

選択問題：無機・分析化学分野

4. 以下の問 a)～c)に答えよ。

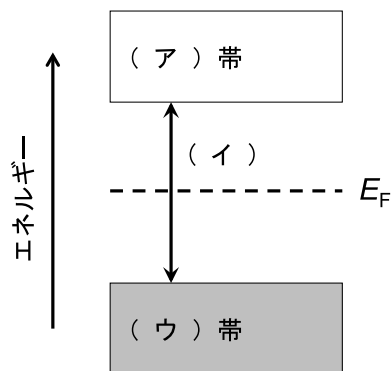
a) ある金属 X は、面心立方構造を形成する。剛体球モデルを仮定し、つぎの問に答えよ。
ただし、円周率は π とする。

- i) 単位格子中に含まれる原子の数を答えよ。
- ii) X 原子の原子半径を r としたとき、格子定数 a を r を用いて表せ。
- iii) 単位格子中における X 原子の充填率を求めよ。
- iv) X の結晶中における(111)面の面間隔 d を r を用いて表せ。

b) 金属結晶とイオン結晶に見られる化学結合の起源の違いを 4～5 行程度で説明せよ。

c) 以下の図は、真性半導体のバンド構造の模式図である。つぎの問に答えよ。

- i) 図中の空欄 (ア) ～ (ウ) に入る適切な語句を答えよ。ただし、(イ) は図中の矢印で示されるエネルギー差である。
- ii) 図中の E_F の名称を答えよ。
- iii) 真性半導体のバンド構造の模式図を参考に、金属の模式的なバンド構造を図示せよ。
- iv) 単体の Ge に異種元素をドーピングして n 型半導体とすることを考える。ドーピングする元素として適切なものを挙げ、その理由を 2～3 行程度で説明せよ。また、得られる n 型半導体のバンド構造の模式図を前問 iii) と同様に図示せよ。



選択問題：無機・分析化学分野

5. 以下の問 a)～d)に答えよ。

a) つぎの文中の【ア】～【カ】に当てはまる最も適切な語句を下記の語群から一つ選び、記号で答えよ。

分光化学系列とは、八面体錯体の【ア】のエネルギーが大きい順に配位子を並べたものである。配位子の金属への【イ】のみを考慮したとき、配位原子の【ウ】が小さい配位子ほど系列の上位に位置し、【ア】のエネルギーが大きい。さらに、配位子と金属の【エ】の相互作用を考慮したとき、【オ】の配位子は系列の上位に位置し、【カ】の配位子は系列の下位に位置する。

【語群】	(A) σ 供与性	(B) π 受容性	(C) π 供与性	(D) 原子半径
	(E) イオン半径	(F) 塩基性	(G) 電気陰性度	
	(H) t_{2g} 軌道	(I) e_g 軌道	(J) LMCT 遷移	(K) MLCT 遷移
	(L) d-d 遷移	(M) σ 型	(N) π 型	

b) 八面体型錯体において、つぎの配位子を配位子場分裂が増大する順に並べよ。解答は下の例にならい、i)、ii)それぞれについて不等号を用いて記せ。

解答例 : $\text{Li} < \text{Na} < \text{K}$

i) F^- 、 Cl^- 、 I^-

ii) OH^- 、 H_2O 、 NH_3

c) 6 族金属のオキソ酸塩 Na_2CrO_4 、 Na_2MoO_4 、 Na_2WO_4 の水溶液の電子スペクトルは、それぞれ 373 nm、225 nm、199 nm に吸収極大を示す。この順に吸収帯が短波長側にシフトする理由を 4～5 行程度で説明せよ。

d) 銅(II)イオンを含む水溶液にエチレンジアミン(en)を加えると、 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{en})]^{2+}$ 、 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{en})_2]^{2+}$ 、 $[\text{Cu}(\text{en})_3]^{2+}$ が生成する。しかし、十分な量の en を加えても、 $[\text{Cu}(\text{en})_3]^{2+}$ の生成比は極めて小さい。この理由を 4～5 行程度で説明せよ。

選択問題：有機化学分野

6. 以下の問 a)～c)に答えよ。

a) つぎの化合物 **A**、**B** には、それぞれ複数の立体異性体が存在する。下の各問について、立体化学が明確にわかるように立体異性体の構造を示せ。ただし、シクロブタン環は平面構造を有するものとする。

1,2-ジクロロシクロブタン (**A**)

1,3-ジブromo-2,4-ジクロロシクロブタン (**B**)

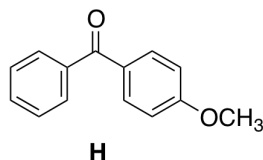
- i) 化合物 **A**、**B** の立体異性体のうち、対称面（鏡面）をもたないものをすべて挙げよ。
ただし、鏡像異性体の関係にあるものについては一方のみを示せばよい。
- ii) i)で解答したもののうち、アキラルなものをすべて挙げよ。

b) つぎの文章を読み、下の各問に答えよ。

化合物 **C**～**E** は $C_7H_{15}Br$ の分子式をもつ臭化アルキルである。**C**～**E** それぞれをエーテル中で **Mg** と反応させた後、水を作用させたところ、いずれの反応においても 2,4-ジメチルペンタンが生成物として得られた。**C** は光学活性であり、その立体配置は(*R*)である。**D** および **E** は光学活性を示さない。また、**C**～**E** に塩基を作用させて臭化水素を脱離させる反応を行ったところ、化合物 **C** からはアルケン **F**、化合物 **D** からはアルケン **G** が生成したが、化合物 **E** の反応では **F** および **G** の両方が生成した。

- i) 化合物 **C**～**G** の構造を示せ。ただし、**C** については立体化学がわかるように示すこと。
- ii) アルケン **F**、**G** のうち、水素化熱（水素が付加してアルカンが生成する際に放出される熱量）がより小さいものの記号を理由とともに示せ。
- iii) 下線部の反応で、**F** を主生成物として得るには、つぎに示す反応操作(I)、(II)のどちらがより適切か。理由とともに示せ。
- (I) エタノール中、カリウムエトキシド (CH_3CH_2OK) を作用させる。
- (II) *t*-ブチルアルコール ($(CH_3)_3COH$) 中、カリウム *t*-ブトキシド ($(CH_3)_3COK$) を作用させる。

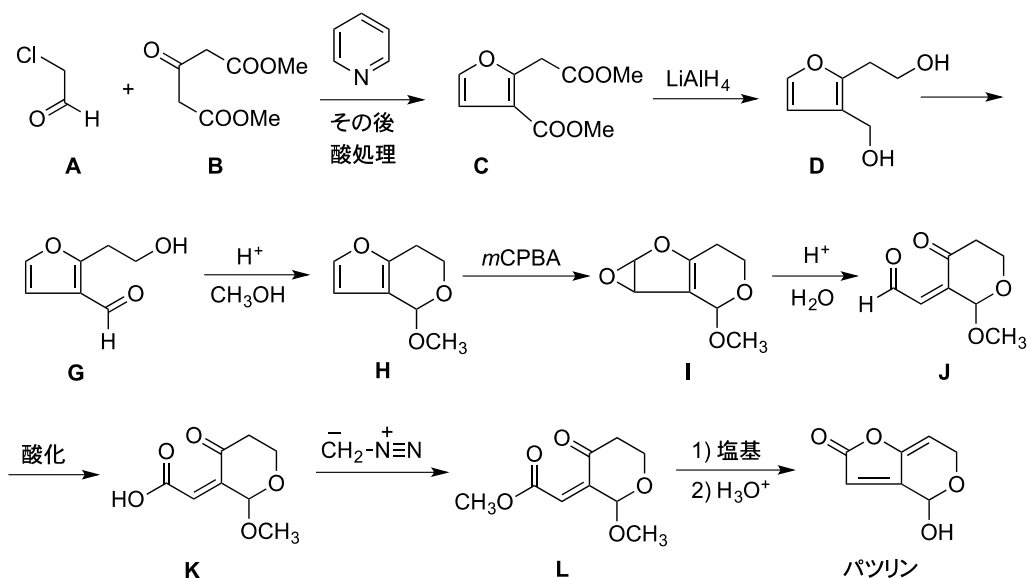
c) つぎの化合物 **H** に関する下の各問に答えよ。



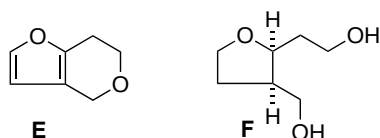
- i) 化合物 **H** は、塩化アルミニウム存在下、基質の芳香族化合物に反応剤としてカルボン酸塩化物を作用させることで合成できる。このとき、用いる基質と反応剤の組み合わせとして 2 通りが考えられる。両方の組み合わせについて、基質と反応剤の構造をそれぞれ示せ。
- ii) i)で解答した組み合わせのうち、反応を速やかに進行させるためにより適切な組み合わせはどちらか。理由とともに示せ。
- iii) 化合物 **H** に臭素を作用させたところ、主生成物としてモノブrom化体 **I** が得られた。化合物 **I** の構造を示せ。

選択問題：有機化学分野

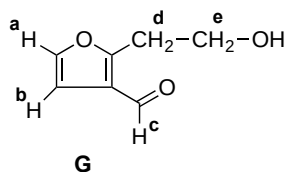
7. カビ毒の一種、パツリンの合成経路を下に示した。以下の問 a)～g) に答えよ。



- a) ピリジンを経由して用い **A** と **B** を反応させた後、酸で処理すると **C** が生成する。**A** と **B** から **C** が得られる反応の機構を示せ。
- b) **D** は酸に不安定であり、塩酸を作用させると容易に **E** (下図参照) へ変換される。これに対し、不飽和結合をもたない類縁化合物 **F** (下図参照) はそのような反応性を示さない。**D** が酸に不安定な理由を簡潔に述べ、さらに **D** から **E** が生成する反応の機構を示せ。



- c) **D** に含まれる 2 つのヒドロキシ基のうち、一方のみを選択的に反応させアルデヒド **G** を得るために用いる反応剤として最も適しているものを、つぎの i)～v) の中から 1 つ選べ。
 i) MnO_2 ii) Zn iii) KMnO_4 iv) MgO v) CuBr
- d) **G** から **H** が生成する反応の機構を示せ。
- e) **I** から **J** が生成する反応の機構を示せ。
- f) **K** から **L** が生成する反応の機構を示せ。
- g) **G** が有する水素原子 a～e の中で、 ^1H NMR スペクトルの化学シフト値 (δ) が最も大きいと予想されるものと、最も小さいと予想されるものをそれぞれ 1 つずつ選べ。



選択問題：物理化学分野

8. 原子価結合法による H_2 分子の電子波動関数の導出について、つぎの文章を読み、これに基づいて以下の問 a)～e)に答えよ。ただし、2つの H 原子を A および B とし、2つの電子に番号をつけて電子 1、電子 2 とする。2つの H 原子の規格化された 1s 波動関数を、 $\phi^A(i)$ および $\phi^B(i)$ (ただし i は電子の番号) と記す。また電子のスピン関数は、 $\alpha(i)$ 、 $\beta(i)$ とする。

2つの H 原子が十分遠く離れ、H 原子 A と B に電子が 1 つずつある場合、電子の軌道運動の波動関数は (①) あるいは (②) と書ける。一方、2つの H 原子が H_2 分子になった場合の電子の軌道運動の波動関数は、重なり積分をゼロと近似した場合、 $\frac{1}{\sqrt{2}} \times$ (③)

および $\frac{1}{\sqrt{2}} \times$ (④) となる。また、 H_2 分子の電子スピンに関する波動関数は、一重項が $C \times$ (⑤)、三重項が $C \times$ (⑥)、(⑦)、(⑧) となる。ただし C は各波動関数の規格化定数である。

H_2 分子の電子波動関数は、軌道およびスピンの波動関数を用いて作ることができる。ただし、電子は ⑨ 粒子であるため、その電子波動関数は ⑩ によって符号が変わらなければならない。

a) 文章中の空欄①～⑧に最もふさわしい式を、つぎの (ア) ～ (タ) の式群中から一つ選び、それぞれ記号で答えよ。

【式群】

(ア) $\phi^A(1)\phi^B(2)$

(イ) $\phi^B(1)\phi^A(2)$

(ウ) $\phi^A(1)\phi^A(2)$

(エ) $\phi^B(1)\phi^B(2)$

(オ) $\phi^A(1)\phi^B(2) + \phi^B(1)\phi^A(2)$

(カ) $\phi^A(1)\phi^B(2) - \phi^B(1)\phi^A(2)$

(キ) $\phi^A(1)\phi^A(2) + \phi^B(1)\phi^B(2)$

(ク) $\phi^A(1)\phi^A(2) - \phi^B(1)\phi^B(2)$

(ケ) $\alpha(1)\beta(2)$

(コ) $\beta(1)\alpha(2)$

(サ) $\alpha(1)\alpha(2)$

(シ) $\beta(1)\beta(2)$

(ス) $\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)$

(セ) $\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)$

(ソ) $\alpha(1)\alpha(2) + \beta(1)\beta(2)$

(タ) $\alpha(1)\alpha(2) - \beta(1)\beta(2)$

b) 文章中の空欄⑨、⑩にふさわしい語句を答えよ。

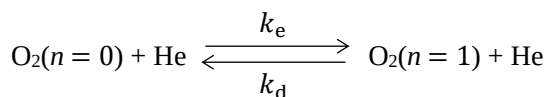
c) H_2 分子の電子スピン波動関数の規格化定数 C を求めよ。導出過程も記せ。

d) H_2 分子の規格化された電子波動関数を、一重項と三重項それぞれ全て記せ。

e) 基底状態の H_2 分子をあらわす電子波動関数は d) の中のどれか、記せ。

選択問題：物理化学分野

9. ある容器に入った O_2 と He の混合気体を考える。この容器の中では以下の 2 分子反応だけが起きている。



ここで k_e と k_d は、各々の反応の速度定数を表す。 O_2 と He は基底電子状態にある。 O_2 の分子振動の振動数を ν とし、振動量子数を n とする。また振動波動関数を $\psi_n(R)$ とする (R は核間距離である)。ただし分子振動は、調和振動とみなしてよく、 O_2 の分子回転は考慮しなくてもよい。 $\text{O}_2(n=0)$ の濃度を x_0 、 $\text{O}_2(n=1)$ の濃度を x_1 、 He の濃度を N とし、時刻を t とする。以下の問に答えよ。

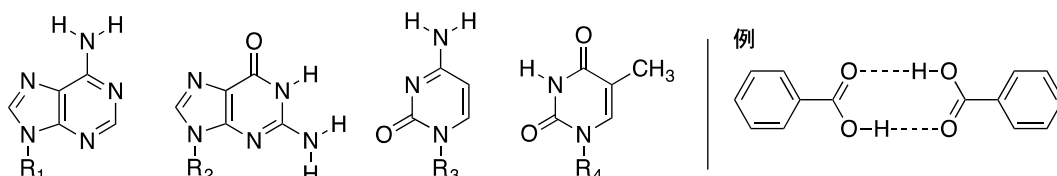
- O_2 の $n=0$ の振動エネルギー準位 ε_0 と $n=1$ の振動エネルギー準位 ε_1 の差 $\varepsilon_1 - \varepsilon_0$ を求めよ。ただしプランク定数を h とせよ。
- $|\psi_0(R)|^2$ の値がある核間距離において最大となった。その核間距離は、 O_2 の となる。空欄に入る適切な語句を答えよ。
- $\text{O}_2(n=0)$ と He の相対運動の運動エネルギーを E_0 、 $\text{O}_2(n=1)$ と He の相対運動の運動エネルギーを E_1 とする。 E_0 と E_1 の関係を a) の答を用いて導出せよ。
- x_0 と x_1 についての速度式を書け。
- 時間の単位として s を、濃度の単位として mol dm^{-3} を用いるとき、 k_e と k_d の単位を答えよ。
- 時刻 $t=0$ において $x_0 = c_0$ 、 $x_1 = 0$ とする。このとき d) の速度式を解いて、 $t \geq 0$ における x_1 を t の関数として求めよ。 He の濃度 N が t に依存しないこと、及び $x_0 + x_1$ が t に依存しないことに注意せよ。
- 混合気体が温度 T において熱平衡状態にあるとする。このときの k_e と k_d の関係を求めよ。ただし、混合気体はボルツマン分布に従うとし、ボルツマン定数を k_B とせよ。答は ν 、 h 、 T 、及び k_B を含む形で表すこと。

選択問題：生化学分野

10. 以下の問 a)～c)に答えよ。

a) 核酸に関する以下の問 i)～iii)に答えよ。

i) 2 種類のワトソン・クリック塩基対の水素結合様式を例にならって示せ。ただし、核酸の構造を下図のように示すこと。



ii) DNA と RNA の糖部位の違いについて、化学構造を図示して説明せよ。

iii) ポリメラーゼ連鎖反応 (PCR) 法では、反応溶液を三段階の温度でインキュベートすることを繰り返す。この操作を 98 °C、60 °C、72 °C で行う場合、各温度でどのような反応が進行するか。それぞれ 1~2 行程度で説明せよ。

b) アミノ酸に関する以下の問 i)～iii)に答えよ。

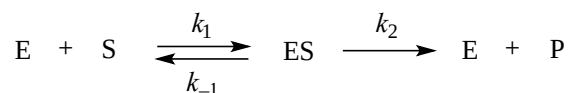
i) バリン、グルタミン酸、リシンの 3 種類のアミノ酸を等電点の小さい順に並べよ。

ii) L-アラニル-L-グルタミンの構造式を立体化学がわかるように示せ。

iii) プロテアーゼの一種であるパパインは、N 末端側から疎水性アミノ酸残基と塩基性アミノ酸残基が順に並んだ配列を認識し、塩基性アミノ酸残基の C 末端側のペプチド結合を加水分解する。つぎのアミノ酸配列からなるペプチドをパパインで処理したとき、加水分解される結合はどこか。すべて選び番号で答えよ。

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15
Ile-Ser-Gln-Asp-Phe-Val-Lys-Gly-Tyr-Asn-Arg-Leu-Glu-Trp-Asn-Cys

c) つぎの酵素反応についてのミカエリス-メンテン式に関する問 i)～v)に答えよ。ただし、酵素を E、基質を S、酵素-基質複合体を ES、生成物を P、各濃度を [E]、[S]、[ES]、[P]、反応速度定数を k_1 、 k_{-1} 、 k_2 と表記する。



i) $d[ES]/dt$ を反応速度定数と各濃度を用いて示せ。

ii) 上記の反応は速やかに定常状態に達し、[ES]は一定となる。定常状態における[ES]を反応速度定数、酵素の全濃度[E]₀、[S]を用いて示せ。

iii) $d[P]/dt$ を反応速度定数、[E]₀、[S]を用いて示せ。

iv) $[E][S]/[ES]$ はミカエリス定数 K_m と定義される。[S]が K_m より十分大きいときに、 $d[P]/dt$ は最大値 V_{max} となる。 $d[P]/dt$ を V_{max} 、 K_m 、[S]を用いて示せ。

v) 基質濃度 20 μM のとき、 $d[P]/dt$ は V_{max} の 1/5 になった。この酵素の K_m 値を求めよ。

選択問題：物理分野

1 1. 以下の問 a)～c)に答えよ。

a) 中心力場における質点の運動を考える。

i) 運動の保存量を二つ書け。

ii) 質点はある平面内を運動することを示せ。ただし、質点の質量を m 、位置ベクトルを $\vec{r}$ とし、中心力の大きさは、 $r=|\vec{r}|$ を用いて $f(r)$ と表されるとする。

b) 電荷密度 ρ で内部まで一様に帯電した半径 R の球がある。いま、球の中心を原点とする座標系を考える。この球がつくる静電ポテンシャル（電位） ϕ を、原点からの距離 r の関数として求めよ。導出過程も示すこと。ただし、 $r \rightarrow \infty$ で $\phi \rightarrow 0$ とし、真空の誘電率を ϵ_0 とする。

c) 磁場中におけるスピン 1/2 の粒子を考える。

i) この粒子が大きさ H の磁場中に置かれると、そのエネルギー準位は $+\mu H$ と $-\mu H$ の二つに分裂した (μ は正の定数とする)。この現象を何と呼ぶか。

ii) N 個の上記の粒子が磁場 H 中にある系を考える。系の温度が T であるとき、系の磁化 M と磁化率 χ を N, μ, H, T を用いて表せ。導出過程も示すこと。ただし、粒子はすべて互いに独立であるとし、ボルツマン定数を k_B とする。また、 χ は

$$\chi = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{M}{H}$$

と定義されるものとする。