

専門科目（午前）

22 大修

時間 9 : 30 ~ 12 : 00

物質電子化学
物質科学創造（化学系）
材料物理学（化学系）
化学環境学
生物プロセス
生体分子機能工学

「解答始め」の合図があるまで、この問題冊子を開いてはいけません。

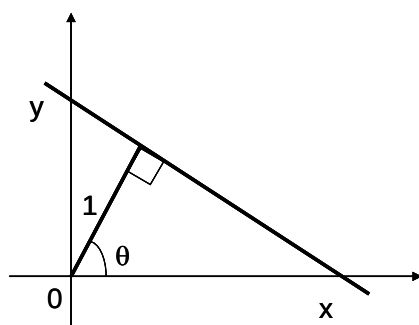
注意事項

1. 物質電子化学専攻、物質科学創造専攻（化学系）、材料物理学専攻（化学系）および化学環境学専攻を受験する場合には、次の7題の問題の中から4題を選んで解答せよ。
生物プロセス専攻および生体分子機能工学専攻を受験する場合には、数学（1，2）、物理（3，4）、化学（5，6）、生物（7）の各科目より各々1題ずつ選んで解答せよ。
なお、いずれの専攻の場合も解答する問題は、4題をこえてはならない。
2. 解答は、1題ごとに別々の答案用紙に記入せよ。答案用紙の最初の2行を空け、3行目から記入すること。解答が答案用紙の裏面におよぶ場合は、裏面の上部より4分の1は使用しないこと。
3. 答案用紙には、1枚ごとに問題の番号および受験番号を記入せよ。
4. 空欄を埋める形式の問題を解答する場合には、答案用紙の欄の記号または番号とそれぞれ対応する解答をともに記入せよ。

1. 以下の問に答えよ。

[1] 微分方程式に関する以下の問に答えよ。

- (1) 任意定数 α 、 β を消去して、曲線 $y(x) = \alpha + \frac{\beta}{x}$ が満たす微分方程式を求めよ。
- (2) 下図を参考にして、原点からの距離が 1 の直線の方程式を求めよ。また、この直線群の満たす微分方程式を求めよ。



[2] いま、変数 x による微分演算を $D \equiv \frac{d}{dx}$ なる記号で表わし、

$$\Phi(D) = D^n + a_1 D^{n-1} + \cdots + a_{n-1} D + a_n \quad (a_1, a_2, \dots, a_n \text{ は定数})$$

と置く。すると、

$$\frac{d^n y}{dx^n} + a_1 \frac{d^{n-1} y}{dx^{n-1}} + \cdots + a_{n-1} \frac{dy}{dx} + a_n y$$

は、 $\Phi(D)y$ と書くことができる。以下の問に答えよ。

- (1) $\Phi(D)y = y\Phi(\lambda)$ (λ は定数) を満足する x の関数 y を一つ挙げよ。
- (2) $\Phi(D) = D^4 + 2D^3 - D^2 - 2D$ のとき、微分方程式 $\Phi(D)y = 0$ の一般解を求めよ。
- (3) $\Phi(D) = 4D^3 + 12D^2 + 9D$ のとき、微分方程式 $\Phi(D)y = 0$ の一般解を求めよ。

2. 次の3次正方行列 $\mathbf{A}$ について以下の問に答えよ。

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

なお、導出の過程も記すこと。

[1] $\mathbf{E}$ を単位行列として、 $\mathbf{A}$ の固有 (値) 方程式を示せ。

[2] $\mathbf{A}$ の固有値 $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ を求めよ。なお、 $\lambda_1 < \lambda_2 < \lambda_3$ とする。

[3] [2] で求めた固有値に対する固有ベクトル $\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, \mathbf{v}_3$ をそれぞれ示せ。

[4] 互いに直交する大きさ 1 の基底 (正規直交基底) $\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2, \mathbf{u}_3$ をそれぞれ求めよ。また、直交行列 $\mathbf{U}$ を求めよ。

[5] 直交行列 $\mathbf{U}$ を用いて、 $\mathbf{A}$ を対角化せよ。

[6] 曲線の式 $x^2 + y^2 + z^2 - 2xz = 2$ を、 $\mathbf{A}$ および $\mathbf{U}$ を利用して xz の項を含まない形 (標準形) で表せ。また、変換後の曲線の概形を図示せよ。

3. 2つの粒子が衝突するとき、衝突の前後で運動エネルギーの総和が変化しない衝突を弾性衝突という。質量 m_1 の球形の粒子が速さ v_1 で、静止している質量 m_2 の球形の粒子に弾性衝突する場合を考える。衝突後には質量 m_1 の粒子の速さは u_1 、質量 m_2 の粒子の速さは u_2 になるとする。以下の各問に答えよ。

- [1] 衝突前後における運動エネルギー保存則を表す式を示せ。
- [2] 2つの粒子が正面衝突をする場合を考える。衝突前後における運動量保存則を表す式を示せ。ただし、2つの粒子の重心を結ぶ線上において、質量 m_1 の粒子が移動する方向を正とする。
- [3] 質量 m_2 の粒子の速さ u_2 を、 v_1 と m_1 と m_2 を用いて表せ。
- [4] 正面衝突によって質量 m_1 の粒子が失った運動エネルギー $\Delta\varepsilon$ を、 v_1 と m_1 と m_2 を用いて表せ。
- [5] 質量 m_1 の粒子について、衝突によるエネルギーの損失係数 K を(1)式で定義する。

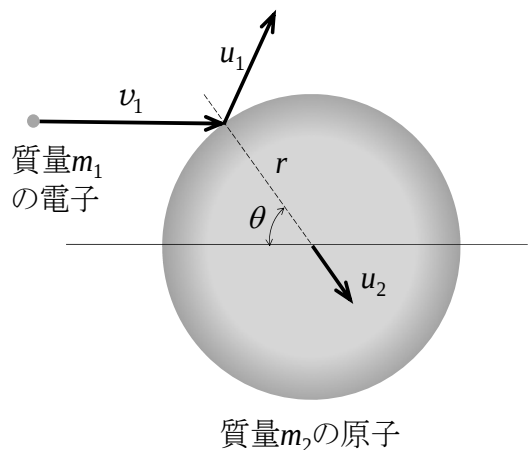
$$K = \frac{\Delta\varepsilon}{E_1} \quad (1)$$

ただし、質量 m_1 の粒子が衝突前に持っている運動エネルギーを E_1 とする。正面衝突における損失係数 K を m_1 と m_2 で表し、質量 m_1 の粒子が電子、質量 m_2 の粒子がアルゴン原子のとき、損失係数 K は近似的にどのように表せるかを示せ。

- [6] 質量 m_1 の電子が右図に示す角度 θ で、静止している質量 m_2 (半径 r) の原子に衝突する場合のエネルギーの損失係数を $K(\theta)$ とする。このとき $K(\theta)$ は(2)式で与えられる。

$$K(\theta) = \frac{\Delta\varepsilon(\theta)}{\frac{1}{2}m_1v_1^2} = \frac{4m_1m_2}{(m_1+m_2)^2} \cos^2 \theta \quad (2)$$

種々の角度 θ における $K(\theta)$ の平均値 $\overline{K(\theta)}$ を求めよ。



4. 以下の各問に答えよ。

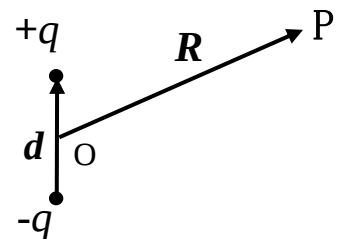
【1】 真空中に置かれた電荷 Q の位置を原点とし、位置ベクトル $\mathbf{R}$ であらわされる点における電場(電界) $\mathbf{E}(\mathbf{R})$ の大きさならびにその単位 (SI単位系) を記せ。ただし、真空の誘電率を ϵ_0 とする。

【2】 上の場合の電場の方向を図示せよ。

【3】 上記の位置 $\mathbf{R}$ に小電荷 q を置いたとき、これにかかる力 $\mathbf{F}$ の大きさを示せ。また、力の方向と電場の方向のなす角 θ を示せ。

【4】 上記の二つの電荷の周囲を比誘電率 ϵ_r の媒質で満たしたときの小電荷 q にかかる力の大きさを示せ。また、真空中の場合と比べて力の大きさと方向がどのように変化しているか説明せよ。

【5】 右図に示す二つの電荷 $+q$ と $-q$ によって図中の点 P に生じる電位 V を式で示せ。ただし、負電荷から正電荷に向かうベクトルを $\mathbf{d}$ 、 $\mathbf{d}$ を2分する点を原点 O 、 O から点 P に向かうベクトルを $\mathbf{R}$ とする。なお、無限遠の点をゼロ電位とする。



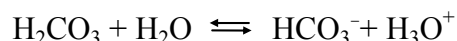
【6】 電位 V の単位を記せ。また、電位(ポテンシャル)と位置エネルギー(ポテンシャルエネルギー)の違いを説明せよ。

【7】 $R \gg d$ のとき、上記の電位 V の近似式を $\mathbf{R}$ と $\mathbf{d}$ を用いて示せ。ただし、 $d = |\mathbf{d}|$ 、 $R = |\mathbf{R}|$ とする。

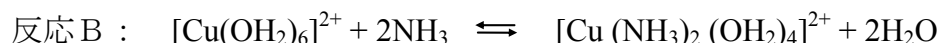
5. 以下の各問に答えよ。

[1] 次の各問に答えよ。

- (1) 下記の反応におけるブレンステッド - ローリーの定義による酸と塩基をそれぞれ挙げよ。また、ルイスの定義による酸と塩基をそれぞれ挙げよ。ただし、該当する化合物がない場合は無しと記入せよ。



- (2) 硫酸 H_2SO_4 、フルオロ硫酸 HSO_3F 、アミド硫酸 $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ を酸解離定数の大きい順に並べよ。(例: $\text{A} > \text{B} > \text{C}$) また、その理由を3行程度で述べよ。
- (3) I^- 、 Br^- 、 Cl^- を Cu^+ に対する錯体生成定数が大きい順に、(2) の例に従って並べよ。また、硬い酸・塩基および柔らかい酸・塩基の概念を用いて、その理由を3行程度で述べよ。
- (4) 2座配位子であるエチレンジアミン(en) と Cu^{2+} の錯体形成反応(反応A)の平衡定数は、単座配位子であるアンモニア2分子と Cu^{2+} の錯体形成反応(反応B)の平衡定数に比べて非常に大きい。この理由について3行程度で述べよ。



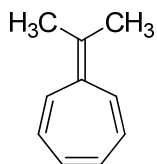
[2] 一次反応 $\text{X} \rightarrow \text{Y}$ に関し、以下の問に答えよ。ただし、気体定数 $R = 8.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、 $\ln 10 = 2.3$ 、 $0^\circ\text{C} = 273 \text{ K}$ とする。

- (1) 任意の時間(t)における X の濃度(x)を式で示せ。ただし、反応速度定数を k 、 X の初期濃度を x_0 とする。
- (2) 27°C において X が 99.0% 反応するのに 1.0 時間を要した。同じ条件で 99.9% 反応するには何時間要するか、答えよ。
- (3) $0^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ の温度範囲で反応速度定数の絶対温度(T)依存性がアレニウスの式によって表すことができた。アレニウスの式を示し、実験により反応の頻度因子(A)と活性化エネルギー(E)を求める方法を5行程度で述べよ。
- (4) 反応温度を 127°C にすると、 X が 99.0% 反応するのに要する時間が 6.0 分になった。反応の活性化エネルギー $E \text{ (J mol}^{-1}\text{)}$ を求めよ。

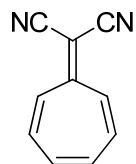
6. 以下の各問に答えよ。

[1] 次の(1)から(5)の各問に答えよ。

- (1) アルデヒド $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCHO}$ が塩基と反応して生じるアニオンの共鳴構造式を書け。
- (2) 三フッ化ホウ素のホウ素がルイス酸としての性質を示す理由を、ホウ素の混成軌道をもとに述べよ。
- (3) ヘプタフルベン誘導体 **1** と **2** はどちらが安定であるか。理由と共に述べよ。



1



2

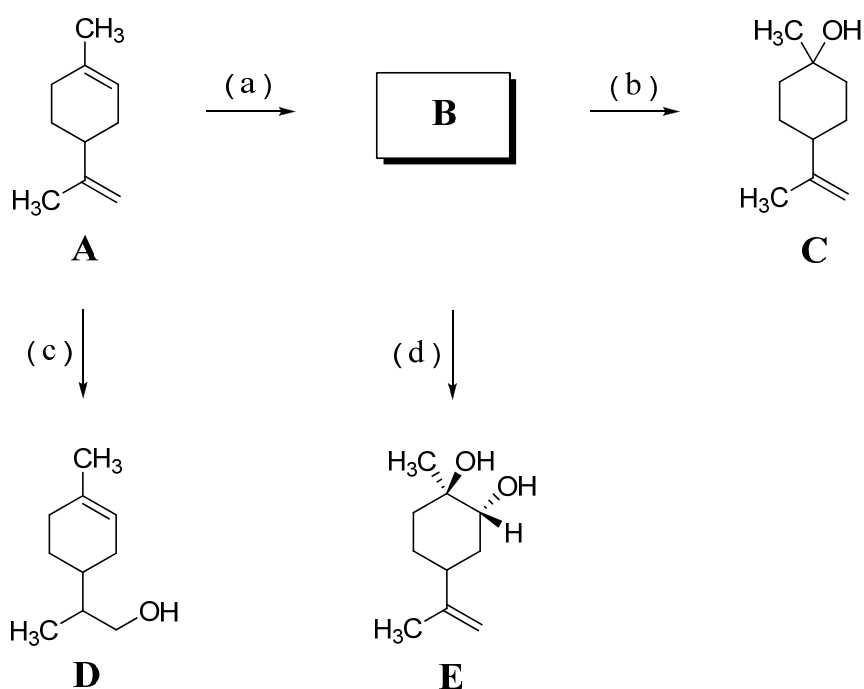
- (4) ベンザインの構造式を示せ。また、ベンザインとシクロペンタジエンの反応生成物の構造式を示せ。
- (5) 2,3-ジフェニルブタンのキラルな炭素の数と、立体異性体の数を答えよ。また、それら立体異性体すべての Fischer 投影図を書き、不斉炭素を *R* または *S* で示せ。

(問6は次ページに続く)

[2] 化合物 **A** からアルコール **C**、**D**、**E** をそれぞれ合成したい。次の (1)、(2) の各問に答えよ。

(1) **A** から **C** や **E** を合成する際に化合物 **B** を経由する。**B** の構造式を示せ。また、反応(a)から(d)に対して最も適した試剤を下の選択肢からそれぞれ選べ。ただし、変換に際して2つ以上の反応試剤を連続して使用する必要がある場合には、必要な試剤をすべてあげること。試剤は複数回選んでもよい。なお、どの場合も必要量だけ用いるものとする。

(2) (c)で選んだ試剤が **D** を選択的に与える理由を2行程度で答えよ。なお、図を用いてもよい。



反応試剤： $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ 錯体

KMnO_4

$\text{CrO}_3 \cdot \text{ピリジン}$ 錯体

3-クロロ過安息香酸

アルカリ性 H_2O_2 水溶液

LiAlH_4

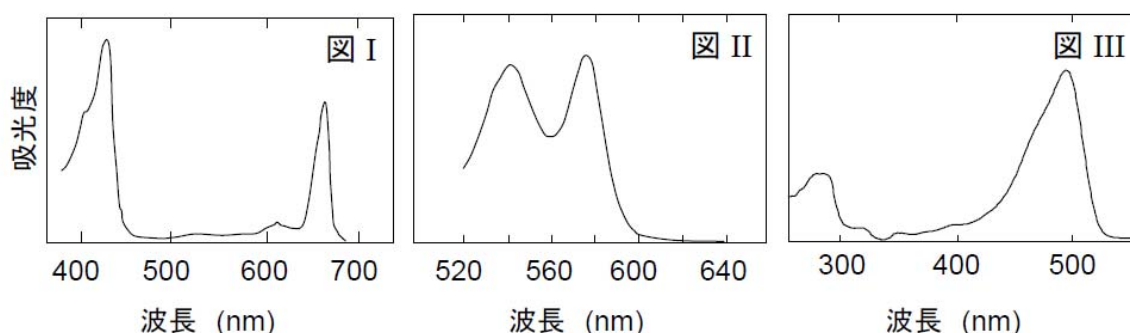
$\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$

$\text{CH}_3\text{SNa}/\text{CH}_3\text{OH}$

7. 以下の問に答えよ。

〔1〕 次の文(a)～(d)は、下に示した図Ⅰ～Ⅲの吸収スペクトルを持つ物質について、それぞれその特徴を述べたものである。(1)から(5)の問に答えよ。

- (a) 2008年のノーベル化学賞は、〔A〕が持っている〔B〕を発見した〔C〕博士らが受賞した。〔B〕は、〔イ〕nm付近に蛍光極大を持ち、〔D〕構造をとっている。〔B〕は、現在、①生命科学の様々な分野で利用されている。
- (b) 図(あ)は、〔B〕の吸収スペクトルである。〔ロ〕nm付近の吸収帯は、ほとんどのタンパク質に共通で、〔E〕などの吸収に由来する。一方、〔ハ〕nm付近の吸収は〔B〕の発色団によるものである。
- (c) 図(い)は、植物の緑葉に含まれるクロロフィルの吸収スペクトルである。クロロフィルは、〔F〕の中心にマグネシウムイオンを結合しており、鮮やかな緑色に見える。
- (d) 図(う)は、ヒトの血液に含まれるヘモグロビンが酸素を結合したときの吸収スペクトルで、酸素を結合していないときに比べ特徴的な二つの吸収のピークが現れる。ヘモグロビンは、〔G〕を結合したヘムを持ち、このヘムが酸素を結合する。大気中の酸素濃度はおよそ〔ニ〕%で、肺では酸素は容易にヘモグロビンに結合する。末端の組織では②ため、血液によって肺から末端の組織に運ばれた酸素はヘモグロビンから容易に遊離する。



- (1) (あ) (い) (う) に適当な図の番号を答えよ。
- (2) 〔イ〕～〔ニ〕に適当な数字を入れよ。
- (3) 〔A〕～〔G〕に適切な語を次の語群からそれぞれひとつ選び、回答せよ。
- | | | | | |
|----|-----------------|--------------|-----------------|---------|
| A: | オワンクラゲ | ホタルイカ | 夜光虫 | |
| B: | Gタンパク質 | フィトクロム | ルシフェラーゼ | GFP |
| C: | 下村脩 | 白川英樹 | 田中耕一 | 利根川進 |
| D: | α -ヘリックス | β -バレル | ヘリックス-ターン-ヘリックス | |
| E: | チロシン | ヒスチジン | プロリン | リシン |
| F: | シクロデキストリン | テトラピロール環 | プリン環 | |
| G: | カルシウムイオン | 鉄イオン | 銅イオン | マンガンイオン |
- (4) 下線部①の利用法について、2～3行で説明せよ。
- (5) 空欄②に適当と思われる文を20文字以内で答えよ。

[2] 次の文を読んで、(1) から (5) の間に答えよ。

肝臓はヒトの体内で最も大きな臓器である。消化液である胆汁は、肝臓で産生されて (ア) を通って (イ) に運ばれ、十二指腸に分泌される。摂取された食物は胃や十二指腸で消化される。栄養素等は小腸で吸収され、(ウ) を通って一度肝臓に運ばれる。例えば、小腸で吸収された①ブドウ糖は、血糖値が高ければグリコーゲンとして肝臓に蓄えられる。運動すると血中のブドウ糖が消費されてしまうので、グリコーゲンは分解されてブドウ糖として再び血中に供給され、筋細胞に輸送される。筋細胞では、ブドウ糖は②解糖系によって③ピルビン酸に変換される。

- (1) 上の文章中の (ア) と (イ) に当てはまる適切な語句を記せ。
- (2) (ウ) は肝臓の 3 つの代表的な血管の一つである。その名称を記せ。
- (3) 下線①のブドウ糖 (α -D-グルコース) の化学構造式を環型ピラノースとしてハース投影式で記せ。
- (4) 下線②の解糖反応は細胞内のどこで起きているのか、次の中から適切な語句をひとつ選べ。(細胞質、核、ミトコンドリア、細胞膜、細胞壁)
- (5) 下線③のピルビン酸の化学構造式を記せ。

[3] 次の表は、代表的な補酵素の前駆体化合物、その前駆体から誘導される補酵素、およびその補酵素が関与する酵素の例をまとめたものである。(1) から (4) の間に答えよ。

前駆体化合物	誘導される補酵素	補酵素が関与する酵素
チアミン	チアミン二リン酸	ピルビン酸デカルボキシラーゼ
リボフラビン	(ア)	(エ)
ニコチン酸	(イ)	(オ)
パントテン酸	(ウ)	(カ)
ビ オ チ ン		ビオチンカルボキシラーゼ

- (1) 表の (ア) ～ (カ) に当てはまる語句を、次の中から選べ。ただし、同じ語を二度用いてはならない。
CoA、CoQ、FAD、NAD、AMP、PLP、アセチル CoA シンテターゼ、アルコールデヒドロゲナーゼ、コハク酸デヒドロゲナーゼ、ヘキソキナーゼ
- (2) 補酵素や金属イオンなどの補因子を含有した状態の酵素を何というか。
- (3) 表中のビオチンと強い相互作用を示すタンパク質はなにか。
- (4) 表中の化合物のように、エネルギー源とはならないが、ヒトが生きていくうえで必須の有機化合物を総称して何というか。