慮する必要はない。

c) H_2 の励起状態 H_2^* に関する以下の反応を考える。



その速度定数を k とする。また H_2^* の消失過程は(1)のみである。以下のア)からエ)の空欄にあてはまる数式または語句を答えよ。ただし A は時刻 $t = 0$ における H_2^* の濃度であり、 $H(1s)$ の濃度を $[H(1s)]$ とすれば、 $t = 0$ において $[H(1s)] = 0$ である。

反応(1)は、単分子反応である。時刻 t における H_2^* の濃度 $[H_2^*]$ は、 $[H_2^*] = A \times$ ア) と書ける。 $[H_2^*]$ の半減期は、 イ) であり、 H_2^* の ウ) に依存しないことが、反応(1)の特徴である。また $H(1s)$ の濃度は、 t の関数として、 $[H(1s)] = A \times$ エ) と書ける。

d) 水素分子の基底電子状態におけるポテンシャルエネルギー曲線を模式的に図 2 に示す。振動量子数 $v = 0$ における振動エネルギー準位と $v = 1$ における振動エネルギー準位の差を ΔE とする($\Delta E > 0$)。このとき振動基底準位にある水素分子を解離するのに必要な最低エネルギー D_0 を ΔE と図 2 の D_e で表せ。その根拠も簡潔に述べよ(図を用いてもよい)。ただし $v = 0, 1$ 付近において、水素分子の振動は、一次元調和振動子とみなしてよい。また水素分子の回転は考慮しなくてよい。

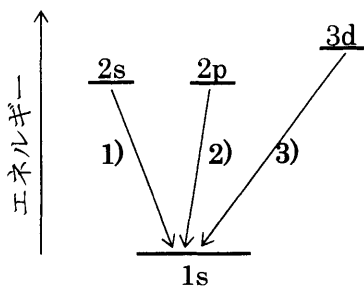


図 1

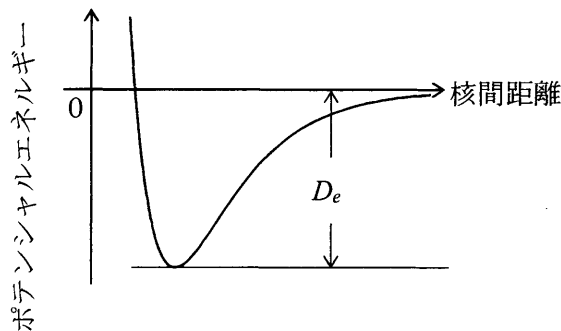
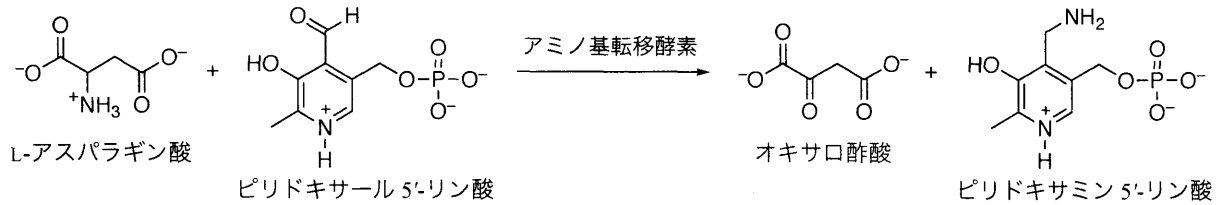


図 2

選択問題：生化学分野

10. 以下の問 a), b) に答えよ。

a) 下の酵素反応に関する以下の問 i)～v) に答えよ。

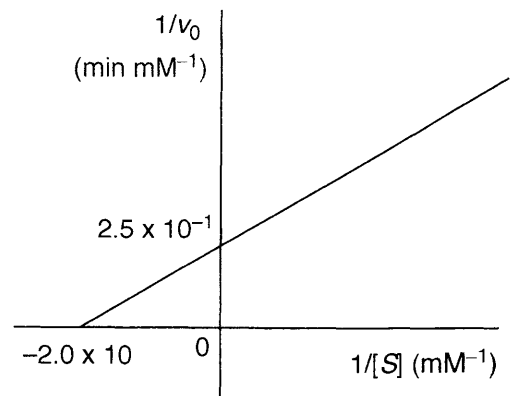


- L-アスパラギン酸の構造を絶対立体化学がわかるように示せ。
- 溶液が強酸性から強塩基性に移るにつれて変化する L-アスパラギン酸の構造をイオンの状態がわかるように示せ。
- L-アスパラギン酸が有する解離基の pK_a 値は 2.0、3.8、9.9 である。L-アスパラギン酸の等電点を求めよ。
- L-アスパラギン酸をピリドキサル 5'-リン酸依存アミノ基転移酵素と反応させるとオキサロ酢酸とピリドキサミン 5'-リン酸が生成する。この反応の機構を示せ。
- オキサロ酢酸とアセチル CoA の縮合によりトリカルボン酸 **A** が生成して TCA (トリカルボン酸) 回路が始まる。トリカルボン酸 **A** の構造を示せ。

b) Michaelis-Menten 式に基づく酵素反応速度論に関する以下の問 i)～v) に答えよ。

i) 酵素反応の速度論解析において反応初速度を測定する理由を示せ。

ii) $1.0 \times 10^{-3} \text{ mM}$ の加水分解酵素 **B** と何種類かの濃度 $[S]$ の基質を用いて酵素反応を行った。反応の初速度 v_0 のデータを用いて作成した Lineweaver-Burk プロット (右図) にて、縦軸切片の値は $2.5 \times 10^{-1} \text{ min mM}^{-1}$ であった。酵素 **B** の触媒定数 k_{cat} 値 (min^{-1}) を求めよ。



iii) ii) で得られた Lineweaver-Burk プロットにて、横軸切片の値は $-2.0 \times 10 \text{ mM}^{-1}$ であった。酵素 **B** の Michaelis 定数 K_m 値 (mM) を求めよ。

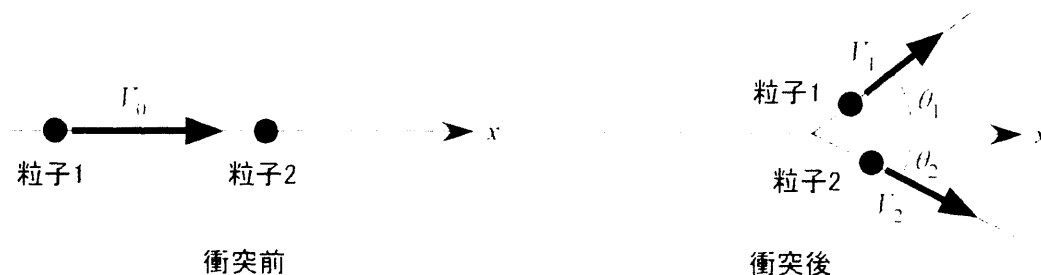
iv) $3.0 \times 10^{-3} \text{ mM}$ の酵素 **B** と $2.5 \times 10^{-2} \text{ mM}$ の基質を用いたときの酵素反応の初速度を求めよ。

v) 競合阻害剤 **C** を $2.0 \times 10^{-2} \text{ mM}$ 添加すると見かけの K_m 値は 1.5 倍になった。競合阻害剤 **C** の阻害定数 K_i を求めよ。

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) 以下の図のように、質量が互いに等しい2つの粒子 1, 2 の弾性衝突について考える。衝突前には粒子 1, 2 はともに x 軸上に存在し、粒子 1 の速度は x 軸正向きに大きさ V_0 であり、粒子 2 は静止していたとする。衝突後の粒子 1, 2 の速度はそれぞれ大きさが V_1, V_2 であり、速度ベクトルと x 軸とのなす角をそれぞれ θ_1, θ_2 とする。ここでは、 $0 \leq \theta_1 \leq \pi/2$ ならびに $0 \leq \theta_2 \leq \pi/2$ の範囲で考えることとする。



i) 角度 θ_1, θ_2 の間に成立する関係を述べよ。

ii) V_1, V_2 が θ_1 に対してどのように変化するか、おおよその様子をグラフに示せ。

b) コンデンサーの電極間に働く力を求めたい。今、電極は一辺の長さが L の正方形であり、2枚の電極は互いに平行で、間隔は d とする。 $d \ll L$ であり、電極の端の部分での電場のゆがみの効果は無視できるとする。ただし、電極は真空中に保持されており、真空の誘電率は ϵ_0 とする。

i) 一方の電極に電荷 $+Q$ を与え、もう一方の電極には電荷 $-Q$ を与えた場合の、電極間の電場の大きさ E を求めよ。

ii) 電場のエネルギーは、以下のように電場の存在する領域における体積積分として与えられる。i)の場合に対する、コンデンサーに蓄えられたエネルギーを求めよ。

$$U = \frac{1}{2} \int \epsilon_0 E^2 dV$$

iii) 電荷は一定のまま、電極間隔を d から $d + \Delta d$ に増加させるとする。ただし、 $\Delta d \ll d$ である。エネルギーの変化量 ΔU を求めよ。

iv) 電極間隔を d から $d + \Delta d$ に増加させるには、電極に働いている力 F に抗して逆向きと同じだけの大きさの力 $-F$ を加える必要がある。この力 $-F$ が行う仕事は ΔU と等しいことから、電極に働く力 F を求めよ。