

解答例

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

I. 理論化学

問1

(1)  $a$ : 気体分子間に働く引力や反発力に起因する圧力変化分を表す。

$b$ : 気体分子の排除体積の総和に相当する。

(2) ファンデルワールスの式において、臨界点は極点であり変曲点でもあるので、

$$\frac{dP}{dV} = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} = 0, \quad \frac{d^2P}{dV^2} = \frac{2RT}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4} = 0$$

が成り立つ。この関係を満たす点は次のように与えられる。

$$(P_c, V_c, T_c) = \left( \frac{a}{27b^2}, 3b, \frac{8a}{27bR} \right)$$

よって臨界温度は  $T_c = \frac{8a}{27bR}$  である。

(3) 臨界点における圧縮因子  $Z_c (= P_c V_c / RT_c)$  は  $3/8 (= 0.375)$  である。

(4)  $P = P_c P_r, V = V_c V_r, T = T_c T_r$  をファンデルワールスの状態方程式に代入し整理すると、

$$\left( P_r + \frac{3}{V_r^2} \right) (3V_r - 1) = 8T_r$$

の様に気体の種類によらない一般式が得られる。

問2

(1)  $N = \sqrt{\frac{1}{2\pi}}$     (2)  $E = \frac{\hbar^2 n^2}{8\pi^2 m r^2}$     量子数は  $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

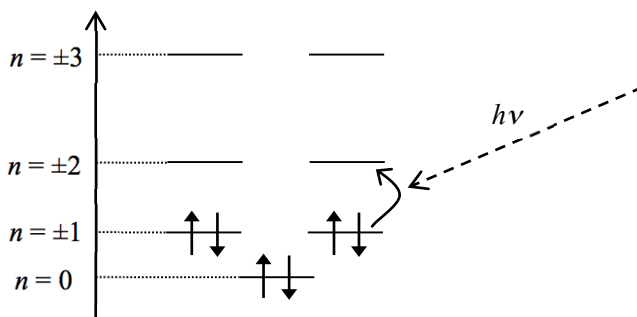
(3)  $n = 0$  の状態は運動エネルギーが0, つまり運動量も0と確定値になるため不確定性原理に反するように見える。しかし、この電子の存在確率は  $|\psi|^2 = 1/(2\pi)$  となり、全空間に等価に存在する。つまり位置の不確定性が無限大になるため運動量は確定値となる。

(4) 図より  $h\nu = hc/\lambda = E_2 - E_1$  なので、

$$\lambda = \frac{8\pi^2 m r^2 \hbar c}{3h^2} = \frac{(1.4 \times 10^{-10})^2 \times (3.0 \times 10^8)}{3 \times (9.2 \times 10^{-6})}$$

$$= 0.213 \dots \times 10^{-6} \text{ となる。}$$

答えは  $2.1 \times 10^{-7} \text{ m}$  または  $210 \text{ nm}$



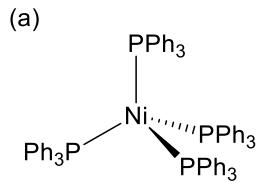
解答例

専攻名 物質化学専攻(化学コース)(一般選抜)

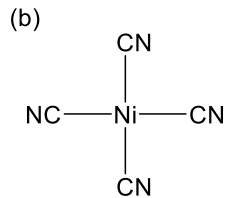
試験科目名 専門科目 化学

II. 無機・錯体化学

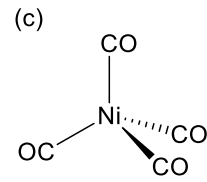
問1



酸化数 0



酸化数 +2



酸化数 0

問2

(a) 下位 M-SCN (硫黄原子が配位), 上位 M-NCS (窒素原子が配位)

(b) 下位 M-ONO (酸素原子が配位), 上位 M-NO<sub>2</sub> (窒素原子が配位)

いずれも連結異性体であり, 金属に配位している原子が異なるため, 分光化学系列中での位置が異なる。

問3

(1) アクア配位子が, 分光化学系列上位の(配位子場が強い)エチレンジアミン(en)配位子に置換されるため, 配位子場分裂が大きくなり, いずれの遷移も高エネルギー側(短波長側)にシフトする。

$$(2) K_{\text{B}} = \frac{[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}}{([\text{Ni}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+})[\text{en}]} = 1.16 \times 10^{-3} / (3.00 \times 10^{-4} \times 3.00 \times 10^{-4}) \\ = 1.3 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1}$$

問4

(1) NH<sub>3</sub>

(2) PPh<sub>3</sub>配位子はπ受容性配位子として働いて t<sub>2g</sub>軌道の準位を下げるために配位子場分裂が大きくなるが, NH<sub>3</sub>にはそのようなπ効果はない。そのため PPh<sub>3</sub>の方が分光化学系列は上位となる。

(3) 高周期の元素ほど p軌道と s軌道の混成の度合いが小さくなり, PH<sub>3</sub>はより 90°に近い結合角となるため, NH<sub>3</sub>の方が結合角は大きい。また, PPh<sub>3</sub>はフェニル基同士の立体反発により, PH<sub>3</sub>よりも結合角が大きくなる。

問5

(1) 六配位のルテニウム(II)は(t<sub>2g</sub>)<sup>6</sup>の低スピン状態となるために大きな配位子場安定化を受けた置換不活性な錯体を形成する。このため, 配位子の解離を伴うラセミ化, 配位子の解離を伴わないラセミ化のいずれについても, 遷移状態に至るまでに大きなエネルギーを要するためにラセミ化は非常に起こりにくい。

(2) [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>の 452 nm の吸収は MLCT に帰属され, ラポルテ許容であるために大きなモル吸光係数を示す。

解答例

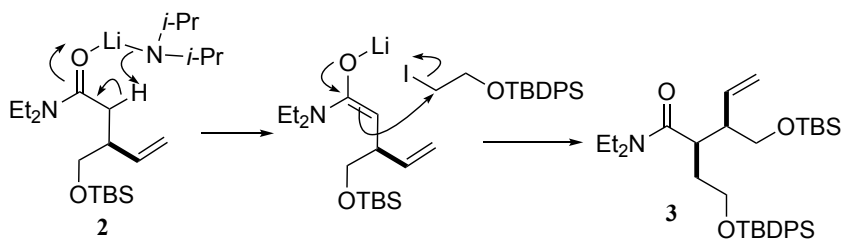
専攻名	物質化学専攻(化学コース)(一般選抜)
試験科目名	専門科目 化学

III. 有機化学

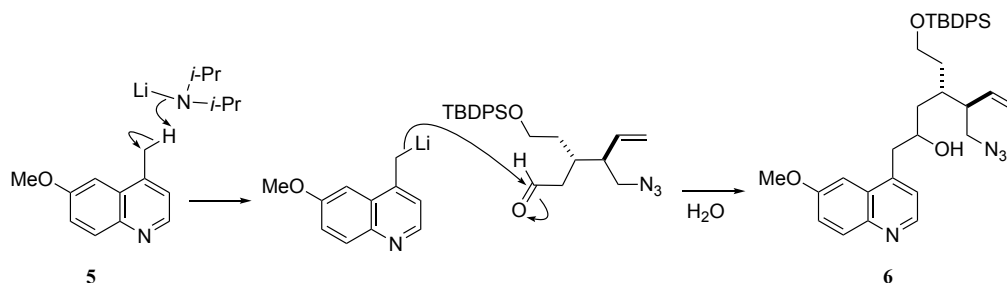
問1

(1)  $H^3 < H^1 < H^2$

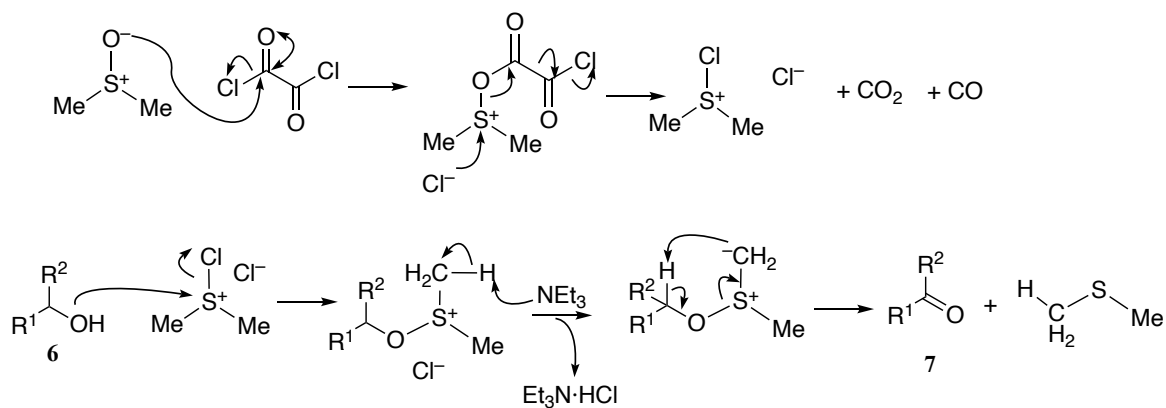
(2)



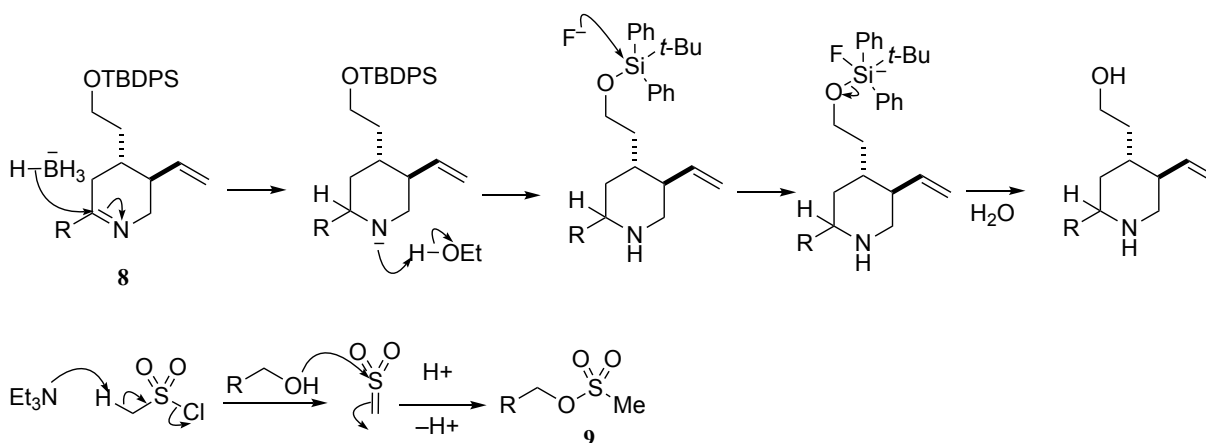
(3)



(4)



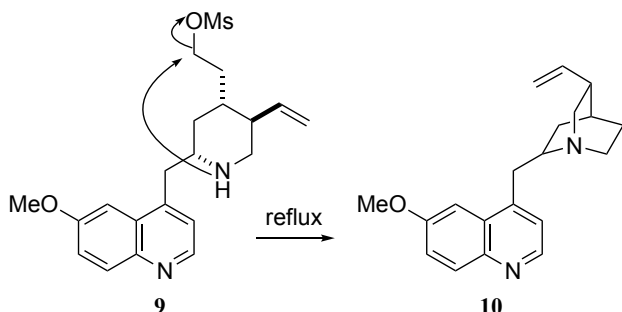
(5)



解答例

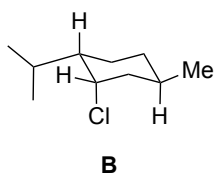
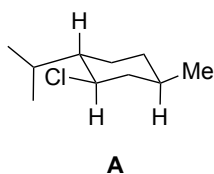
専攻名	物質化学専攻(化学コース)(一般選抜)
試験科目名	専門科目 化学

(6)

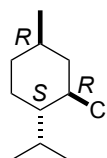


問2

(1)

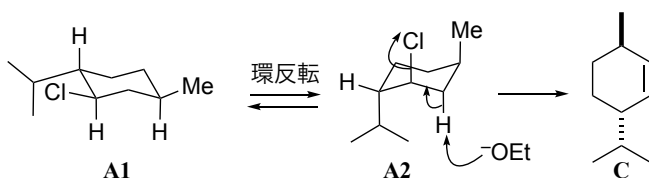


(2)

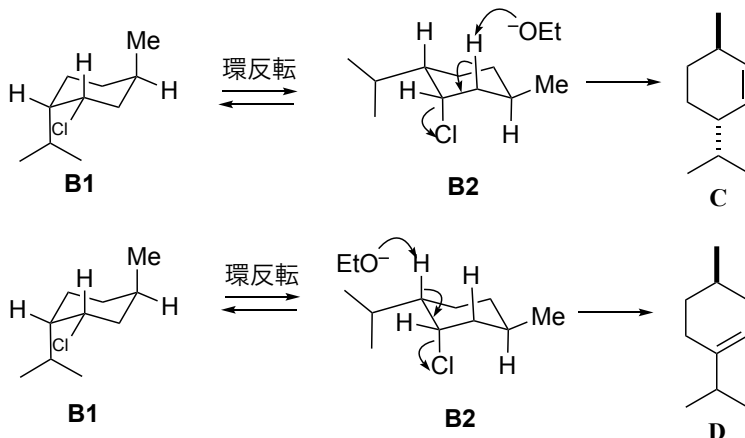


(3)

E2 脱離は C-H と脱離基がアンチペリプラナー配座から進行する。そのため、シクロヘキサン誘導体の E2 脱離が起こるためには、C-H と C-Cl がどちらもアキシャル位になければならない。



化合物 A ではエカトリアル位に大きな置換 (*i*-Pr 基)があるため有利であるが、脱離基 Cl はエカトリアル位にあるため E2 脱離が進行しない。環反転の結果生じる配座 A2 では不利な配座であるが、E2 脱離が進行する。この場合、アンチペリプラナーの関係ある水素は一つしかないので、化合物 C が単一生成物として得られる。



化合物 B ではエカトリアル位に大きな置換 (*i*-Pr 基)がある B2 が有利な配座である。一方、Cl とアンチペリプラナーの関係ある水素は二つあるため、化合物 C と D が得られる。

## 解答例

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 科目群 B: IV 分析化学

## IV 問1

- (1) ヨウ素との親和性が高い有機溶媒に対しては、ヨウ素の溶解度がより大きくなるとともに水相からの分配もより促進される。そのため、分配定数はクロロホルム、水におけるヨウ素の溶解度の比( $S_{\text{CHCl}_3}/S_w$ )から予測される。

$$S_{\text{CHCl}_3}/S_w = 1.8 \times 10^{-1} / 1.3 \times 10^{-3} = 138.4 \dots$$

選択肢の中で最も近いのは(イ)140となる。

- (2) 有機相はHAのみが存在するのに対して、水相ではHAと $A^-$ の両方が存在する。分配比は有機相、水相に含まれる対象成分の全濃度比( $C_{\text{org}}/C_{\text{aq}}$ )であり、以下のように表される。

$$D = \frac{[\text{HA}]_{\text{org}}}{[\text{HA}] + [\text{A}^-]}$$

酸解離定数、分配定数の式より $[\text{A}^-]$ 、 $[\text{HA}]_{\text{org}}$ はそれぞれ、 $[\text{A}^-] = K_a[\text{HA}]/[\text{H}^+]$ 、 $[\text{HA}]_{\text{org}} = K_D[\text{HA}]$

$$\therefore D = \frac{K_D[\text{HA}]}{(1 + K_a/[\text{H}^+])[\text{HA}]} = \frac{K_D}{1 + K_a/[\text{H}^+]}$$

- (3) 分離係数は二つの溶質の分配比( $\alpha_{\text{B/HA}} = D_{\text{B}}/D_{\text{HA}}$ )で表される。

Bに関して、 $\text{p}K_{\text{a,HB}^+} = 4.00 \ll \text{pH}$ なのでプロトン化体 $\text{HB}^+$ の生成は無視できる。

そのため、分配比は分配定数と一致し、 $D_{\text{B}} = K_{\text{D,B}} = 1.0 \times 10^2$

HAに関して、(2)の式に $K_{\text{a,HA}} = 1.0 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$ 、 $K_{\text{D,HA}} = 1.0 \times 10^2$ 、 $[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$ を代入し、

$$D_{\text{HA}} = 1.0 \times 10^2 / (1 + 1.0 \times 10^2) \approx 1.0$$

$$\therefore \alpha_{\text{B/HA}} = 1.0 \times 10^2 / 1.0 = 1.0 \times 10^2$$

- (4) ジチゾン(S,N)配位のキレート試薬であり、軟らかい酸に該当する金属イオンと錯体を形成し易い。したがって、選択肢の中では $\text{Ag}^+$ が最も抽出される。

## 解答例

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 科目群 B: IV 分析化学

## 問2

$$(1) K_a^\circ = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{OAc}^-}}{a_{\text{HOAc}}} = \frac{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{OAc}^-}}{\gamma_{\text{HOAc}}} K_a$$

(2) 上式において中性分子である HOAc の活量係数  $\gamma_{\text{HOAc}}$  は 1 と近似でき、 $K_a = K_a^\circ / \gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{OAc}^-}$  となる。

$\gamma_{\text{H}^+}$ ,  $\gamma_{\text{OAc}^-}$  はイオン強度が増加するとイオン間の静電相互作用のため減少する。そのため、 $K_a$  は増加する。

(3)  $c_{\text{HOAc}}$ ,  $c_{\text{OAc}^-}$  を酢酸, 酢酸ナトリウムの仕込み濃度とすると,

$$\text{Henderson-Hasselbalch の式より } \text{pH} = \text{p}K_a + \log(c_{\text{OAc}^-} / c_{\text{HOAc}})$$

$$\text{pH} = 6.00, \text{p}K_a = 5.00 \text{ より, } c_{\text{HOAc}} : c_{\text{OAc}^-} = x \times 100/150 : 1.0 \times 10^{-3} \times 50/150 = 10 : 1$$

$$x = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

(4) 滴定反応  $\text{HOAc} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaOAc} + \text{H}_2\text{O}$  における当量点を  $y$  mL とすると

$$1.5 \times 10^{-1} \times 100 = 3.0 \times 10^{-1} \times y \text{ より } y = 50 \text{ mL}$$

$$\text{生成した NaOAc の濃度 } c_{\text{OAc}^-} = 1.5 \times 10^{-1} \times 100/150 = 1.0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$$

当量点では,  $[\text{OH}^-] = \sqrt{c_{\text{OAc}^-} K_b}$  ( $K_b$  は  $\text{OAc}^-$  の塩基解離定数) と近似できる。

$$K_b = K_w / K_a = 1.0 \times 10^{-14} / 1.0 \times 10^{-5} = 1.0 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{OH}^-] = (1.0 \times 10^{-1} \times 1.0 \times 10^{-9})^{1/2} = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ より, } \text{pOH} = 5.00, \text{pH} = 14 - 5.00 = 9.00$$

従って, 当量点に変色域の範囲内に存在するのは (ア) フェノールフタレインとなる。

## 問3

- (1) 先端に水素イオン応答性のガラス膜を用いた電極であり, 主に pH 測定で利用される。内部に pH7 の緩衝液が含まれ, 膜の内外の水素イオン濃度の差に応じて電位差が発生する。pH 測定では, この電位差を参照電極を用いて測定することにより試料溶液の pH を決定する。
- (2) 難溶性塩の構成イオンと共通のイオンを含む塩を添加することで溶解度が減少する現象。例として, 塩化銀の飽和水溶液に塩化ナトリウムを添加した際に起こる沈殿生成が挙げられる。
- (3) 移動相である液体(溶離液)をポンプで加圧することにより送液し, 固定相であるカラムを通過させることで, 移動相と固定相に対する相互作用の差を利用して試料成分を分離する分析法。
- (4) 試料に単色のレーザー光を照射し, 分子振動により照射光から波長が変化したラマン散乱光のスペクトルを測定する分光分析法。照射光からの波長変化をエネルギー単位 ( $\text{cm}^{-1}$ ) で表したラマンシフトを横軸に, 散乱光強度を縦軸にしたラマンスペクトルのピーク位置と強度から試料に含まれる成分の分子構造や濃度に関する情報が得られる。

解答例

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

V. 放射・核地球化学

問1

$$\Delta_m = (m_x - A)uc^2/e$$

問2

縦軸：陽子数 横軸：中性子数

理由：陽子同士のクーロン反発力を過剰中性子による核力で抑制することで、安定核として存在可能となるため。

問3

(1)  $^{127}\text{I}(n, \gamma)^{128}\text{I}$

(2)  $^{128}\text{I}$ の半減期を  $T_{1/2}$  とすると、

$$1 - \exp\left(-\frac{\ln 2}{T_{1/2}} \times 25\right) = 1 - \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{25}{T_{1/2}}} = 0.50$$

(3) 試料中のヨウ素の個数および質量をそれぞれ、 $n$ ,  $w$  とし、ヨウ素の原子量を  $M$  とする。熱中性子照射直後の生成放射能強度  $A$ , 熱中性子束密度  $f$ , 熱中性子捕獲断面積  $\sigma$  を用いて  $n$  を表すと、

$$n = \frac{A}{f\sigma \left[1 - \exp\left(-\frac{\ln 2}{T_{1/2}} t\right)\right]} = \frac{9.0 \times 10^5}{3.0 \times 10^{13} \times 6.0 \times 10^{-24} \times 0.50} = 1.0 \times 10^{16}$$

$$w = \frac{n}{N_A} \times M = \frac{1.0 \times 10^{16}}{6.0 \times 10^{23}} \times 127 = 2.1 \times 10^{-6} \text{ g}$$

(4)  $^{128}\text{Xe}$  および  $^{128}\text{Te}$  への部分半減期をそれぞれ、 $T_{\text{Xe}}$ ,  $T_{\text{Te}}$  とすると、

$$\frac{1}{T_{1/2}} = \frac{1}{T_{\text{Xe}}} + \frac{1}{T_{\text{Te}}} \quad \text{より} \quad \frac{1}{25} = \frac{1}{T_{\text{Xe}}} + \frac{1}{350}$$

$$T_{\text{Xe}} = \frac{1}{\frac{1}{25} - \frac{1}{350}} = \frac{1}{\frac{14}{350} - \frac{1}{350}} = \frac{350}{13} \sim 27 \text{ 分}$$

問4

(1) (a) (エ) (b) (ア) (c) (イ) (d) (ウ)

(2) 理由： $^3\text{H}$ は、宇宙線と主に大気圏にある気体分子との核反応によって常に生成されているため。

名称：誘導放射性核種

## 解答例

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

## VI. 生物化学

## 問1

## (1)-(a)

一次構造：ポリペプチドのアミノ酸配列。アミノ酸がペプチド結合によって鎖状につながった構造。

二次構造：ポリペプチドの主鎖間の水素結合によって形成される局所的な構造。

$\alpha$  ヘリックス（らせん構造）や  $\beta$  シート（シート状構造）などが含まれる。

三次構造：二次構造がさらに折りたたまれて3次元的な構造を形成したもの。ファンデルワールス力、水素結合、静電相互作用、疎水相互作用などが構造形成に関与する。

## (1)-(b)

Val：バリン，Leu：ロイシン，Ile：イソロイシン など，疎水効果

## (1)-(c)

Glu：グルタミン酸，Asp：アスパラギン酸，Lys：リシン，Arg：アルギニン など

## (2)-(a)

塩化カルシウム法：大腸菌を氷冷した塩化カルシウム溶液で処理し，細胞膜を一時的にゆるめる。その後，熱ショックを与えることでDNA（プラスミド）を細胞内に取り込ませる。

エレクトロポレーション法：細胞に高電圧の短い電気パルスを与えることで，一時的に膜に小さな穴を開け，DNAを細胞内に導入する方法。

## (2)-(b)

大腸菌のタンパク質合成装置リボソームでは，mRNAのコドンが読み取られ，それに相補的なアンチコドンを持つアミノアシル tRNAが結合する。アミノアシル tRNAは，コドンに対応するアミノ酸を運んでおり，リボソーム上でコドンとアンチコドンが正確に対合することで，正しいアミノ酸にポリペプチド鎖が転移し鎖が伸びる。

## (3)-(a)

「オルトログ」は異なる種に由来し，共通祖先の遺伝子が種分化によって分かれて生じたタンパク質で，通常，同じ機能を持つ。例：ヒトのヘモグロビンとマウスのヘモグロビン

「パラログ」は同一種内で，遺伝子重複によって生じたタンパク質。機能が似ているものもあるが，異なることも多い。例：ヒトのヘモグロビンとミオグロビン

## (3)-(b)

AlphaFoldは，構造データベース（PDB）と大量の配列データベースで学習されているが，その多くはMSAが豊富に得られる「よく知られたタンパク質」であるため，類似配列がない新規タンパク質への構造予測性能が劣る。

## 解 答 例

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

## 問2

- (1) アンピシリンは、細胞壁合成酵素を阻害するペニシリン系抗生物質（ $\beta$ -ラクタム系抗生物質）。トランスペプチダーゼを不活性化することにより、細菌の細胞壁の合成を阻害する。
- (2) ボーア効果は、ヘモグロビンと酸素の結合状態が、血液中の pH や二酸化炭素濃度といった要因によって変化する現象。二酸化炭素濃度が高くなるとヘモグロビンは酸素を解離しやすくなる。
- (3) 小胞体は、真核細胞の細胞質内に網目状に広がる膜系で、タンパク質の合成や輸送、脂質の合成、カルシウムの貯蔵など様々な機能を担う細胞小器官。
- (4) *lac* プロモーターは、ラクトース代謝に関係する3種のタンパク質をコードする遺伝子からなるラクトースオペロンの転写を制御する DNA 領域。転写開始部位の上流-10位、-35位をそれぞれ中心とする-10領域、-35領域に存在する RNA ポリメラーゼの  $\sigma$  因子が認識・結合する保存配列のことを言う。
- (5) ドデシル硫酸ナトリウム-ポリアクリルアミドゲル電気泳動のことで、界面活性剤である SDS で変性させたタンパク質を、アクリルアミドを重合させたゲルマトリクスを用いて分子サイズによって分離する電気泳動法の一つ。