

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

水素原子のハミルトニアンは極座標を用いて、次のように与えられる。

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hat{l}^2}{2r^2} - \frac{1}{r}$$

ここで r は原子核と電子の距離、 \hat{l} は角運動量演算子を表す。また、変数はすべて原子単位系である。次の (1) ~ (5) の問いに答えよ。

- (1) 座標変換された直交座標変数 $\{x, y, z\}$ を、極座標変数 $\{r, \theta, \phi\}$ を用いて示せ。
- (2) 1s 軌道の波動関数は $\phi_{100} = e^{-r}/\sqrt{\pi}$ として表せる。この波動関数を用いて 1s 軌道のポテンシャルエネルギー (V) を原子単位で求めよ。
- (3) 水素原子におけるビリアル定理を用いて、問 (2) で得られたポテンシャルエネルギーから、水素原子の全エネルギーを求めよ。
- (4) 水素原子スペクトルにおいて、量子数 n の準位から量子数 m の準位への緩和の際に放出される緩和光の波長 λ に対して、次のような関係が成り立つ。

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad \text{ただし, } m, n \text{ は自然数で } m < n \text{ である。}$$

ここで R は Rydberg 定数である。量子数 m が 1, 2, 3 に相当する緩和光は、それぞれ何系列と呼ばれるか答えよ。

- (5) $2p_z$ 軌道の波動関数は $\phi_{210} = (re^{-r/2} \cos \theta)/\sqrt{32\pi}$ として表せる。ここで $re^{-r/2}/\sqrt{32\pi}$ を定数 C とし、波動関数を xz 平面に図示せよ。

(次ページにつづく)

次の(1)および(2)の問いに答えよ。

(1) 等核二原子分子 B_2, C_2, N_2, O_2, F_2 について、次の(a)~(c)の問いに答えよ。

- (a) これらの等核二原子分子の中で、基底状態において常磁性を示す分子はどれか、すべて挙げよ。
- (b) これらの等核二原子分子の中で最も結合エネルギーが大きい分子を挙げ、その理由を分子軌道準位と電子配置を図示し、簡潔に説明せよ。
- (c) これらの等核二原子分子の中で最も結合エネルギーが小さい分子を挙げ、その理由を分子軌道準位と電子配置を図示し、簡潔に説明せよ。

(2) 原子価殻電子対反発 (VSEPR) 理論に関して、次の(a)および(b)の問いに答えよ。

- (a) ルイス構造式から予想される水分子の電子状態に VSEPR 理論を適用した場合、水分子の最安定構造はどのようなになるか、図を用いて簡潔に説明せよ。
- (b) 分子軌道法から予想される水分子の電子状態に VSEPR 理論を適用した場合、水分子の最安定構造はどのようなになるか、図を用いて簡潔に説明せよ。

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	分析化学

03

次の(1)および(2)の問いに答えよ。

(1) 溶媒抽出を用いた分離と濃縮に関する次の(a)~(d)の問いに答えよ。

- (a) 水相と有機相の体積をそれぞれ V_{aq} , V_{org} とするとき, 水相から有機相への目的物質の抽出百分率 (% E) を分配比 (D) を用いて表せ。
- (b) 分配比が D の目的物質を抽出する操作を n 回繰り返した後, 水相に残る物質の質量 W を求めよ。ただし, 初めの水相中の目的物質の質量を W_0 , 用いる有機相は常に新しいものとし, 分配比および相体積 (V_{aq} , V_{org}) の値は一定とする。
- (c) 一酸塩基 B の分配比 (D) を水相の水素イオン濃度の関数として式で表せ。ただし, 共役酸 HB^+ の酸解離定数を K_a , 分配定数を K_D とする。
- (d) 一塩基酸 HA と一酸塩基 B を1回の抽出操作で分離するための pH 条件を示せ。ただし, HA の $pK_a = 5.0$, $\log K_D = 2.0$, HB^+ の $pK_a = 5.0$, B の $\log K_D = 2.0$ とし, 分離係数 $\alpha \geq 1.0 \times 10^4$ のとき分離が達成されたものとする。なお, 相体積比は 1.0 とする。

(2) HPLC に関する次の(a)および(b)の問いに答えよ。

- (a) 逆相および順相の HPLC における固定相と移動相の具体例を挙げよ。
- (b) 炭素数の異なるアルキルベンゼン類を分離するのに, 逆相あるいは順相 HPLC のいずれが適切か, 理由を付して答えよ。

(次ページにつづく)

次の(1)および(2)の問いに答えよ。

(1) 吸光光度法に関する次の(a)~(d)の問いに答えよ。

- (a) 分子が吸収する光のスペクトルは、光吸収過程に応じて分類することができる。電子スペクトルと振動スペクトルの測定に用いられる波長域と各スペクトルから得られる情報について説明せよ。
- (b) 金属イオンの定量分析には、様々な有機配位子が発色試薬として用いられる。発色試薬に必要な特性について説明せよ。
- (c) 発色試薬と錯形成した金属錯体の電子スペクトルにおいて、発色の原因となる吸収帯(遷移過程)について簡潔に説明せよ。
- (d) Lambert-Beerの法則に基づく定量分析を実施するためには、いくつかの前提条件を満たす必要がある。試料の状態に着目して前提条件を説明せよ。

(2) 次の(a)および(b)の機器分析法について、測定原理を示せ。また、それぞれの方法を用いた測定から得られる情報について簡潔に説明せよ。

- (a) 誘導結合プラズマ発光分析
- (b) キャピラリー電気泳動法

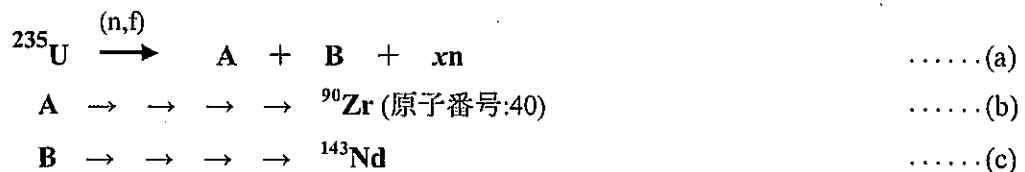
問題用紙

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

稼働している原子炉の中で核燃料物質が起こす核反応には、 ^{235}U (燃えるウラン)の熱中性子誘起核分裂をはじめとして、その同位体の ^{238}U (燃えないウラン)の中性子捕獲反応など様々な過程がある。このような過程について次の(1)~(5)の問いに答えよ。

- (1) ^{235}U の熱中性子誘起核分裂過程の例を反応式(a)および壊変式(b)と(c)で示した。ここでnは中性子、核種AおよびBは初期分裂片を示し、 β^- 壊変を繰り返してより安定な原子核に変わっていく中性子過剰核である。核種AおよびBの原子番号と質量数をそれぞれ答えよ。また、xに当てはまる数字も答えよ。さらに、これらの数を計算する上で根拠となる保存量(ここでは系全体では反応前後で変化しない物理量)を挙げて、各核種の原子番号、質量数、および中性子数の計算過程を示せ。なお、式中の太い矢印(\longrightarrow)は核反応、細い矢印(\rightarrow)は β^- 壊変を示す。



- (2) 次の(d)式は ^{238}U の中性子捕獲反応を含む過程の例である。 (n, γ) 反応と β^- 壊変を経て、より原子番号の大きな核種DおよびEが生成される。D, Eの核種名を答えよ。なお、式中の矢印の意味は問(1)と同様である。



(次ページにつづく)

- (3) 問(2)の核種DおよびEはウランと同様に周期表の第3族に属するアクチノイド元素の同位体である。これらの元素およびウランの三つの元素について水溶液中でもっとも安定な酸化数をそれぞれ答えよ。また核燃料として再利用するためにDなどのマイナーアクチノイド元素の同位体をウラン燃料から分離する方法について考えられる手順(または化学分離スキーム)を記せ。(注:ここでは、必ずしも一般に利用されている分離法でなくても、化学分離の基本的な原理に対して矛盾のない手順を示せばよい。)
- (4) 2.35 gの ^{235}U が核分裂したときに放出されるエネルギーを計算せよ。なお、核分裂1回あたり平均200 MeVのエネルギーが放出されるとし、エネルギーを有効数字2桁のジュール(J)単位で求めよ。必要なら電気素量として $1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$ の近似値を用いてもよい。
- (5) ^{235}U の熱中性子誘起核分裂生成物の質量分布の概略図を図示せよ。また、質量分布から考えて、使用済み核燃料から金属の安定同位体を資源として分離することが期待できる。どのような金属が資源として考えられるか、理由とともに記せ。また、その利用の際にどのような問題が考えられるか説明せよ。

06

次に示したA群の「放射線と物質の相互作用」および「放射線測定」に関する用語の中から二つ選び、その意味についてそれぞれ説明せよ。なお、それぞれの説明には関連するB群の用語を一つ以上選んで含めよ。

(A群) 消滅放射線, 電離箱, 阻止能, サム効果, クエンチング, 二次電子

(B群) α 粒子, プラッグ曲線, γ 線スペクトロメトリー, 陽電子画像診断, 高線量率放射線, 液体シンチレーション法

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

次の(1)～(4)の問いに答えよ。

- (1) 福島第一原子力発電所事故により、放射性セシウム、放射性ヨウ素とともに放射性ストロンチウムが環境中に放出され、その汚染状況や二次的な汚染の実態について調査されている。特に放射性ストロンチウムは人体への影響が危惧されることから、重要な評価対象放射性核種の一つと位置づけられている。次の(a)～(c)の問いに答えよ。
- (a) ^{90}Sr は β^- 壊変して核種 A に転移し、その後、さらに β^- 壊変して安定な核種 B となる。A と B に当てはまる核種名を答えよ。
- (b) 上記の壊変を利用して放射化学的に海水中の ^{90}Sr を測定する方法の概略を記述せよ。
- (c) ^{90}Sr の比放射能の最大値を求めよ。ただし、 ^{90}Sr の半減期は 28.78 年、原子質量(u)は質量数で代用できるものとする。また、必要に応じて次の近似値を用いてもよい。
 $\ln 2 = 0.693$, アボガドロ定数: $6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- (2) 海底・湖底堆積物や土壌中の ^{137}Cs は試料を乾燥後にゲルマニウム半導体検出器を用いて計測される。次の(a)および(b)の問いに答えよ。
- (a) ゲルマニウム半導体検出器には大きく分けて、検出部としての空乏層の体積が大きく、エネルギーの高い γ 線の測定に利用されるタイプと、X 線や低エネルギーの γ 線の測定に用いられるタイプがある。前者と後者のゲルマニウム半導体検出器のタイプ名を記述せよ。
- (b) 高いエネルギー分解能で計測が可能なゲルマニウム半導体検出器が普及するまでは、NaI シンチレーション検出器がよく用いられてきた。ゲルマニウム半導体検出器と NaI シンチレーション検出器の検出原理をそれぞれ述べよ。

(次ページにつづく)

(3) 半減期 24.0 日の ^{234}Th は、海洋環境で物質動態のトレーサーとして利用されている。
海洋中での存在状態や挙動について具体的に説明するとともに、 ^{234}Th の測定方法についても記述せよ。

(4) 次の(a)~(f)の語句から四つを選択し、説明せよ。

- (a) 液体シンチレーション計測法
- (b) 光電効果
- (c) 核異性体
- (d) 内部転換
- (e) γ 線スペクトロメトリーにおける γ 線の自己吸収
- (f) クエンチング効果

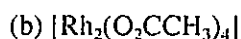
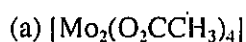
問題用紙

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

08

次の(1)～(3)の問いに答えよ。

- (1) 次の化合物 (a) および (b) に関して、基底状態において σ , π そして δ 軌道の結合性および反結合性軌道を d 電子が占有している。それぞれの電子配置を図示し、金属-金属間結合の多重度を答えよ。



- (2) $[\text{H}_3\text{C-Mn}(\text{CO})_5]$ への CO 挿入反応において、 ^{13}C でラベルした C^*O を用いた実験を行った。その結果、生成物のアシル基のシス位に選択的に C^*O が存在し、スクランブリングは観察されなかった。次に、 $[\text{CH}_3\text{COMn}(\text{CO})_5]$ のアシル基のシス位に存在する CO の一つを C^*O にラベルした化合物を出発物質として用い、逆反応である CO 脱離反応を行った。その結果、 C^*O はメチル基のシスまたはトランス位に移動し、シス:トランス比は 2:1 で観察された。この結果からメチル基への CO 挿入の反応機構について説明せよ。

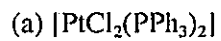
- (3) $[\text{V}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ は存在するが、 $[\text{V}(\text{OH}_2)_6]^{4+}$ は存在せず $[\text{VO}(\text{OH}_2)_5]^{2+}$ として存在する。この理由について説明せよ。

(次ページにつづく)

次の (1) および (2) の問いに答えよ。

(1) $[\text{Co}(\text{CO})_4\text{H}]$ を触媒として用いた 1-ペンテンのヒドロホルミル化反応において、一酸化炭素の分圧をあるしきい値以上に上げると、反応速度が減少した。この現象について触媒反応機構の観点から説明せよ。

(2) 次の化合物 (a) および (b) の配位子置換反応は、解離機構あるいは会合機構のどちらの反応機構が妥当であるか、理由とともに答えよ。



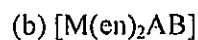
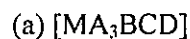
問題用紙

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

10

次の(1)～(3)の問いに答えよ。

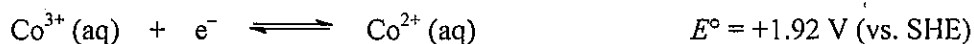
(1) Mを金属とし、A, B, C, Dを互いに異なるアキラルな単座配位子とすると、次の(a)および(b)の式で表される八面体錯体を考える。これらについて、配位位置の違いによる異性体をすべて挙げ、それぞれ立体構造がわかるように示せ。また、鏡像異性体がある場合には、どの異性体同士が対になるかを明示せよ。ただし、en (1,2-エチレンジアミン) は二座型で配位すると考える。



(2) 一般に、銅(III)錯体は反磁性となることが多いが、 $[CuF_6]^{3-}$ はその数少ない例外である。これに関して、次の(a)および(b)の問いに答えよ。

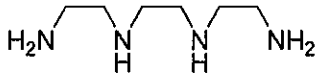
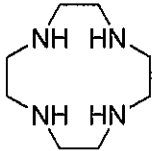
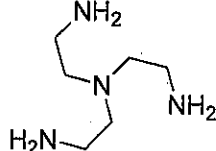
(a) $[CuF_6]^{3-}$ の全スピン量子数を記せ。(b) $[CuF_6]^{3-}$ 以外の多くの銅(III)錯体があると予想される配位構造を示し、その根拠を説明せよ。

(3) 次に示したコバルトの水和イオンおよびアンミン錯体の標準電極電位を参考にして、下の(a)および(b)の問いに答えよ。

(a) $Co^{2+}(aq)$ と $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ のどちらがより酸化を受けやすいかを答えよ。(b) 298 Kにおける $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ の全生成定数 $\beta_{6(M)}$ と $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ の全生成定数 $\beta_{6(M)}$ の比の対数値 $\ln(\beta_{6(M)}/\beta_{6(M)})$ を求めよ。ただし、ファラデー定数を F 、気体定数を R 、温度を T とせよ。

(次ページにつづく)

四座配位子である 1, 2, 3 の構造と、それらの亜鉛(II)錯体の生成定数を次の表に示す。これを参考にし、下の (1) ~ (3) の問いに答えよ。

亜鉛(II)錯体の生成定数			
配位子			
	1	2	3
生成定数	$1.8 \times 10^{11} \text{ M}^{-1}$	$2.2 \times 10^{15} \text{ M}^{-1}$	$4.5 \times 10^{14} \text{ M}^{-1}$

- (1) 配位子 1 と 2 は同数の窒素ドナー原子をもつにもかかわらず、両者の亜鉛(II)イオンとの錯体の生成定数には大きな差がある。その理由を説明せよ。
- (2) 配位子 2, 3 を過塩素酸亜鉛(II)と反応させ、それぞれエタノールおよび含水メタノールから結晶化させると、五配位錯体 $[\text{Zn}(2)(\text{EtOH})](\text{ClO}_4)_2$ および $[\text{Zn}(3)(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ が得られる。一般に、五配位錯体には二種の代表的な配位構造が知られていることを踏まえて、次の(a)および(b)の問いに答えよ。
- (a) 錯体 $[\text{Zn}(2)(\text{EtOH})](\text{ClO}_4)_2$ に含まれる亜鉛(II)イオンは二種のどちらの配位構造をとると考えられるか、理由とともに答えよ。
- (b) 錯体 $[\text{Zn}(3)(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ に含まれる亜鉛(II)イオンは二種のどちらの配位構造をとると考えられるか、理由とともに答えよ。
- (3) 配位子 1, 2 をそれぞれ $1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$, Zn^{2+} を $1.0 \times 10^{-6} \text{ M}$ 含む溶液において錯形成の平衡に達しているとき、この溶液中における $[\text{Zn}(1)]^{2+}$ と $[\text{Zn}(2)]^{2+}$ の濃度比を有効数字 2 桁で求めよ。

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	有機化学

12

次の(1)および(2)の問いに答えよ。

(1) 分子式 C_3H_6O である4つの化合物A, B, C, Dについて, 次の①~⑥の文を読んで, 下の(a)および(b)の問いに答えよ。なお, 化合物A, B, C, Dには環状構造は含まれないものとする。

- ① 化合物AのIRスペクトルでは, 3300 cm^{-1} 付近に幅広い吸収があるが, 化合物B, C, Dには無い。
- ② 化合物B, CのIRスペクトルでは, $1710\sim 1740\text{ cm}^{-1}$ 付近に鋭い吸収があるのに対し, 化合物A, DのIRスペクトルでは, $1600\sim 1660\text{ cm}^{-1}$ 付近に鋭い吸収がある。
- ③ 化合物Bの ^1H NMRスペクトルでは, 1本のsingletのシグナルのみが観測される。
- ④ 化合物Dの ^1H NMRスペクトルでは, 3.2 ppm 付近にsinglet (3H分)のシグナルが観測される。
- ⑤ 化合物B, Cの ^{13}C NMRスペクトルでは, $200\sim 210\text{ ppm}$ 付近に1本のシグナルがそれぞれ観測される。
- ⑥ 化合物Cは, AgNO_3 のアンモニア水溶液と反応させると, 銀鏡が得られる。

(a) 化合物A, B, C, Dの構造式を示せ。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C, Dの ^1H NMRスペクトルの概略を図示せよ。

(次ページにつづく)

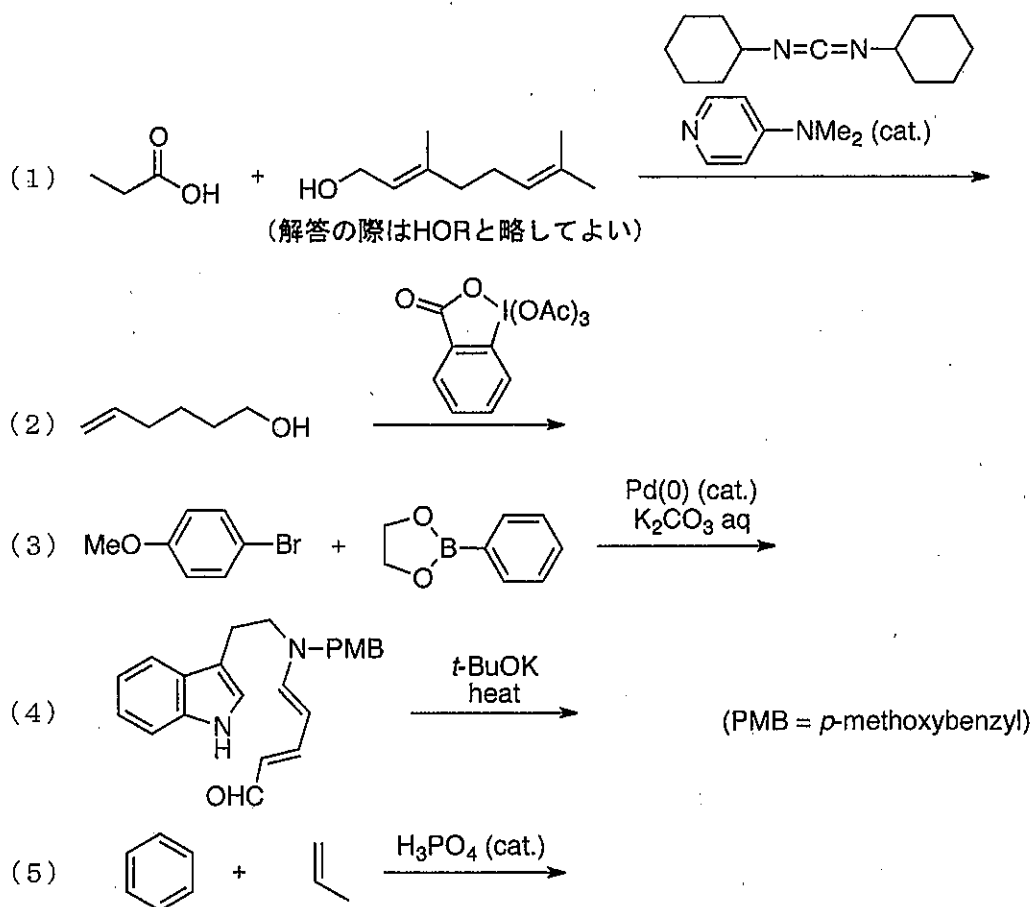
(2) 次の(a)および(b)の記述について、 pK_a 値の観点から説明せよ。

(a) Grignard 試薬 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{MgBr}$ を使う反応では、空気中の湿気（水分）の侵入に注意して、十分に乾燥した反応容器中で反応を行う必要がある。

(b) ベンズアルデヒドと水酸化カリウム水溶液による Cannizzaro 反応によって得られた反応溶液を、エーテルで抽出した有機層からは、ベンジルアルコールが得られ、水層中には別の化合物が残る。なお、未反応のベンズアルデヒドは考慮しなくてもよい。

13

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。



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

14

次の(1) および(2)の問いに答えよ。

(1) 代謝に関する次の(a)~(g)の問いに答えよ。

- (a) グルコースとアシルグリセロールの代謝過程で共通に經由する二つの物質は何か、物質名を答えよ。
- (b) 代謝過程で酸化還元に関与する二つの補酵素は何か。補酵素の酸化体と還元体をそれぞれ略称で答えよ。
- (c) ペントースリン酸経路で生成する物質は核酸の合成原料となる。この物質は何か、名称を答えよ。また、ペントースリン酸経路で生成する補酵素は何か、略称で答えよ。
- (d) グリコーゲンの合成と分解で共通に經由する物質は何か、名称を答えよ。略称も可とする。
- (e) ミトコンドリア内膜に存在する電子伝達系において複合体間の電子伝達に関与する物質を二つ挙げよ。また、それらの物質が、それぞれ1分子あたり、最大いくつの電子とプロトンの輸送を行うか述べよ。
- (f) 解糖には基質レベルのリン酸化が行われる過程が二つ存在している。基質レベルのリン酸化の意義について熱力学的に簡潔に説明せよ。なお、具体的な反応過程を示す必要はない。
- (g) クエン酸サイクルの基質1分子から生成する CO_2 は、クエン酸サイクルの1回転目に何分子生成するか、答えよ。また、その根拠を述べよ。

(次ページにつづく)

(2) 次の(a)~(f)の問いに答えよ。

- (a) タンパク質を構成する標準アミノ酸のうち、分子質量の最も大きいアミノ酸の名称を述べよ。また、このアミノ酸を三文字表記で示せ。
- (b) タンパク質を構成する標準アミノ酸のうち、尿素サイクルでオルニチンの前駆体となるアミノ酸の名称を述べよ。また、このアミノ酸を三文字表記で示せ。
- (c) タンパク質を構成する標準アミノ酸のうち、酸化を受け架橋構造をとるアミノ酸の名称を述べよ。また、このアミノ酸を三文字表記で示せ。
- (d) 標準的な核酸塩基のうち、DNA 中にのみ、または、RNA 中にのみ存在するものを、名称と略号でそれぞれ示せ。
- (e) 次の語句のうち、DNA の複製過程に関係の深いものをすべて選べ。

スプライシング、岡崎フラグメント、トランスロケーション、リボソーム、リーディング鎖、テロメラーゼ、ミスマッチ修復、tRNA、エキソン

- (f) 次のらせん構造を、右巻きがより安定なものと左巻きがより安定なものに分類せよ。

α ケラチンのコイルドコイル、コラーゲンの三本らせん、DNA の二重らせん、タンパク質の二次構造の α ヘリックス

15

次の(1)~(6)から三つを選んで簡潔に説明せよ。

- (1) クローニングベクター
- (2) 選択マーカー
- (3) 脂質二分子膜
- (4) 酵素の回転数
- (5) 光化学系II
- (6) ウェスタンブロット法