

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（冬期入試）

### 化学専門問題

(9 : 30 ~ 11 : 00)

### 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（2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。
  - ◎ 化学専門問題は、以下の4分野より各1問、合計4問出題されています。
    - 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問中から2問を選択して解答して下さい（3問以上解答してはいけません）。2問のうち1問は、配属を希望する研究室（第1及び第2志望）の専門分野の問題を解答することが望まれます。
- ◎ 答案用紙1枚に1問ずつ解答して下さい。答案用紙の受験科目欄に「化学」と記入し、問題番号欄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「裏面記載有」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 次の文章を読み、以下の(1)～(6)に答えなさい。

結晶構造は、単位格子を使って表される。単位格子の形状には7つの晶系[( ① )、正方晶、( ② )、単斜晶、三斜晶、三方晶、( ③ )]がある。原子やイオン等の繰り返しの様子を点の配列で表したものを格子といい、5種類の格子[( ④ )格子(P)、( ⑤ )格子(F)、体心格子(I)、底心格子(C)、菱面格子(R)]がある。これら7つの晶系と5つの格子を合わせたものを( ⑥ )格子と呼び、全部で( ⑦ )種類ある。格子内の原子が配列したある面のことを格子面といい、この(a)格子面は( ⑧ )指数で表される。

組成が $ABO_3$ の材料、 $SrTiO_3$ 、 $BaTiO_3$ 、 $KNbO_3$ は(b)ペロブスカイト構造をもつ。これらの単位格子の晶系は組成によって異なり、( ① )の $SrTiO_3$  ( $a=b=c=3.905 \text{ \AA}$ 、 $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ )、正方晶の $BaTiO_3$  ( $a=b=3.995 \text{ \AA}$ 、 $c=4.034 \text{ \AA}$ 、 $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ )、( ② )の $KNbO_3$  ( $a=4.028 \text{ \AA}$ 、 $b=3.971 \text{ \AA}$ 、 $c=4.045 \text{ \AA}$ 、 $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ )がある。 $SrTiO_3$ 、 $BaTiO_3$ 、 $KNbO_3$ は電気を通さない絶縁体であるが、 $BaTiO_3$ は八面体サイトのTi原子が中心から少しずれた位置を占有しており、( ⑨ )分極を有していることから(c)強誘電体とも呼ばれている。強誘電体は機械エネルギーと電気エネルギーを相互変換する( ⑩ )体の一種であり、不揮発性メモリ等に応用されている。

- (1) ①～⑩にあてはまる適切な語句や数字を答えなさい。
- (2) 下線部(a)について、格子面(201)、(132)を図示しなさい。この際、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 軸も明示しなさい。
- (3) 下線部(b)のペロブスカイト構造を図示しなさい。A、Bサイトの原子を区別しなさい。
- (4) 下線部(c)の強誘電体が示す強誘電特性を説明しなさい。
- (5) 絶縁体が電気を通さない理由を金属や半導体と比較しつつバンドギャップから説明しなさい。
- (6) 真性半導体であるSiにホウ素B及びリンPをドーブした場合、それぞれについて不純物準位を明記したバンド構造を書き、キャリアーが何か答えなさい。

問2 次の(1)、(2)に答えなさい。

- (1) 水溶液中では、 $HNO_3$ や $HCl$ などの強酸の酸性度を区別することができない。この理由を説明しなさい。また、この現象を一般的に何と呼ぶか答えなさい。
- (2) (1)に関連して、強酸の酸性度を区別する方法としてどのようなものが考えられるか説明しなさい。

問3 次の文章を読み、以下の(1)、(2)に答えなさい。

酸化還元系で沈殿反応が起こると、酸化還元対の濃度が変わるため、系の酸化還元力が変化する。次の系を考える。



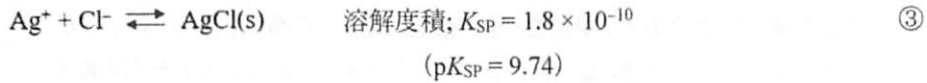
電極電位 $E$ はネルンストの式により

$$E = \boxed{\text{ア}} - 0.0592 \times \log_{10}(\boxed{\text{イ}}) \quad \text{②}$$

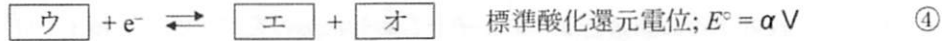
となる。

1 (その2)

酸化体  $\text{Ag}^+$  のみが沈殿剤と反応して、 $\text{AgCl}$  を生成するものとする。



①と③の反応を合わせると



と、書くことができる。④の半反応の電極電位  $E'$  はネルンストの式により

$$E' = \boxed{\text{カ}}$$

となる。

- (1)  $\boxed{\text{ア}}$  にあてはまる適切な数、 $\boxed{\text{イ}}$  にあてはまるモル濃度を用いた数式、 $\boxed{\text{ウ}} \sim \boxed{\text{オ}}$  にあてはまる適切な化学式、 $\boxed{\text{カ}}$  にあてはまるモル濃度を用いた数式を答えなさい。ただし、活量係数は1とする。例えば、 $\text{A}^+$  イオンのモル濃度は、 $[\text{A}^+]$  と表しなさい。
- (2) ④の半反応式の標準酸化還元電位を求めなさい。ただし、 $\log_{10}2 = 0.30$ 、 $\log_{10}3 = 0.48$  とする。計算過程も示しなさい。

2

(その1)

問1 次の文章を読んで、以下の(1)～(4)に答えなさい。

水素原子の波動関数は $n, l, m$ の3つの量子数によって決められる。量子数 $n$ は(ア)量子数と呼ばれ、 $n=1, 2, \dots$ の値をとる。量子数 $l$ は角運動量量子数(方位量子数)と呼ばれ、 $l=0, 1, \dots, n-1$ の値をとる。量子数 $m$ は(イ)量子数と呼ばれ、 $m=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ の合計 $2l+1$ 個の値をとる。例えば、 $n=1, l=0, m=0$ の波動関数は(ウ)軌道を与える。磁場がない場合、量子数 $m$ によって区別される波動関数は(エ)している。

磁場が存在すると、量子数 $m$ の違いによってそれぞれの波動関数は異なるエネルギー準位を持つようになる。このエネルギー準位の分裂を(オ)効果という。電子は(カ)角運動量を持っているので、それによって生じる電子の磁気モーメントと、角運動量量子数 $l$ を持つ電子が作る磁場との間には(キ)相互作用が生じる。

- (1) 文中の(ア)～(キ)に当てはまる語句を答えなさい。
- (2)  $n=2, l=1$ で与えられる波動関数について、全角運動量量子数 $j$ の取り得る値を答えなさい。
- (3)  $n=2, l=1, m=0$ で与えられる波動関数について、その概形を描きなさい。ただし、図中に $xyz$ 軸を明示すること。
- (4) 水素類似原子 $C^{5+}, N^{6+}, O^{7+}$ の中で、文中(キ)の相互作用による $2p$ 軌道の分裂幅が最も大きいものを答えなさい。また、 $C^{5+}$ の $2p, 3p, 4p$ 軌道の中で、(キ)の相互作用による軌道の分裂幅が最も大きいものを答えなさい。

2 (その2)

問2 内部エネルギーを $U$ 、温度を $T$ 、エントロピーを $S$ 、圧力を $p$ 、体積を $V$ とする。次の(1)～(4)に答えなさい。

(1) 圧力が $p_0$ のときに体積が $V_0$ の理想気体を、温度を一定に保って圧力が $p_1$ になるまで準静的に圧縮する。このとき、外からされる仕事 $W$ を求めなさい。また、このとき外界から気体へ移動する熱 $Q$ を求めなさい。

(2) 熱が関与する不可逆変化の具体例を1つ挙げて、どのような現象かを30字以内で説明しなさい。

(3) 熱力学恒等式 $dU = TdS - pdV$ と、マクスウェルの関係式

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

を用いて、エネルギー方程式

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$

を導出しなさい。

(4) 希薄な気体に対しては、ビリアル展開を1次までとって、状態方程式を以下のように表すことができる。

$$p = \frac{nRT}{V} \left[ 1 + \frac{n}{V} B(T) \right]$$

ただし、 $n$ は物質質量、 $R$ は気体定数、 $B(T)$ は第2ビリアル係数であり、以下の温度依存性をもつとする。

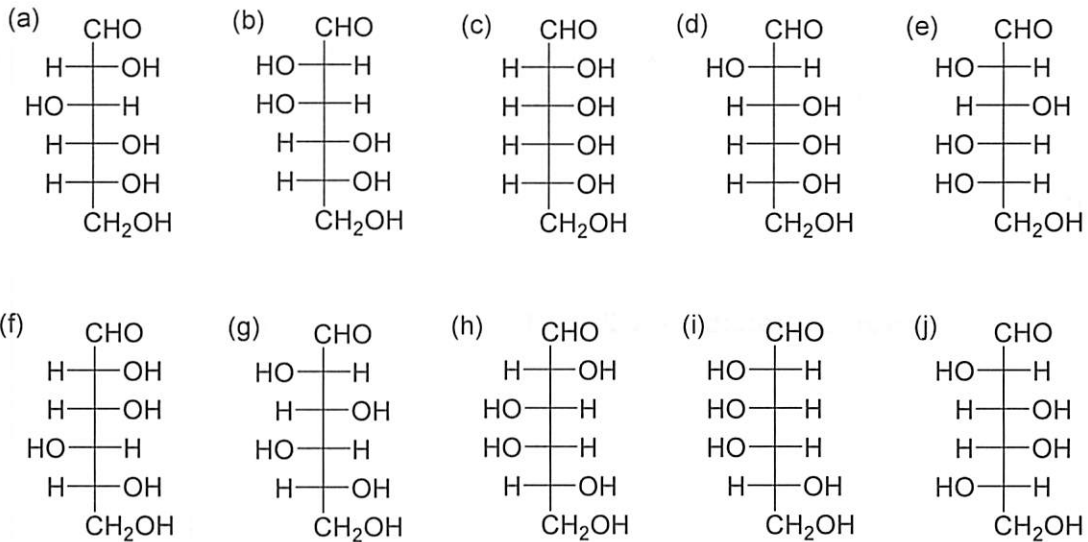
$$B(T) = b - \frac{a}{T}$$

ここで、 $a > 0$ 、 $b > 0$ は気体によって異なる定数である。(3)で導出したエネルギー方程式を用いて、希薄な気体の $(\partial U/\partial V)_T$ を求めなさい。

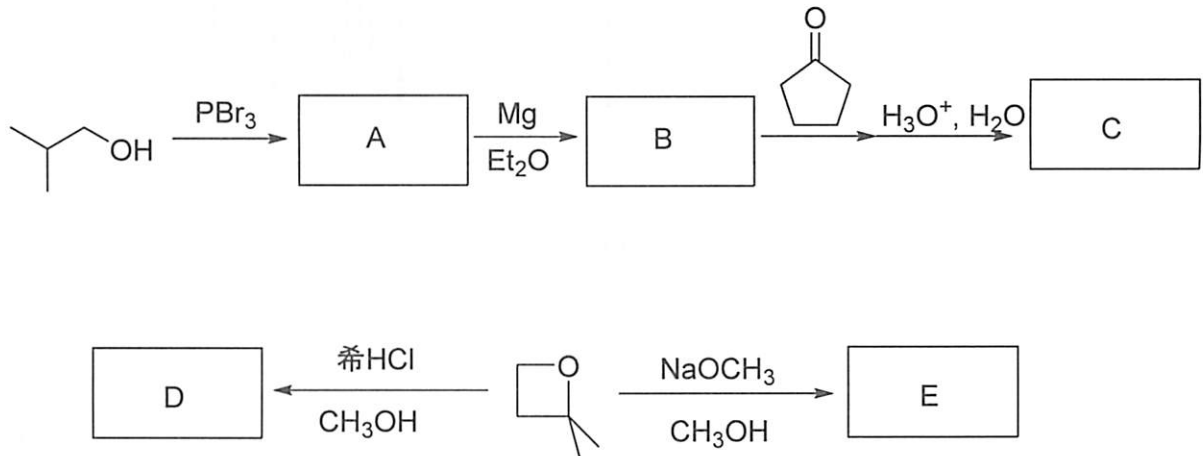
問1 次の(1)、(2)に答えなさい。

(1) 一置換シクロヘキサンにおけるイス型の配座異性体では、置換基がアキシアル位とエクアトリアル位とでは安定性が異なる。その理由を「ひずみ」や「立体反発」という用語を用いて、図も付して100字程度で説明しなさい。ただし、図は字数に含めない。

(2) 次の化合物群の中で、エナンチオマーの関係にある組をすべて答えなさい。

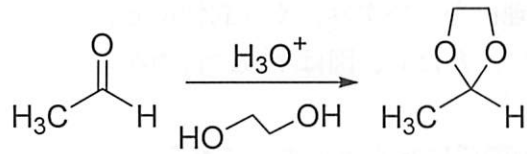


問2 次の反応のA~Eに当てはまる化合物の構造式を書きなさい。



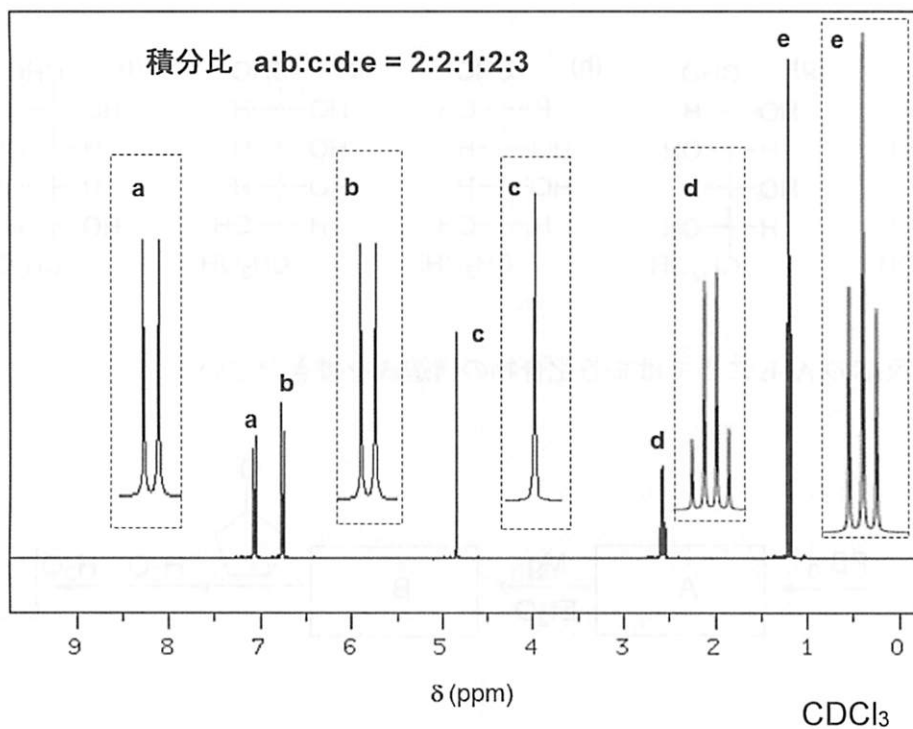
3 (その2)

問3 次の反応の反応機構を曲がった矢印を用いて書きなさい。



問4 分子式が  $C_8H_{10}O$  である化合物Xの  $^1H$ -NMR スペクトルを以下に示す。化合物Xの構造式を書きなさい。ただし、信号cは重水添加により消失する。

$^1H$  NMR



問1 次の文章を読んで、以下の(1)、(2)に答えなさい。

真核細胞の細胞周期では[a]期にDNA合成を行う。その後、[b]期を経て[c]期に染色体分配を行い、[d]期に移行する。複製された姉妹染色分体は(ア)タンパク質によって染色体分配時まで接着が維持される。染色体分離の際には、染色体中央の狭窄部位にあるセントロメア領域に様々なタンパク質が集積し、(イ)が形成される。(イ)には(ウ)タンパク質からなるスピンドルが接続する。正しく均等に接続し張力が発生すると、スピンドルチェックポイントが解除され、(ア)タンパク質は分解される。(ア)タンパク質の分解を行う(エ)には、(オ)が結合してその機能が抑制されている。スピンドルチェックポイントにより抑制されていたAPC(Anaphase Promoting Complex、後期促進複合体)は、スピンドルチェックポイント解除によって活性化し、(オ)タンパク質を(カ)化して、プロテアソームでの選択的分解を誘導する。その結果、(エ)タンパク質が活性化して、(ア)タンパク質の分解を促し、染色体分配が行われる。

(1) (a)~(d)に当てはまるもっとも適切な語句を以下の語群から答えなさい。

語群：G1、G2、G3、S、N、M

(2) (ア)~(カ)に当てはまる最も適当な用語を以下の語群から答えなさい。

語群：SUMO、ユビキノン、相同、非相同、姉妹、セキュリン、シャペロン、セパレーション、コヒーシン、コンデンシン、アクチン、ミオシン、微小管、中間径フィラメント、キネトコア、テロメア、ユビキチン

問2 次の文章を読んで、以下の(1)~(3)に答えなさい。

配偶子を形成する際には、減数分裂によって染色体数を父母由来の2組から半数の1組に減らす。減数分裂ではDNA複製の後、組換えが起こり、2回の連続した染色体分配が行われる。複製後に父母由来の(ア)が対となり(イ)を形成する。その後(ア)間の交叉型の相同組換えによって(ウ)が形成される。両極から染色体にスピンドルが接続し、(ア)は両極に分配される。続いて、(エ)が均等に分配される。このようにして、複製に続く2回の連続した染色体分配によって、半数の染色体数をもつ配偶子が形成される。

(1) (ア)~(エ)に当てはまる最も適当な用語を以下の語群から答えなさい。

語群：シナプトネマ、キアズマ、相同染色体、姉妹染色分体、二価染色体、アクチン、ミオシン、微小管、キネトコア、テロメア



- (2) 下線部の組換えの分子機構は、酵母を用いた研究で詳細に調べられている。相同組換えは、図1に示すようないくつかの反応中間体を経て進行する。このような中間体は、減数分裂を行っている酵母から抽出したゲノム DNA のサザンプロット解析で検出できる。図2は減数分裂期組換えが高頻度で起こる領域をサザンプロットで検出する実験を示している。減数分裂導入後さまざまな時間に酵母細胞からゲノム DNA を抽出し、制限酵素 X によって消化した。酵母の2組の染色体は便宜的に父母由来の染色体と表す。アガロース電気泳動で DNA を大きさごとに分離後、サザンプロット解析を行った。サザンプロット解析では図2に示す DNA プローブを使用した。バンド I と IV はすべての時間で検出された(図3)。バンド V と VI は減数分裂誘導後に一過的に現れた(図3)。バンド V と VI は不均一な大きさを示し、時間経過とともに低分子量側に変化し消失した(図3)。その後、バンド II と III が現れた(図3)。バンド I~VI は、父由来の DNA、母由来の DNA、父由来 DNA の反応中間体、母由来 DNA の反応中間体、交叉型組換え体のいずれかに対応する。それぞれのバンドがどの DNA に対応するのか答えなさい。反応中間体については、どのような構造をもつか答えなさい。

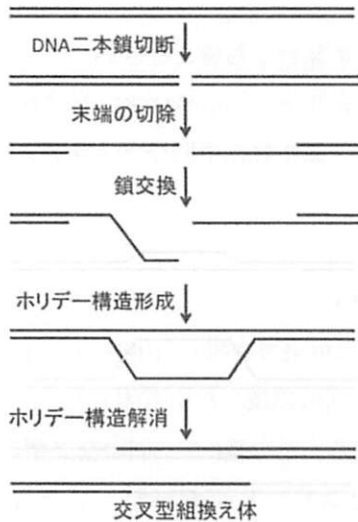


図1 相同組換えの反応過程。

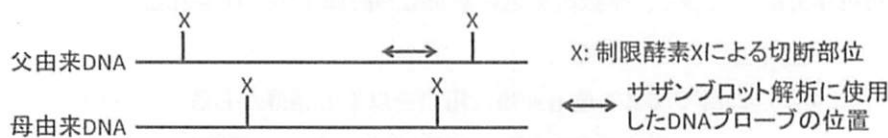


図2 サザンプロット解析の概略。制限酵素 X による切断部位とプローブ DNA の位置を示す。

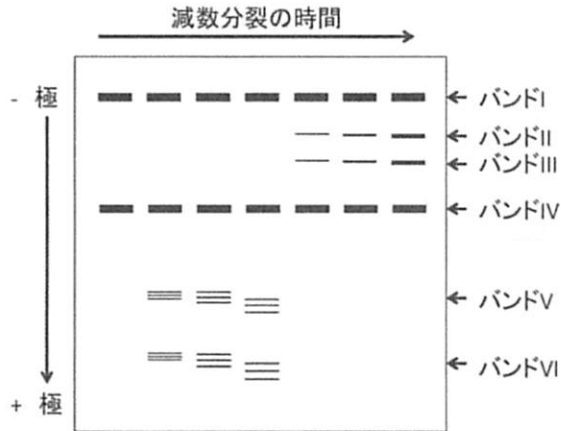


図3 減数分裂期組換えが高頻度で起こる領域のサザンブロット解析の結果。

(3) バンドVとVIが時間経過とともに低分子量側に变化した理由を答えなさい。

問3 次の文章を読んで、以下の(1)、(2)に答えなさい。

二本鎖DNAのどの部分が特定の制限酵素によって切断されるのかを調べるために、アガロースゲル電気泳動法を利用した制限酵素地図の作成を行った。ラジオアイソトープ( $^{32}\text{P}$ )で一方の鎖の5'末端のみを標識したDNA断片(5 kb)を制限酵素 *EcoRI* あるいは *HindIII* で、完全にまたは部分的に消化した試料を電気泳動した。 $^{32}\text{P}$  標識したDNAは、X線フィルムを感光させるので、 $^{32}\text{P}$  標識DNAの存在するDNA断片はオートラジオグラムによって検出できる。

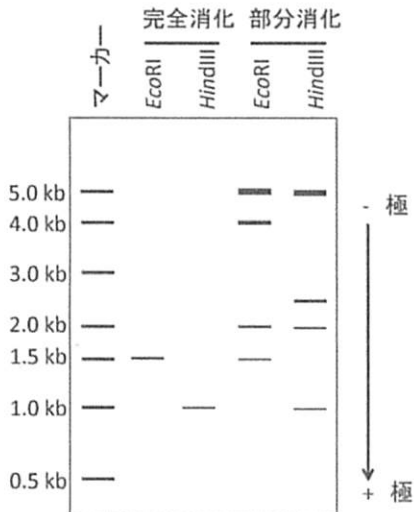
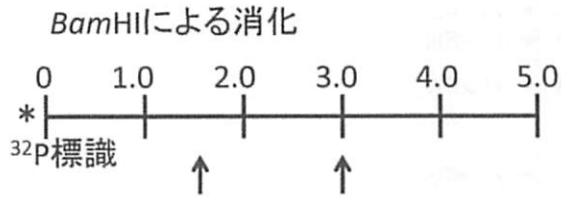


図4 オートラジオグラム像。

4 (その4)

- (1) 図4は、オートラジオグラムによる<sup>32</sup>P標識DNAの検出結果である。この結果より、このDNA断片における*Eco*RIと*Hind*IIIの認識部位を下の図にならって書きなさい。



- (2) *Eco*RIあるいは*Hind*IIIで、完全に消化した試料を電気泳動してエチジウムブロマイド染色した場合、どのような泳動パターンが現れるか、図5のようなアガロースゲルの形とマーカー（サイズ）を解答用紙に写して書きなさい。

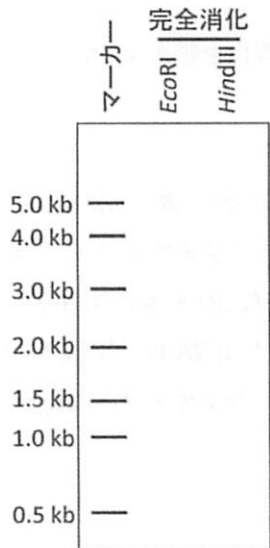


図5 電気泳動に用いたアガロースゲルの形とマーカー（サイズ）。