

2021 年度
東京都立大学
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題ずつ解答して下さい。なお、物理化学は問1と問2、3と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 13族元素に関する以下の(1)～(3)に答えなさい。必要であれば、表1の周期表(一部のみ)を参考にしなさい。

表1 周期表

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H																	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	ランタノイド	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

ランタノイド	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
--------	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

(1) B、Al、Gaの水素化物は、これらの元素の価電子数から期待される MH_3 ($M=B, Al, Ga$)ではなく、二量化した構造を与えやすい。次の①～③に答えなさい。

① 二量体の分子構造を描きなさい。

② $M=B$ の二量体の化学結合を原子価結合法で考察する際、ホウ素の混成軌道として適当なものを、次の選択肢(ア)～(ウ)の中から選びなさい。

(ア) sp 混成軌道 (イ) sp^2 混成軌道 (ウ) sp^3 混成軌道

③ MH_3 が二量体を与える理由を説明しなさい。

(2) 三フッ化ホウ素 BF_3 は単量体として存在する。次の①～③に答えなさい。

① BF_3 の単量体の分子構造を描きなさい。

② 三フッ化ホウ素の化学結合を原子価結合法で考察する際、ホウ素の混成軌道として適当なものを、次の選択肢(ア)～(ウ)の中から選びなさい。

(ア) sp 混成軌道 (イ) sp^2 混成軌道 (ウ) sp^3 混成軌道

③ BF_3 が単量体構造を与える理由を説明しなさい。

1

(その2)

- (3) 同じ族の元素の第一イオン化エネルギー (IE) を比較すると、一般に周期表を下がると減少する。しかし、表2に示すように Ga と Tl の IE はこの傾向に従わない。この理由を答えなさい。

表2 13族元素の第一イオン化エネルギー (kJ/mol)

13族元素	イオン化エネルギー
B	801
Al	578
Ga	579
In	558
Tl	589

1 (その3)

問2 図1はAの酸化物 (A_2O) とMの酸化物 (M_2O) の大気圧下での状態図である。横軸には M_2O のモル分率を、縦軸には温度を示している。また、領域I～IVは全率固溶体を形成している領域である。図1を参照しながら次の(1)～(4)に答えなさい。

- (1) 点a、bの名称を答えなさい。
- (2) 点cにおける状態を答えなさい。固体や液体が存在する場合はその組成と存在比率も答えなさい。
- (3) Pの組成のものを点線dに沿って温度1100 Kから300 Kまで徐々に冷却したときの状態変化を説明しなさい。
- (4) 1500 Kから温度を下げてセラミックス(酸化物等を焼き固めたもの)を作製する。300 Kにおいて高密度な単一組成のセラミックスを得るためにはどのような組成にすればよいか、 M_2O のモル分率で答えなさい。理由も答えなさい。

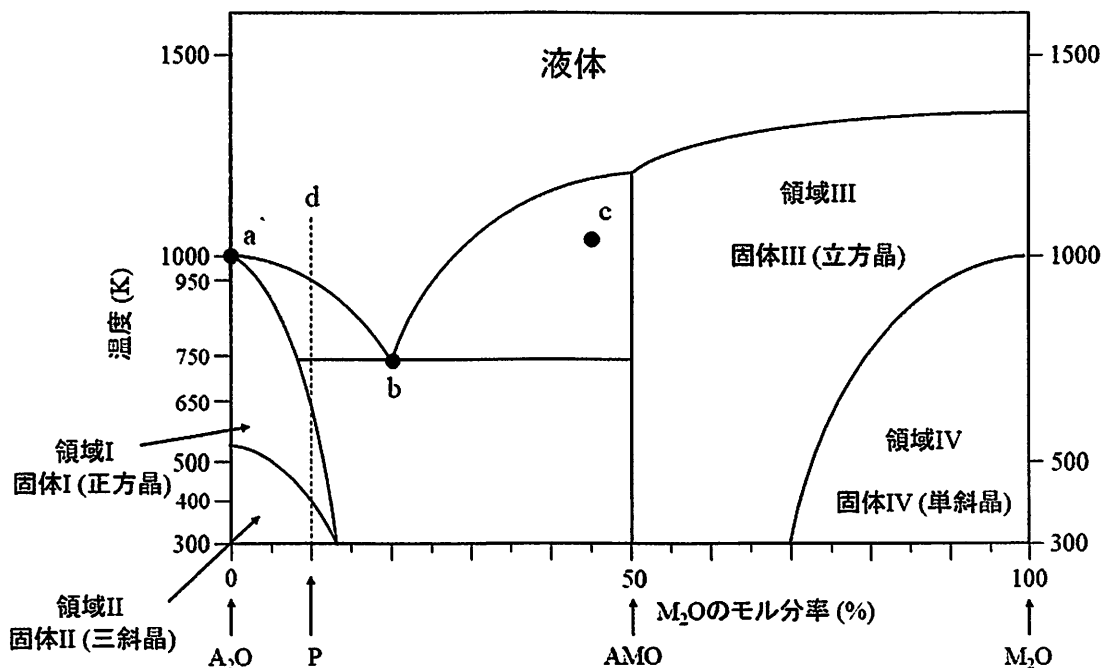


図1

1 (その4)

問3 次の文章を読み、以下の(1)～(6)に答えなさい。

海水や湖沼水質の有機物による汚濁状況を表す代表的な指標の一つが、化学的酸素要求量 (Chemical Oxygen Demand: COD) である。COD は、試料水を酸性下で二クロム酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) と還流することで有機汚染物質を酸化し、この時に消費される $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ と化学的に等価な O_2 量 (mg L^{-1}) として定義される。すなわち、① 1 mol の $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ は 6 mol の e^- を消費して、 Cr^{3+} を生成し、1 mol の O_2 は a mol の e^- を消費して H_2O を生成する。したがって、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 1 mol と O_2 b mol は、それぞれ酸化させる有機汚染物質の量は等しいとみなせる(化学的に等価である)。

以上の原理に基づき、次の実験を行った。汚染水 20.0 mL に、 1.5×10^{-4} mol の $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ を含む硫酸溶液 28.0 mL を添加し、2 時間還流した。次に、② 未反応の $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ を 0.010 mol L^{-1} Fe^{2+} 標準液で滴定した。水素標準電極と白金電極を用いた電極電位の測定により、12.00 mL 滴下したところで③ 終点に達したと判断した。なお、滴定は 25°C で行い、終点での水素イオン濃度は 1.0 mol L^{-1} であったとする。汚染水中の有機汚染物質以外の物質は考えなくてよい。

- (1) 下線部①の半反応式を答えなさい。
- (2) a と b にあてはまる数字を答えなさい。
- (3) 下線部②の滴定の化学反応式を答えなさい。
- (4) この汚染水の COD を求めなさい。ただし、酸素の原子量は 16.0 とする。
- (5) 下線部③の終点における電極電位を、すべての化学種の活量係数を 1 として求めなさい。 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ と Fe^{2+} の半反応での標準酸化還元電位をそれぞれ 1.33 V と 0.77 V とし、気体定数は $8.31 \text{ V C K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、ファラデー定数は $9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ とする。また、下線部②の化学反応の 25°C における平衡定数は 10^{57} とし、 $\log_{10}2 = 0.30$ 、 $\log_{10}3 = 0.48$ 、 $\log_{10}5 = 0.70$ とする。
- (6) Fe^{2+} 標準液はあらかじめ一次標準液で標定して用いる。一般的に、一次標準試薬となりうる条件を二つ答えなさい。

2 (その1)

問1 次の(1)～(5)に答えなさい。

- (1) 基底状態のアンモニア、メタン、ベンゼンが属する点群をそれぞれ答えなさい。
- (2) フランク・コンドンの原理とは何か、60字程度で説明しなさい。
- (3) CO₂分子の振動の自由度の数を答えなさい。
- (4) CO₂分子の基準振動モードの名称を全て答えなさい。また、図1の例のように、矢印を用いてそれぞれの基準振動モードにおける核の動きを図示し、それらの振動モードが赤外活性か赤外不活性か答えなさい。



図1 分子振動における核の動きの図示の例

- (5) 一次元調和振動子において、基底状態の波動関数 $\varphi_0(x)$ は、規格化定数を N として

$$\varphi_0(x) = N \exp\left(-\frac{\sqrt{k\mu}x^2}{2\hbar}\right)$$

と表される。ただし、 k は振動の力の定数、 μ は換算質量、 \hbar は換算プランク定数である。このとき、規格化定数 N 、および、振動基底状態における平均二乗振幅 $\langle x^2 \rangle$ を求めなさい。さらに、振動基底状態において、位置エネルギーの期待値と運動エネルギーの期待値をそれぞれ求めなさい。なお、導出において、次の積分公式を用いてよい。

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\alpha x^2) dx = \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^2 \exp(-\alpha x^2) dx = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{\alpha^3}\right)^{\frac{1}{2}}$$

ただし、 α は正の定数である。

2 (その2)

問2 希ガス2原子分子において、原子間ポテンシャル U が原子間距離 r の関数として $U(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$ と表せる場合 (ε , σ は正の定数)、以下の (1) ~ (4) に答えなさい。(1) ~ (3) については導出過程も答えなさい。

- (1) 原子間の平衡距離 r_0 を求めなさい。
- (2) 安定化エネルギー U_0 を求めなさい。
- (3) 原子間にはたらく引力が最大となる原子間距離 r_{max} を求めなさい。
- (4) 縦軸をポテンシャル U とし、横軸を距離 r として原子間ポテンシャル $U(r)$ を図示しなさい。横軸上に、原点、 σ 、 r_0 、 r_{max} も明示しなさい。

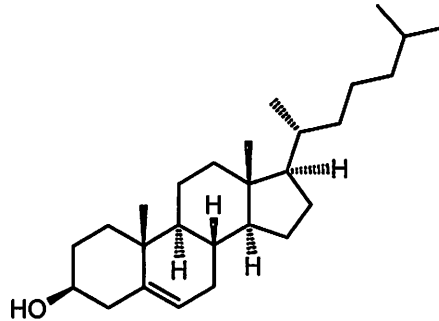
問3 縮重度1の基底状態の占有率が縮重度3の励起状態の占有率の3倍になる温度 T を求めなさい。ただし、基底状態と励起状態のエネルギー差は $\Delta\varepsilon (> 0)$ であり、Boltzmann 定数は k_B とする。

3

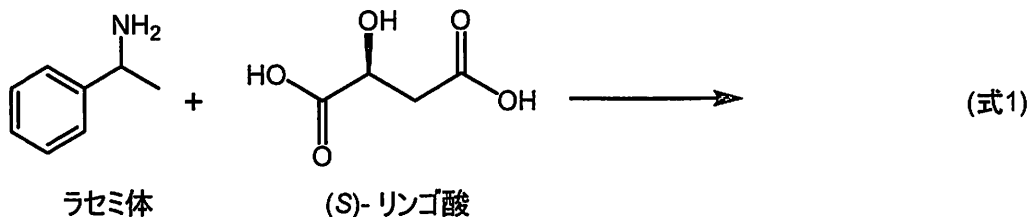
(その1)

問1 次の異性体に関する問い(1)～(3)に答えなさい。

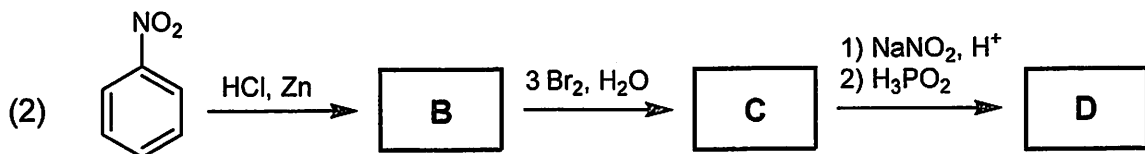
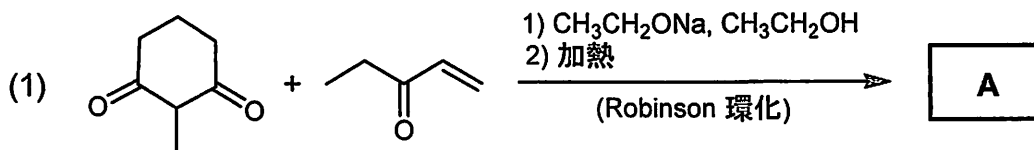
- (1) 1,3-ジメチルシクロペンタンの立体異性体の構造式を全て答えなさい。ただし、配座異性体は考慮しないものとする。
- (2) 下の図に示した化合物の不斉炭素原子を全て○で囲みなさい。また、この不斉炭素の数から考えられる光学異性体は最大何個存在するか答えなさい。



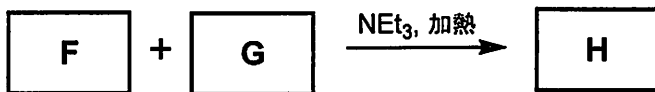
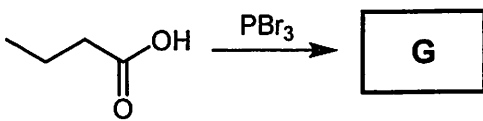
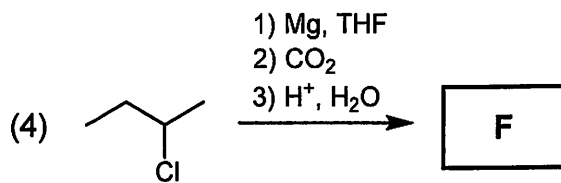
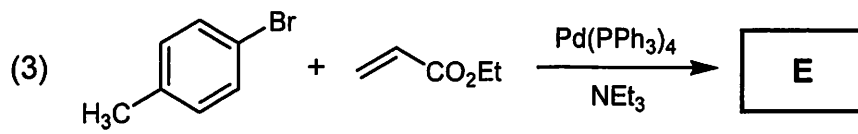
- (3) ラセミ体の1-フェニルエチルアミンは、分割剤である(S)-リンゴ酸と反応させること(式1)で光学分割が可能である。この光学分割の原理・方法を100字程度で説明しなさい。



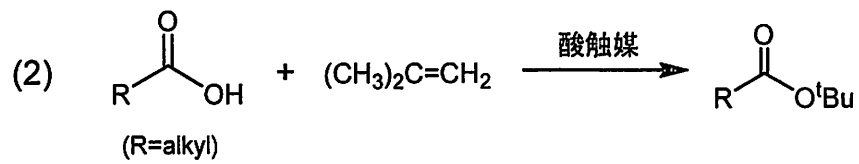
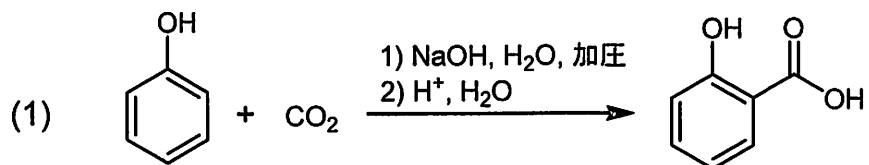
問2 以下の合成反応(1)～(4)のA～Hに当てはまる有機化合物の構造式を書きなさい。なお、各段階の反応は完全に進行するものとする。



3 (その2)



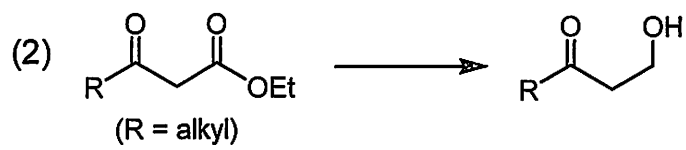
問3 次の反応(1)、(2)の反応機構を曲がった矢印を用いて書きなさい。



3

(その3)

問4 以下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、一段階の反応とは限らない。



3 (その4)

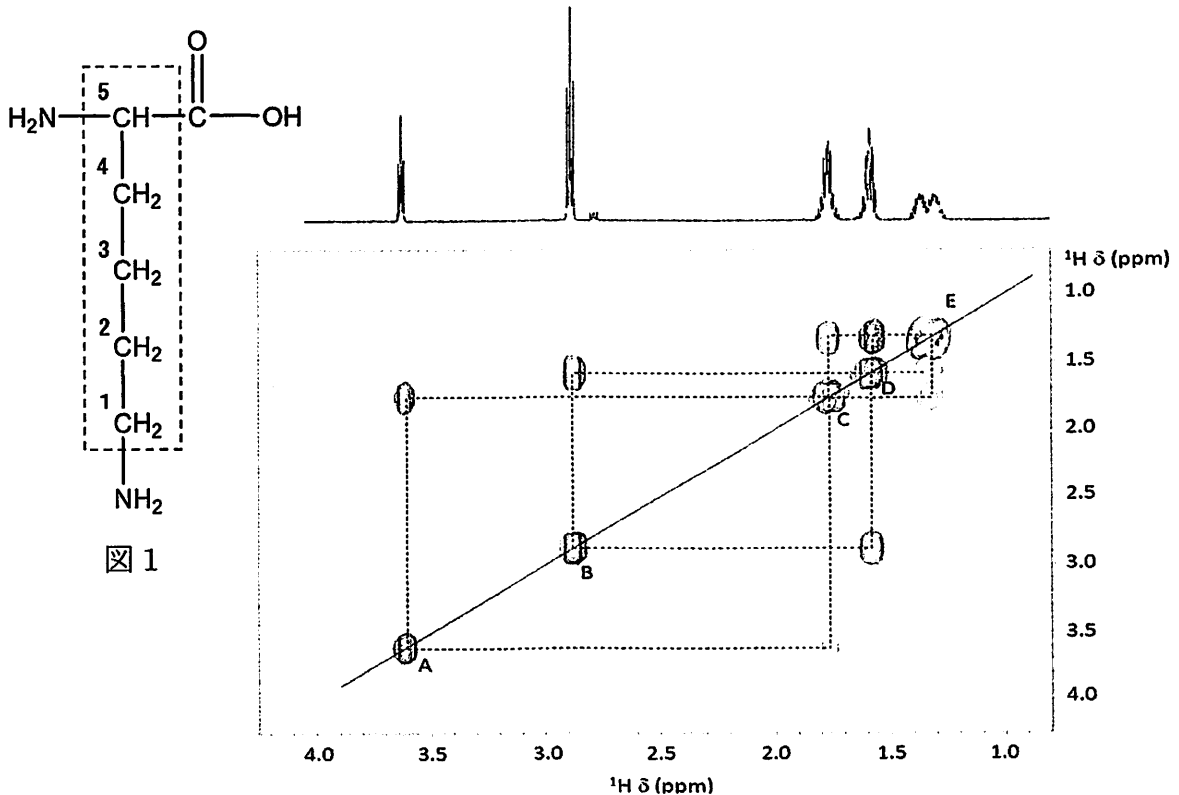
問5 次の問い(1)、(2)に答えなさい。

(1) 以下の文章の①～③に当てはまる語句を語群より選びなさい。ただし同じ語句を2度用いてもよい。

外部磁場におかれた原子核が受ける遮蔽の大きさは、NMRの化学シフトとして現れる。炭化水素基どうしを比較したとき、一般にCH₃基の水素核よりもCH基の水素核の方が、電子密度が ① ため、遮蔽の効果が ② 。そのためCH基の水素核のNMR信号は、CH₃基の水素核のものより ③ に現れる。

語群 大きい、小さい、高磁場、低磁場

(2) 図1の化合物の¹H-¹H COSYスペクトルを測定した。以下のスペクトルは図1の点線で囲まれた部分のNMR信号が観測されている。¹H-¹H COSYスペクトル中のAからEの対角ピークは、それぞれ、図1の1から5の位置のどの水素に帰属できるか、例にならって全て答えなさい。(例)A-3



4 (その1)

問1 次の文章を読んで、以下の(1)～(5)に答えなさい。

細胞には、ゲノム DNA が外的あるいは内的要因によって損傷を受けた際に、そうした傷を修復する仕組みがある。例えば太陽光に含まれる紫外線(UV)によってゲノム DNA が損傷することが知られている。UV による DNA 損傷の修復には、様々な酵素が関わっている。ここで、遺伝学の研究に多用される出芽酵母をもちいて、DNA 損傷の修復に関わる遺伝子を単離する実験について考えてみる。出芽酵母は単細胞の真核生物であり、一倍体と二倍体のいずれの状態でも増殖が可能である。

実験1 一倍体の酵母細胞を変異原性のある化学物質で処理して、人為的に遺伝子の変異を誘導した。これらの変異細胞の中から、UV によって細胞増殖できなくなる UV 感受性の変異細胞 X と Y を単離した。

実験2 酵母細胞内で自律的に複製できるプラスミドに、制限酵素 *Sau3AI* により限定消化した平均長 3 kb の酵母ゲノム DNA 断片を挿入し、ゲノムライブラリーを作製した。このゲノムライブラリーを変異細胞 X および Y にそれぞれ導入し、UV に対して抵抗性となった細胞 X' と Y' を単離した。

実験3 UV に抵抗性となった細胞 X' と Y' から導入したプラスミドを回収し、プラスミドに挿入してあるゲノム DNA 断片の塩基配列をシーケンス解析により決定し、遺伝子 *x* および *y* を同定した。

実験4 X 細胞の遺伝子 *x* を単離し、シーケンス解析により変異箇所を決定したところ、以下の図1のような変異を同定した。ただし、遺伝子 *x* にはイントロンは存在しないものとする。

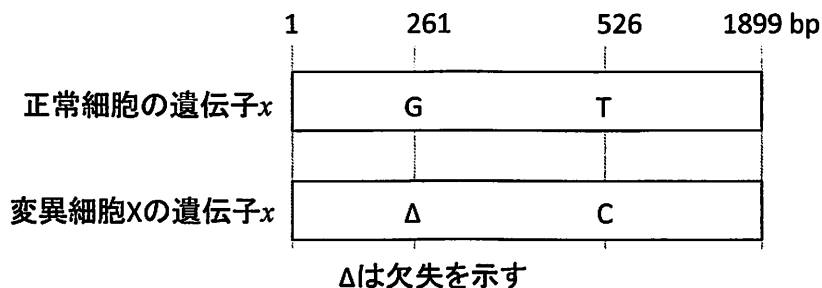


図1 遺伝子*x*の模式図

実験5 遺伝子 *x* および *y* をそれぞれ単独欠損した細胞(Δx および Δy)と同時に両遺伝子を欠損した二重欠損細胞($\Delta x/\Delta y$)を作製し、UV に対する細胞生存率を調べたところ、図2のような結果が得られた。

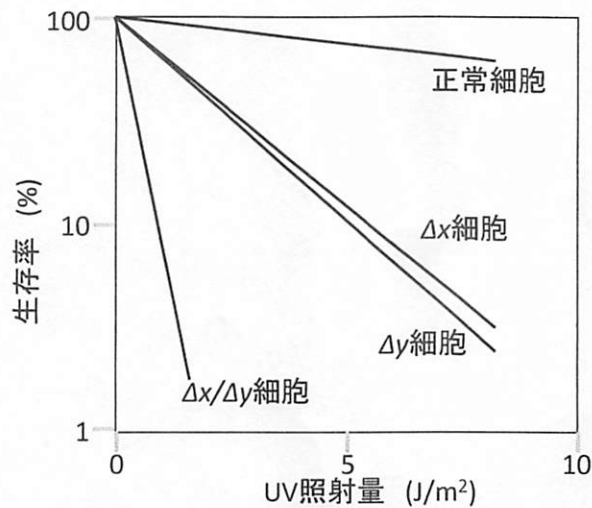


図2 UVに対する細胞生存率

- (1) 実験1で一倍体の酵母細胞を用いた理由を答えなさい。
- (2) 実験2の制限酵素 *Sau3AI* により消化した酵母ゲノム DNA 断片は、プラスミド中の以下の制限酵素認識部位(*Bam*HI, *Hind*III, *Sall*, *Xho*I)のうちいずれかに挿入できる。以下の図3に示す制限酵素による切断部位に基づいて、挿入できる制限酵素認識部位を理由とともに答えなさい。

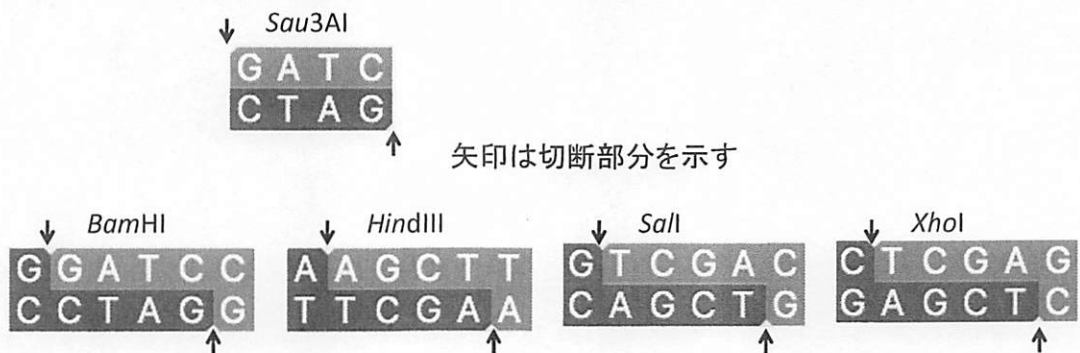


図3 制限酵素による切断部位

- (3) 実験3のシーケンス解析では、サンガー法が広く用いられている。サンガー法により遺伝子の塩基配列を決定する原理を150字程度で説明しなさい。
- (4) 実験4の結果、変異細胞Xにおける遺伝子xには開始コドン(ATG)を1として261番目と526番目に変異があることが分かった(図1)。変異によって遺伝子xがコードするタンパク質にはどのように変化が生じたと考えられるか、理由とともに説明しなさい。

- (5) 実験5の結果(図2)から、遺伝子xおよび遺伝子yがそれぞれコードする2つのタンパク質は細胞の紫外線への抵抗性においてどのような関係にあるのか説明しなさい。

問2 次の文章を読んで、以下の(1)～(3)に答えなさい。

細胞内の細胞骨格には、**ア**からなるマイクロフィラメント、中間径フィラメント、**イ**からなる微小管の3種が存在する。**ア**にはヌクレオチドのATPが結合する。微小管の末端では伸長と短縮がおきている。伸長しやすい末端にはヌクレオチドの**ウ**が結合し、短縮しやすい末端ではヌクレオチドの**エ**が結合しており、それぞれ**オ**端と**カ**端と呼ばれている。微小管は伸長と短縮を繰り返しており、微小管は一見長さが変わっていないように見えても分子は常に入れ替わっている。この現象は、ランニングマシンのように、その上でいくら走っても移動しない様子になぞらえて、**キ**と呼ばれている。微小管は細胞内における分子の輸送において重要な働きをもつ。微小管は細胞の中にあるレールのようなものである。この上を移動するモーター蛋白質には**オ**端方向へ移動する**ク**と、**カ**端方向へ移動する**ケ**がある。

- (1) **ア**～**ケ**にあてはまる、最も適切な用語または化合物名を次の語群から選んで答えなさい。

語群：チロシン、アクチン、グアニン、ダイニン、ミオシン、キネシン、5'、3'、+、-、チューブリン、ジベレリン、トレッドミリング、ランニング、ATP、CTP、GTP、TTP、UTP、ADP、CDP、GDP、TDP、UDP

- (2) 三種の細胞骨格を直径の大きなものから順に答えなさい。
- (3) 微小管は物質の輸送以外にも細胞内で重要な役割を果たしている。細胞内での微小管の輸送以外の働きについて、一つ例をあげて説明しなさい。

問3 次の文章を読んで、以下の(1)～(5)に答えなさい。

以下のような酵素反応について考える。ただしEは酵素、Sは基質、Pは反応生成物とし、矢印に付した値 k_1 、 k_{-1} 、 k_2 は速度定数とする。この反応では、ES

の生成速度と分解速度が等しくなる定常状態にあり、式 1 が成立するものとする。また、酵素初期濃度 E_0 について、式 2 が成立するものとする。



$$k_1[E][S] - (k_{-1} + k_2)[ES] = 0 \quad (\text{式 1})$$

$$E_0 = [E] + [ES] \quad (\text{式 2})$$

- (1) 反応初速度 V_0 と基質濃度 $[S]$ の関係を表す式を式 1 と式 2 を用いて導出してください。ただし、 $V_0, k_1, k_{-1}, k_2, [S], E_0$ から必要なものを用いて答えること。
- (2) (1) で答えた式は、ミカエリスメンテン定数 K_m と最大速度 V_{max} を用いることで単純化することができ、この単純化した式はミカエリスメンテンの式と呼ばれている。最大速度 V_{max} とミカエリスメンテン定数 K_m を $V_0, k_1, k_{-1}, k_2, [S], E_0$ から必要なものを用いて表しなさい。
- (3) この反応で用いる酵素初期濃度を $1/2$ にすると、 V_{max} と K_m はどのように変化するか答えなさい。
- (4) この反応に E の阻害物質 I を添加した。 I は E と S に対し競合的に結合することでこの反応を阻害する。 E と I の結合は以下のように表される。



また、この時の酵素初期濃度は式 4 のように表される。

$$E_0 = [E] + [ES] + [EI] \quad (\text{式 4})$$

阻害物質 I による阻害があった時のミカエリスメンテンの式を導出してください。ただし、阻害定数 $\alpha = (1 + [I]/K_i)$ を定義して用いること。導出過程も示しなさい。

- (5) 阻害物質 I が存在するときと存在しないときの、縦軸を $1/V_0$ 、横軸を $1/[S]$ とするラインウィーバー・バークプロットのグラフを書きなさい。このとき阻害物質 I が存在するときと存在しないときを比較した際に、グラフはどのように異なるのか、式を用いて示しなさい。