

令和6年度

静岡大学大学院総合科学技術研究科

修士課程 理学専攻 化学コース

入学試験問題

専門（化学）

【注意事項】

- 1) 大問 [C-1] ~ [C-5] のうち、2問を選んで解答せよ。  
配点比率は各大問につき50%である。
- 2) 各大問につき解答用紙を3枚使用せよ。解答欄が不足した場合は裏面を使用してもよい。提出に際しては、解答の有無に関わらず、大問ごとに3枚ずつまとめて提出せよ。
- 3) 解答に先立って、すべての解答用紙に受験番号、受験科目および問題番号を記入せよ。
- 4) 計算には、電卓（配布されたものに限る）を使用してよい。  
配布された電卓の取り扱い説明書が必要であれば申し出ること。
- 5) 解答の有無に関わらず、配布されたすべての解答用紙および下書き用紙を提出せよ。

# 問題訂正

試験科目 化学コース専門科目

問題番号 [C-5] E. b.

訂正箇所

[誤]

- b. 設問 a で答えた二点について、3月間あたりの実効線量 [ $\mu\text{Sv}$ ] を求めよ。  
《略》

表  $^{60}\text{Co}$  からの  $\gamma$  線の実効線量率定数および実効線量透過率 (抜粋)

実効線量率定数 / $\text{mSv m}^2\text{MBq}^{-1}\text{h}^{-1}$	実効線量透過率	
	鉛 10 cm	コンクリート 30 cm
$3.1 \times 10^{-1}$	$4.8 \times 10^{-3}$	$1.5 \times 10^{-1}$

[正]

- b. 設問 a で答えた二点について、3月間あたりの実効線量 [ $\mu\text{Sv}$ ] を求めよ。  
《略》

表  $^{60}\text{Co}$  からの  $\gamma$  線の実効線量率定数および実効線量透過率 (抜粋)

実効線量率定数 / $\mu\text{Sv m}^2\text{MBq}^{-1}\text{h}^{-1}$	実効線量透過率	
	鉛 10 cm	コンクリート 30 cm
$3.1 \times 10^{-1}$	$4.8 \times 10^{-3}$	$1.5 \times 10^{-1}$

## [C-1]

A. 次の問いに答えよ.

- a. メジャーリーグの大谷翔平投手は 160 km/h の速球を投げることができる。ボールの質量が 150 g であるとして、160 km/h の速さのボールが作る物質波の波長を求めよ。計算過程を簡潔に記し、有効数字 2 桁で答えよ。なお、プランク定数を  $h = 6.62 \times 10^{-34}$  J s とする。
- b. 最近導入された通信規格 5G においては、ミリ波帯である周波数 28 GHz ( $= 28 \times 10^9$  Hz) 帯の電波の使用が認められている。仮にスマートフォンから発信される 28 GHz の電波の出力が 1.00 W ( $= 1.00$  J/s) とすると、1 秒間あたり何個の光子を放出していることになるか。計算過程を簡潔に記し、有効数字 2 桁で答えよ。なお、プランク定数を  $h = 6.62 \times 10^{-34}$  J s とする。
- c. ボーアモデルを用いると、水素原子における電子のエネルギー  $E_n$  と軌道半径  $r_n$  はそれぞれ次の式のように表される。

$$E_n = \frac{-m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2 n^2} \quad (1)$$

$$r_n = \frac{n^2 \epsilon_0 h^2}{\pi m_e e^2} \quad (2)$$

ここで、 $n$  は量子数、 $\epsilon_0$  は真空の誘電率、 $m_e$  は電子の質量、 $e$  は電気素量、 $h$  はプランク定数である。これらから、ボーアモデルをリチウム 2 価イオン ( $\text{Li}^{2+}$ ) に適用すると、その基底状態の電子のエネルギーと軌道半径の値は、それぞれ水素原子の基底状態の値の何倍になると予想されるか。そう考えた理由とともに簡潔に記せ。

次ページに続く

- d. 一次元井戸型ポテンシャル ( $0 \leq x \leq a$  のみポテンシャルエネルギー  $V(x) = 0$ , それ以外では  $V(x) = \infty$ ) のもとで, 質量  $m$  の粒子の運動をシュレディンガー方程式で解くと, 波動関数  $\Psi_n$  は  $\sin$  関数を用いて式 (3) のように表される. 一方,  $\cos$  関数を用いた式 (4) は  $0 \leq x \leq a$  の間ではシュレディンガー方程式を満たすが, 解としては不適切である. その理由を簡潔に記せ. なお, 式中の  $A$  は規格化定数,  $n$  は量子数である.

$$\Psi_n = A \sin \frac{n\pi x}{a} \quad (3)$$

$$\Psi_n = A \cos \frac{n\pi x}{a} \quad (4)$$

- e. 水素原子では, 主量子数が同じ電子軌道のエネルギーは縮退しているが, ヘリウムおよびそれより原子番号の大きな原子ではこの縮退は解ける. 縮退が解ける理由を簡潔に記せ.
- f. 水素原子 A の 1s 原子軌道に電子 1 が入っているとき, 電子 1 の波動関数を  $1s_A(1)$  のように表すとする. このとき, 二つの水素原子 A と B の原子軌道から分子軌道を作りそこに電子 1 を入れると, その波動関数は式 (5) のように表される. ここで,  $a_+$  は規格化定数である. この考え方を用いて, 水素分子の基底状態の波動関数  $\Psi_+(1,2)$  を水素原子の原子軌道を用いて表せ. また, 得られた式を構成する項を, 共有結合を表す項とイオン結合を表す項に分類せよ.

$$\phi_+(1) = a_+ \{1s_A(1) + 1s_B(1)\} \quad (5)$$

次ページに続く

- g. ウランの同位体  $^{235}\text{U}$  の濃縮には、気体化合物  $\text{UF}_6$  の拡散速度の違いが用いられる。 $^{235}\text{UF}_6$  の拡散速度は、主同位体種  $^{238}\text{UF}_6$  の拡散速度に比べて何%大きい（または小さい）か。計算過程を簡潔に記し、有効数字 1 桁で答えよ。なお、それぞれの同位体種の相対原子質量は、 $^{235}\text{U}$  が 235.0、 $^{238}\text{U}$  が 238.1、 $^{19}\text{F}$  が 19.00 とする。
- h. エタノール 69 g とメタノール 48 g を  $20^\circ\text{C}$  で混合した。この液体が理想溶液であるとして、溶液と蒸気におけるエタノールのモル分率をそれぞれ求めよ。計算過程を簡潔に記し、有効数字 2 桁で答えよ。なお、この温度における純粋なエタノールの飽和蒸気圧を  $6.0 \times 10^3 \text{ Pa}$ 、純粋なメタノールの飽和蒸気圧を  $1.2 \times 10^4 \text{ Pa}$  とする。また、各原子の原子量は、C が 12.0、H が 1.01、O が 16.0 とする。

- i. 次の表から, 20 °Cにおいて気体状態からの加圧により液化する物質をすべて選べ. なお, 1 気圧 ( $=1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ ) で液体のものも含めて答えよ.

表 物質の三重点 (気・液・固相) と臨界点の温度と圧力

物質	三重点の温度 /K	三重点の圧力 /kPa	臨界温度 /K	臨界圧力 /kPa
H <sub>2</sub> O	273.16	0.612	674.2	22060
HCl	159.96	13.9	324.6	8255
O <sub>2</sub>	54.36	0.146	154.6	5050
Cl <sub>2</sub>	172.1	1.392	417	7700
Ar	83.8	68.9	150.8	4870
CH <sub>4</sub>	90.68	11.7	190.9	4640
N <sub>2</sub>	63.18	12.6	126.1	3390
NH <sub>3</sub>	195.4	6.060	405.6	11280
H <sub>2</sub>	13.8	7.04	33.3	1300
CO <sub>2</sub>	216.6	517	304.2	7380
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	150	0.0000004	514	6300
UF <sub>6</sub>	337.17	151.7	503	4609

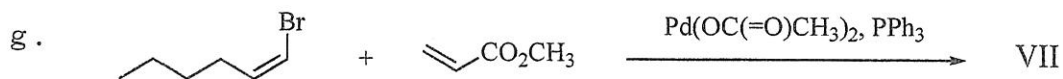
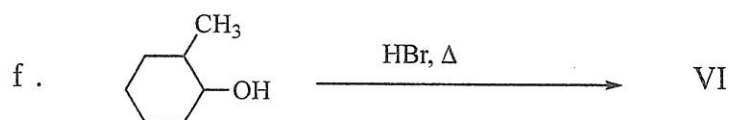
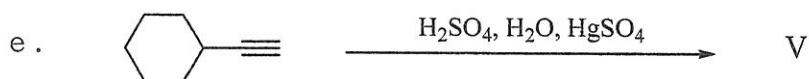
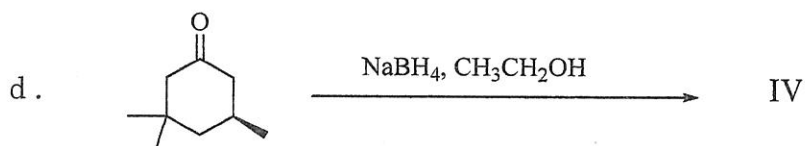
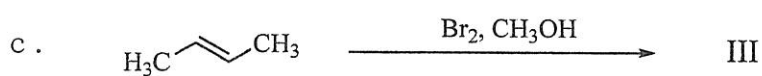
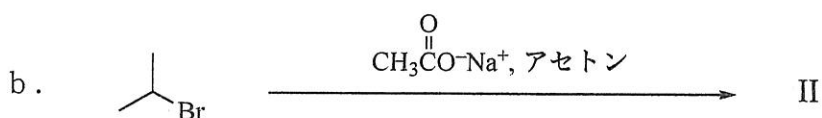
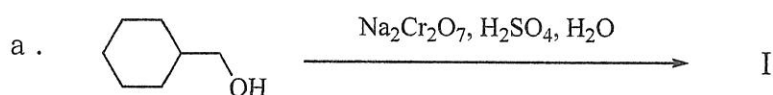
B. 物質一定の熱力学的系を考える。次の枠内で定義される記号を用いて、下の a から i の量を、微分を含まない形で表せ。計算過程も簡潔に記すこと。内部エネルギー  $U$  の全微分が  $dU = -PdV + TdS$  で与えられることは、証明なしに用いてよい。

体積 $V$	圧力 $P$
絶対温度 $T$	エントロピー $S$
内部エネルギー $U$	エンタルピー $H = U + PV$
ヘルムホルツエネルギー $A = U - TS$	ギブズエネルギー $G = H - TS$
等温圧縮率 $\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$	体積膨張率 $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$
定積熱容量 $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$	定圧熱容量 $C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$

- a.  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$       b.  $\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V$       c.  $\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V$       d.  $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$
- e.  $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$       f.  $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$       g.  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$       h.  $\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_P$
- i.  $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$

## [C-2]

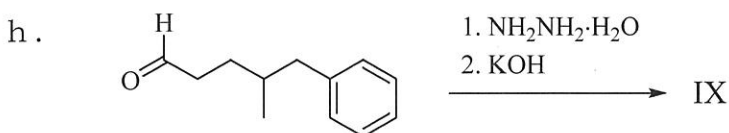
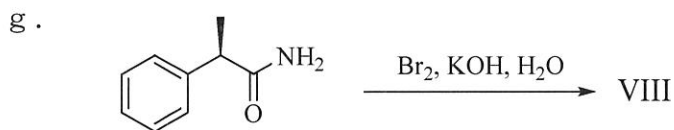
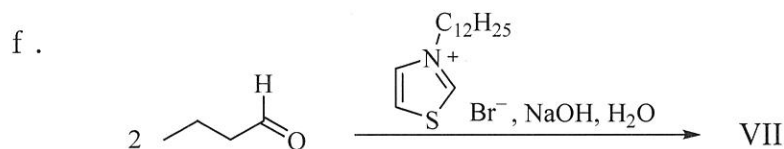
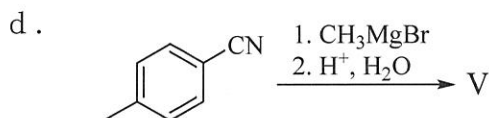
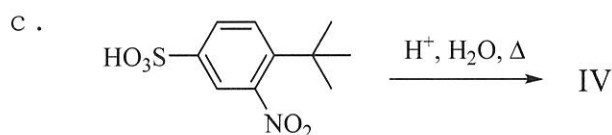
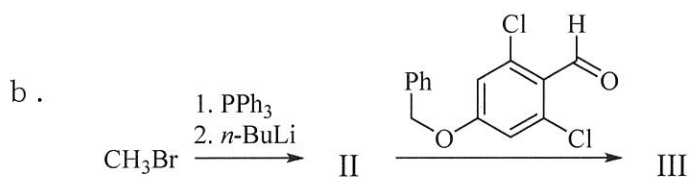
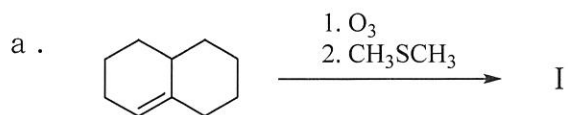
A. 次の反応 a ~ g の主生成物 I ~ VII の構造式を記せ。ただし, III, IV, VII に関しては立体化学がわかるように示せ。なお, エナンチオマーについては問わない。



次ページに続く



B. 次の反応 a ~ h の主生成物 I ~ IX の構造式を記せ. ただし, 化合物 VIII は立体化学がわかるように示せ.

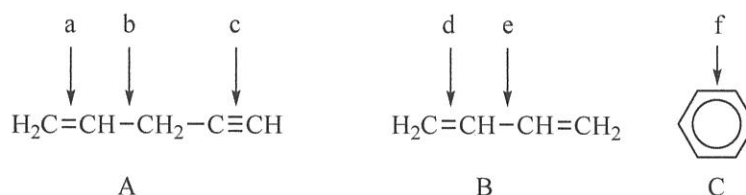


次ページに続く

C. (*R*)-2-ヨードブタンをアセトンと水の混合溶媒中で加水分解すると、(*S*)-2-ブタノールが 20% ee で得られた。次の問いに答えよ。

- (*S*)-2-ブタノールの構造式をくさび形表記で記せ。また、不斉炭素に結合する四つの置換基に、*R, S* 順位則における優先順位を付け。
- この加水分解反応は、 $S_N1$  機構と  $S_N2$  機構の両方で進行している。その割合を百分率で求めよ。

D. 多重結合を含む炭化水素 A~C について下の問いに答えよ。



- 炭化水素 A~C 中の炭素-炭素結合 a~f を結合距離の短い順に不等号を付けて並べよ。
- 炭化水素 B は二つの平面形配座をとることができる。どちらがより安定か、理由とともに述べよ。
- 炭化水素 C の臭素化、続いてニトロ化を行ったところ、主生成物として二つの構造異性体 D と E が得られた。D と E の NMR スペクトルデータは次のとおりであった。D と E の構造式を簡潔な判断理由とともに記せ。

	$^1\text{H}$ NMR スペクトルデータ	$^{13}\text{C}$ NMR スペクトルデータ
化合物 D	8.38 (1H), 8.18 (1H), 7.83 (1H), 7.46 (1H) ppm	148.85, 137.62, 130.67, 126.71, 122.88, 122.14 ppm
化合物 E	8.10 (2H), 7.69 (2H) ppm	147.11, 132.65, 129.95, 125.02 ppm

次ページに続く

E. 芳香族性に関して、次の問いに答えよ。

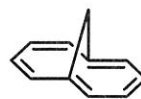
a. ヒュッケル則について説明せよ。

b. ヒュッケル則に従い、次の化合物が芳香族性を示すかどうか判定し示せ。

また、芳香族性を示さない化合物に関して、その理由を説明せよ。



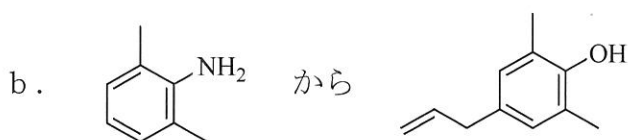
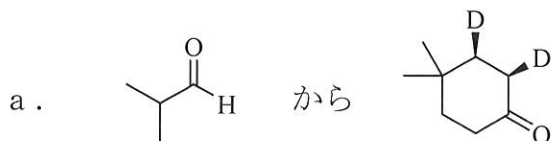
A



B

c. 化合物 A または B のうち、芳香族性を示さない化合物をどのような化合物に変換すれば芳香族性を示すか. (1) その構造式を示せ. (2) その化合物が芳香族性を示す理由を説明せよ。

F. 次の化合物から効率よく選択的に目的化合物を合成する方法を、反応式を用いて示せ。



[C-3]

A. 原子価殻電子対反発則 (VSEPR 則) をもとに, 次の問いに答えよ.

a.  $\text{CH}_4$  の  $\text{H}-\text{C}-\text{H}$  角 ( $109.5^\circ$ ) に比べて,  $\text{H}_2\text{O}$  の  $\text{H}-\text{O}-\text{H}$  角 ( $104.5^\circ$ ) が小さい理由を簡潔に説明せよ.

b. 次の分子およびイオンは直線構造と折れ曲がり構造のいずれをとるか. それぞれのルイス構造式を書き, その構造を予想せよ.

(i)  $\text{NO}_2$

(ii)  $\text{SO}_2$

(iii)  $\text{XeF}_2$

(iv)  $\text{N}_3^-$

B.  $\text{MgO}$  と  $\text{NaF}$  はいずれも  $\text{NaCl}$  型の結晶格子をもち, それぞれ格子エンタルピーは,  $3926 \text{ kJ mol}^{-1}$  と  $901 \text{ kJ mol}^{-1}$  と見積もられている.  $\text{MgO}$  の方が大きな格子エンタルピーをもち, 安定な結晶格子を生成する理由を簡潔に説明せよ.

C.  $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  の  $\text{H}_2\text{O}$  を一つずつ  $\text{NH}_3$  に置き換えて  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  を生成する反応におけるそれぞれの平衡定数 (逐次平衡定数) を  $K_1, K_2, K_3, K_4, K_5, K_6$  とする.  $\log K_1 = 2.79$ ,  $\log K_2 = 2.26$ ,  $\log K_3 = 1.69$ ,  $\log K_4 = 1.25$ ,  $\log K_5 = 0.74$ ,  $\log K_6 = 0.03$  としたとき, 次の反応の平衡定数  $\beta_6$  を求めよ. 計算過程を簡潔に示し, 有効数字 2 桁で答えよ. ただし,  $\log$  は常用対数である.



次ページに続く

D. 次の問いに答えよ.

a. 圧電性とはどのような性質か, 簡潔に説明せよ.

b. 有機溶媒の乾燥には様々な手法がある. 次の物質を用いて有機溶媒を乾燥させる際の原理を簡潔に説明せよ.

(i) 塩化カルシウム

(ii) 水素化カルシウム

c. チョクラルスキー法を用いて工業的にケイ素単体の単結晶を作製する際に, 石英るつぼが用いられる理由を簡潔に説明せよ.

E. 次の問いに答えよ. 設問 b および設問 c については計算過程を簡潔に示せ. なお, 水溶液中での化学種の活量係数はすべて 1.000 とする.

a. 塩化物イオンの沈殿滴定に用いられるモール法について, イオン反応式を用いて簡潔に説明せよ.

b. 沈殿滴定の一種であるフォルハルト法は,  $\text{Fe}^{3+}$  を指示薬としてチオシアン酸カリウム (KSCN) 標準溶液で  $\text{Ag}^+$  を定量する方法である.  $\text{Ag}^+$  と  $\text{Fe}^{3+}$  を含む溶液に KSCN 標準溶液を加えていくと,  $\text{AgSCN}$  (溶解度積  $K_{\text{sp}}$  は  $1.0 \times 10^{-12} (\text{mol dm}^{-3})^2$  とする) が沈殿する. 当量点以降では,  $\text{SCN}^-$  は  $\text{Fe}^{3+}$  と反応して  $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$  を生成し赤色を呈する. この滴定において, 当量点における  $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$  の濃度  $[\text{mol dm}^{-3}]$  を有効数字 2 桁で答えよ. ただし,  $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$  の安定度定数  $K_{\text{stab}}$  は  $1.4 \times 10^2 (\text{mol dm}^{-3})^{-1}$  であり, 当量点における  $\text{Fe}^{3+}$  の濃度を  $0.25 \text{ mol dm}^{-3}$  とする.

次ページに続く

- c. EDTA 滴定において、 $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$  の  $\text{Ca}^{2+}$  を含む水溶液  $50.0 \text{ cm}^3$  に  $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$  の EDTA 標準溶液を  $50.0 \text{ cm}^3$  加えた。このときの  $\text{pCa}$  ( $= -\log [\text{Ca}^{2+}]$ ) を有効数字 2 桁で答えよ。なお、錯体を形成していない全 EDTA 濃度 ( $C_L'$ ) に対する遊離  $\text{EDTA}^{4-}$  の濃度の割合は 0.370,  $\text{Ca-EDTA}^{2-}$  錯体の安定度定数  $K_{\text{stab}}$  は  $5.00 \times 10^{10} (\text{mol dm}^{-3})^{-1}$  であり,  $[\text{Ca-EDTA}^{2-}] \gg C_L'$  が成り立つものとする。
- F. 金属イオンが  $d^2$  電子配置をもつ正四面体型金属錯体と、金属イオンが  $d^1$  電子配置をもつ正八面体型金属錯体を比較したとき、どちらの金属錯体の結晶場安定化エネルギーが大きいと予想されるか。そのように考えた理由とともに記せ。ただし、それぞれの錯体の結晶場分裂の大きさを  $\Delta_{\text{tet}}$ ,  $\Delta_{\text{oct}}$  とし,  $\Delta_{\text{oct}} = 2\Delta_{\text{tet}}$  の関係があるとする。
- G. 反磁性の  $\text{trans-[NiBr}_2(\text{PEtPh}_2)_2]$  ( $\text{PEtPh}_2 = \text{エチルジフェニルホスフィン}$ ) は加熱により、同じ組成をもつ常磁性の化合物に変換される。この反応では、どのような構造変化が起こっていると考えられるか。そのように考えた理由とともに記せ。
- H. 金属錯体の電子遷移について次の問いに答えよ。
- a. 金属と配位子の間の電子移動を伴う電荷移動遷移と、 $d-d$  遷移を比較した場合、どちらの遷移の方が強い吸収を示すか。そのように考えた理由とともに記せ。

- b.  $[\text{MnO}_4]^-$  は配位子から金属への電荷移動遷移を 528 nm に示すのに対して,  $[\text{TcO}_4]^-$  はその電子遷移を 286 nm に示す. このことから,  $[\text{MnO}_4]^-$  と  $[\text{TcO}_4]^-$  ではどちらの錯体の金属イオンの方が還元されやすいと考えられるか. そのように考えた理由とともに記せ. なお, Mn と Tc はいずれも 7 族の元素である.

I. 次の問いに答えよ.

- a. メチルリチウムはエーテル中で四量体として存在する. この四量体の構造を図示せよ.

- b. 有機金属化合物には特徴的な反応形式がいくつかある. 式 (1) の Grignard 反応剤の生成反応は何という形式の反応か. 下の①~⑤の中から一つ選べ.



- ① トランスメタル化    ② 酸化的付加    ③ 還元的脱離  
④  $\beta$ -脱離    ⑤ 移動挿入

- c. コバルト錯体  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  におけるコバルトの形式酸化数とコバルト周りの価電子総数を答えよ. ただし, コバルトは 9 族の元素である.

J. 八面体錯体の配位子場に関連する次の問いに答えよ.

- a. 同一の配位子が異なる結合様式で金属に配位することを結合異性または連結異性とよぶ. 結合異性を示す配位子として,  $\text{NO}_2^-$  がよく知られている.

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]^{2+}$  の二つの異性体を区別して図示せよ.

次ページに続く

b. 配位子には、配位子場分裂の大きさ ( $\Delta_{\text{oct}}$ ) に関連する次のような序列がある.



この序列において、設問 a で考えた配位子  $\text{NO}_2^-$  は、一方の結合様式ของときはアに、もう一方の結合様式ของときはイに位置する. 設問 a で解答した二つの異性体のうち  $\text{NO}_2^-$  の結合様式がアに対応するのはどちらであるか. また、その異性体の色を記せ.

c. 設問 b に示した序列において、配位子  $\text{Br}^-$  や  $\text{Cl}^-$  は金属イオンに対して  $\pi$  相互作用することで  $t_{2g}$  準位の安定化と  $t_{2g}^*$  準位の不安定化をもたらす.  $\pi$  相互作用がないと仮定した錯体と比べると  $\Delta_{\text{oct}}$  の大きさはどうなるか. その理由を分子軌道図を描いて説明せよ.



## [C-4]

A. 生物の代謝に関する次の文章を読み、下の問いに答えよ。

グルコースは  によって代謝され、最終的にピルビン酸が生じる。  
<sup>①</sup>好气的条件下ではピルビン酸から酸化的脱炭酸によって  が生成する。  
 生成した  は  と反応して  となり、クエン酸サイ  
 クルによって酸化される。最終的にピルビン酸の構成炭素原子は全て CO<sub>2</sub> とな  
 る。また、アミノ酸もクエン酸サイクルによって代謝され、例えばグルタミン  
 酸は酸化的脱アミノによってクエン酸サイクルの中間体である  とな  
 り、また  はアミノ転移によって  となり代謝される。<sup>②</sup>ク  
 エン酸サイクルの反応過程によって還元された電子伝達体により、 の  
 内膜で電子伝達が起こる。<sup>③</sup>この電子伝達で生じたギブスエネルギーを利用して  
ATP が合成される。一方、酸化された電子伝達体は再利用される。

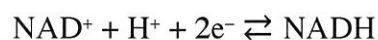
a. 空欄  に当てはまる代謝経路の名称、 ~  に  
 当てはまる化合物の名称、および  に当てはまる細胞小器官（オル  
 ガネラ）の名称をそれぞれ記せ。

b.  ~  の化合物の構造式を記せ。

c. 下線部(1)について、この反応を触媒する酵素の名称を記せ。

d. 下線部(2)の電子伝達によって、最終的に電子を受容して還元される分子の  
 名称を記せ。

e. 下線部(2)の還元型電子伝達体の一つは NADH である。次の式は NADH の  
 酸化還元反応の半反応式である。



次ページに続く

この半反応の標準還元電位は $-0.315\text{ V}$ である。この半反応の標準ギブスエネルギー変化を有効数字2桁で求め、計算過程とともに記せ。ファラデー定数は $96485\text{ J}\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ とする。

- f. クエン酸サイクルで生じ、電子伝達を引き起こす NADH 以外の還元型電子伝達体の名称を略号で記せ。
- g. 設問 f の還元型電子伝達体が生じるクエン酸サイクルの化学反応について、電子伝達体以外の反応物と生成物の名称をそれぞれ記せ。
- h. 下線部(3)について、次の問いに答えよ。  
 (i) ATP を合成する酵素の名称を記せ。  
 (ii) 電子伝達によって ATP が合成される機構を簡潔に説明せよ。
- i. 化合物 (イ) は脂肪酸の代謝によっても生じる。脂肪酸から合成され、動物のエネルギー貯蔵物質として細胞内に最も大量に存在する脂質の名称、および構造式を例にならって記せ。ただし炭化水素鎖は R を用い、異なる炭化水素鎖は  $R_1$ ,  $R_2$  のように添え字を用いて記せ。

(例) 名称：脂肪酸      構造式：
$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$$

- j. 設問 i の脂質は水溶液中で脂質二分子膜を形成しないが、グリセロリン脂質は形成する。その理由を二つの化合物の性質の違いに基づき、簡潔に説明せよ。

B. 次の文章を読み、下の問いに答えよ。

DNA ポリメラーゼは DNA を鋳型として、相補鎖を 5'→3'方向にのみ合成する活性を有する。この活性のために、(1)細胞内で二本鎖 DNA が複製される際には、二本鎖 DNA はほどかれて一本鎖 DNA となり、それぞれの一本鎖を鋳型として DNA が合成される。(2)しかし、それぞれの鎖が合成される機構は異なる。また、(3)高等真核生物では DNA 複製に伴って、染色体の末端が短縮する。

- a. 下線部(1)について、DNA 複製の際に二本鎖 DNA をほどく酵素の名称を記せ。
- b. 下線部(2)について、二本鎖 DNA のそれぞれの鎖が合成される機構は異なっている。どのように異なっているか簡潔に記せ。
- c. 下線部(3)について、染色体の末端が短縮する機構を簡潔に記せ。
- d. 下線部(3)について、ガン細胞などは、ある酵素によって染色体の末端を延長する機構を有するために短縮が起らない。この酵素の名称を記せ。また、この酵素による染色体末端を延長する機構を簡潔に記せ。
- e. 下線部(3)について、染色体の末端はグアニンが豊富であり、グアニン同士が非ワトソン・クリック塩基対を形成している。2分子のグアニンが形成する非ワトソン・クリック塩基対について、グアニンの構造式を記述して、2分子間の水素結合を点線で示せ。

C. 次の文章を読み、下の問いに答えよ。

(1)二本鎖 DNA 構造の安定性は、その融解温度 ( $T_m$ ) によって判断できる。この  $T_m$  をもとに設計した DNA プライマーを使用して、(2)ポリメラーゼ連鎖反応 (PCR) により DNA 断片を増幅した。

- a. 下線部(1)について、二本鎖 DNA 構造の安定化に寄与する相互作用を二つあげよ。
- b. 下線部(1)について、 $T_m$  を吸光光度計によって求める方法を簡潔に記せ。
- c. 下線部(1)について、同じ塩基数の二種類の二本鎖 DNA を、同じ溶液に別々に溶かして  $T_m$  を測定したところ、一方の DNA 鎖の溶液がより高い  $T_m$  を示した。高い  $T_m$  を示した溶液の DNA 鎖はもう一方の DNA 鎖に比べ、どのような塩基に富むと考えられるか。その理由とともに記せ。
- d. 下線部(1)について、同一の二本鎖 DNA を組成の異なる二つの溶液に溶かして  $T_m$  を測定したところ、それぞれ異なる  $T_m$  を示した。高い  $T_m$  を示した溶液は、もう一方の溶液と比べ、何が異なっていると考えられるか。異なっていると考えられる要因を一つあげ、理由とともに記せ。ただし、二つの溶液中の DNA 濃度、および pH は同じであるとする。

e. 下線部(2)について、PCR は反応温度を変化させることで DNA を増幅させることができる。次に、ある PCR の反応サイクルの例を示す。①～③のそれぞれの段階で、DNA 合成において何が起きているか説明せよ。

① 98 °C, 5 秒

② 55 °C, 10 秒

③ 72 °C, 80 秒

(①, ②, ③を 30 サイクル繰り返す)

f. 設問 e の PCR において、鋳型 DNA は変更せず、DNA プライマーを変更して反応を行いたい。DNA プライマーの  $T_m$  が異なるとき、①～③のいずれの段階を変更すればよいか。また、その段階の温度または時間のどちらを変更すればよいか。それぞれ記せ。

g. 下線部(2)について、PCR では *Taq* ポリメラーゼのような特殊な DNA ポリメラーゼが使用される。*Taq* ポリメラーゼが使用される理由を説明せよ。

## [C-5]

A. 次の文章を読み、下の問いに答えよ。

$\alpha$  壊変や  $\beta$  壊変で娘核が生じたとき、娘核は  状態になるとは限らず、 状態になる場合もある。この場合は  $\gamma$  線が放出される。

状態の寿命は通常非常に短く、瞬間的に  $\gamma$  線が放出されるが、核種によっては寿命が長い場合もある。このような状態にある核を  といひ、寿命の長い  状態からの転移を  転移という。

$\gamma$  線を放出せずにそのエネルギーを  電子に与えて転移する場合がある。これを内部転換といひ、放出される電子を内部転換電子という。内部転換が起こる核種では、 $\gamma$  線放出と内部転換電子の放出は互いに  過程である。(1)  $\gamma$  線の放出に対する内部転換電子の放出割合を内部転換係数という。

- a. 空欄  ~  に入る適切な語を記せ。
- b. 内部転換に続いて起こる、電子の遷移に由来する現象を二つ記せ。
- c. 内部転換は原子番号の大きい原子核で多くみられる。内部転換が原子核内で起こることに留意して、その理由を簡潔に説明せよ。
- d. 内部転換と  $\beta^-$  壊変はいずれも電子を放出する壊変現象であるが、両者で異なる点として、(i) 放出される電子のスペクトルの形状の違いと (ii) 粒子の発生の有無がある。(i) および (ii) について、それぞれ簡潔に記せ。
- e. 下線部(1)に関して、ある核種の内部転換係数を  $\alpha_I$  とおいたとき、原子核のエネルギー遷移時に内部転換が起こる確率を  $\alpha_I$  を用いて記せ。

次ページに続く

f. ある $\gamma$ 線源と線量率計との間に密度  $8.0 \text{ g cm}^{-3}$ 、厚さ  $3.6 \text{ cm}$  の物質が介在する。このとき、線量率計の読みは  $1.0 \times 10^{-4} \text{ C kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$  であった。この物質の質量減弱係数を  $7.0 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$  とし、中間に介在する物質を取り去ったときの線量率計の値 [ $\text{C kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ] を求めよ。計算過程を簡潔に示し、有効数字2桁で答えよ。ただし、物質が介在するときのビルドアップ係数は3.0とし、線量率計のエネルギー依存性はないものとする。また、線源からの $\gamma$ 線はコリメートされているものとする。

B. 標識化合物に関する次の問いに答えよ。ただし、 $^3\text{H}$  の半減期は  $12.3 \text{ 年} = 3.9 \times 10^8 \text{ 秒}$ 、 $^{14}\text{C}$  の半減期は  $5700 \text{ 年} = 1.8 \times 10^{11} \text{ 秒}$  とする。また、アボガドロ定数は  $6.0 \times 10^{23} / \text{mol}$  とする。

a. 非放射性的の検体の分析に放射性物質を利用する方法として正しいものをすべて選べ。

- ① 直接希釈法      ② 放射分析      ③ 逆希釈法      ④ 放射化学分析

b. ある化合物の分子中の1個の水素を無担体の $^3\text{H}$ で標識した場合、 $^3\text{H}$ 標識化合物の比放射能 [ $\text{Bq/mol}$ ] を求めよ。計算過程を簡潔に示し、有効数字2桁で答えよ。

c. 同量の $^3\text{H}$ コレステロールを  $1.0 \text{ mL}$  のトルエン (試料1) および  $1.0 \text{ mL}$  のクロロホルム (試料2) に溶かし、それぞれ  $10.0 \text{ mL}$  の液体シンチレータとよく混合した後に、液体シンチレーションカウンターで測定するとき、計数率が低くなるのは試料1または試料2のどちらか。また、その理由を簡潔に記せ。

次ページに続く

- d.  $^{14}\text{C}$  トルエン ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ) を酸化して得られる  $^{14}\text{C}$  安息香酸 ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ) の比放射能が  $3.5 \text{ Bq/mol}$  であったとき, もとの  $^{14}\text{C}$  トルエンの比放射能 [ $\text{Bq/mol}$ ] を有効数字 2 桁で求めよ.
- e.  $^{201}\text{Tl}$  で標識された  $\text{TlCl}$  を検定したところ,  $^{201}\text{TlCl}$  の放射能は  $250 \text{ MBq}$ , 他の化学形の  $^{201}\text{Tl}$  が  $30 \text{ MBq}$ ,  $^{202}\text{TlCl}$  が  $20 \text{ MBq}$  存在していた. このときの  $^{201}\text{TlCl}$  の放射化学的純度 [%] および  $^{201}\text{Tl}$  の放射性核種純度 [%] をそれぞれ求めよ. 計算過程を簡潔に示し, 有効数字 2 桁で答えよ. ただし, それぞれの化合物間で同位体交換反応は起こらないものとする.
- f.  $^{137}\text{Cs}$  ( $\gamma$  線放出率 85 %) で標識した  $500 \text{ Bq}$  の  $\text{CsCl}$  を放射線測定器で 300 秒測定したところ, 10500 カウントであった. バックグラウンドを 60 秒測定したところ, 60 カウントであった. この放射線測定器の当該エネルギーのガンマ線に対する計数効率 [%] を求めよ. 計算過程を簡潔に示し, 有効数字 2 桁で答えよ.

C. 次の  $^{22}\text{Na}$  の壊変図式を参考にして, 下の問いに答えよ.

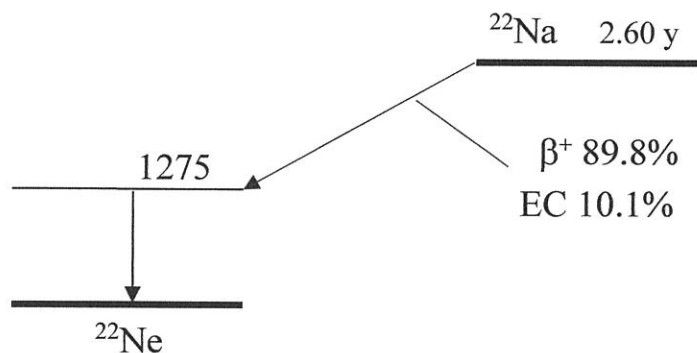


図1  $^{22}\text{Na}$  の壊変図式

次ページに続く



- a.  $^{22}\text{Na}$  の線源をゲルマニウム半導体検出器（遮蔽体無し）の至近距離に置いて  $\gamma$  線測定を行った。そのスペクトルでは、(ア) 511 keV および (イ) 1275 keV の位置の大きなピークの外、(ウ) 1786 keV の位置に小さいピークが認められた。(ア) ~ (ウ) のピークの由来をそれぞれ説明せよ。
- b. 設問 a の線源とゲルマニウム半導体検出器を鉛のみからなる遮蔽体の中に入れて  $\gamma$  線測定を行ったところ、70~90 keV 付近に何本かのピークが認められた。このピーク群の由来を説明せよ。
- c. 設問 b のピーク群が、70~90 keV 程度のエネルギーを有する  $\gamma$  線の測定の妨害となる場合、その妨害を取り除く方法を記せ。

D. 次の文章を読み、下の問いに答えよ。

ある金属に不純物として含まれるコバルトを定量することとした。まず、その金属 1.00 g に<sup>(1)</sup>熱中性子を照射してコバルトを放射化した。照射後の金属試料を塩酸に溶かして 100 cm<sup>3</sup> の溶液とした。この溶液を 2 個の容器に 10.0 cm<sup>3</sup> ずつとり、非放射性的コバルトを一方には 5.0 mg 加え、他方には 10.0 mg 加えた。その後、それぞれの溶液からコバルトを分離したところ、前者の試料溶液からは 4.3 mg のコバルトが回収され、後者の溶液からは 4.6 mg が回収された。これらのコバルト試料の  $\gamma$  線測定を行ったところ、<sup>(2)</sup>着目したピークでの計数率は、それぞれ 5160 cpm と 3480 cpm であった。

- a. 下線部(1)の核反応式を記せ。

- b. 下線部(2)のピークについての計数効率が 1.00 % であるとして、計数率が 5160 cpm であった方の試料中の放射性コバルトの比放射能 [Bq/g] を求めよ。計算過程を簡潔に示し、有効数字 2 桁で答えよ。
- c. もとの金属試料中に含まれているコバルトの質量パーセント濃度 [%] を求めよ。計算過程を簡潔に示し、有効数字 2 桁で答えよ。

E. 次の文章を読み、下の問いに答えよ。

図 2 は、ある事業所の  $\gamma$  線照射施設の平面図である。

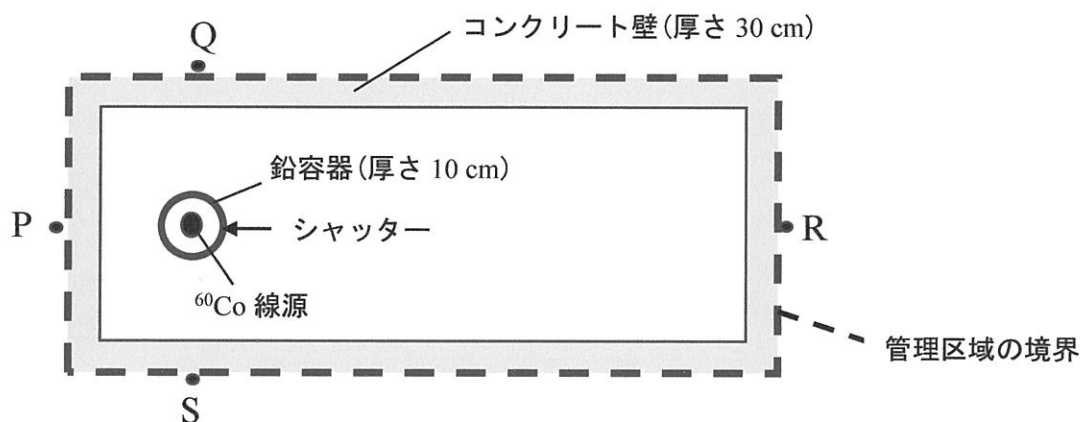


図 2  $\gamma$  線照射施設の平面図

この事業所では、図に示されるように、四面を厚さ 30 cm のコンクリート壁で囲まれた  $\gamma$  線照射施設において、 $^{60}\text{Co}$  密封線源 (60 GBq) 1 個を装備した照射装置を使用している。この施設の管理区域の境界は、破線で示されたコンクリート外壁面である。

図に示された外壁面上の点 P, Q, R, S は、線源から各外壁面までの最短距離にある点であり、その距離はそれぞれ 4 m, 5 m, 20 m, 5 m である。 $^{60}\text{Co}$  密

次ページに続く

封線源はシャッター付き鉛容器(容器, シャッターともに厚さ 10 cm)に収納されており, シャッターが閉じているとき(線源保管時)は, 全方向に対して鉛 10 cm の遮蔽能力を有している. 線源使用時に開放されるシャッターは, 点 R 方向にのみ照射口が開くようになっている.

- a. 法令により, 管理区域の境界の線量限度は, 実効線量として 1.3 mSv/3 月と定められている. 当該施設が法令の基準を満足するかどうかの評価において最も重要になると思われる点を, 点 P, Q, R, S から二つ選び, それぞれ理由とともに記せ.
- b. 設問 a で答えた二点について, 3 月間あたりの実効線量 [ $\mu\text{Sv}$ ] を求めよ. 計算過程を簡潔に示し, 有効数字 2 桁で答えよ. ただし, この計算において 3 月間は 500 時間として評価するとともに, 線源の使用時間は, この施設で認められている最大の使用時間数 (150 時間/3 月) とすること. なお, 計算には次の表の値を用いるものとし, 散乱線やスカイシャインの影響は無視できるものとする. また, 表の実効線量透過率とは, 遮蔽体が無いときの実効線量に対する遮蔽体があるときの実効線量の比をいう.

表  $^{60}\text{Co}$  からの  $\gamma$  線の実効線量率定数および実効線量透過率 (抜粋)

実効線量率定数 / $\text{mSv m}^2 \text{MBq}^{-1} \text{h}^{-1}$	実効線量透過率	
	鉛 10 cm	コンクリート 30 cm
$3.1 \times 10^{-1}$	$4.8 \times 10^{-3}$	$1.5 \times 10^{-1}$

- c. この事業所では, 線源を使用できる時間を大幅に増加させるために施設の改造を検討している. 線源を替えずに線源の使用時間を増加させるための効果的な改造案を一つ記せ.