

令和6年度4月および令和5年度10月入学者
化学専攻博士前期（修士）課程入学試験問題

化学

令和5年8月23日 13:30～16:00

【注意】

- (1) 化学 [1-1] ～ [3-2] は、全問題に解答すること。
- (2) 化学 [4] ～ [6] は、3題の中から2題を選んで解答すること。
- (3) 解答用紙は9枚配布する。そのうちの1枚は下書き用紙とする。化学[1-1]、[1-2]、[2-1]、[2-2]、[3-1]、[3-2]、および化学[4]～[6]の問題番号ごとに解答用紙を別にして解答すること。ただし、[1-2]は、グラフを記載した所定の解答用紙を使用すること。
- (4) 解答用紙の所定の欄に、問題番号、受験番号および氏名を記入すること。下書き用紙には、問題番号欄に下書きと記入し、受験番号と氏名を記入すること。
- (5) 解答用紙は裏面を使用してもよい。その場合は、下部の裏に解答(あり)に○をつけること。
- (6) 解答の有無にかかわらず、すべての解答用紙と下書き用紙を提出すること。
- (7) 試験開始後30分までは退出を禁止する。
- (8) 問題冊子は、持ち帰ってよい。
- (9) 辞書、記憶、ネットワーク機能等を有するスマート時計、および下敷きの使用は禁止する。
- (10) 携帯電話の電源を切ること。携帯電話を机の上に置かないこと。
- (11) 電卓を貸与するので、使用してよい。

白紙ページ

化学 [1-1] (必須問題)

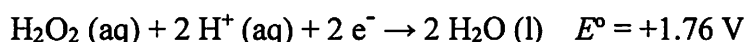
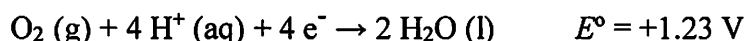
【注意：化学 [1-1] と [1-2] は、別々の解答用紙に解答すること】

問1 次の(1)~(3)に答えよ。元素記号と電子配置を示すときは、以下の例にしたがうこと。

例) ${}^1\text{H}: (1s)^1$

- (1) 原子の軌道において、主量子数 $n=3$ と方位量子数 $l=2$ で指定される軌道と、その軌道の個数を答えよ。
- (2) 原子番号 15 と 16 の元素について元素記号と電子配置を書き、それらの第一イオン化エネルギーの大小関係を示せ。
- (3) 元素の周期表の 13 族において、原子番号 13 から原子番号 31 へと下に行くと、原子半径が小さくなる。その理由を、元素記号と電子配置を示して説明せよ。

問2 $\text{pH} = 0$ の水溶液中の酸化還元反応に関する次の(1)~(4)に答えよ。ただし以下に示す半反応のなかから適切なものを用い、298 K における標準電位 E° を考慮して答えること。



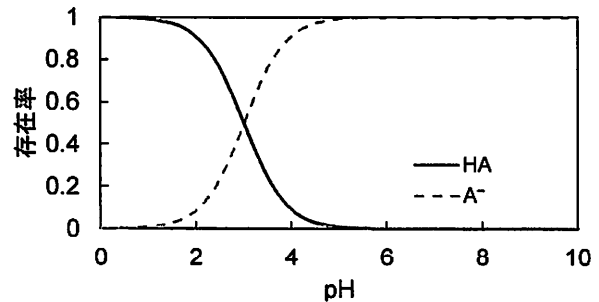
- (1) 亜鉛が酸に溶けて水素イオン H^+ から水素 H_2 を発生するときの全反応とその標準電池電位 E_{cell}° を答えよ。
- (2) 鉄(II)イオン Fe^{2+} から鉄(III)イオン Fe^{3+} への酸化を酸素 O_2 で行う。用いた酸素 O_2 のすべてが 1.00 mol の水 H_2O を生成するとき、その標準反応ギブスエネルギー $-\Delta G^\circ$ (kJ mol^{-1}) を求めよ。ファラデー定数は $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ とする。
- (3) 次の半反応で過酸化水素 H_2O_2 が生成するときの標準電位 E° を求めよ。
$$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$$
- (4) 過酸化水素 H_2O_2 は自発的に不均化するかどうか、その理由とともに説明せよ。

化学 [1-2] (必須問題)

【注意：化学 [1-1] と [1-2] は、別々の解答用紙に解答すること】

酸解離と錯形成に関する次の問1～2に答えよ。すべての問題について計算過程も示すこと。溶液の温度は25℃とする。

問1 酸解離定数 $K_a = 10^{-3.00} \text{ mol L}^{-1}$ の酸 HA を水に溶かし、その後、酸やアルカリで pH を調整した。右図は、その水溶液中における HA と A^- の存在率の pH 依存性を示している。



(1) この例にならって、イミノ二酢酸 ($\text{NH}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$, H_2A と略す) の H_2A 、 HA^- 、 A^{2-} の存在率を pH が 1 から 10 までの範囲で図示せよ。ただし、イミノ二酢酸の K_{a1} および K_{a2} は、それぞれ $10^{-2.60} \text{ mol L}^{-1}$ 、 $10^{-9.30} \text{ mol L}^{-1}$ である (それぞれ $\text{H}_2\text{A} \rightleftharpoons \text{HA}^- + \text{H}^+$ 、 $\text{HA}^- \rightleftharpoons \text{A}^{2-} + \text{H}^+$ の平衡に対応する)。

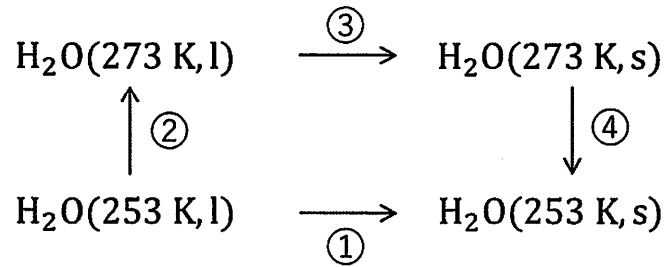
(2) (1)において、 $\text{pH} = 4.00$ における H_2A と HA^- の存在率の値をそれぞれ求めよ。

問2 イミノ二酢酸から生じる A^{2-} は、 Cu^{2+} と 1:1 の錯体を生成し、その生成定数 β_1 は $10^{10.63} \text{ mol}^{-1} \text{ L}$ である。 Cu^{2+} とイミノ二酢酸の初濃度を両方とも $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ として $\text{pH} = 4.00$ に調整した。この水溶液が錯生成平衡に達した時の CuA の濃度を求めよ。 $\text{Cu}(\text{OH})^+$ と $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の生成は無視してよい。

化学 [2-1] (必須問題)

【注意：化学 [2-1] と [2-2] は、別々の解答用紙に解答すること】

過冷却状態にある水が氷へと変わる過程①のギブズエネルギー変化を求めるため、以下の②～④の過程を考える。なお、変化はすべて 100 kPa の定圧条件でおこるものとする。以下の問に答えよ。



- 問 1 氷の標準融点 (273 K) における融解エンタルピー $\Delta_{\text{fus}}H^\ominus$ は 6.01 kJ mol^{-1} である。過程③におけるモルエンタルピー変化とモルエントロピー変化を求めよ。
- 問 2 253 K から 273 K の温度範囲において、氷の定圧モル熱容量 $C_{p,m}(\text{s})$ は $37.6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ で、温度によらず一定とする。過程④におけるモルエンタルピー変化とモルエントロピー変化を求めよ。
- 問 3 253 K から 273 K の温度範囲において、水の定圧モル熱容量 $C_{p,m}(\text{l})$ は温度 $T(\text{K})$ を用いて、 $C_{p,m}(\text{l}) / (\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) = a + bT$ と表せるとする。ここで、 $a = 129 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、 $b = -0.195 \text{ J K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$ である。過程②におけるモルエンタルピー変化とモルエントロピー変化を求めよ。
- 問 4 253 K において、過冷却状態にある水が氷へと変わる過程①のモルギブズエネルギー変化を求めよ。

化学 [2-2] (必須問題)

【注意：化学 [2-1] と [2-2] は、別々の解答用紙に解答すること】

一定の半径 r の球面上に閉じ込められた粒子が、自由に動けるところはどこでもポテンシャルが零である。これを図1に示した。

図1の球面上の質量 m_H の粒子についてシュレディンガー方程式は、

$$-\frac{\hbar^2}{2m_H r^2} \Delta^2 \psi = E \psi \quad (1)$$

と表される。ただし、式(1)の \hbar は、プランク定数 h を 2π で割ったもので、極座標で表した場合には Δ^2 は、式(2)のようになる。

$$\Delta^2 = \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \quad (2)$$

このシュレディンガー方程式の波動関数は、式(3)のように変数分離をおこなうことで求めることができる。

$$\Psi(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi) \quad (3)$$

ここで、 Θ は θ だけの関数で、 Φ は ϕ だけの関数である。そして、全体の解は、方位量子数 l と (a) m の2つの量子数で指定される。ある l と m について、規格化された波動関数 $\Psi(\theta, \phi)$ は、 $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ と記述され、(b) と呼ばれる。この関数は、次の式を満たす。

$$\Delta^2 Y_{l,m}(\theta, \phi) = -l(l+1) Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (4)$$

以下の表にいくつかの $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ を示した。

表1 $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ の例

	l	m	$Y_{l,m}(\theta, \phi)$
I	(c)	0	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$
II	(d)	0	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos\theta$
III	(e)	0	$\left(\frac{7}{16\pi}\right)^{1/2} (5\cos^3\theta - 3\cos\theta)$

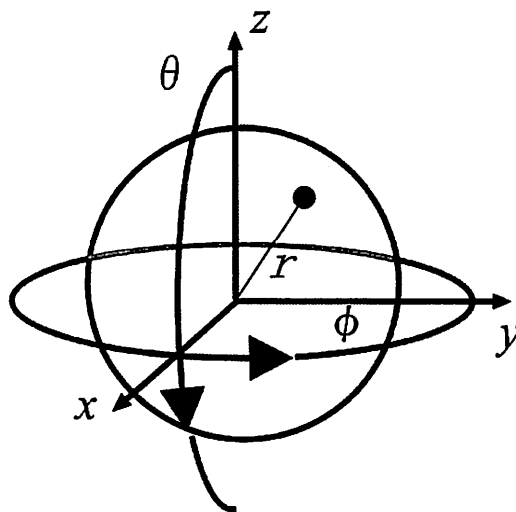


図1 一定の半径 r の球面上における粒子の運動は、極座標の二つの角度 θ と ϕ で表される。

- 問1 (a) にもっとも当てはまる語句を記せ。
- 問2 (b) にあてはまる関数名を記せ。
- 問3 表1にまとめた $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ は、規格直交条件を満たす。この場合の2つの変数 θ と ϕ に要求される積分範囲と積分に使用する面積素片を答えよ。
- 問4 (c)、(d)、(e) に当てはまる l の値を記せ。
- 問5 表1のIIIの行の $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ の節を与える θ の値を、計算過程を含めて全て記せ。

化学 [3-1] (必須問題)

【注意：化学 [3-1] と [3-2] は別々の解答用紙に解答すること】

下の表は、ベンゼンのニトロ化を基に一置換ベンゼン(R-C₆H₅)のニトロ化の相対速度と異性体の割合を示したものである。表中の A、B、C は、置換基 OH、CH₃、NO₂ のいずれかである。

表 一置換ベンゼン(R-C₆H₅)のニトロ化の相対速度と配向の優先性

R	相対速度	異性体の割合(%)		
		オルト	メタ	パラ
A	6×10 ⁻⁸	5	93	2
Cl	0.033	41	<0.2	59
B	25	58	4	38
C	1000	40	<2	58

問1 A、B、Cに当てはまる置換基を答えよ。

問2 クロロベンゼンのニトロ化の相対速度と異性体の割合を説明する以下の文章において、①、②、③、④に入る適切な語句を答えよ。

「塩素原子は、水素原子や炭素原子よりも①が大きい。そのため、クロロベンゼンでは、塩素原子の②効果によってベンゼン環の電子密度は③なり、ニトロ化の相対速度は小さくなる。クロロベンゼンにおける異性体の割合において、メタ体の生成の割合がオルト・パラ体よりも顕著に小さいのは、塩素原子の④効果によるものである。」

以下の文章を読んで問いに答えよ。

t-ブチルアルコール(i)15.9 mL と濃塩酸 41.2 mL を 200 mL の分液漏斗で 5 分間激しく振とうする。15 分静置すると二層に分かれてくるので下層を抜き取り、上層を 5%炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄する。下層を抜き取り、上層をさらに冷水で 4 回洗浄する。有機層を 2 g の塩化カルシウムで乾燥させた後、蒸留すると、塩化 t-ブチル 12~14 g が得られる。

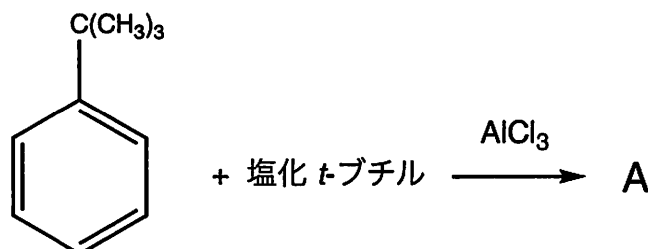
(実験化学講座第 5 版 4 基礎編 IV を一部改変した)

問3 下線(i)に示した化合物名は慣用名である。この化合物の IUPAC 名を答えよ。

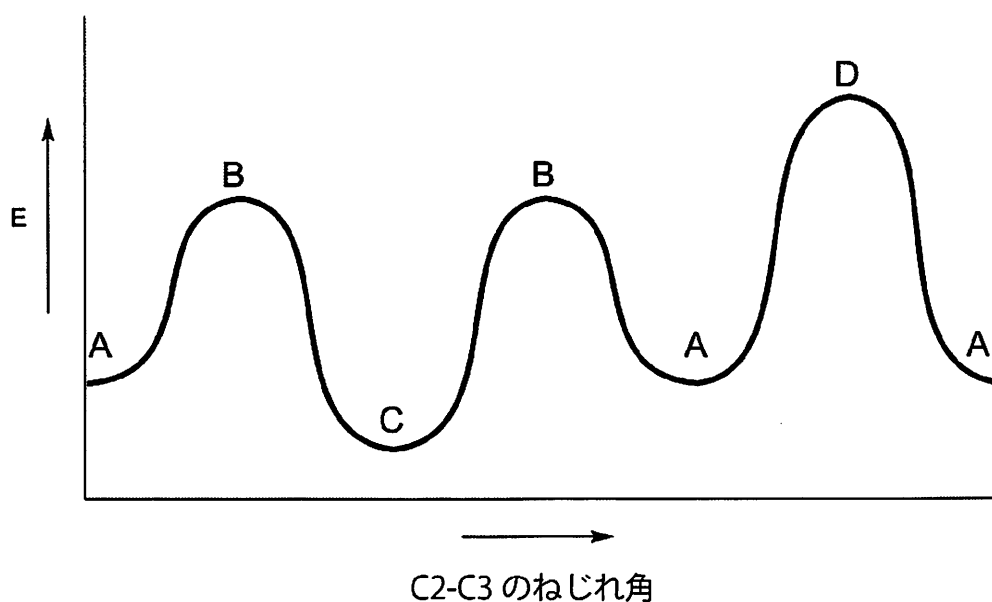
問4 二重下線の操作を、分液漏斗を用いて行う際に、気を付けなければいけないことを述べよ。

問5 得られた塩化 t -ブチルを用いて、以下の反応を行った。得られた生成物 A の CDCl_3 中の $^1\text{H NMR}$ を測定したところ以下のピークが観測された。生成物 A の構造を示せ。

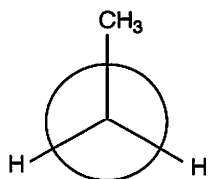
$^1\text{H NMR}$: $\delta = 7.32$ (一重線, 相対積分比 1), 1.31 (一重線, 相対積分比 4.5) ppm



問6 以下の図は n -ブタンの C2-C3 結合の回転に伴うポテンシャルエネルギー変化を模式的に表したものである。図中の A、B、C、D に最もふさわしい n -ブタンのコンフォメーションを、C2-C3 結合を中心軸とした Newman 投影式により示せ。解答の際、C1、C2 の位置は例に従うこと。



解答例：

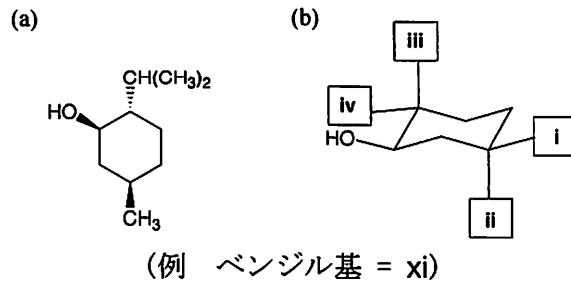


化学 [3-2] (必須問題)

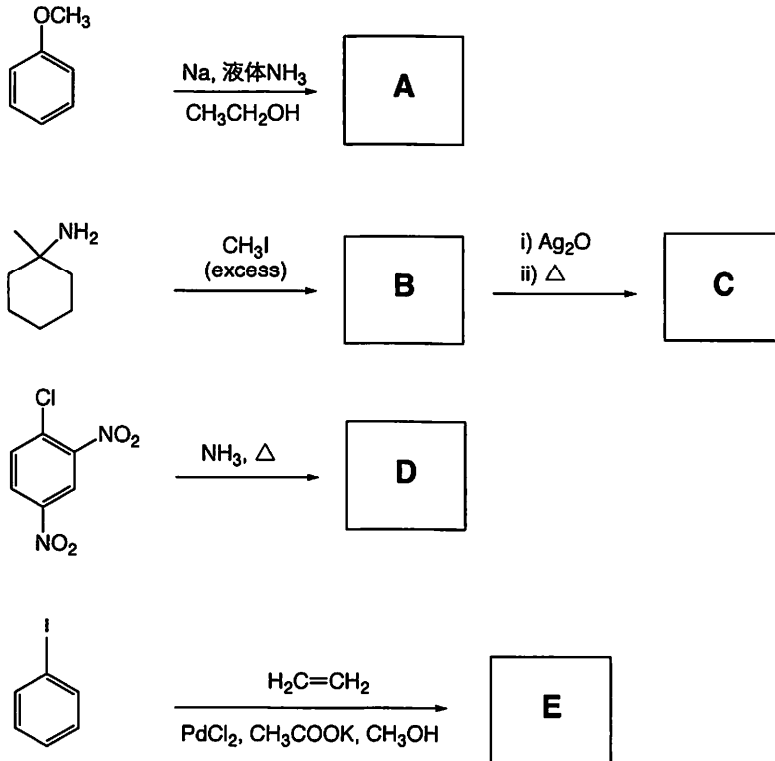
【注意：化学 [3-1] と [3-2] は別々の解答用紙に解答すること】

問1 ヨードメタンの塩化物イオンによる S_N2 反応 ($CH_3I + Cl^- \rightarrow CH_3Cl + I^-$) をメタノール溶媒中に行なうと、*N,N*-ジメチルホルムアミド溶媒中に行なう場合に比べ、反応速度が大幅に低下する。この主たる理由を 50 字以内で説明しなさい。

問2 以下(a)は1-メントールのくさび形表記である。これを参考に、(b)のように1-メントールをいす形配座で示した場合、イソプロピル基とメチル基として適切な位置を **i**~**iv** より選択し答えなさい。なお解答は例に示す形式に従って記述すること。



問3 次の反応で得られる主生成物 **A**~**E** の構造式を示せ。



白紙ページ

化学 [4] (選択問題 : [4] ~ [6] の中から 2 題を選ぶこと)

次の文章を読み、以下の問に答えよ。

遷移金属錯体の電子構造を配位子場理論に基づいて考えると、基底状態の電子配置は、配位子場分裂パラメーター Δ_0 とスピン対生成エネルギー P の相対的な大きさを反映して決まる。3d 電子を 個もつ Cr^{2+} イオンに (A) 6 個のシアン化物イオンが配位した八面体錯体 では、基底状態でそれらの電子はすべて t_{2g} 軌道に入る。これは、

$$\Delta_0 \text{ } P$$

であるためである。この時、配位子場安定化エネルギー(LFSE)は

$$\text{} \Delta_0 + \text{} P$$

である。

一方、 Cr^{2+} イオンに 6 個の H_2O 分子が配位した八面体錯体、 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 、では基底状態で t_{2g} 軌道に合計で 個、 e_g 軌道に合計で 個の電子が入る。この時、LFSE は

$$\text{} \Delta_0$$

である。ただし、ヤーン・テラー効果は無視できるものとする。

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ は水溶液中で青色を呈するが、これは 14000 cm^{-1} 付近に極大を持つ吸収帯に由来する。図 1 は Cr^{2+} イオンに適用される田辺・菅野ダイアグラムである。ここで、それぞれの項のエネルギー E はラカーパラメーター B を用いて E/B の形で表され、 Δ_0/B に対してプロットされている。この図を用いると、上記の吸収帯は 項から 項への電子遷移に帰属される。

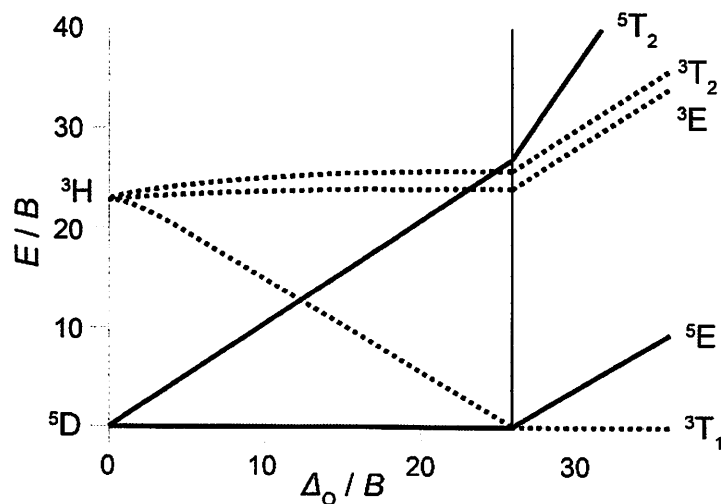


図 1

さらにこの図から、配位子と結合していない孤立 Cr^{2+} イオンの基底状態が 項であり、その状態の軌道角運動量量子数が $L = \text{g}$ であることがわかる。

$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ は水溶液中で可視領域に複数の吸収帯を持ち、淡桃色を呈する。これらの吸収帯は、いずれもモル吸光係数が、前述の $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ の吸収帯のそれより 2 桁程度小さく、スピン量子数が $S = \text{h}$ から $3/2$ に変化する電子遷移に対応する。これらの吸収帯のうち低エネルギー側から数えて 1 番目と 2 番目のものの波数の比は $18800 \text{ cm}^{-1} : 23000 \text{ cm}^{-1} \approx 1 : 1.22$ である。図 2 の Mn^{2+} イオンに適用される田辺・菅野ダイアグラム中で、二つの励起エネルギーがこの比になるのは、 Δ_0/B が破線付近での値の時である。これより、ラカーパラメーター B の値が cm^{-1} 、 Δ_0 の値が cm^{-1} と推定される。

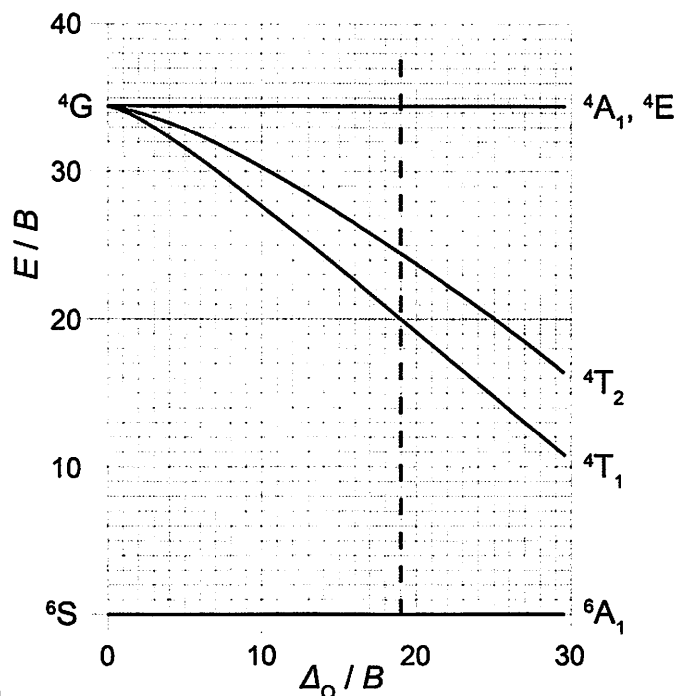


図 2

- 問 1 ~ に入る数値を答えよ。
- 問 2 に入る適切な等号または不等号 ($>$, $=$, $<$) を答えよ。
- 問 3 , , に入る項記号を答えよ。
- 問 4 下線部 (A) の錯体の構造を書け。
- 問 5 と の値を有効数字 2 桁で求めよ。計算過程も記せ。
- 問 6 Cr^{2+} と Mn^{2+} の水和エンタルピー ΔH はどちらも負の値を持つ。イオン半径から予想される両者の水和エンタルピーの値の関係は $\text{Cr}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$ であるが、実際にはその逆で、 $\text{Cr}^{2+} < \text{Mn}^{2+}$ である。つまり、 Cr^{2+} のほうがより発熱的である。その理由を説明せよ。

化学 [5] (選択問題：4～6の中から2題を選ぶこと)

分子スペクトルに関する以下の問に答えよ。解答には計算の過程も記すこと。
必要であれば、以下の値を用いよ。

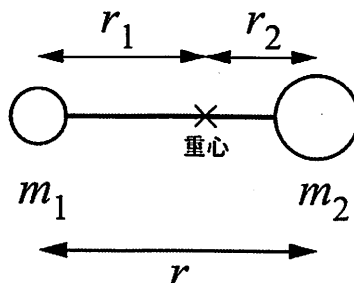
プランク定数 $6.63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

光速 $3.00 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

アボガドロ定数 $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

- 問1 ある二原子分子のスペクトルを観測したところ、波長 200 nm に電子遷移に由来する吸収バンド (A)、波数 1000 cm^{-1} に振動遷移に由来する吸収バンド (B)、周波数 100 GHz に回転遷移に由来する吸収バンド (C) が観測された。
- (1) (B) および (C) の遷移エネルギーは、(A) の遷移エネルギーの何倍か、それぞれ答えよ。
- (2) この分子の結合エネルギーは $400 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ であった。(A)、(B)、(C) の遷移エネルギーの中で、この結合エネルギーよりも大きいものを全て選べ。また、その根拠も記せ。

- 問2 結合距離 r で質量 m_1 と m_2 の2つの原子が結合した二原子分子を考える。



分子の重心から質量 m_1 の原子、質量 m_2 の原子までの距離をそれぞれ r_1 、 r_2 とすると、

$$r_1 = \boxed{\text{ア}} r$$

$$r_2 = \boxed{\text{イ}} r$$

である。ここから、重心から見た2つの原子の運動エネルギーを計算すると、

$$\frac{1}{2} m_1 \left(\frac{dr_1}{dt} \right)^2 + \frac{1}{2} m_2 \left(\frac{dr_2}{dt} \right)^2 = \frac{1}{2} \boxed{\text{ウ}} \left(\frac{dr}{dt} \right)^2$$

となる。この結果は、質量 m_1 と m_2 の2つの原子の運動は大きさ $\boxed{\text{ウ}}$ の質量を持つ1つの原子の運動と等価であることを示している。 $\boxed{\text{ウ}}$ は換算質量と呼ばれ、分子の振動運動や回転運動を議論する際に用いられる。 $\boxed{\text{ア}}$ 、 $\boxed{\text{イ}}$ 、 $\boxed{\text{ウ}}$ に当てはまる式を答えよ。

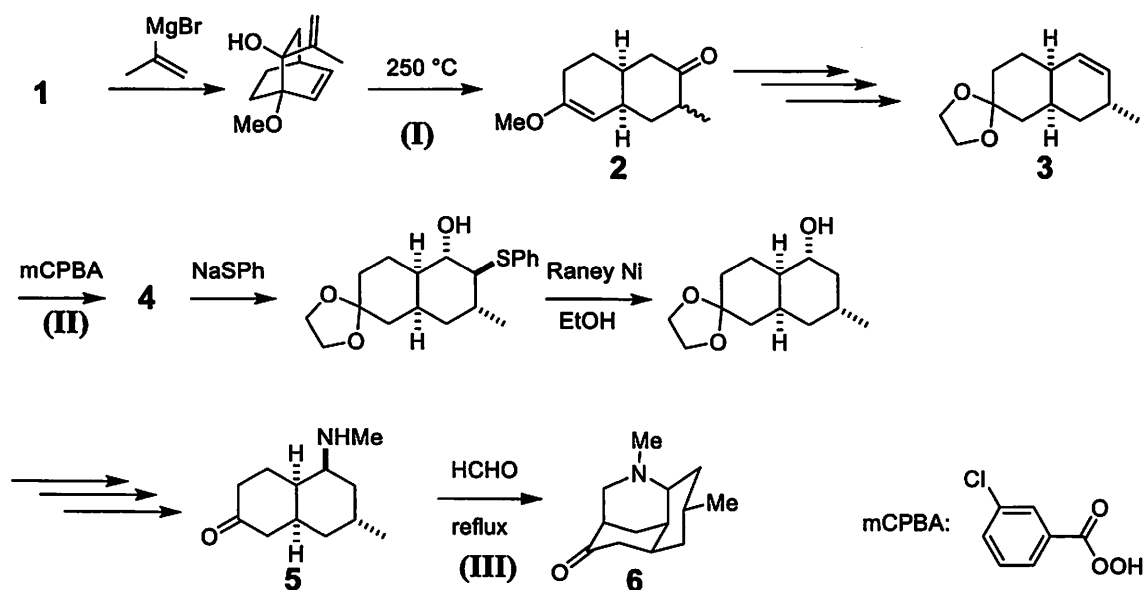
- 問3 異なる同位体を含む酸素分子、 $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ と $^{17}\text{O}^{17}\text{O}$ は同じ質量をもつ。 $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ と $^{17}\text{O}^{17}\text{O}$ のうち、O-O伸縮振動の振動数が低いのはどちらと考えられるか。その根拠と併せて答えよ。ただし、同位体に依らず力の定数は等しいとする。
- 問4 $^1\text{H}^{19}\text{F}$ 、 $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ 、 $^1\text{H}^{79}\text{Br}$ 、 $^1\text{H}^{127}\text{I}$ を比較したときに、ハロゲン元素の質量が大きく変化するのに比べ、これらハロゲン化水素の換算質量には大きな違いがない。換算質量に大きな違いがない理由を、2原子分子の伸縮振動における、2つの原子の動きの違いと関連づけて答えよ。
- 問5 電子基底状態の $^1\text{H}^{19}\text{F}$ 、 $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ 、 $^1\text{H}^{79}\text{Br}$ 、 $^1\text{H}^{127}\text{I}$ の回転定数は、周期番号が大きくなるとともにどのように変化すると予想されるか。その根拠と併せて答えよ。ただし、分子は剛体回転子と近似できるとする。

化学 [6] 【選択問題：[4]～[6]の中から2題を選ぶこと】

以下の文章 [A]、[B]を読み、問1～7に答えよ。

[A]

以下は、1972年に報告された(±)-luciduline (6)の合成 (*J. Am. Chem. Soc.* 1972, 94, 4779–4780)の反応スキームである。



問1 出発物質となる化合物1の構造を示せ。

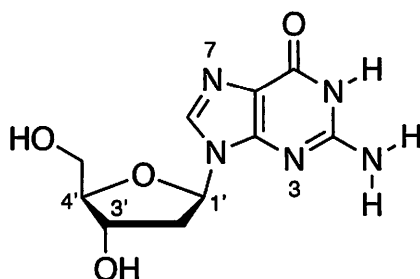
問2 反応 (I) は、転位反応によって生成した中間生成物がさらに異性化することで生成物 2 を与える。前半の転位反応は一般に平衡反応であるが、反応 (I) では、生成物 2 が高収率で得られる。中間生成物の構造を示し、なぜ平衡が生成物に偏るのかを説明せよ。

問3 反応 (II) により生成する化合物4の立体を考慮した構造を示せ。

問4 反応 (III) の反応名（人名反応）と反応機構を示せ。

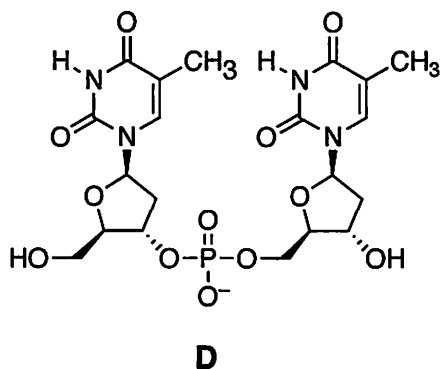
[B]

DNAは、ヌクレオシドがリン酸ジエステル結合で繋がった生体高分子である。また、ヌクレオシドは2'-デオキシリボースと核酸塩基がN-グリコシド結合により結合した構造を持つ。下図には、2'-デオキシグアノシンの構造式と位置番号を示した。DNAの塩基部位は求電子剤、求核剤などに対して反応することが知られており、遺伝子変異の原因となる。



2'-デオキシグアノシン

- 問5 2'-デオキシグアノシンの3箇所の不斉炭素(1'位、3'位、4'位)の絶対立体配置を記せ。
- 問6 2'-デオキシグアノシンは求電子剤に対して7位窒素で高い反応性を示す。2'-デオキシグアノシンとジメチル硫酸の水溶液中での反応では、最初に7位窒素にメチル基が結合した化合物Aが生じ、その後2つの化合物BとCに分解する。化合物A、B、Cの構造式を記せ。化合物Aの対イオンは示さなくて良い。Bの分子式は $C_6H_7N_5O$ 、Cの分子式は $C_5H_{10}O_4$ である。立体化学が混ざると思われる不斉炭素は、立体化学を示さなくて良い。
- 問7 DNA鎖中でチミジンが連続する配列では、紫外線を吸収すると[2+2]付加環化反応が進行し、cis-syn チミンダイマーが生じる。チミジン連続配列を持つ化合物Dから生じるcis-syn チミンダイマーの構造式を、立体化学を含めて記せ。尚、糖、リン酸ジエステル部分は、下記の例の通りに省略して良い。



例

