

2022（令和4）年度

大阪大学医学部医学科

学士編入学試験問題

【化 学】

問 題 冊 子

（注 意）

- 1 問題冊子及び解答冊子は、試験開始の合図があるまで開いてはいけない。
- 2 受験番号は、解答冊子の表紙及び各解答用紙の受験番号欄に、正確に記入すること。
- 3 問題冊子は、表紙を含み6枚ある。ただし、2枚目及び6枚目は白紙である。
- 4 問題冊子又は解答冊子の落丁、印刷の不鮮明等がある場合は、解答前に申し出ること。
- 5 解答は、解答用紙の指定されたところに記入すること。枠からはみ出してはいけない。
問題冊子に解答を書いても採点されません。
- 6 問題冊子の余白は、適宜下書きに使用してよい。
- 7 問題冊子は、持ち帰ること。

I. 原子の構造と元素の周期表に関する次の文章を読んで、以下の問に答えなさい。

原子を原子番号（ Z ）の順に化学的性質の周期性により並べたのが元素の周期表である。周期表は原子の電子配置を反映しており、周期表の各ブロック（s-ブロック、p-ブロック等）は、原子の構成原理に基づき充填される副殻を示している。周期は電子殻の主量子数、族の数は価電子殻の電子の数に対応している。

問1. 原子番号順ではなく、原子量の順でもほぼ同様の表ができるが、なん箇所か原子量の順で並べると性質の周期性と逆転するところがある。この現象が起こる理由を説明しなさい。

問2. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ の電子配置を持つ元素は周期表のどのブロックに属するか。また、周期、族、元素記号を述べなさい。

問3. 第6周期の f-ブロックの元素群は何と呼ばれているか。また、この元素群において原子半径と酸化数でみられるそれぞれの系統的特徴とその原因を、電子構造の観点から説明しなさい。

問4. 図1は元素の性質の周期性を示す例である。何を示したものが答えなさい。

問5. 図1の性質で、同じ周期では族に対して右上がりの傾向にある。その理由を説明しなさい。

問6. 上記について詳しく見ると、Zn-Ga や Cd-In のところは傾向が変わっている。この理由を Zn-Ga を例に電子配置に基づいて説明しなさい。

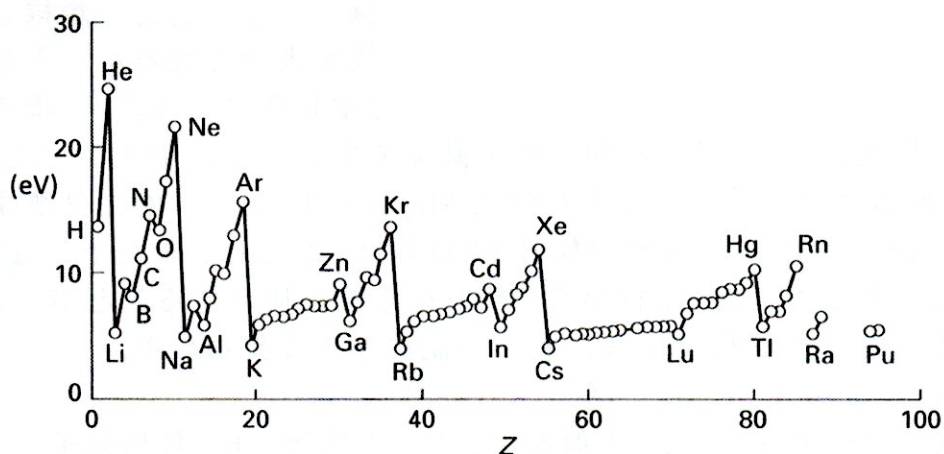


図1 元素の性質の周期性を示す例

Ⅱ．放射性同位体について以下の問に答えなさい。

- 問 1．環境中には種々の放射性同位体が存在する。その中で ^3H [12.32 年]， ^{40}K [1.28×10^9 年]， ^{222}Rn [3.824 日] の存在はよく知られている。それぞれ存在している理由（原因）を述べなさい。ここで，[括弧] 内の数値は半減期を示す。
- 問 2．上記の ^{40}K と ^{222}Rn の放射能の強さは，それぞれどのような時間変化を示すか，定性的に説明しなさい。
- 問 3．福島第一原子力発電所事故で，環境中に大量の放射性物質が放出された。 ^{137}Cs は 1.5×10^{16} Bq 放出されたと推定されている。放出された ^{137}Cs の物質量は何グラムか計算しなさい。
放射能の強さ D (Bq) は $D = \lambda N$ で求められる。ここで λ は壊変定数， N は原子の個数である。また， λ と半減期 ($T_{1/2}$) は $\lambda = 0.693 / T_{1/2}$ の関係がある。Bq は 1 秒あたりの原子の崩壊数（放射能）を表す単位であり， ^{137}Cs の半減期は 30.1 年，原子量は 137 とする。
- 問 4．医学利用されている放射性同位体に関する以下の文章中の（ア）～（カ）を適当な語句で埋めなさい。

人類初の人工放射性元素である（ア）番元素テクネチウム（Tc）は，1937 年にペリエとセグレが Mo からサイクロトロンを使って生成したが，例えば， ^{99}Tc は ^{98}Mo （（イ），n） ^{99}Tc と表される核反応（※）で生成される（n は中性子）。この同位体の（ウ）である $^{99\text{m}}\text{Tc}$ は半減期が 6 時間でベータ線を出さず 141 keV のガンマ線のみを放出するため，核医学診断に広く用いられている。 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ は，通常，原子炉中でウランの中性子照射による（エ）生成物に含まれる ^{99}Mo の（オ）壊変で生成する娘核種として得られる。ここで， ^{99}Mo （親核）と $^{99\text{m}}\text{Tc}$ （娘核）の関係を考えると，親核より娘核の半減期が短い場合，親核の壊変で娘核が増えるとその原子数に比例して娘核の放射能が大きくなるが，十分時間が経過すると，親からの娘核の供給と娘核の壊変が定常状態になる。この状態を（カ）と言う。それゆえ， $^{99\text{m}}\text{Tc}$ は 6 時間の短半減期であるが，66 時間の半減期の ^{99}Mo から常時 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ が生み出され，必要な時に Mo から Tc を化学的に分離することで $^{99\text{m}}\text{Tc}$ が得られる。さらに半減期の数倍（1 日程度）待てば，また十分な量の $^{99\text{m}}\text{Tc}$ が生じるので，何度か ^{99}Mo 試料から $^{99\text{m}}\text{Tc}$ を分離し利用することができる。

（※）以下の左の原子核反応は，右の表記法がよく使われる。

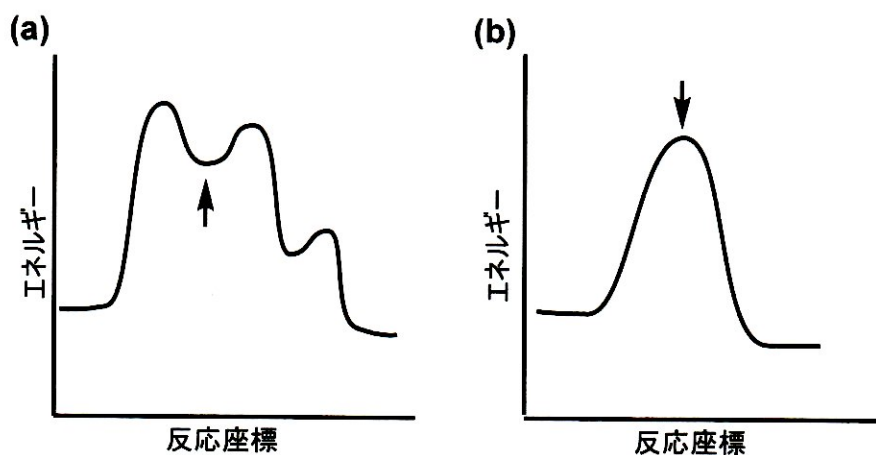


ここで，X：ターゲット，a：入射粒子，Y：生成物，b：放出粒子 である。

Ⅲ. 下記の文章を読み、問1～問3に答えなさい。

ハロアルカンは求電子的な炭素原子をもつ。そのため、非共有電子対をもつ求核剤と反応する。求核剤には水酸化物イオン(OH^-)などがある。

問1. 2種の異なるハロアルカンをそれぞれ OH^- と反応させた。ポテンシャルエネルギー図はそれぞれ下記の図(a)と図(b)のようになった。どちらのポテンシャルエネルギー図が OH^- と1-ブロモブタンまたは2-ブロモ-2-メチルプロパンとの反応か決定し、解答はハロアルカンの化学構造で書きなさい。



問2. 図(a)と図(b)では遷移状態や中間体が形成される。図中の矢印で示した位置の遷移状態、または中間体の化学構造を立体化学に注意して、破線-くさび形表記法で書きなさい。中間体は原子軌道の混成を考慮して書きなさい。

問3. 図(a)と図(b)の反応系の濃度 $[\text{OH}^-]$ を上げた。それぞれの反応で観察される反応速度の変化と生成物を書きなさい。生成物が複数存在する場合には、副生成物も書きなさい。

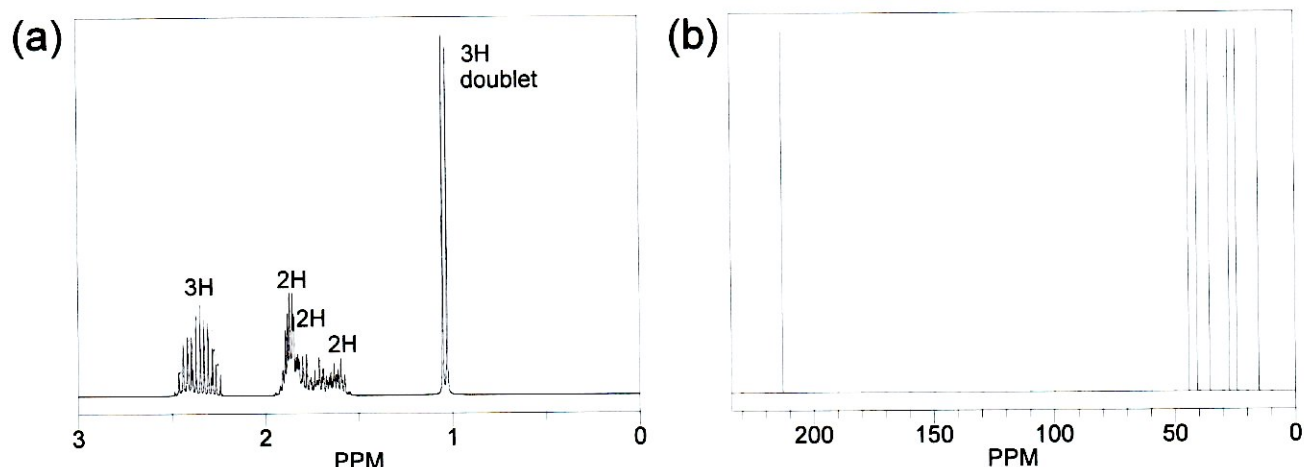
IV. 下記の文章を読み、問1～問4に答えなさい。

$C_7H_{12}O$ で示される環式化合物 A は、下記の水素核磁気共鳴スペクトル(a)と炭素核磁気共鳴スペクトル(b)を与える。低温で、適切な塩基と溶媒を用いて、3-ブテン-2-オンと A の反応を行い、水酸基を含む中間生成物である環縮合炭素をもつ多環式化合物 B を経て、さらに加熱を行うことで α,β -不飽和カルボニル環式化合物 C を得た。

酸触媒を用いて、1,2-エタンジオールと環式化合物 C を反応させることで環式化合物 D を得た。環式化合物 D にペルオキシエタン酸を反応させることで環式化合物 E を得た。

続いて、環式化合物 E にフッ化水素を反応させることで、アルコール基を有する環式化合物 F を得た。化合物 F に酸触媒で加水分解を行い、カルボニル基を有する環式化合物 G を得た。

なお、水素核磁気共鳴スペクトルと炭素核磁気共鳴スペクトルの測定溶媒には、重クロロホルム($CDCl_3$)を用いており、基準物質としてテトラメチルシラン(TMS)を用いた。水素核磁気共鳴スペクトルでは、積分値を“1H”, “2H”, “3H”, また二重線を“doublet”として表記する。また遠隔スピン結合は無視する。炭素核磁気共鳴スペクトルでは、プロトンとのスピン結合は、広帯域デカップリングにより除去している。



（Ⅳの続き）

- 問 1. 化合物 A の化学構造を示し，決定に至った経緯を，組成式と水素核磁気共鳴スペクトルと炭素核磁気共鳴スペクトルに基づいて記述しなさい。
- 問 2. 化合物 B と C の化学構造を書きなさい。化合物 C の立体異性体は無視してよい。
- 問 3. 化合物 D と E の化学構造を書きなさい。
- 問 4. 化合物 F と G の化学構造を立体化学に注意して，破線－くさび形表記法を用いて書きなさい。