

2020 年度

東京都立大学大学院（現 首都大学東京大学院）

大学院理学研究科 博士前期課程

化学専攻入学試験（夏季入試）

化学Ⅱ問題

（11：30～12：50）

注意事項

- ◎ 試験開始の合図があるまで、頁をめくって問題を見てはいけません。
- ◎ 問題冊子（1部）、答案用紙（4枚）および計算用紙（1枚）が配布されていることを確認して下さい。確認したら、答案用紙すべてに受験番号と氏名を記入して下さい。もし問題冊子、答案用紙および計算用紙のすべてがそろっていない場合には申し出て下さい。
- ◎ 化学Ⅱ問題は、**1**～**4**の合計4題出題されています。
 - 無機・分析化学（問題 **1**）
 - 物理化学（問題 **2**）
 - 有機化学（問題 **3**）
 - 生物化学（問題 **4**）

受験生は4題中から任意に2題を選択して解答して下さい（3題以上解答してはいけません）。

- ◎ 答案用紙1～2枚に1問ずつ解答して下さい。なお、物理化学は問1と問2は別々の答案用紙に記入して下さい。答案用紙に問題番号を必ず記入して下さい。表面に書ききれないときは裏面を用いても構いません。ただし、その場合には表面の下段に「裏面有」と記載して下さい。裏面に解答する時は、「裏面」と印刷されている文字が正しく読めるようにして、1行目から書いてください。

1 (その1)

問1 比色分析に関する次の問いに答えなさい。

(1) 金属 M、配位子 X の反応によって錯体 MX_n が生成する反応は

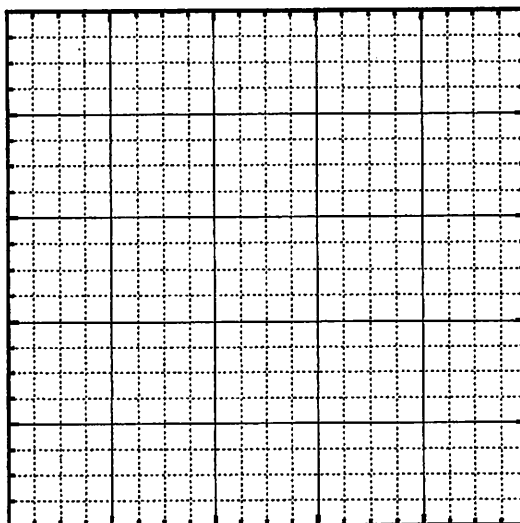


のように表記される。この反応によって生成される錯体 MX_n の n の値は、連続変化法によって求めることができる。連続変化法では M と X のモル数の和を一定にして、反応物のモル分率を変え、その組成が異なる一連の溶液の吸光度を、錯体が最高の吸光係数を示す波長で測定する。M と X の反応については、表 1 のデータが得られた。A 溶液は M の濃度が $0.0100 \text{ mol L}^{-1}$ であり、B 溶液では X の濃度が $0.0100 \text{ mol L}^{-1}$ である。また、吸光度の測定値は MX_n の濃度を表すものとする。

表 1 連続変化法による A 溶液と B 溶液の量と吸光度の関係

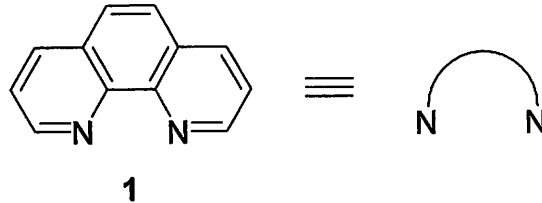
溶 液	A [mL]	B [mL]	吸光度(Abs)
1	10.00	0.00	0.000
2	9.00	1.00	0.100
3	7.00	3.00	0.350
4	5.00	5.00	0.600
5	3.00	7.00	0.900
6	2.00	8.00	1.000
7	1.00	9.00	0.500
8	0.00	10.00	0.000

上のデータをもとに錯体 MX_n の n の値を決定しなさい。解答の過程においては下のグラフ用紙を利用し、解答用紙には縦軸と横軸の名称を明記してグラフの概形を描きなさい。



1 (その2)

- (2) 1 L あたり 3.00 mg の Fe (II) が含まれている溶液がある。1,10-フェナントロリン **1** を用いて Fe (II) を錯体とし、1.0 cm のセルを使用してその吸光度を測定したところ 0.600 あった。鉄 (II) 錯体のモル吸光係数 (ϵ) を、有効数字 2 桁で求めなさい。ただし、Fe の質量数は 56.0、鉄 (II) 錯体の分子量は 600 とする。



1,10-フェナントロリン **1** の分子構造 (左) と省略形 (右)

- (3) 1,10-フェナントロリン **1** と Fe (II) が形成する錯体の構造を描きなさい。1,10-フェナントロリン **1** の構造は、省略形を用いて描いても良い。もし、異性体を与える可能性がある場合には、すべての異性体の構造を描きなさい。
- (4) (2) で調製した鉄 (II) 錯体の溶液は赤色を示し、おおよそ 500 nm に吸収極大を有する。この吸収帯の電子遷移の種類を、以下の選択肢の中から選び、その機構を説明しなさい。
- (ア) d-d 遷移 (イ) n- π^* 遷移 (ウ) π - π^* 遷移 (エ) MLCT 遷移 (オ) LMCT 遷移

問2 硫酸の二段階の酸解離のうち、第一段階は強酸 (完全電離) と見なしてよいが、第二段階は弱酸として扱う必要がある。第二酸解離定数 (モル濃度酸解離定数) を K (mol L^{-1}) として、モル濃度 C (mol L^{-1}) の希硫酸の水素イオン濃度を考えるための次の (1) ~ (5) に答えなさい。ただし、化学種 X のモル濃度を $[X]$ で表すものとする。イオンの活量係数は 1 とし、水の自己プロトリスの効果は無視してよい。

- (1) 硫酸とその解離イオンの物質収支を表す式、および水溶液中の電荷収支を表す式は、以下のようになる。

$$\text{物質収支: } \boxed{\text{①}} = [\text{HSO}_4^-] + \boxed{\text{②}}$$

$$\text{電荷収支: } \boxed{\text{③}} = [\text{HSO}_4^-] + \boxed{\text{④}}$$

上記の $\boxed{\text{①}}$ ~ $\boxed{\text{④}}$ に入る文字式を答えなさい。

- (2) $[\text{H}^+]$ を導出するための方程式を K と C を用いて表しなさい。
- (3) 酸解離定数 $K = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ 、濃度 $C = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ のときの $[\text{H}^+]$ の値を有効数字 2 桁で求めなさい。
- (4) $[\text{H}^+] = 2C - x$ とおいて (2) で導出した方程式に代入すると、 x の 2 次方程式が得られる。 C が $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ 以下のとき、 x^2 の項は無視できるものとする。このとき、 $[\text{H}^+]$ を K と C を用いて表しなさい。
- (5) 第二段階まで完全電離と見なせる場合の水素イオン濃度は $2C$ となる。酸解離定数を $K = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ とするとき、縦軸を $[\text{H}^+]/2C$ 、横軸を C として、 $C = 1.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-3}$

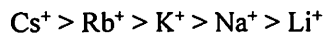
1

(その3)

mol L^{-1} の範囲でグラフの概形を描きなさい。この際、 $C=1.0\times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ 及び $C=1.0\times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ のときの縦軸の値を有効数字2桁で記しなさい。また、グラフの横軸は対数目盛りで表しなさい。

問3 イオン交換に関する次の問いに答えなさい。

- (1) 乾燥したH型強酸性陽イオン交換樹脂0.500gをカラムに詰め、溶出液が中性になるまで5.00% MgCl_2 水溶液をカラムに通した。その後、 $5.00\times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ NaOH 水溶液で溶出液を滴定したところ、終点までに30.00 mLを要した。次の問いに答えなさい。計算過程も示しなさい。
- (ア) このイオン交換樹脂の交換容量〔樹脂1gあたりに吸着されるイオンの電荷量〕(meq g^{-1})を求めなさい。
- (イ) イオン交換樹脂に吸着した Mg^{2+} の量(mol)を求めなさい。
- (2) 強酸性陽イオン交換樹脂に対する陽イオンの吸着の強さは、樹脂固定基と吸着イオンとの間の相互作用(主に静電引力)の強さに支配される。アルカリ金属イオンの吸着の強さは次の通りであるが、このようになる理由を答えなさい。



2

(その1)

問1 ピリジン分子のヒュッケル分子軌道に関する、以下の(1)~(5)に答えなさい。ただし、ピリジン分子中の炭素および窒素のラベル、および軸は次の図1のように定義する。

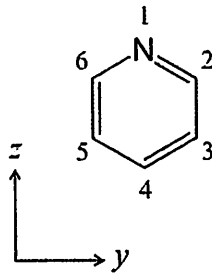


図1 ピリジン分子中の原子のラベルと軸の定義

- (1) ピリジン分子の安定構造は点群 C_{2v} に属する。次の表中の に入る B_2 既約表現の各対称操作に対する指標を求め、 C_{2v} 点群の指標表を完成させなさい。

	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2					y, R_x	yz

- (2) ピリジン分子の π 電子波動関数を計算するための、ヒュッケル法の永年行列式を書きなさい。ただし、C 原子のクーロン積分を α_C 、N 原子のクーロン積分を α_N 、C-C 間の共鳴積分を β 、N-C 間の共鳴積分を γ とする。
- (3) 各原子の規格化された p_x 軌道を $\varphi_1 \sim \varphi_6$ とする。このとき、 B_1 既約表現の基底となる規格化された対称軌道の1つは、次のような線形結合によって与えられる。

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_2 + \varphi_6)$$

同様に、 $\varphi_1 \sim \varphi_6$ の適当な線形結合を考えることで、 B_1 既約表現の基底となる残り3つの規格直交化された対称軌道、および A_2 既約表現の基底となる2つの規格直交化された対称軌道を求めなさい。

2

(その2)

- (4) (3)で得られた対称軌道を使って、(2)の永年行列式をブロック対角形に変換しなさい。
ただし、行列の各行、ないし各列に対応する対称軌道を明記すること。
- (5) A_2 既約表現に属する 2 つの軌道に関する永年行列式を解き、軌道エネルギーを求めなさい。また、それぞれの軌道エネルギーに対応する分子軌道の概形を例にならって描きなさい。

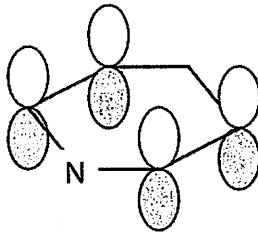


図2 分子軌道の例

2 (その3)

問2 大きさが変化する分子が存在し、その分子は2つの状態A、Bをとるものとする。状態Aにおける分子のエネルギーを0、長さを a とし、状態Bにおける分子のエネルギーを ϵ 、長さを b とする(ただし、 $\epsilon > 0$ および $a > b$ とする)。このような分子 N 個が、図3のように直線上で鎖状につながっているとする。ただし、隣接する分子はつながっているという以外に、分子間には相互作用はないとし、ボルツマン分布が適用できるものとする。以下の(1)~(6)に答えなさい。なお、ボルツマン定数は k_B とする。

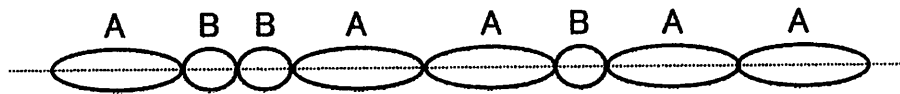


図3

- (1) 温度 T において、1つの分子が状態A、Bをとる確率 p_A 、 p_B を求めなさい。
- (2) 温度 T において、鎖全体のエネルギー E の平均値 $\langle E \rangle$ を求めなさい。
- (3) 温度 T において、鎖全体の長さ L の平均値 $\langle L \rangle$ を求めなさい。ただし、鎖全体の長さは状態Aと状態Bの分子の長さの和で与えられるとする。
- (4) $T \rightarrow 0$ の極限における $\langle E \rangle$ と $\langle L \rangle$ を求めなさい。また、この極限での分子の状態について30字以内で説明しなさい。
- (5) $T \rightarrow \infty$ の極限における $\langle E \rangle$ と $\langle L \rangle$ を求めなさい。また、この極限での分子の状態について30字以内で説明しなさい。
- (6) (5)までの結果を用いて、 $\langle E \rangle$ と $\langle L \rangle$ を温度 T に対してプロットしたグラフの概形をそれぞれ示しなさい。

3

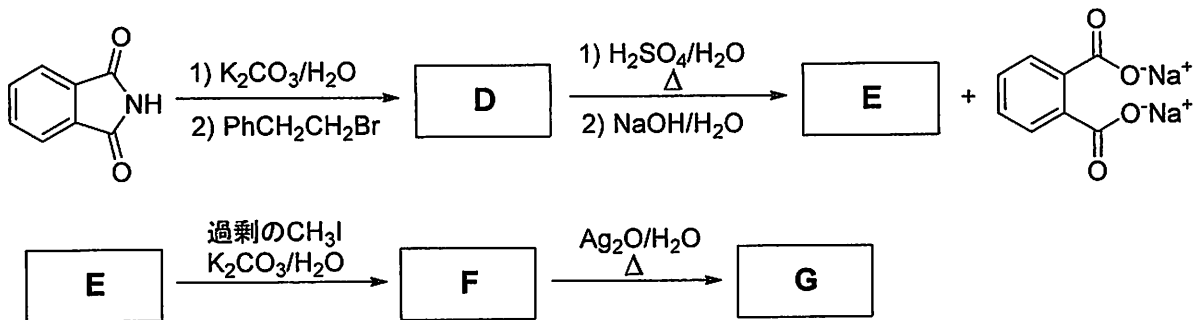
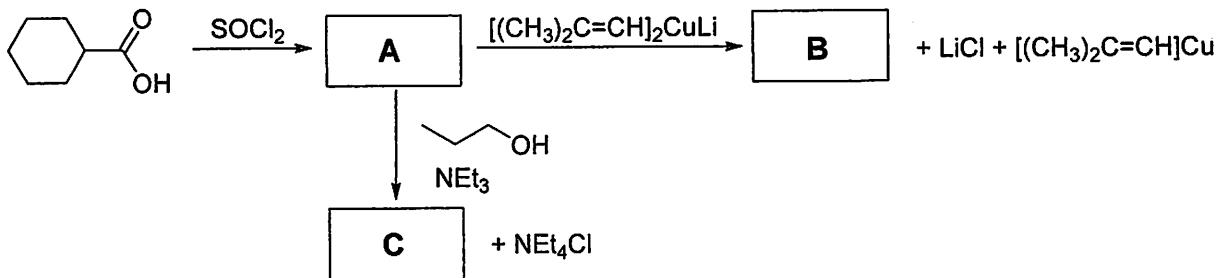
(その1)

問1 次の(1)、(2)に答えなさい。

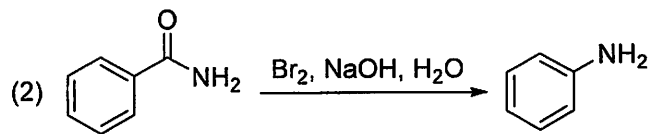
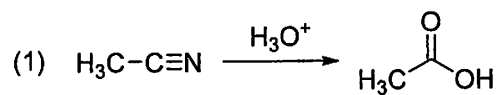
(1) シス-1,3-ジメチルシクロヘキサンの二つのイス型配座を書きなさい。また、どちらの配座がより安定であるか、理由とともに答えなさい。

(2) ベンゼンに AlCl_3 存在下、1-クロロプロパンを用いて Friedel-Crafts 反応を行ったところ、*n*-プロピルベンゼンではなく、クメン [(1-メチルエチル)ベンゼン] が主生成物として得られた。この理由を 100 字以内で説明しなさい。

問2 次の反応の A~G に当てはまる化合物の構造式を書きなさい。

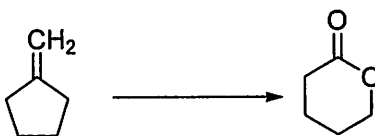


問3 次の反応(1)、(2)の反応機構を曲がった矢印を用いて書きなさい。

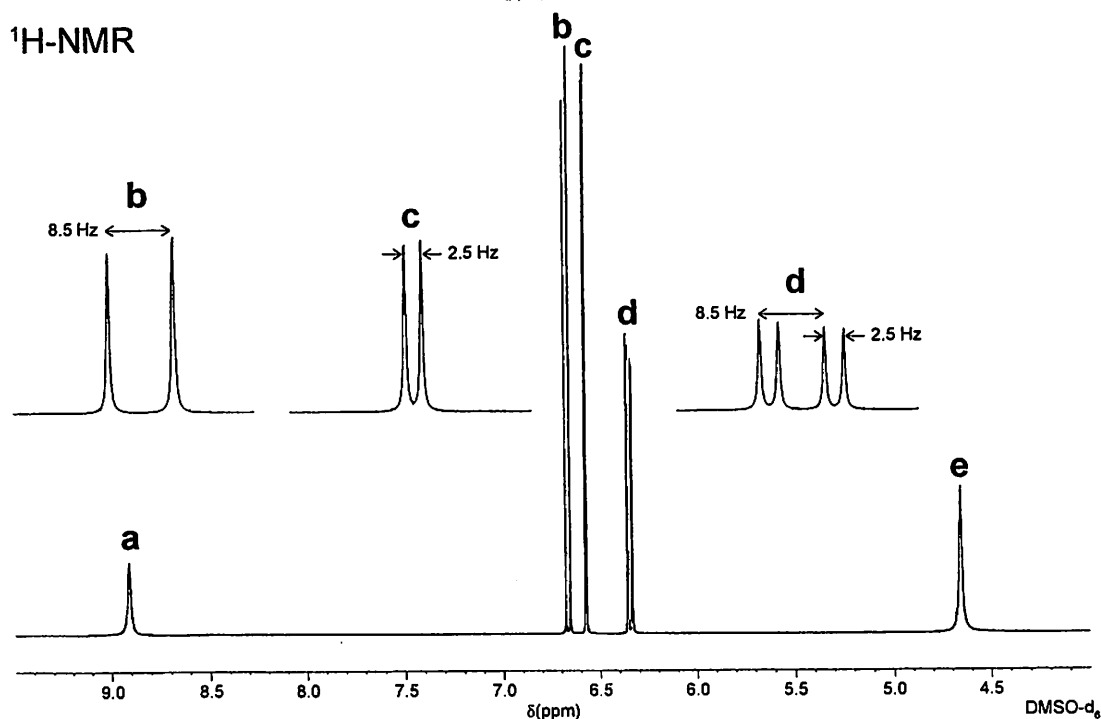
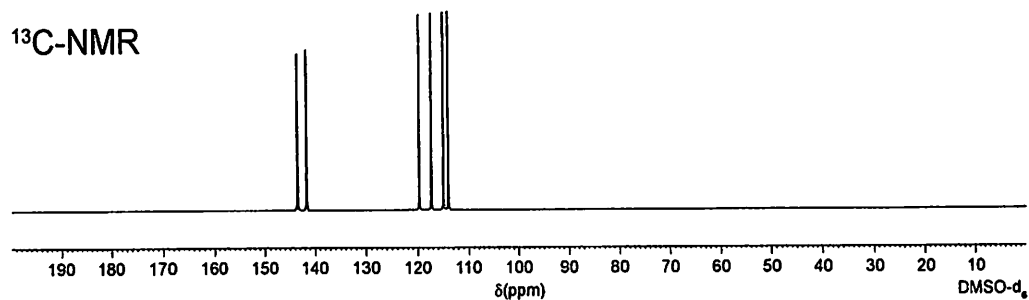


3 (その2)

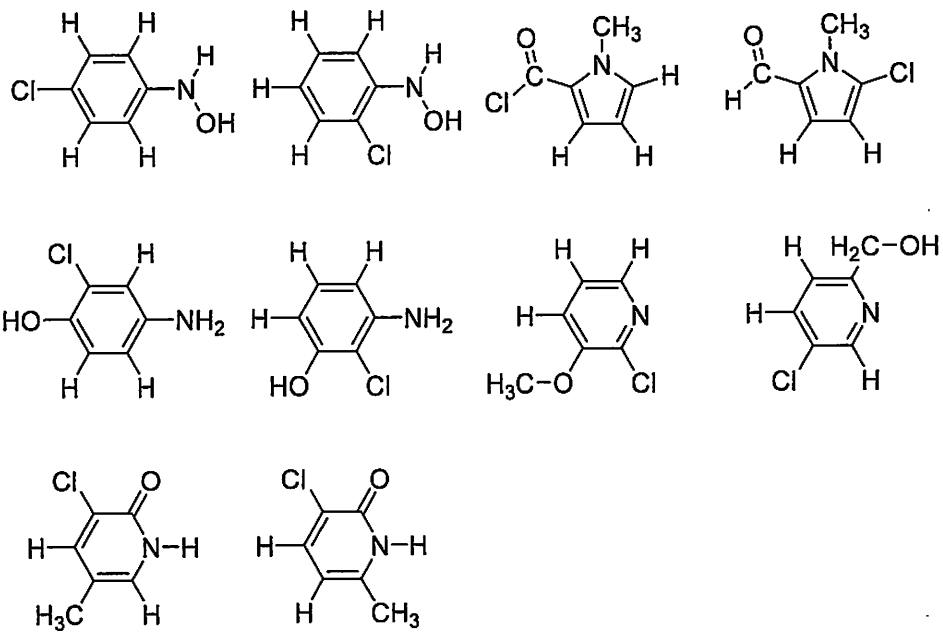
問4 次に示す出発物質から目的物を合成する反応式を書きなさい。ただし、一段階で合成できるとは限らない。



問5 分子式が C_6H_6ClNO である化合物 **X** の ^{13}C -NMR および 1H -NMR スペクトルを下に示した。 1H -NMR スペクトルで観測された **a**~**e** のシグナルのうち、**b**~**d** についての拡大図も示してある。またシグナル **a** と **e** は重水の添加により消失する。このとき化合物 **X** は次頁の 10 種の化合物のいずれと考えられるか、1 つ選んでその構造式を書き写しなさい。また 1H -NMR スペクトルにおけるシグナル **c** を与える水素原子を書いた構造式の中に \bigcirc で囲んで示しなさい。



3 (その3)



問1 次の文章を読んで、以下の(1)～(5)に答えなさい。

ヒトの染色体の末端には **a** と呼ばれる領域があり、六塩基対(TTAGGG)からなる反復配列が存在している。細胞は分裂に先立って (ア) DNA複製 を行う。複製ポリメラーゼは、**b** によって合成された RNA プライマーから DNA 合成を開始する。そのため、DNA 末端の鋳型鎖 3' に対応する部分の DNA は複製されないことになる。その結果、DNA 末端部位では細胞分裂のたびに RNA プライマー分だけ **a** が短縮することになる。これを末端複製問題という。この問題は末端の反復配列が **c** と呼ばれる酵素によって合成されることで解決される。

染色体中央にある狭窄部位にも反復配列からなる **d** と呼ばれる領域が存在している。**d** には、細胞分裂時に複数のタンパク質が集合し、キネトコアが形成される。キネトコアに **e** が接続し、**e** アセンブリーチェックポイントが不活性化した後、細胞分裂期が後期に移行する。このとき (イ) 姉妹染色分体間を接着しているコヒーシンが分解 され、両極から接続した **e** の張力によって染色体は分離する。

- (1) **a** ～ **e** に当てはまるもっとも適切な語句を答えなさい。
- (2) 下線部 (ア) の DNA 複製においてみられる岡崎フラグメントとは何か説明しなさい。
- (3) 細胞分裂期の前期、中期に起こることを下の(i)～(iv)から選んでそれぞれ答えなさい。
 - (i) 染色体脱凝縮
 - (ii) 染色体が赤道面に並ぶ
 - (iii) 染色体凝集
 - (iv) 細胞質分裂
- (4) 下線部 (イ) の分解機構について、以下の語群の用語を全て用いて 150 文字程度で説明しなさい。

語群：選択的、ユビキチン、セパレーズ、APC (後期促進複合体)
- (5) 細胞周期が G2 期から M 期に移行する際には、CDK/サイクリン複合体の活性が必要となる。M 期移行時の CDK/サイクリン複合体の活性化と終了後の不活性化の機構を 150 文字程度で説明しなさい。

問2 次の文章を読んで、以下の(1)～(4)に答えなさい。

(ア)ヌクレアーゼと呼ばれる酵素はDNA鎖を切断する反応を触媒する。DNA鎖を切るのではなく、DNA鎖どうしを繋げる酵素もある。このような酵素は(イ)DNAリガーゼ(DNA ligase、繋ぐという意味の動詞はligate)と呼ばれている。遺伝子工学ではDNA鎖を任意の場所で正確に切断し、生じた断片を繋いで新しいDNAを作製することができる。制限酵素は特定のDNA配列を認識して切断する。

- (1) 下線部(ア)のヌクレアーゼはエキソヌクレアーゼとエンドヌクレアーゼに大別される。これらの違いについて説明しなさい。また、制限酵素はどちらに分類されるのか答えなさい。
- (2) 図1に示すように*EcoRI*と*PstI*で切断したプラスミドDNA断片を、*MfeI*と*NsiI*によって切断したDNA断片とDNAリガーゼを用いて繋げた。異なる制限酵素によって生成したDNA末端どうしが繋がった理由を、図2に示すこれらの制限酵素による切断片の形状を参考にして答えなさい。
- (3) 図1に示すDNAリガーゼによるDNAを繋げる反応溶液に、制限酵素の*MfeI*、*NsiI*、*EcoRI*、*PstI*を添加した。その結果、プラスミドに*MfeI*と*NsiI*によるDNA切断片が挿入された生成物の収率が上昇した。その理由を答えなさい。
- (4) 図1の実験の結果生成したプラスミドDNAを、制限酵素*XhoI*や*SalI*を用いて切断する実験を行った。切断産物を電気泳動した結果、図3に示すエチジウムブロマイド染色像が得られた。ただし、図1の実験に用いた*EcoRI*と*PstI*で切断したプラスミド断片の全長は3 kbであり、*XhoI*と*SalI*による切断部位は図3に示すようである。プラスミドに挿入した*MfeI*-*NsiI*断片における*XhoI*と*SalI*認識部位を図3の結果をもとに計算し、図4の(a)～(c)に当てはまる数値と、(ア)、(イ)に当てはまる制限酵素を答えなさい。なお、用いたプラスミド断片と挿入断片には一箇所ずつ*XhoI*と*SalI*による切断部位が存在する。

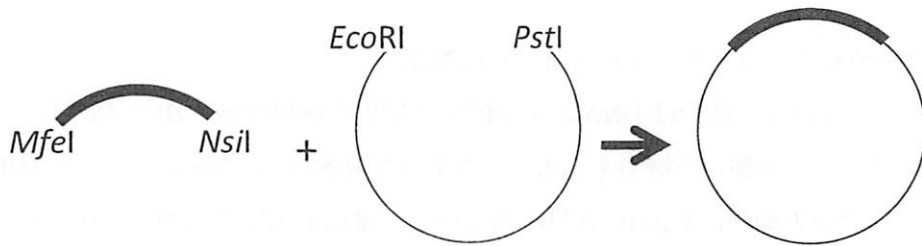


図1 *MfeI* と *NsiI* によって切断した DNA 断片と、*EcoRI* と *PstI* で切断したプラスミド DNA を DNA リガーゼを用いて繋げる実験。



図2 制限酵素 *MfeI*、*NsiI*、*EcoRI*、*PstI* による DNA の切断パターン

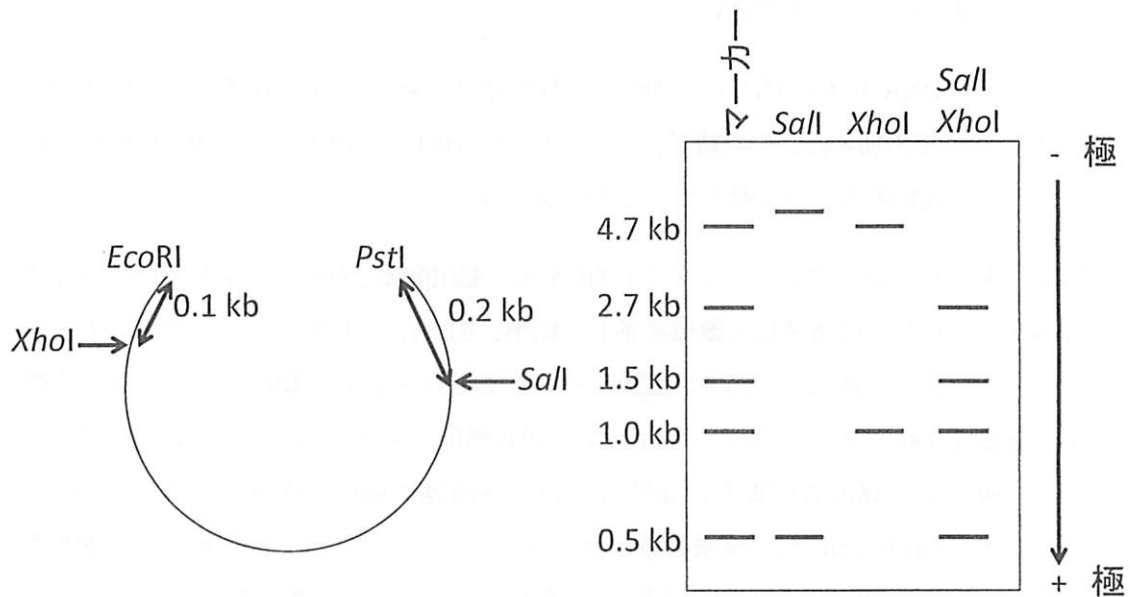


図3 *EcoRI* と *PstI* で切断したプラスミド断片中の *XhoI* と *SalI* による切断部位 (左)。制限酵素反応試料の電気泳動結果 (右)。マーカーは分子量マーカーを示す。*SalI*、*XhoI* および *SalI* と *XhoI* の同時切断を行った。

4 (その4)

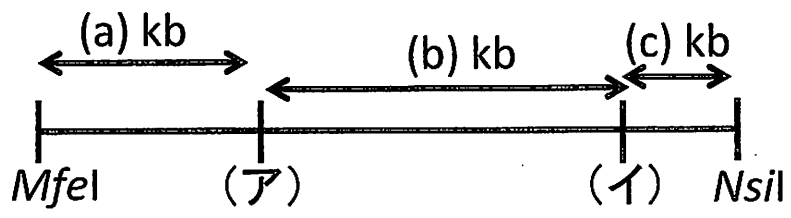


図4 *MfeI* と *NsiI* によって切断した DNA 断片における *XhoI* と *SaII* 認識部位