

令和8年度4月および令和7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7年8月21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、[4]は、図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、および下書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。

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 6族元素のうち、原子番号の小さいものから順に、ア、イ、ウ、エとする。
次の問に答えよ。

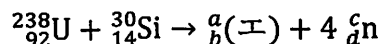
(1) アの元素記号を記せ。

(2) イの原子の基底状態における電子配置を例に従って記せ。

例 ${}_3\text{Li}$ の場合 $(1s)^2(2s)^1$ または $[\text{He}](2s)^1$

(3) ア、イ、ウの単体の単結晶はいずれも体心立方格子をもち、格子定数はそれぞれ 288 pm、315 pm、316 pm である。イとウの間で格子定数がほとんど変わらない理由を説明せよ。

(4) エは天然には存在しない超重元素である。その同位体のうちの一つは次の核反応によって生成することが報告されている。



上式の a 、 b 、 c 、 d の値を答えよ。

問2 15族、16族元素について次の問に答えよ。

(1) P と S の第一イオン化エネルギーの大小関係を記し、その理由を述べよ。

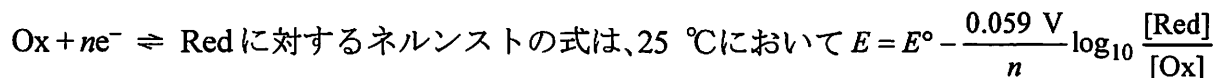
(2) NH_3 と PH_3 の沸点はそれぞれ 240 K、185 K である。 NH_3 のほうが分子量が小さいにもかかわらず沸点が高い理由を、電気陰性度の観点から説明せよ。

(3) P_4 は正四面体型構造をもつ。この分子のルイス構造を孤立電子対を明示して描け。

化学 [1 - 2] (必須問題)

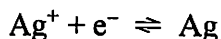
【注意：化学 [1 - 1] と [1 - 2] は、別々の解答用紙に解答すること】

銀に関する次の文を読み、以下の間に答えよ。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 °C とする。なお、酸化体 Ox と還元体 Red の反応式



である。ここで、 E は電極電位、 E° は標準電極電位である。1 L = 1 dm³ である。

次の電極反応の標準電極電位 E° は +0.80 V である。

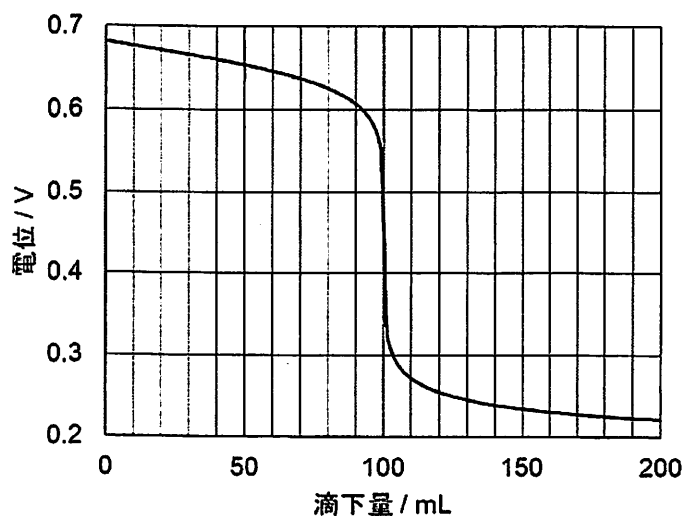


また、AgCl の溶解度積 K_{sp} は、 $1.80 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$ である。

問1 濃度 $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ の AgNO₃ 水溶液 100.0 mL に、金属銀 Ag の線と標準水素電極を挿入して、銀線と標準水素電極の間の電位を測定した。得られる電位の値を求めよ。

問2 濃度 $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ の AgNO₃ 水溶液 100.0 mL に、濃度 $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ の NaCl 水溶液を滴下することを考える。この NaCl 水溶液を (a) 100.0 mL、(b) 101.0 mL 加えた時、溶液中の Ag⁺ と Cl⁻ の濃度をそれぞれ求めよ。

問3 右図は、濃度 $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ の AgNO₃ 水溶液 100.0 mL に、濃度 $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ の NaBr 水溶液を滴下し、銀線と標準水素電極の間の電位を測定して得た結果である。この図からデータを読み取って、AgBr の溶解度積の値を算出せよ。



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】

次の文章を読み、以下の問に答えよ。

1.0 mol の気体 A と 1.0 mol の気体 B がひとつの容器に閉じ込められており、反応 $A + B \rightarrow C$ をおこすとする。また、A、B、C はすべて理想気体であると仮定する。

ここで、容器内を系、容器外を外界と呼ぶ。外界の温度は 298 K、外界の圧力は標準圧 ($p^\ominus = 1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$) であるものとし、気体定数には $R = 8.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ の値を用いよ。また、298 K におけるこの反応の標準反応エンタルピーは $\Delta_r H^\ominus = -3.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。いずれの気体成分でも、温度によらず定容モル熱容量を $C_V = 3R$ としよ。

- 問1 容器がシリンダーと自由に動くピストンからなり、容器が熱の交換を遮らないとき、反応が完結するまでに発生した熱はいくらか。反応前後で系の温度に変化はなく、反応は圧力 p^\ominus における定圧過程と考えてよい。
- 問2 ピストンが固定されて容器の体積が変わらず、また容器が熱の交換を遮らないとき、反応が完結するまでに発生した熱はいくらか。その導出過程も含めて示せ。反応前の系の圧力は外界と同じ p^\ominus であったとし、反応前後で系の温度に変化はない。
- 問3 ピストンが固定されて容器の体積が変わらず、また容器が断熱的であるとき、反応完結後の系の温度上昇はいくらか。その導出過程も含めて示せ。

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】

水素原子の波動関数について以下の間に答えよ。

水素原子の原子軌道の波動関数 ψ は以下のシュレディンガー方程式を満足する。

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \psi + V(r) \psi = E \psi$$

ここで m_e は電子の質量、 \hbar はプランク定数を 2π で割ったものである。

このシュレディンガー方程式を解くと、水素原子の 1s、2s、3s 軌道の波動関数 ψ は、極座標表示を用いて、以下に示す球面調和関数 $Y(\theta, \phi)$ と動径波動関数 $R(r)$ との積で表わされる。ここで a_0 はボーア半径である。

	$Y(\theta, \phi)$	$R(r)$
1s	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$	$2 \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-r/a_0}$
2s	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$	$\frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0}$
3s	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$	$\frac{2}{9\sqrt{3}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(3 - \frac{2r}{a_0} + \frac{2r^2}{9a_0^2}\right) e^{-r/3a_0}$

- 問 1 原子核の電荷が $+e$ であるとき、原子核から距離 r の位置にある電子が感じるポテンシャルエネルギー $V(r)$ を答えよ。真空の誘電率を ϵ_0 とせよ。
- 問 2 シュレディンガー方程式を解いて得られる波動関数の特定には、主量子数 n 、方位量子数 l 、磁気量子数 m_l の 3 種の量子数を要する。主量子数 $n = 3$ のとき、縮退した軌道は何個あるか答えよ。
- 問 3 s 軌道は球面調和関数が定数であり、球対称な広がりをもつ。2s、3s 軌道の動径節の数をそれぞれ答えよ。
- 問 4 2s、3s 軌道の動径節の半径 r を、ボーア半径を単位としてそれぞれ求めよ。計算過程も記述すること。
- 問 5 原子核を中心とした半径 r の位置において、電子を見いだす確率は、動径分布関数 $P(r)$ によって求められる。1s 軌道において、動径分布関数 $P(r)$ が最大値となる半径 r を、ボーア半径を単位として求めよ。計算過程も記述すること。

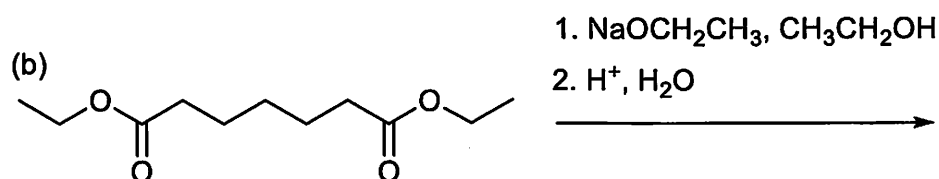
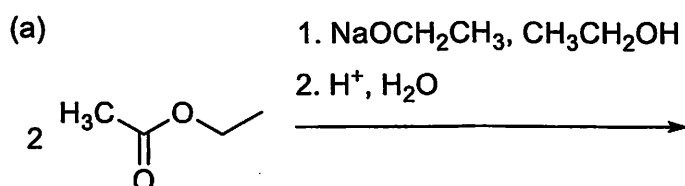
化学 [3-1] (必須問題)

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

問1 以下の2つの化合物を、それぞれナトリウムエトキシドの存在下、過剰量のベンズアルデヒドとの交差アルドール付加反応を行った。脱水反応前の主生成物の構造を記し、2電子移動の矢印を用いてその反応機構を予想せよ。なお、立体化学は問わない。

(a) アセトアルデヒド (b) アセトフェノン

問2 以下の2つの反応は、エステルエノラートを經由した炭素-炭素結合形成反応である。それぞれの反応の主生成物の構造を記し、その反応機構を予想せよ。



問3 C₄H₈O₂ の組成を持ち、以下の NMR スペクトルデータを示す化合物の構造を示せ。なお、化学シフト値は ppm で、四重線以上の複雑な分裂は多重線として表記している。

(a) ¹H NMR (CDCl₃) δ 3.67 (一重線, 3H), 2.32 (四重線, 2H), 1.15 (三重線, 3H);
¹³C NMR (CDCl₃) δ 174.9, 51.5, 27.5, 9.2

(b) ¹H NMR (CDCl₃) δ 3.69 (一重線, 8H);
¹³C NMR (CDCl₃) δ 67.2

(c) ¹H NMR (CDCl₃) δ 11.5 (ブロードな一重線, 1H, D₂O 添加により消失する), 2.33 (三重線, 2H), 1.67 (多重線, 2H), 0.98 (三重線, 3H);
¹³C NMR (CDCl₃) δ 180.7, 36.1, 18.4, 13.7

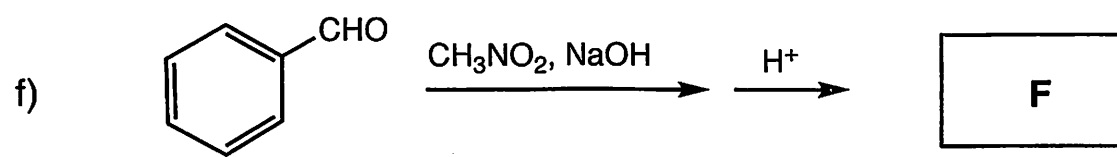
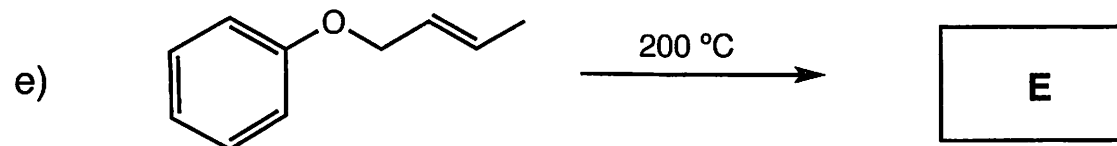
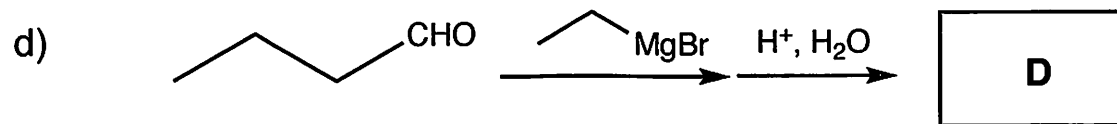
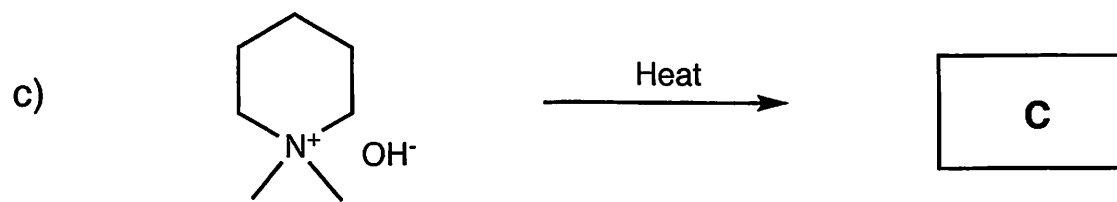
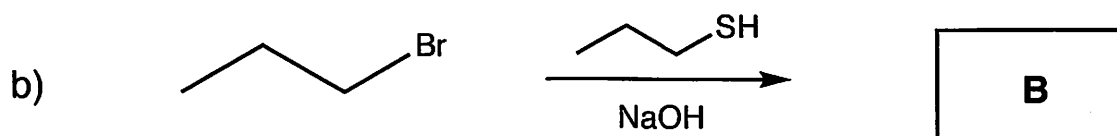
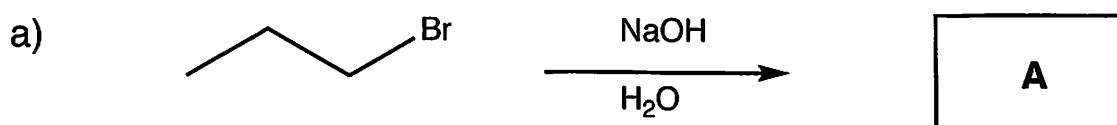
問4 (a) 赤外吸収スペクトルにおいて cyclohexanone と 2-cyclohexen-1-one におけるカルボニル伸縮振動の波数の大小関係とその理由を説明せよ。

(b) cyclohexane の ¹H NMR は、室温ではただ一本のピークのみが観測されるのに対し、低温では、強度の等しい二本のピークが観測される。その理由を説明せよ。

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 次の反応で得られる主生成物 **A**~**F** を構造式で示せ。

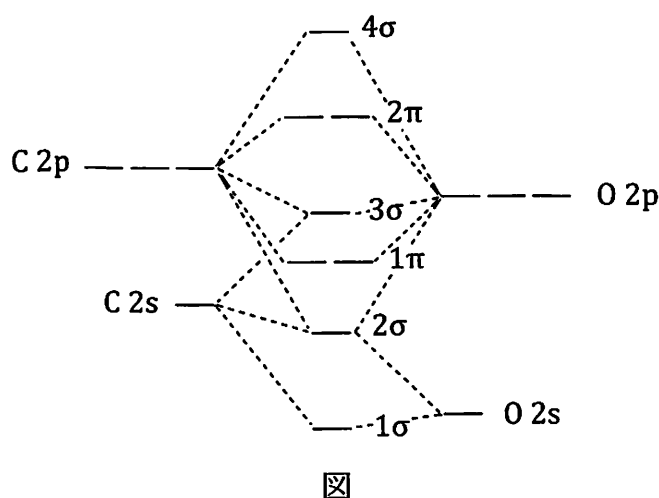


化学 [4] (選択問題：[4]～[6]の中から2題を選ぶこと)

以下の問に答えよ。

問1 一酸化炭素 (CO) は代表的な π 受容体配位子であり、炭素原子で金属原子と結合する。その際、 σ 供与結合と(a) π 逆供与結合が同時に形成されることにより安定な金属錯体が生じる。配位結合が形成される際、主に π 逆供与結合により炭素 - 酸素結合の強さが変化する。したがって、(b)CO 伸縮振動の振動数によって、 π 逆供与結合の強さを推定することができる。

(1) 右図は、CO の価電子に注目した分子軌道エネルギー準位図を模式的に記したものであるが、電子は記入していない。解答用紙の図に、CO の基底状態の電子配置を示せ。ただし、電子を \uparrow 、 \downarrow の記号を用いて記入せよ。



(2) 下線部(a)の結合の形成に主に用いられる CO の分子軌道はどれか。上図にある 1σ 、 2σ 、 3σ 、 4σ 、 1π 、 2π のうちから選んで答えよ。

(3) 八面体型構造をもつ $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ において、クロムの5つの $3d$ 軌道のうち、下線部(a)の結合の形成に主に用いられる軌道を全て挙げよ。ただし、CO 配位子は x 、 y 、 z 軸上に存在するものとする。

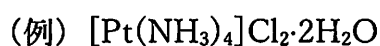
(4) 下線部(b)について、赤外吸収スペクトルでは、配位結合を形成した CO の CO 伸縮振動バンドは、配位結合を形成する前の CO 伸縮振動バンドに比べて、高波数側または低波数側のいずれに観測されるか。理由とともに説明せよ。

問2 $\text{CrCl}_3(\text{H}_2\text{O})_6$ の組成式をもつクロム化合物には、下の3種類の化合物 1、2、3 が知られており、いずれも八面体型 Cr^{3+} イオンからなる。これらの化合物の水溶液の光吸収スペクトルを測定したところ、可視領域に2つの d-d 吸収帯を観測した。さらに、これらの水溶液に室温で AgNO_3 を過剰に添加して、生じた AgCl の沈殿を速やかに回収した。各化合物の色、吸収帯の極大波長、各化合物に対して回収した AgCl のモル比を以下の表1にまとめた。

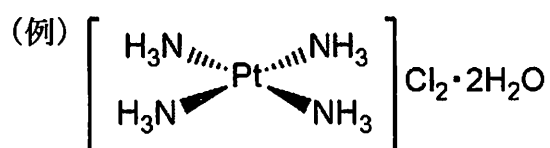
表1

	色	極大波長/nm	クロム化合物 : AgCl
1	暗緑色	450, 635	1 : 1
2	淡緑色	430, 605	1 : 2
3	紫色	407, 575	1 : 3

(1) 表1の結果をふまえて、クロム化合物 1、2、3 の化学式を以下の例にならって書け。



(2) クロム化合物 1 は、 C_4 軸を有する。その立体構造を以下の例にならって描き、IUPAC 命名法に準じた日本語名称を答えよ。



(3) Cl^- と H_2O のうち、 Cr^{3+} イオンに対してより大きな配位子場分裂をもたらすものはどちらか。表1の結果をふまえて、理由とともに説明せよ。

化学 [5] (選択問題: [4] ~ [6] の中から 2 題を選ぶこと)

問 1 固体表面の吸着平衡について以下の問に答えよ。

- (1) 表面吸着のモデルでは固体表面に欠陥がないことがしばしば仮定される。しかし、現実の固体表面ではさまざまな欠陥があり、分子の吸着のしやすさに影響を及ぼす。欠陥の例としてステップとキンクを図で示せ。
- (2) 表面への吸着は一般的に発熱過程である。その理由を説明せよ。
- (3) 表面への吸着には吸熱過程となる場合もある。それはどのような場合かを、吸熱過程となる理由とあわせて説明せよ。

問 2 不均一触媒の機構としてよく知られているものに、ラングミュア-ヒンシェルウッド機構がある。この機構では、反応物が気相中から固体表面に吸着、拡散し、出会うことで反応、脱離して触媒過程が進行する。この機構の反応速度について以下の問に答えよ。

- (1) 分子 A と B との間で反応が起きるとき、この機構の反応速度 v は、非競争吸着の場合、

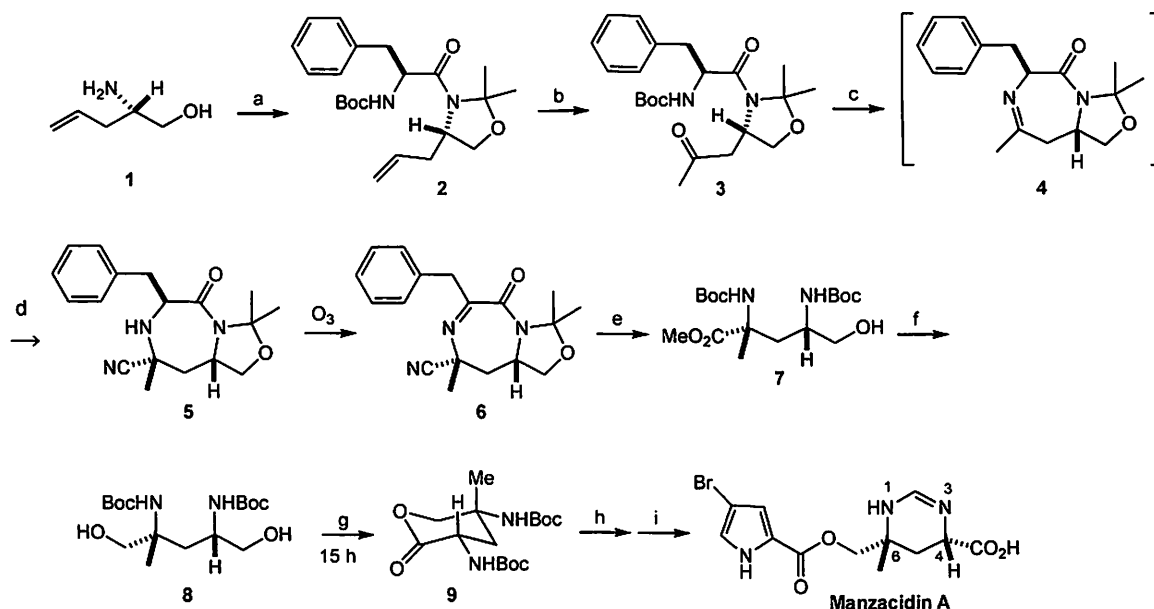
$$v = \frac{k_r \alpha_A \alpha_B P_A P_B}{(1 + \alpha_A P_A)(1 + \alpha_B P_B)}$$

で与えられる。ここで、 k_r 、 α_A 、 α_B 、 P_A 、 P_B は、それぞれ A と B の反応速度定数、A の吸脱着速度定数の比、B の吸脱着速度定数の比、A の圧力、B の圧力であり、被覆率はラングミュア吸着等温式に従うと仮定している。また、生成物は表面から速やかに脱離するものとする。 P_B が一定の条件で、 v は P_A にどのように依存するかを図と文章で説明せよ。

- (2) 競争吸着の場合の A と B の被覆率 (それぞれ θ_A 、 θ_B とする) を式で示し、それをもとに反応速度 v を式で示せ。
- (3) (2) の結果に基づいて、競争吸着の場合に v は P_A にどのように依存するかを図と文章で説明せよ。ただし、 P_B は一定とする。
- (4) 非競争吸着と競争吸着とでは、 P_A 依存性の高圧領域に違いが見られる。その理由を説明せよ。

化学[6] (選択問題: [4]~[6]の中から2題を選ぶこと)

以下の合成スキームには、沖縄産海綿から単離された天然物 **Manzacidin A** の全合成を示した。この合成研究には天然物の立体配置を決定する目的もあった。以下の問1~問5に答えよ。



Y. Ohfuné et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10708.

- 問1. 化合物 **2** や **3** に含まれるアミノ基は *tert*-butoxycarbonyl (Boc) 基で保護されている。一般に Boc 基の脱保護には KOH 水溶液よりも濃塩酸を使う方が効率的である。その理由を反応機構から説明せよ。
- 問2. 化合物 **3** から化合物 **7** への変換を参考にすると、2-methylpropanal からバリン (ラセミ混合物) を合成することができる。その合成方法の概略を反応スキーム (反応式が連なったもの) によって記せ。またその合成法の名前を記せ。
- 問3. ステップ **g** において化合物 **8** を pyridinium dichromate (PDC) で酸化すると化合物 **9** が主生成物として得られた。化合物 **8** には一級アルコールが二つ存在するが、化合物 **9** が効率的に得られた理由を考察して記せ。

問 4. この合成では、ステップ **a** で L-フェニルアラニンが導入されるが、ステップ **e** で除去される。一見無駄に思えるこのような反応を行った理由を合成の目的に則して答えよ。その際に、L-フェニルアラニンの導入によってもたらされる効果は、どの反応における何に現れているかを明確に示すこと。

問 5. 化合物 **1** から **9** までの反応において、D-フェニルアラニンを用いると **9** と違う立体の化合物が合成できる。その立体を例にならって記せ。

