

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（冬季入試）

化学専門問題

（ 9 : 3 0 ~ 1 1 : 0 0 ）

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(1)～(4)に答えなさい。

(1) 次の①～③の用語を50字程度で説明しなさい。

- ① イオン化エネルギー
- ② パウリの排他原理
- ③ フントの規則

(2) 典型元素の第一電子親和力は、同族で周期表を下がると小さくなるのが一般的であるが、FはClより電子親和力が小さい。電子の入る軌道の大きさと、その電子と既に軌道上に存在する電子の間の反発力の観点から、Fの電子親和力がClのものよりも小さくなる原因を150字程度で説明しなさい。

(3) 窒素と酸素の2sおよび2p軌道から形成される一酸化窒素(NO)の基底状態の分子軌道における電子配置を、エネルギー準位の低い順に表記すると $(\sigma_1)^2(\sigma_2)^2(\sigma_3)^2(\pi_1)^4(\pi_2)^1$ となる。次の①～③に答えなさい。

- ① 結合性軌道を全て示しなさい。
- ② NO、NO⁺、NO⁻のそれぞれの結合次数を求めなさい。
- ③ 前問②の三つの化合物の中から反磁性の化合物を全て示しなさい。

(4) KClの格子エネルギーはNaClの格子エネルギーの何倍になるか、ボルン-マイヤー式に基づき、K⁺-Cl⁻間距離(d_{KCl})、Na⁺-Cl⁻間距離(d_{NaCl})、イオン間の反発を表す定数(d)を用いて表しなさい。

問2 次の(1)と(2)に答えなさい。

(1) 重量分析における秤量形に要求される性質を2つ答えなさい。

(2) 予備分析により鉄濃度が約10 mg/gであることが分かっている固体試料がある。この試料の鉄濃度を重量分析法により定量したい。以下の①と②に答えなさい。ただし、恒量操作を含む秤量に伴う偶然誤差は0.2 mgとする。なお、鉄の秤量形はFe₂O₃である。必要ならば次の数値を用いなさい。

$$\sqrt{2} = 1.41, \sqrt{3} = 1.73, \sqrt{5} = 2.24, \sqrt{7} = 2.65$$

1 (その2)

- ① 恒量した酸化鉄の質量に伴う誤差はどれだけか。誤差は秤量にのみ由来するとする。
- ② 鉄濃度を相対偶然誤差1%以下で定量したいとき、何g以上の試料を用いる必要があるか。導出過程とともに答えなさい。ただし、定量値の誤差は秤量にのみ由来するとし、化学操作は定量的に行われるものとする。また、鉄と酸素の原子量は、それぞれ56と16とする。

問3 シュウ酸カルシウム CaC_2O_4 の溶解度に関する以下の(1)～(5)に答えなさい。ただし、 CaC_2O_4 のモル濃度溶解度積を $K_{\text{sp}} = 2.0 \times 10^{-9} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$ 、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ の逐次モル濃度酸解離定数をそれぞれ $K_1 = 6.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ 、 $K_2 = 5.0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ とする。イオンの活量係数は1とする。必要ならば次の数値を用いなさい。

$$\sqrt{2} = 1.41, \sqrt{3} = 1.73, \sqrt{5} = 2.24, \sqrt{7} = 2.65$$

- (1) 純水に対する CaC_2O_4 のモル溶解度 (mol L^{-1}) を求めなさい。ただし、溶液中の $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ および HC_2O_4^- は無視してよい。
- (2) シュウ酸全濃度を $C (= [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}])$ とする。 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ のモル分率 $\alpha_2 (= [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]/C)$ を K_1 、 K_2 、 $[\text{H}^+]$ を用いて表しなさい。
- (3) CaC_2O_4 のモル溶解度 (mol L^{-1}) を K_{sp} および前問(2)の α_2 を用いて表しなさい。
- (4) pH 4.0 における CaC_2O_4 のモル溶解度 (mol L^{-1}) を求めなさい。
- (5) 濃度 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ の HCl 溶液に CaC_2O_4 を溶解させた場合のモル溶解度は前問(4)の場合と比べて大きいか、小さいか、あるいは変わらないか、理由とともに答えなさい。

2 (その1)

問1 分子の振動回転遷移について、以下の(1)～(4)に答えなさい。ただし、振動量子数を ν とし、振動回転遷移は一光子遷移に限る。

- (1) 分子が赤外活性であるためには、分子の双極子モーメントがどのような条件を満たす必要があるか答えなさい。
- (2) 赤外活性な二原子分子の振動が調和振動子で近似できる場合を考える。始状態が $\nu=2$ の振動準位であるとき、振動回転遷移による終状態の振動量子数を全て答えなさい。
- (3) 図1に二原子分子の振動回転スペクトルの例を示す。ただし、図1の E_{vib} は $\nu=0$ と $\nu=1$ との振動エネルギー間隔である。遷移による回転量子数の変化を ΔJ とすると、光子エネルギーが E_{vib} より低エネルギー側のピーク群が満たす ΔJ の値と、高エネルギー側のピーク群が満たす ΔJ の値をそれぞれ答えなさい。

- (4) 図1のスペクトルを示す分子の回転エネルギー準位 E_J が、振動準位によらず $E_J = BJ(J+1)$ で表されるとする。ただし、 B と J はそれぞれ回転定数と回転量子数である。このとき、図1に示すピーク間隔 ΔE を求めなさい。

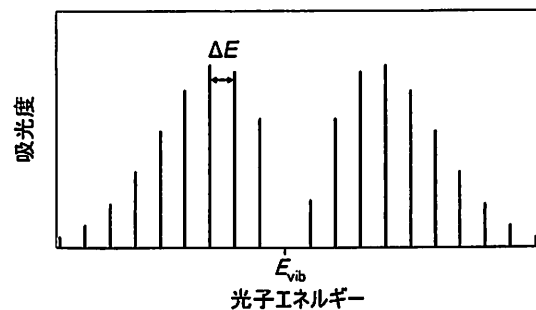


図1 振動回転スペクトル

問2 量子力学における一次元一粒子系について、次の(1)、(2)に答えなさい。

- (1) $0 \leq x \leq \pi$ で定義された波動関数 $\phi(x)$ が、 $\phi(x) = N \cos x \sqrt{\sin x}$ と表されるとき、規格化定数 N を求めなさい。ただし、 N は正の実数とする。
- (2) 古典物理量 F の演算子 \hat{F} がエルミート演算子であることを用いて、波動関数 ψ で表される状態における F の期待値 $\langle F \rangle = \int \psi^* \hat{F} \psi dx$ が実数となることを示しなさい。

2 (その2)

問3 内部エネルギー U はエントロピー S と体積 V を独立変数とすると、温度、圧力をそれぞれ T 、 P とし $dU = TdS - PdV$ と表せる。次の (1) ~ (4) の問いに答えなさい。

(1) Maxwell の関係式 $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ を導出しなさい。

(2) 熱力学的状態方程式 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$ を導出しなさい。

(3) 実在気体が van der Waals の状態方程式 $\left(P + a\left(\frac{n}{V}\right)^2\right)(V - nb) = nRT$ に従うと

き、 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ を求めなさい。ただし、 R 、 n はそれぞれ気体定数、物質質量で、 a 、 b は定数である。

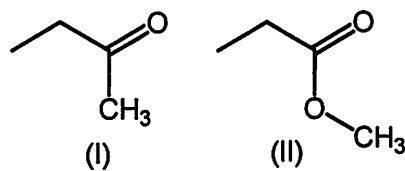
(4) (3) の結果を用いて、定数 a の符号を理由とともに答えなさい。

3

(その1)

問1 次の(1)、(2)に答えなさい。

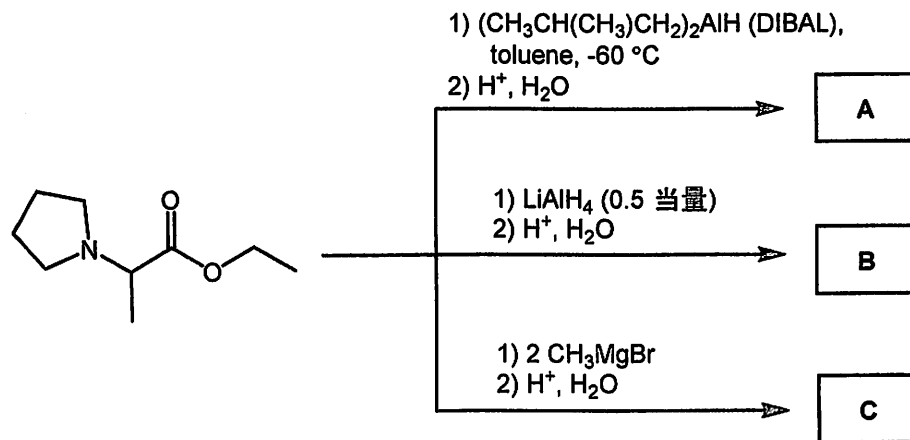
(1) 赤外分光法における化合物(I) および (II) のカルボニル基の伸縮振動波数はどちらが小さいか答えなさい。また、その理由を共鳴式を示して 70 字以内で説明しなさい。



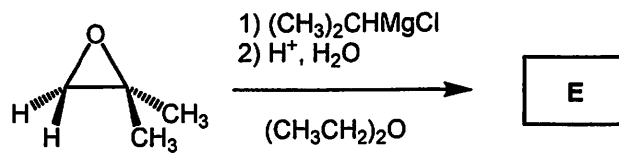
(2) 次の文章中の①~④に入る適切な数字を答えなさい。

旋光計により旋光度を測定することで、試料中のエナンチオマーの組成を調べることができる。例えば、光学純度 100% の (+)-2-ブロモブタンの比旋光度が +23.1 で、(+)-体と(-)-体が混在する試料の比旋光度が +11.55 であった場合、この試料の光学純度は ① %で、鏡像体 (エナンチオマー) 過剰率は ② %、(+)-体の全体に占める割合は ③ %となる。試料がラセミ混合物の場合には比旋光度は ④ になる。

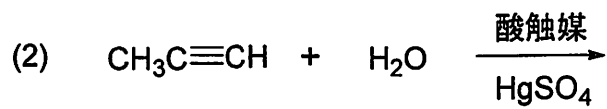
問2 次の合成反応における A~E に当てはまる化合物の構造式を書きなさい。



3 (その2)



問3 以下の反応 (1)、(2) の主生成物の構造式をそれぞれ書きなさい。立体異性体が存在する時には、立体構造がわかるように書くこと。



3

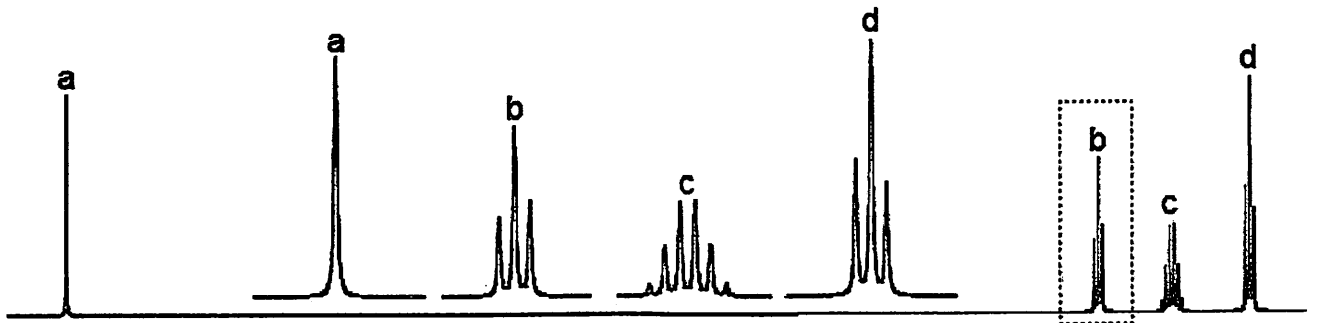
(その3)

問4 以下に示す $^1\text{H-NMR}$ スペクトル①～③は、分子式が $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ である3種の化合物、3-ヒドロキシ-2-ブタノン、1,3-ジオキサン、ブタン酸のいずれかのものである。それぞれのスペクトル中に拡大図も示している。次の問いに答えなさい。

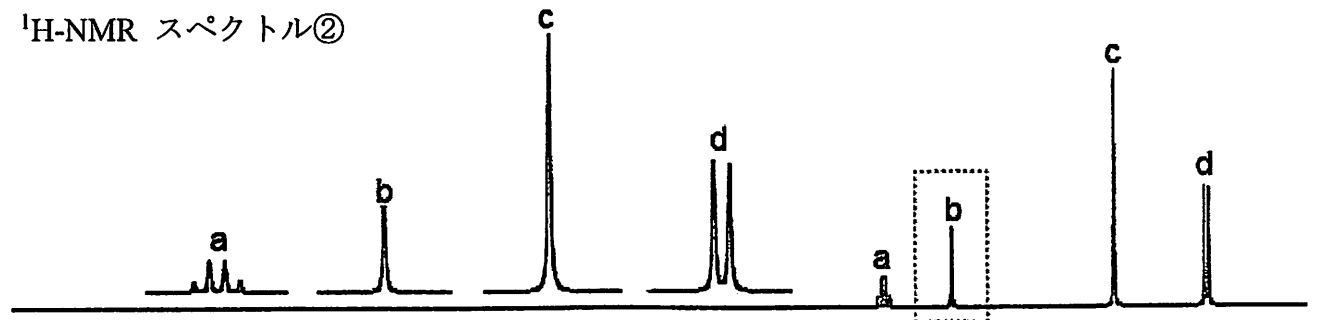
(1) $^1\text{H-NMR}$ スペクトル①～③はどの化合物のものであると考えられるか、それぞれ構造式で答えなさい。

(2) $^1\text{H-NMR}$ スペクトル①～③における で囲んだシグナルを与える水素原子の位置を、(1)で解答した構造式の中に○をつけて示しなさい。

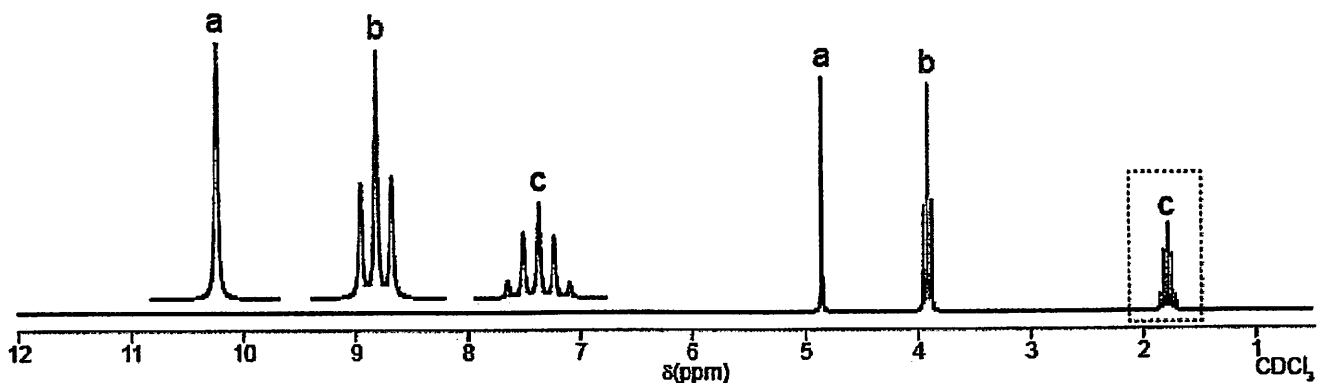
$^1\text{H-NMR}$ スペクトル①



$^1\text{H-NMR}$ スペクトル②



$^1\text{H-NMR}$ スペクトル③



問1 次の文章を読んで、以下の(1)～(4)に答えなさい。

遺伝学の研究に多用されるパン酵母を用いてDNA損傷の修復に関わる遺伝子について解析する実験について考える。

実験1 パン酵母から、紫外線に対し抵抗性が低く紫外線によって細胞死を引き起こす変異体Xを分離した。

実験2 この変異体Xの全ゲノムシーケンスを解読したところ、変異体Xにおいて遺伝子a, b, およびcの内部と近傍領域に変異が存在することが判明した。正常遺伝子との違いを図1に示した。ただし、遺伝子a, b, およびcにはイントロンが存在しないものとする。

実験3 変異体Xに正常な遺伝子a, b, またはcを発現する①プラスミドをそれぞれ導入し、細胞X-a, X-b, X-cを得た。

実験4 細胞X-a, X-bおよびX-cと、元となる親株および変異体Xについて、紫外線照射後の細胞生存率を測定すると、図2のような結果が得られた。

実験5 遺伝子a, b, cがコードする蛋白質A, B, Cに対する特異抗体を用いて、ウェスタンブロット解析により変異体Xと元となる親株のそれぞれのタンパク質の発現を調べたところ、図3のような結果となった。

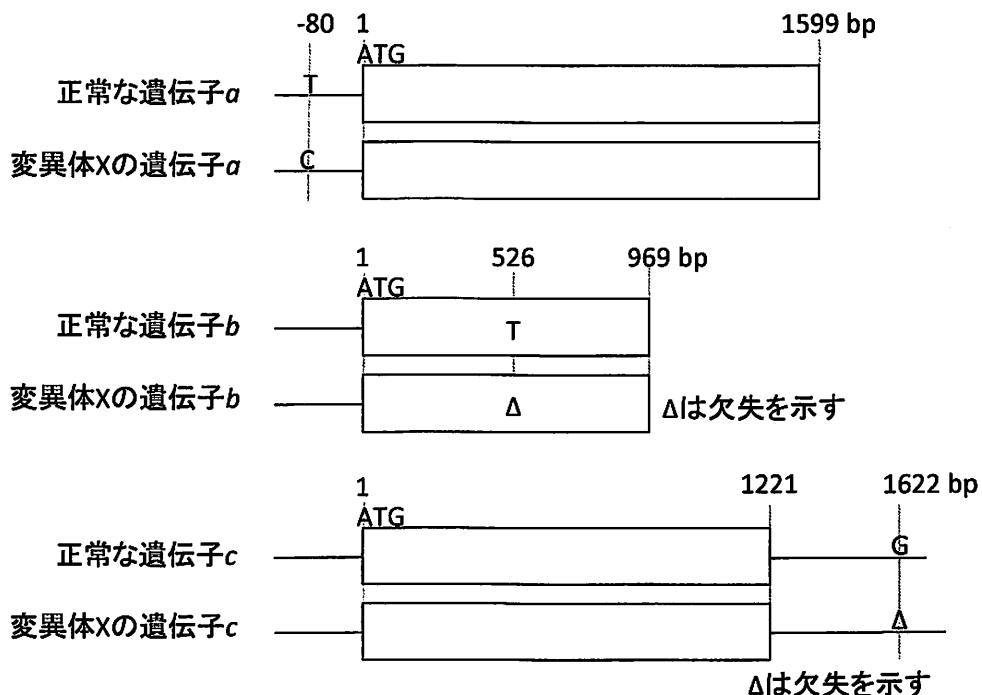


図1 遺伝子a～cの内部および近傍領域の模式図
ボックスは遺伝子のコード領域を表す。

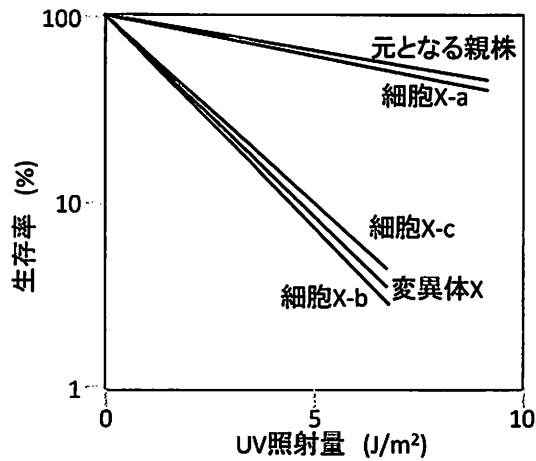


図2 UVに対する細胞生存率

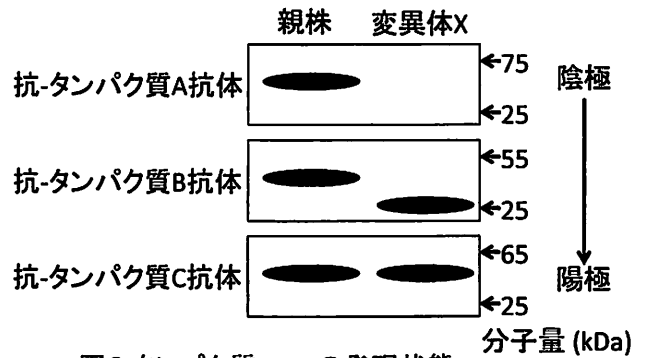


図3 タンパク質A~Cの発現状態

- (1) 下線部①のプラスミドとは何か、説明しなさい。
- (2) 遺伝子 *a, b, c* の変異のなかで、どの変異が変異体 X が紫外線に対し抵抗性が低く紫外線によって細胞死を引き起こす原因となっているか、理由とともに答えなさい。
- (3) 図1に示したそれぞれの変異は、それぞれの遺伝子がコードするタンパク質の発現においてどのような影響を与えたと考えられるか、図1~3の結果をもとに理由とともに説明しなさい。影響がない場合もその理由を説明しなさい。
- (4) 遺伝子 *a* の上流領域には転写因子 CREB (cAMP responsive element binding protein) の結合配列が存在する。遺伝子 *a* 上流領域における CREB の細胞内での結合量を、変異体 X と元となる親株で比較するための解析方法について説明しなさい。ただし、以下の実験法から2つ選択し、それらを組み合わせて解析する方法を説明すること。

実験法： ノーザンブロット解析
 クロマチン免疫沈降法
 ゲル濾過精製法
 定量 PCR 法
 マクサム・ギルバート法

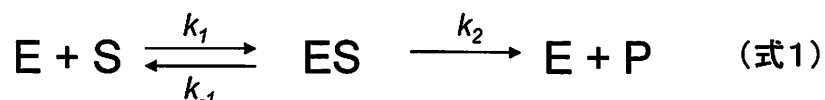
4

(その3)

問2 タンパク質を構成する20種類のアミノ酸のなかで、塩基性アミノ酸と酸性アミノ酸の名称とその構造式をそれぞれ2種類答えなさい。

問3 次の文章を読んで、以下の(1)～(3)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。



この反応に対し阻害物質Iは次のように作用することで阻害する。



式1の反応において、定常状態では[ES]の生成と解離が釣り合った状態になるので、

$$k_1[E][S] = \boxed{\text{ア}} \quad (\text{式3}) \text{となる。}$$

酵素と阻害物質の解離定数を K_i とすると、式2より

$$K_i = \boxed{\text{イ}} \quad (\text{式4}) \text{のように表せる。}$$

式3と式4より

$$[E] = \boxed{\text{ウ}} [ES] \quad (\text{式5})$$

$$[EI] = \boxed{\text{エ}} [ES] \quad (\text{式6})$$

が導かれ、これらを酵素の初期濃度を E_0 として、

$$E_0 = [E] + [ES] + [EI] \text{ に代入すると、}$$

$$E_0 = \boxed{\text{オ}} [ES] \quad (\text{式7}) \text{となる。}$$

$K_m = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$ 、阻害定数 $\alpha = 1 + \frac{[I]}{K_i}$ を定義して代入し、[ES]について解くと、

$$[ES] = \boxed{\text{カ}} \quad (\text{式8}) \text{となる。}$$

酵素の反応初速度 $V_0 = k_2[ES]$ であり、

最大速度 $V_{max} = k_2E_0$ となることから、

$$V_0 = \boxed{\text{キ}} \quad (\text{式9}) \text{が導かれる。}$$

4

(その4)

二重逆数プロットの式で表すと、

$$1/V_0 = \boxed{\text{ク}} (1/[S]) + \boxed{\text{ケ}} \quad (\text{式10}) \text{となる。}$$

- (1) 式1の反応を式2のような機構で阻害する阻害様式を答えなさい。
- (2) ア～オに当てはまる式を下の語群から必要なものを用いて答えなさい。

語群： k_1 、 k_{-1} 、 k_2 、 $[E]$ 、 $[S]$ 、 $[ES]$ 、 $[I]$ 、 $[EI]$ 、 K_i

- (3) カ～ケに当てはまる式を下の語群から必要なものを用いて答えなさい。

語群： $[E]$ 、 $[S]$ 、 E_0 、 $[EI]$ 、 α 、 V_{max} 、 K_m