

問題用紙

| | | |
|-------|-----------------------|------|
| 専攻名 | 物質化学専攻 (化学コース) (一般選抜) | |
| 試験科目名 | 専門科目 化学発展 | 理論化学 |

01

次の文章を読んで、下の(1)～(9)の問いに答えよ。

回転する二原子分子のモデルとして、図1のように質量 m_1 と m_2 の質点の距離 r が固定された剛体を考える。剛体の慣性モーメント I は換算質量 μ を用いて、 $I = \mu r^2$ と表される。二原子分子の回転運動のエネルギー T は角運動量演算子 \hat{j} を用いて、 $T = \hat{j}^2 / (2I)$ と表される。外力は働いていないのでポテンシャルエネルギーは無い。また、角運動量の二乗の演算子 \hat{j}^2 の固有関数は球面調和関数 $Y_{JM}(\theta, \phi)$ で表すことができる。

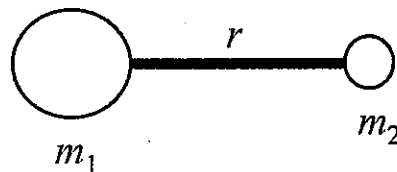


図1 二原子分子の剛体モデル

- (1) 換算質量 μ を m_1 と m_2 を用いて表せ。
- (2) 角運動量の二乗の演算子 \hat{j}^2 を用いて、二原子分子の回転運動のハミルトニアン \hat{H} を表せ。
- (3) 問い(2)のハミルトニアンのエネルギー固有値を答えよ。
- (4) 量子数 J の最小値を答えよ。
- (5) 量子数 J の値が n のとき、回転状態は何重に縮退しているか答えよ。
- (6) 分子が電磁波を吸収して回転のエネルギー準位間の遷移を起こすためには、選択律 $\Delta J = \pm 1$ を満たさなければならない。分子の回転運動が吸収する電磁波の周波数 ν を、量子数 J によって表せ。

(次ページにつづく)

- (7) 等核二原子分子は、電磁波を吸収して回転のエネルギー準位間の遷移を起こすか、答えよ。また、その理由を述べよ。
- (8) 二原子分子の遠赤外線吸収スペクトルを測定したところ、周波数 ν に対してほぼ等間隔に並んだ吸収スペクトル線が観測された。ここで、隣り合うスペクトル線の間隔を $\Delta\nu$ とする。 $\Delta\nu$ と換算質量 μ を用いて、二原子分子の原子間距離 r を求める式を示せ。
- (9) 厳密には、問い(8)の隣り合うスペクトル線の間隔は、量子数 J の値が大きくなるにしたがって狭くなる。その理由を述べよ。

02

非可換なエルミート演算子 \hat{A} および \hat{B} について、次の(1)～(4)の問いに答えよ。

- (1) エルミート演算子の定義を述べよ。
- (2) 演算子 \hat{A} の固有値は、常に実数であることを証明せよ。
- (3) 演算子 \hat{B} の異なる固有値に属する固有状態は、常に直交することを証明せよ。
- (4) 演算子 \hat{A} と \hat{B} の積 $\hat{A}\hat{B}$ は、エルミート演算子ではないことを証明せよ。

問題用紙

| | | |
|-------|-----------------------|------|
| 専攻名 | 物質化学専攻 (化学コース) (一般選抜) | |
| 試験科目名 | 専門科目 化学発展 | 分析化学 |

03

次の(1)および(2)の問いに答えよ。

(1) 液液抽出に関する次の(a)~(c)の問いに答えよ。

(a) 溶質 A を 500 mL の水相から 1 回の抽出によって 1000 倍に濃縮し、かつ 99% 以上を回収したい。必要となる A の分配比を計算せよ。

(b) 酸性キレート抽出試薬 HA による金属イオン M^{n+} の抽出において、その分配定数と分配比の関係を説明せよ。

(c) キレート抽出系において、金属イオンの分離係数を決定する要因を二つ挙げよ。

(2) クロマトグラフィーに関する次の(a)~(c)の問いに答えよ。

(a) クロマトグラムから分離係数と分離度を求める方法を示し、それぞれを説明せよ。

(b) シリカゲルやアルミナは順相クロマトグラフィーの固定相として利用される。両者の相違を説明し、どのような物質の分離に適しているか、それぞれ答えよ。

(c) オクタデシル基化学結合シリカゲル (ODS) を固定相とするクロマトグラフィーは、どのような物質の分離に適しているか答えよ。また、その分離の仕組みを ODS の特性と関連づけて説明せよ。

蛍光分析法に関する次の(1)～(4)の問いに答えよ。

- (1) 分光蛍光光度計を用いて蛍光色素の水溶液を測定するとき、観測される蛍光強度と蛍光色素濃度の関係について、低濃度および高濃度条件における特徴が分かるように図示せよ。また、その理由について説明せよ。
- (2) 蛍光分析法は吸光分析法と比べて感度に優れた方法である。その主な理由を説明せよ。
- (3) 蛍光スペクトルは測定温度に強く影響される。どのような影響が予想されるか、理由を付して説明せよ。
- (4) 多くの有機化合物において、吸収スペクトル(励起スペクトル)と蛍光スペクトル(発光スペクトル)は鏡像対称に近い形状となる。各スペクトルに対応する遷移過程について、エネルギー準位図(Jablonski図)を描け。また、スペクトルが鏡像対称となる理由を説明せよ。

問題用紙

| | | |
|-------|-----------------------|------|
| 専攻名 | 物質化学専攻 (化学コース) (一般選抜) | |
| 試験科目名 | 専門科目 化学発展 | 放射化学 |

05

半減期 12.7 時間の ^{64}Cu を生成する核反応 $^{64}\text{Ni}(p, n)^{64}\text{Cu}$ について, 下の (1) ~ (4) の問いに答えよ。必要に応じて次の質量偏差の近似値 (MeV) を用いてもよい。

$$p: 7.30 \quad n: 8.10 \quad ^{64}\text{Ni}: -67.1 \quad ^{64}\text{Cu}: -65.4 \quad ^{64}\text{Zn}: -66.0$$

- (1) この核反応の Q 値としきい値をそれぞれ有効数字 3 桁で求めよ。
- (2) 生成核種である ^{64}Cu は β 壊変によって別の核種に変化する。一般に β 壊変には 3 種類の壊変形式が存在するが, ^{64}Cu の壊変で起こりうる壊変形式をすべて記し, 原子核の安定性の観点から, 各々の壊変が起こりうる理由を説明せよ。
- (3) 厚さ $10 \mu\text{m}$ のニッケル箔をビーム電流 $1.0 \mu\text{A}$ の陽子で 12.7 時間照射した。生成する ^{64}Cu の放射能強度 (Bq) を有効数字 2 桁で求めよ。ただし, この照射条件における $^{64}\text{Ni}(p, n)^{64}\text{Cu}$ 反応の断面積は 800 mb , ニッケルの原子量は 59, ^{64}Ni の元素存在度は 1.0%, ニッケル箔の密度は 9.0 g cm^{-3} , 電気素量は $1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$, アボガドロ定数は $6.0 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ とし, 照射による ^{64}Ni の減少やニッケル箔中でのビームのエネルギーの減衰は無視できるものとする。

- (4) この核反応の励起関数の概略図を図 1 に示した。図のように, この核反応では, あるエネルギーで反応断面積が最大となる。低エネルギー側と高エネルギー側で反応断面積が小さくなる理由を述べよ。

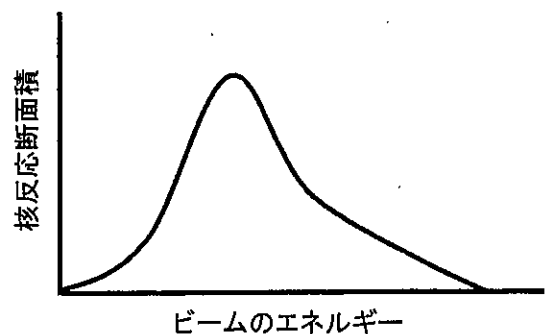


図 1 $^{64}\text{Ni}(p, n)^{64}\text{Cu}$ 反応の励起関数 (概略図)

放射性壊変に伴って γ 線を放出する放射性核種のキャラクタリゼーションに関して、次の(1)～(3)の問いに答えよ。

- (1) 放射性核種の同定では、放出される γ 線のエネルギーを測定することが有効である。一般に比例計数管のようなガス検出器よりも Ge 半導体検出器の方がエネルギーの測定に適している。その理由を 200 字以内で述べよ。
- (2) 測定対象とする核種の放射能強度が高い場合、分解時間の観点から考えて、Ge 半導体検出器と比例計数管ではどちらが測定に適しているか、説明せよ。
- (3) 核種の同定には γ 線のエネルギー情報に加えて半減期の情報も有用である。励起状態、基底状態を問わず、放射性核種の半減期を測定するためには、その長さに応じて測定方法を変える必要がある。次の(a)～(c)の寿命を持つ核種の半減期を測定するための方法を、それぞれの違いを明らかにして説明せよ。

(a) 1×10^4 y

(b) 1 d

(c) 1×10^{-6} s

問題用紙

| | | |
|-------|-----------------------|-------|
| 専攻名 | 物質化学専攻 (化学コース) (一般選抜) | |
| 試験科目名 | 専門科目 化学発展 | 核地球化学 |

07

低レベル放射線計測に関する次の(1)～(5)の問いに答えよ。

- (1) 低レベル放射線計測の分野では、Figure of merit (FOM) = S^2/B (Sは信号, Bはバックグラウンド) という量が、測定条件を決める大きな目安となる。 S^2 を大きくする方法を三つ挙げて説明せよ。
- (2) Ge 半導体検出器による γ 線測定を行う場合、バックグラウンドを下げる方法として、通常検出器を内側からアクリル樹脂板、純度の高い無酸素銅、さらに鉛あるいは鉄材で重遮蔽する。何故、このような順で遮蔽を行うのか、理由を述べよ。
- (3) 問い(2)のバックグラウンドをさらに下げて極低レベル測定をしようとする場合、検出器と測定室の面からどのような工夫をすべきか、述べよ。
- (4) 物理的半減期の長い放射性核種の低レベル測定を行う場合、放射線を測定するよりも原子数を測定する方法が有利であり、最近は誘導結合プラズマ質量分析計が多用されている。その原理を簡潔に説明し、測定の際の問題点を挙げよ。
- (5) 2011年3月の福島第一原子力発電所事故で放出された放射性Cs, 特に ^{134}Cs は、海洋の水塊トレーサーとして注目されているが、時間の経過に伴い測定が困難になりつつある。海水中の ^{134}Cs の定量分析について、低レベル測定を想定した試料処理法と測定法を記せ。

08

次の(1)～(5)の語句を説明せよ。

- (1) ^{85}Kr
- (2) 遅発中性子
- (3) 消滅放射性核種
- (4) ルビジウム-ストロンチウム年代法
- (5) 固体核飛跡検出器

問題用紙

| | | |
|-------|-----------------------|------|
| 専攻名 | 物質化学専攻 (化学コース) (一般選抜) | |
| 試験科目名 | 専門科目 化学発展 | 無機化学 |

09

次の(1)～(5)の問いに答えよ。

(1) クラスタ骨格の電子数を元に化合物 (a) および (b) の構造を推定し、その理由を説明せよ。

(a) P_4 (b) $[Co_4(CO)_{12}]$

(2) 岩塩型構造を持つ金属酸化物 (組成式: MO) の格子エンタルピーを次に示す。

| CaO | TiO | VO | MnO | |
|------|------|------|------|----------------------|
| 3460 | 3878 | 3913 | 3810 | kJ mol^{-1} |

それぞれの金属の配位子場安定化エネルギーを計算せよ。また、格子エンタルピーの配位子場安定化エネルギーに基づく傾向について説明せよ。

(3) Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , V^{3+} の水溶液を酸化して、 NH_3 で塩基性になると水酸化物が沈殿する。その後、 H_2O_2 と $NaOH$ を加えるとアルミニウムおよびバナジウムの沈殿は再溶解する。この過程について説明せよ。

(4) バナジウムのオキソ酸を酸性にすると、ポリオキソ酸が生成する。この過程について説明せよ。

(5) 次の元素について、ポリカチオンを形成するものとポリアニオンを形成するものに分類し、その理由を説明せよ。

Al, As, Cu, Mo, Si, B, Ti

10

不均一および均一系触媒について、次の(1)および(2)の問いに答えよ。

(1) 自動車の排ガス浄化触媒として使われる Pt/Rh は金属箔として使用するのではなく、セラミック上に微粒子として分散担持して用いる。その理由について説明せよ。

(2) 触媒反応の反応機構が均一系か不均一系かを見分ける実験的方法について説明せよ。

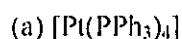
問題用紙

| | | |
|-------|-----------------------|------|
| 専攻名 | 物質化学専攻 (化学コース) (一般選抜) | |
| 試験科目名 | 専門科目 化学発展 | 錯体化学 |

11

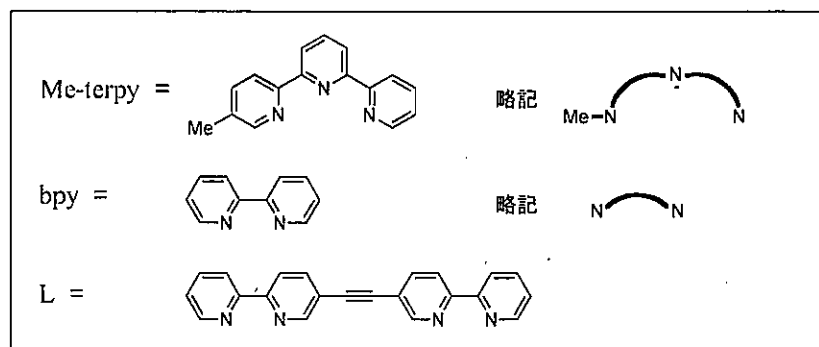
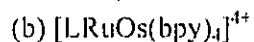
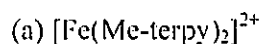
次の(1)～(3)の問いに答えよ。

(1) 次に示す白金錯体(a)～(c)の立体構造をそれぞれ示せ。また、それぞれのd軌道の分裂を表すエネルギー準位図を描き、基底状態の電子配置を↑や↓の矢印を使って表せ。

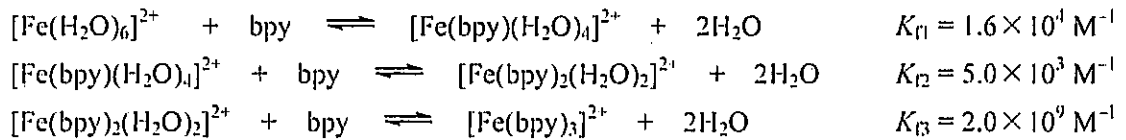


(2) 固体の PtCl_2 には α 相と β 相が知られており、 β 相中では複数の $\mu\text{-Cl}$ 配位子をもつ六量体 $\text{Pt}_6\text{Cl}_{12}$ として存在する。白金の酸化数から予想される配位構造をもとにこの六量体の構造を推定し、構造を図示せよ。

(3) 八面体六配位の配位構造をもつ錯体(a)および(b)について、可能な全ての立体異性体の立体構造を示せ。配位子 Me-terpy, bpy, L の構造については下図を参照せよ。解答の中では多座配位子の構造を下図の略記のように示しても良い。



鉄(II)イオンと 2,2'-ビピリジン (bpy) の錯形成反応は、次の三段階の平衡で表される。また、水溶液中におけるそれぞれの逐次生成定数を示す。これについて、下の (1) ~ (4) の問いに答えよ。



- (1) 三段階目の生成定数 K_{r3} が、 K_{r1} 、 K_{r2} と比べて極端に大きくなる理由について、錯体の構造や電子状態の観点から説明せよ。
- (2) 最終的に生成する $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ は 520 nm に顕著な吸収を示す。この吸収がどの軌道からどの軌道への電子遷移に由来するかについて説明せよ。
- (3) Fe^{2+} の総濃度 0.0250 mM、bpy の総濃度 0.0750 mM となるように混合し、平衡に到達させた。このとき、錯形成せずに溶解している bpy の濃度は 4.65 μM であった。溶液中に存在する三種の錯体 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ 、 $[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ の濃度比を求めよ。
- (4) 錯体の化学量論を決定する実験として、 $[\text{bpy}] + [\text{Fe}^{2+}] = 0.1 \text{ mM}$ の濃度条件下、吸収スペクトルを用いた Job plot 実験を行った。縦軸に 520 nm の吸光度 (値は任意で良い)、横軸に $[\text{Fe}^{2+}] / ([\text{Fe}^{2+}] + [\text{bpy}])$ をとったときの Job plot の理論曲線の概形を描け。

問題用紙

| | | |
|-------|---------------------|------|
| 専攻名 | 物質化学専攻(化学コース)(一般選抜) | |
| 試験科目名 | 専門科目 化学発展 | 有機化学 |

13

次の(1)および(2)の問いに答えよ。

(1) 分子式 $C_8H_8O_2$ である三つの化合物 A, B, C について, 次の①~⑦の文を読んで, 下の(a)~(c)の問いに答えよ。

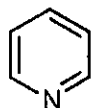
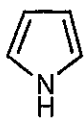
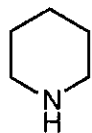
- ① 化合物 A, B, C は, それぞれ芳香環一つを含み, それ以外の環は含まない。
- ② 化合物 A, B, C の 1H NMR スペクトルでは, それぞれ 6.7~8.0 ppm 付近に互いにカップリングしている doublet (2H 分) のシグナルが 2 種観測される。
- ③ 化合物 A, B の IR スペクトルでは, それぞれ $2900\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ 付近に幅広い吸収があるが, 化合物 C は無い。
- ④ 化合物 A の pK_a は, 約 4.5 である。
- ⑤ 化合物 B は, フェノールと塩化アセチルの Friedel-Crafts 反応によって合成することができる。
- ⑥ 化合物 C は, 穏和な条件で酸化される (例えば, 銀塩存在下での過酸化水素水による酸化) 一方, 穏和な条件で還元できる (例えば, $NaBH_4$ による還元)。
- ⑦ 化合物 A, B, C は, いずれも過酸化物ではない。

- (a) 化合物 A, B, C の構造を構造式で示せ。また, そのように推定した理由を, 具体的に述べよ。
- (b) 化合物 A, B, C の 1H NMR スペクトルの概略を図示せよ。
- (c) ⑥に関連して, 化合物 C を濃水酸化カリウム水溶液と反応させると, 2 種の化合物が得られた。2 種の化合物の構造式を示し, その反応機構を説明せよ。

(次ページにつづく)

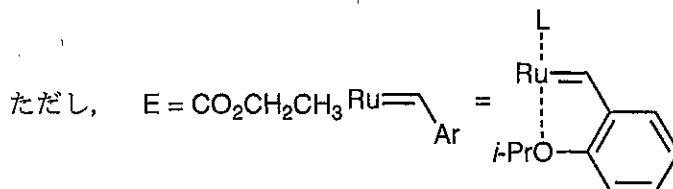
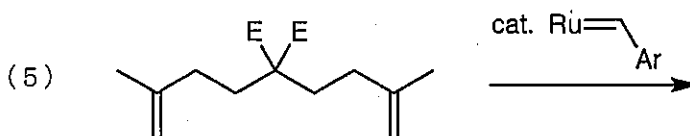
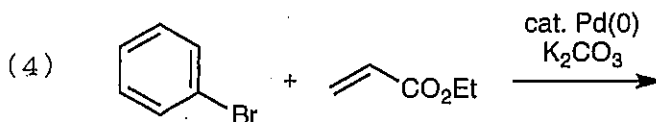
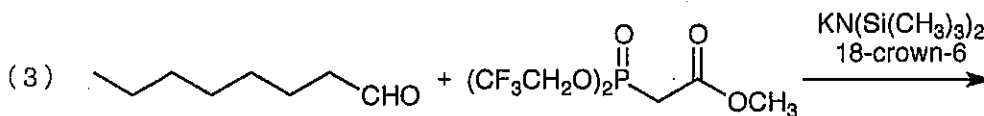
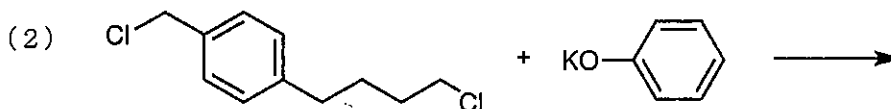
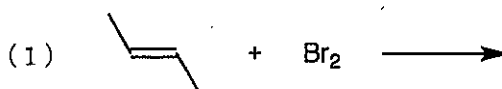
(2) 次の①～④の化合物を、塩基性の高い方から順番に並べ、不等号 (>) を用いて答えよ。また、そのような順番に並べた理由を述べよ。

① ピペリジン, ②ピロール, ③ピリジン, ④アンモニア



14

次の(1)～(5)の反応において、主として生成する有機化合物の構造式を示し、その反応機構を説明せよ。なお、(5)の解答の際は、(5)式の下に示した E などの省略形を用いよ。



問題用紙

| | | |
|-------|---------------------|------|
| 専攻名 | 物質化学専攻(化学コース)(一般選抜) | |
| 試験科目名 | 専門科目 化学発展 | 生物化学 |

15

次の(1)および(2)に答えよ。

(1) 次の(a)~(j)のそれぞれの語群の中で、最も関連性の低いものを一つずつ選べ。また、その根拠をそれぞれ述べよ。

- (a) Ala, Arg, Lys, Met, Val, Orn, Ser, Trp, His
- (b) Ala, Arg, Asn, Gly, Ile, Leu, Met, Phe, Val
- (c) グルコース, フルクトース, リボース, ラクトース, リブロース, ガラクトース
- (d) グルコース, フルクトース, キシロース, マンノース, グリセルアルデヒド
- (e) ステアリン酸, コレステロール, クエン酸, 補酵素 Q, アラキドン酸
- (f) アデニン, グアニン, シトシン, ウラシル, チミン
- (g) アドレナリン, cAMP, カルシウム, IP_3 , カルモジュリン, グルカゴン
- (h) フルクトース 6-リン酸, ホスホエノールピルビン酸, リブロース 5-リン酸, ホスホグリセリン酸, GAP
- (i) セルロース, アミロース, B-DNA, α ケラチン, コラーゲン
- (j) ジンクフィンガー, ロイシンジッパー, *trp* リプレッサー, オペレーター

(2) 次の(a)~(g)の各酵素はどのような反応を触媒するか、触媒作用についてそれぞれ簡潔に説明せよ。なお、反応機構について具体的に説明する必要は無い。

- (a)ヌクレアーゼ
- (b)トポイソメラーゼ
- (c)プロテアーゼ
- (d)プロテインキナーゼ
- (e)カルボニックアンヒドラーゼ
- (f)DNA フォトリザーゼ
- (g)リゾチーム