

2022 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。

問1 次の(1)~(4)に答えなさい。

- (1) 孤立した遷移金属イオンの d 軌道は 5 重に縮退しているものとする。この状態に分子やイオンが配位することにより、d 軌道が分裂する。結晶場理論を用いて、以下の形の金属錯体の d 軌道(d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{zx} 、 $d_{x^2-y^2}$ 、 d_z^2 軌道)の軌道分裂の様子を図示しなさい。
- (a) 平面四配位型 4 配位錯体
 (b) 正四面体型 4 配位錯体
 (c) 正八面体型 6 配位錯体
- (2) Ni(II)の四配位錯体は正四面体型構造と平面四配位型構造の両方が存在する。 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ および $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ は、それぞれ反磁性、常磁性錯体であることが知られている。それぞれの錯体の構造を推定し、その根拠を示しなさい。
- (3) 遷移金属錯体の持つ有効磁気モーメント(μ_{eff})は、その不対電子数(n)から、下の式①を使って近似的に求めることができる。ここで式①の μ_B はボーア磁子である。分光化学系列により、鉄イオンのスピン状態を推定することにより、 $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ と $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ の有効磁気モーメントの近似値を求めなさい。ただし平方根は残したままでよい。また、それぞれの錯体の結晶場安定化エネルギーを Dq を用いて求めなさい。

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{n(n+2)} \mu_B \quad (\text{式①})$$

- (4) 錯体の水溶液中での反応を追跡するのに、紫外-可視吸収スペクトルの測定が用いられる。次の文を読んで、以下の(a)~(c)に答えなさい。

0.1 mol L^{-1} の H^+ イオン存在下で次の反応を吸収スペクトルの測定によって追跡した。



$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ の初期濃度は $C_0 = 1.2 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ で、反応は 60°C で行った。スペクトルは 15 分毎に測定し、時間経過でスペクトルは実線の矢印の向きに変化した。図 1 はその測定結果である。以後、反応時間 t 分後の $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ の濃度を $C_{a(t)}$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OH}_2)]^{3+}$ の濃度を $C_{b(t)}$ とする。

1

(その2)

- (a) C_0 、 $C_{a(t)}$ 、および $C_{b(t)}$ の関係を式で表しなさい。
- (b) 図1の紫外-可視吸収スペクトルのグラフをみると、反応が進んでも吸光度が変わらない箇所が355 nm、410 nm、510 nm付近の3箇所に見られる。このような点の名称を答えなさい。
- (c) (b)で解答した点では反応時間に関わらず、溶液の吸光度が一定になる。このことをランバートベールの法則を用いて説明しなさい。

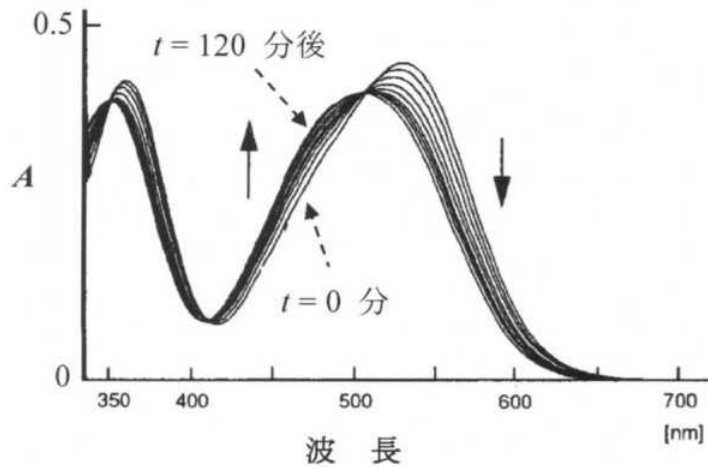


図 1 反応②の紫外-可視吸収スペクトル

問2 金属イオンとして Mg^{2+} のみを含む試料水溶液に対して、 $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ のエチレンジアミン四酢酸 (EDTA) 水溶液を用いてキレート滴定を行う。EDTAは四段階に酸解離する多塩基酸であり、 H_4Y と表す。 H_4Y の逐次酸解離定数を順に K_{a1} 、 K_{a2} 、 K_{a3} 、 K_{a4} とし、各値を $K_{a1} = 1.0 \times 10^{-2}$ 、 $K_{a2} = 2.2 \times 10^{-3}$ 、 $K_{a3} = 6.9 \times 10^{-7}$ 、 $K_{a4} = 5.5 \times 10^{-11}$ とする。また、 MgY^{2-} の生成定数を K_f とし、その値を $K_f = 4.9 \times 10^8$ とする。このとき、以下の(1)～(3)に答えなさい。ただし、化学種 X のモル濃度を $[\text{X}]$ と表すものとし、イオンの活量係数を1と仮定する。計算において必要ならば、 $\sqrt{2} = 1.41$ 、 $\sqrt{3} = 1.73$ 、 $\sqrt{5} = 2.24$ 、 $\sqrt{7} = 2.65$ を用いてよい。

- (1) Mg^{2+} 濃度が未知の試料水溶液 50.0 mL を採取し、 $\text{pH} = 10.00$ で一定として滴定を行った。このとき、当量点までの EDTA 水溶液の滴下量は 12.3 mL であった。試料水溶液の Mg^{2+} 濃度を有効数字 3 桁で求めなさい。
- (2) EDTA の全濃度を C とする ($C = [\text{H}_4\text{Y}] + [\text{H}_3\text{Y}^-] + [\text{H}_2\text{Y}^{2-}] + [\text{HY}^{3-}] + [\text{Y}^{4-}]$)。 $\text{pH} = 10.00$ において、 $[\text{HY}^{3-}]/[\text{H}_2\text{Y}^{2-}]$ および $[\text{Y}^{4-}]/[\text{HY}^{3-}]$ の値を有効数字 2 桁で求めなさい。また、 $\text{pH} = 10.00$ における $[\text{Y}^{4-}]/C$ の値を有効数字 2 桁で求めなさい。
- (3) Mg^{2+} 濃度が $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ の試料水溶液 50.0 mL を採取し、 $\text{pH} = 10.00$ で一定として滴定を行った。当量点での MgY^{2-} に対する未反応の Mg^{2+} の割合、すなわち $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{MgY}^{2-}]$ の値を有効数字 1 桁で求めなさい。

1 (その4)

問3 次の文章を読んで、以下の(1)～(3)に答えなさい。

酸化体 Ox と還元体 Red に関する酸化還元反応



に対して、標準電極電位を $E^\circ(\text{Ox}/\text{Red})$ 、Ox の活量を a_{ox} 、Red の活量を a_{red} と書くとき、この系の電極電位 E は次式で表される。

$$E = E^\circ(\text{Ox}/\text{Red}) - \boxed{\text{a}} \times (RT/F) \times \log_e(\boxed{\text{b}}) \quad (\text{式}\textcircled{3})$$

ただし、 R は気体定数、 T は絶対温度、 F はファラデー定数である。対数の底を変換し、温度 25°C の条件で係数を有効数字 3 桁で計算すると、式③は次のように表される。

$$E = E^\circ(\text{Ox}/\text{Red}) - \boxed{\text{a}} \times 0.0592 \times \log_{10}(\boxed{\text{b}}) \quad (\text{式}\textcircled{3}')$$

いま、 Fe^{2+} 溶液に対して MnO_4^- 溶液を滴定剤とした酸化還元滴定を行う。濃度未知の Fe^{2+} を含む試料水溶液 (これを試料 A とする) から 100.0 mL を採取し、硫酸を加えて強酸性条件とした (これを試料 B とする)。試料 B に対して、硫酸酸性の $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ KMnO_4 水溶液を用いて滴定を行ったところ、当量点までの滴下量は 15.0 mL であった。滴定溶液 (試料 B と滴定剤の混合溶液) の温度は 25°C 、硫酸濃度は 1.00 mol L^{-1} でそれぞれ一定とする。イオンの活量係数を 1 と仮定し、標準電極電位の値として $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1.51 \text{ V}$ 、 $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.68 \text{ V}$ を用いなさい。

- (1) 文中の空欄 $\boxed{\text{a}}$ と $\boxed{\text{b}}$ に当てはまる文字式を、与えられた変数を用いて答えなさい。
- (2) 試料 A の Fe^{2+} 濃度を有効数字 3 桁で求めなさい。
- (3) 当量点における滴定溶液の電極電位 (平衡電位) と pH をそれぞれ E_{eq} 、 pH_{eq} とする。式③'に基づき、 E_{eq} を、 pH_{eq} を用いた式で表しなさい。

問 1 プロトンの位置を原点として電子の位置を極座標 (r, θ, ϕ) で表示した水素原子のシュレーディンガー方程式を次式とする。

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{2m_e r^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \psi(r, \theta, \phi) = E\psi(r, \theta, \phi) \quad \cdots (A)$$

$\hat{\mathbf{L}}$ は軌道角運動量演算子である。 \hbar は換算プランク定数、 m_e は電子の質量、 ϵ_0 は真空の誘電率、 e はプロトンの電荷とする。規格化された 1s 状態の波動関数は $\psi_1(r, \theta, \phi)$ 、そのエネルギーを E_1 とする。 $\psi_1(r, \theta, \phi)$ は次式で与えられる。

$$\psi_1(r, \theta, \phi) = N_1 e^{-r/a_0} \quad \cdots (B)$$

但し、 N_1 は規格化定数、 a_0 は定数である。次の (1) ~ (5) に答えなさい。

(1) 式(B)の N_1 を決めなさい。ただし、次の積分公式を使ってよい。

$$\int_0^\infty x^n e^{-bx} dx = \frac{n!}{b^{n+1}} \quad (n \text{ は正の整数、} b > 0)$$

(2) 式(B)を方程式(A)へ代入して a_0 と E_1 の式を求めなさい。ただし、次式を使い、計算過程を示しなさい。

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) e^{-r/a_0} = \left(-\frac{2}{a_0 r} + \frac{1}{a_0^2} \right) e^{-r/a_0}$$

(3) 式(A)は Born-Oppenheimer(BO)近似を使っている。BO 近似を使わない場合、式(A)をどの様に修正すればよいか。プロトンの質量を m_p として示しなさい。

(4) ψ_1 における運動エネルギーの期待値を K_1 、電氣的クーロンポテンシャルの期待値を V_1 とする。 K_1 と V_1 をそれぞれ E_1 を使った式で示しなさい。ビリアル定理を使ってもよい。

(5) 水素原子の 1s 状態の項は $^2S_{1/2}$ と表記される。一方、2p 状態はスピン-軌道相互作用によって 2 つの項に分裂する。次の(a)~(c)に答えなさい。

(a) 2p 状態の 2 つの項を記号で示しなさい。

(b) (a)のどちらの項がエネルギー的に安定であるかを答えなさい。

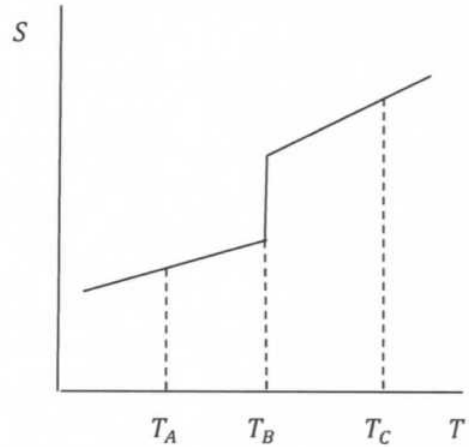
(c) (b)の理由を以下に示す水素原子のスピン-軌道相互作用 \hat{H}_{SO} の式から説明しなさい。ただし、いずれの項も r^{-3} の期待値は等しいとする。また、 c は光速、 $\hat{\mathbf{S}}$ はスピン角運動量演算子とする。

$$\hat{H}_{SO} = \frac{1}{2m_e^2 c^2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^3} \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}$$

問2 図は圧力 (P_1) 一定で、ある物質の液相—気相領域におけるエントロピー S の温度 (T) 依存性を示したもの (ST 図) である。(1) ~ (4) に答えなさい。

- (1) エントロピーは温度上昇とともに増加する理由を式を用いて説明しなさい。
- (2) 温度 T_B では物質はどのような状態になっているか答えなさい。
- (3) $T_A - T_C$ 間におけるエントロピー線の下面積はどのような量に対応するか答えなさい。

- (4) 圧力が $P_2 (> P_1)$ の時の ST 図を実線で描きなさい。なお、比較のため P_1 におけるエントロピー線を点線で示しなさい。

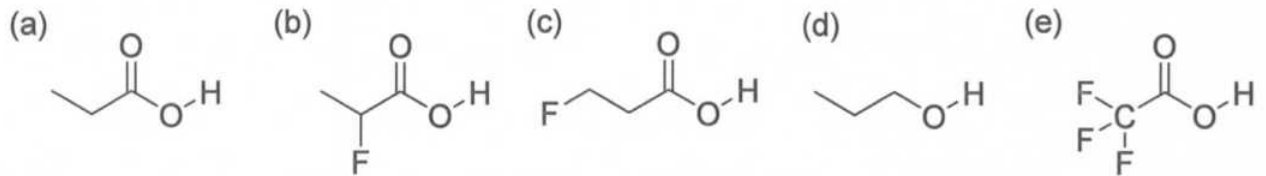


問3 2原子分子気体の定圧モル熱容量を求めなさい。ただし、分子間力は無視でき、並進運動と回転運動に関してはエネルギー等分配則が成り立つものとする。また、振動運動に関しては Boltzmann 分布を仮定して、1分子あたりの温度 T における平均エネルギーは $\bar{\epsilon}_{vib} = \frac{1}{2} h\nu + \frac{h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1}$ とする。 h 、 k 、 ν はそれぞれ、プランク定数、ボルツマン定数、分子の固有振動数である。また、気体定数 R を使用してもよい。

3 (その1)

問1 次の(1)、(2)に答えなさい。

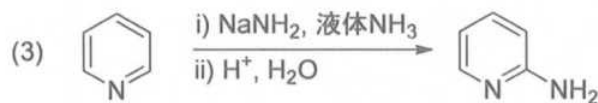
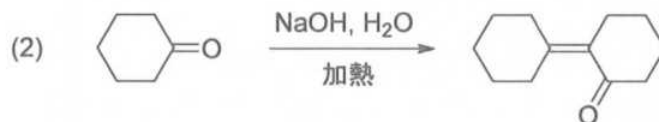
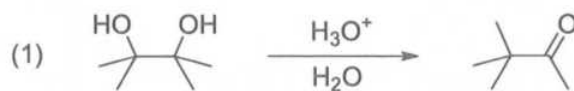
(1) 以下の(a)~(e)の5つの化合物を酸性度が強い順番に並べなさい。またその理由を共役塩基の安定性などの用語を用いて100字程度で説明しなさい。



(2) 次の反応の二種類の生成物(互いに構造異性体)の構造式を描き、なぜ二種類の生成物が得られるのかを説明しなさい。ただし、ブタジエン一分子に対してHBrは一分子反応するものとする。幾何異性は無視する。

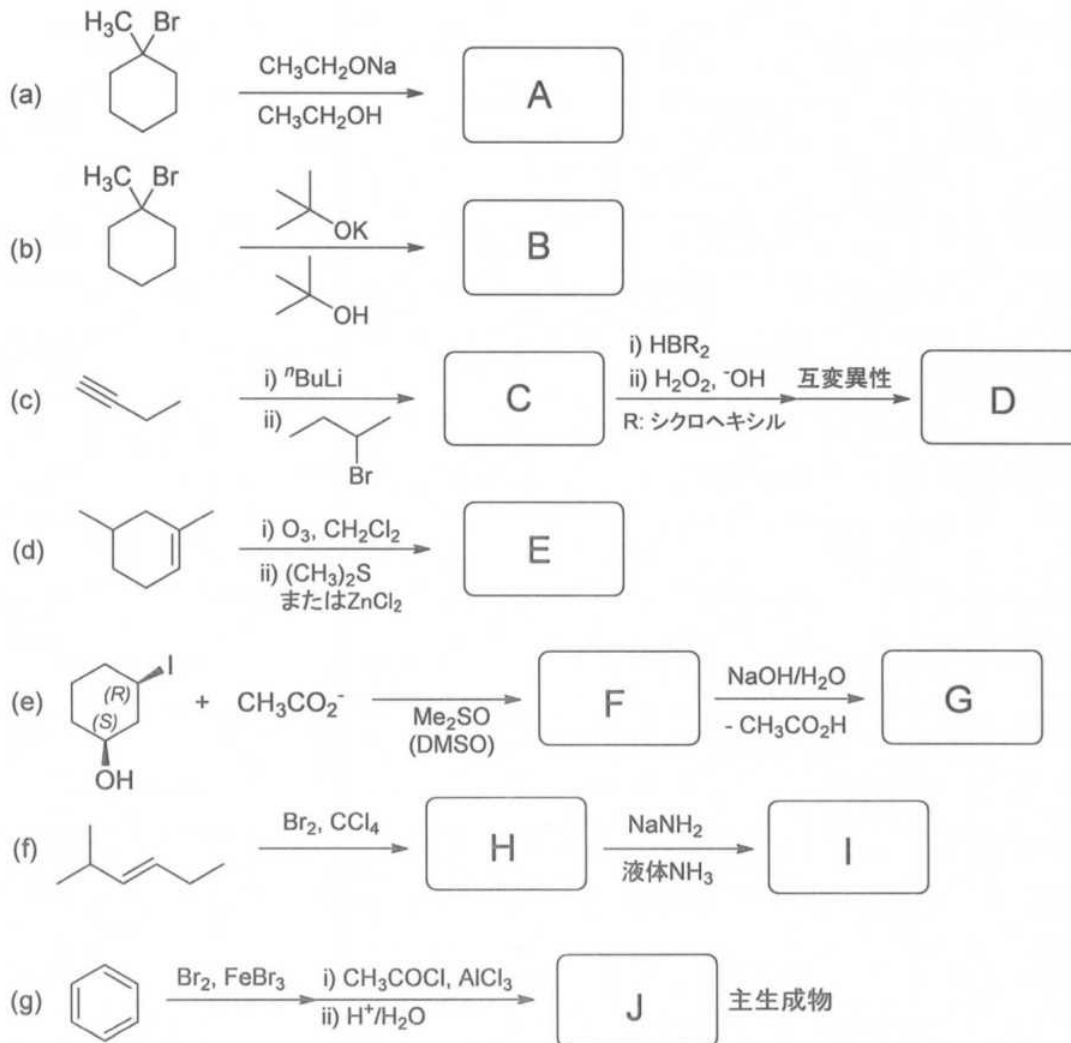


問2 次の反応(1)~(3)の反応機構を曲がった矢印を用いて書きなさい。



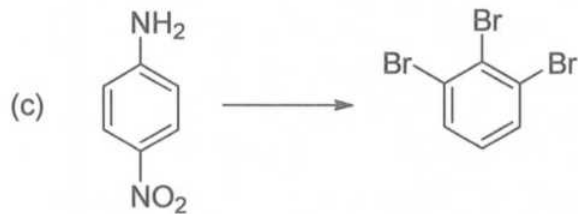
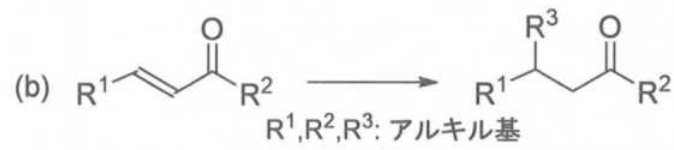
3 (その2)

問3 以下の合成反応 (a)~(g) の A~J 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。(e) については、生成物の立体化学に注意して記載すること。



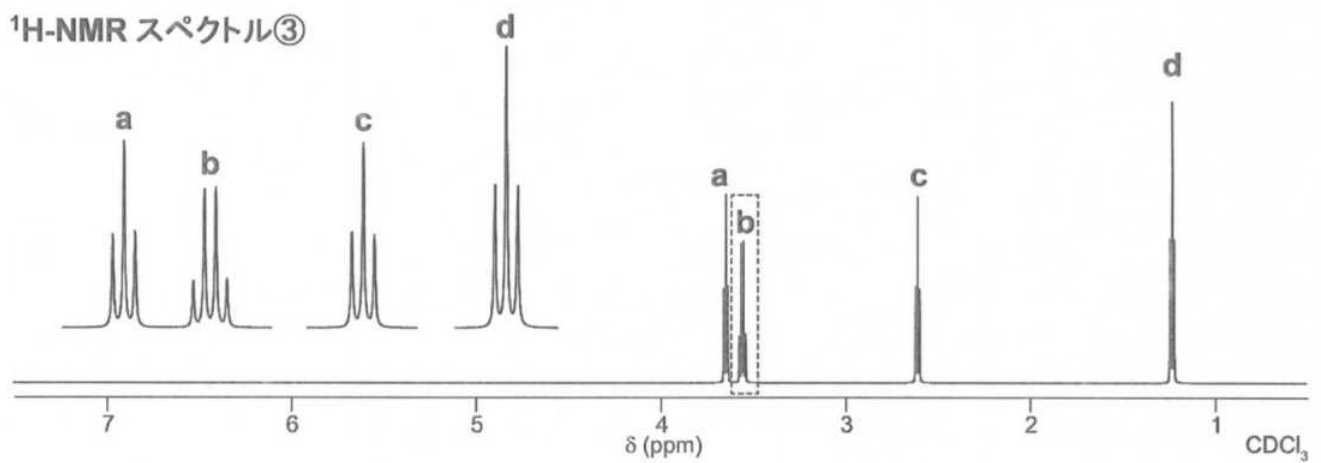
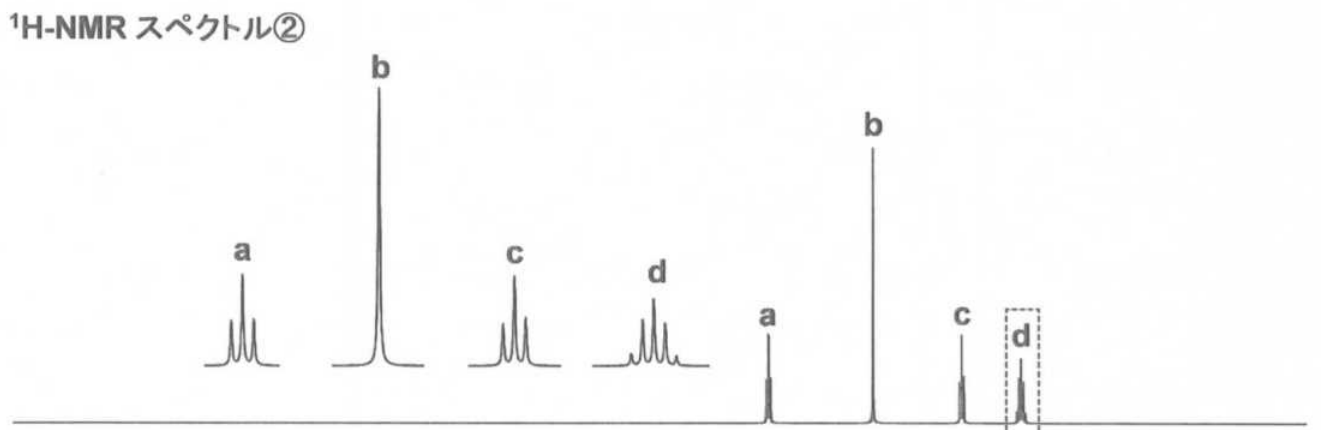
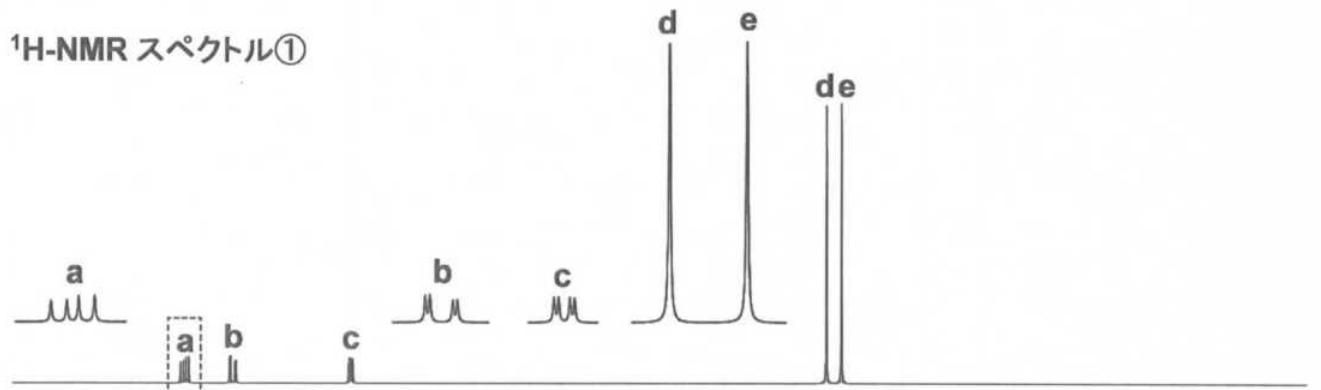
3 (その3)

問4 以下の (a)~(c) 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)

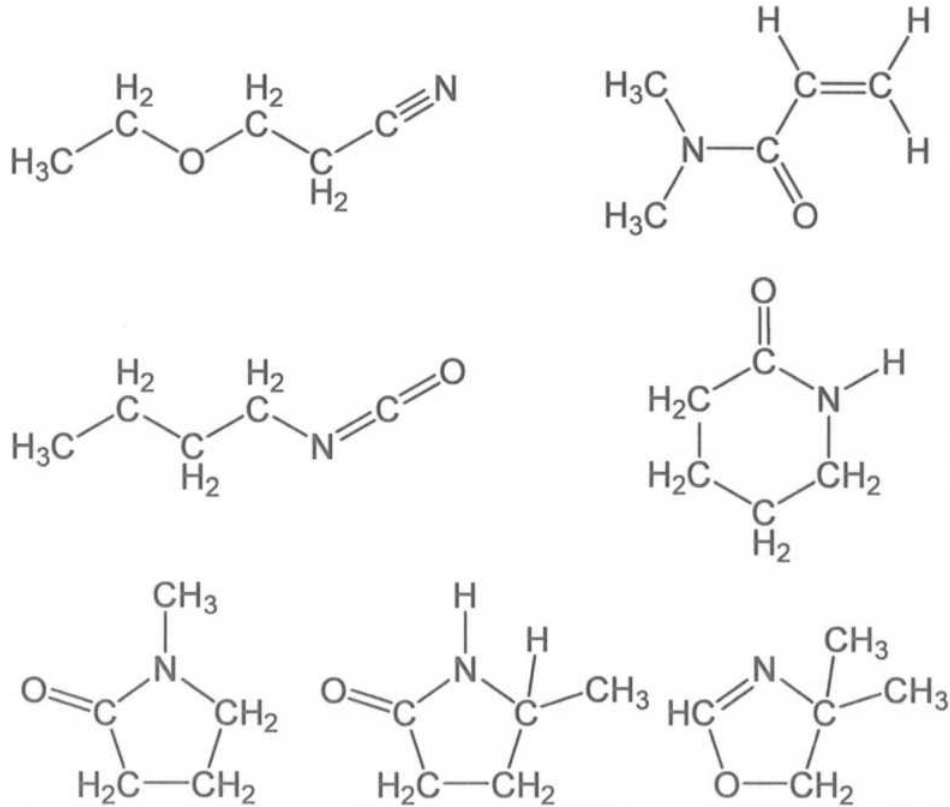
問5 以下に示す $^1\text{H-NMR}$ スペクトル (CDCl_3 中) ①~③ は、いずれも分子式が $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$ である3種の化合物のものである。それぞれのスペクトルで観測されたシグナルの拡大図も示してある。以下の(1)、(2)に答えなさい。



3

(その5)

- (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、次の7種の化合物から選び、それぞれ構造式を書き写しなさい。



- (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。

問1 次の文章を読んで以下の(1)～(4)に答えなさい。

真核細胞においてグルコースを代謝してエネルギーを得る過程は3つの段階に分けることができる。第一段階では、解糖とよばれる一連の反応によって、グルコース1分子がピルビン酸 \square ア分子に代謝される。解糖は、真核細胞では細胞内の内部区画の \square イにおいて行われる過程である。その後ピルビン酸が \square イからミトコンドリアの内部区画の \square ウに移行し、酵素複合体によってアセチルCoAに代謝される。第二段階はミトコンドリアにおいて行われる。アセチルCoAのアセチル基がオキサロ酢酸に転位して \square エが生成し、 \square エ回路という一連の反応に入る。この反応により、電子運搬体NADHが生じる。第三段階では、NADHは分子の酸化で得た電子を電子伝達系に受け渡す。電子伝達系は電子運搬体が繋がったもので、ミトコンドリア内膜に存在する。電子は電子受容体と電子供与体の分子の並びをたどる間に、順にエネルギーの低い状態へと移っていく。このとき放出されるエネルギーを使って、プロトン H^+ をミトコンドリア内膜の内側から外側へと膜を通して移動させ、プロトンの濃度勾配を形成する。この濃度勾配は電池のようなエネルギー源となり、ADPをリン酸化してATPを合成する反応を進める。

- (1) \square ア～ \square エにあてはまる、最も適切な用語、数字または化合物名を答えなさい。
- (2) 代謝における化学反応は、放射性同位元素を含む代謝産物を合成し、それを利用して解明されてきた。放射性同位元素 ^{14}C をカルボキシ基にもつピルビン酸を、酸化的リン酸化ができる細胞抽出液に添加した。その結果生成する ^{14}C を含む化学物質名を答えなさい。
- (3) 下線部1のピルビン酸がアセチルCoAに代謝される反応について、以下の用語をすべて用いて200文字程度で説明しなさい。用いた用語には解答中に下線を付すこと。

用語：還元、ミトコンドリア、ヒドロキシエチル基、 NAD^+
ピルビン酸デヒドロゲナーゼ複合体、NADH

- (4) 酵母細胞は酸素が存在する条件（好氣的条件）では、酸素が存在しない条件（嫌氣的条件）よりも早く増殖することができる。その理由を 100 文字程度で答えなさい。

問2 減数分裂では、DNA 複製に続き連続して2回の染色体分離がおこる（減数第一分裂と減数第二分裂）。減数第一分裂と減数第二分裂における染色体分離の違いについて、以下の用語をすべて用いて説明しなさい。用いた用語には解答中に下線を付すこと。

用語：キアズマ、姉妹染色分体、相同染色体、二価染色体

問3 ヒトBリンパ球細胞を ^3H チミジン存在下で培養し、S期を1回、および2回経た後でそれぞれ染色体標本を作製して、オートラジオグラフィーを行った。オートラジオグラフィーとは、 ^3H の放出するベータ線により写真フィルムを感光させ、 ^3H の取り込み像を得る実験である。観察される染色体のオートラジオグラフィー像として、S期を1回経た染色体標本とS期を2回経た染色体標本として考えられる結果を図1の(1)~(6)からそれぞれすべて選びなさい。

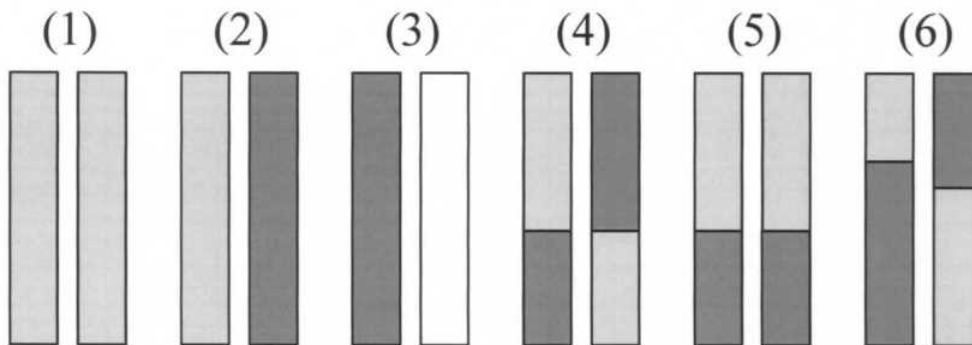


図1 (1)~(6)に示す一対の長方形は、一対の姉妹染色分体を表す模式図である。図中の色の濃淡はオートラジオグラフィーで検出した ^3H チミジンの量に対応し、白色は ^3H を含まない状態とし、色が濃いほど多くの ^3H を取り込んでいるものとする。

問4 DNA複製の進行の様子を調べるために、バクテリオファージに感染させた大腸菌を ^3H チミジンを含む培地中で2秒から120秒間培養し、新生鎖DNAを標識した。この培養液からファージDNAを単離し、アルカリ条件で1本鎖

DNA に変性させた。この試料をショ糖密度勾配遠心により DNA 分子の大きさで分離した。各分画の新規合成の DNA 量を放射線量測定により推定した(図2)。図2のピーク1とピーク2の分子の大きさや ^3H チミジンの取り込みの特徴から、バクテリオファージの複製がどのように進行すると考えられるか、理由とともに150文字程度で答えなさい。さらに、ピーク1に対応する新規合成鎖の名称を答えなさい。

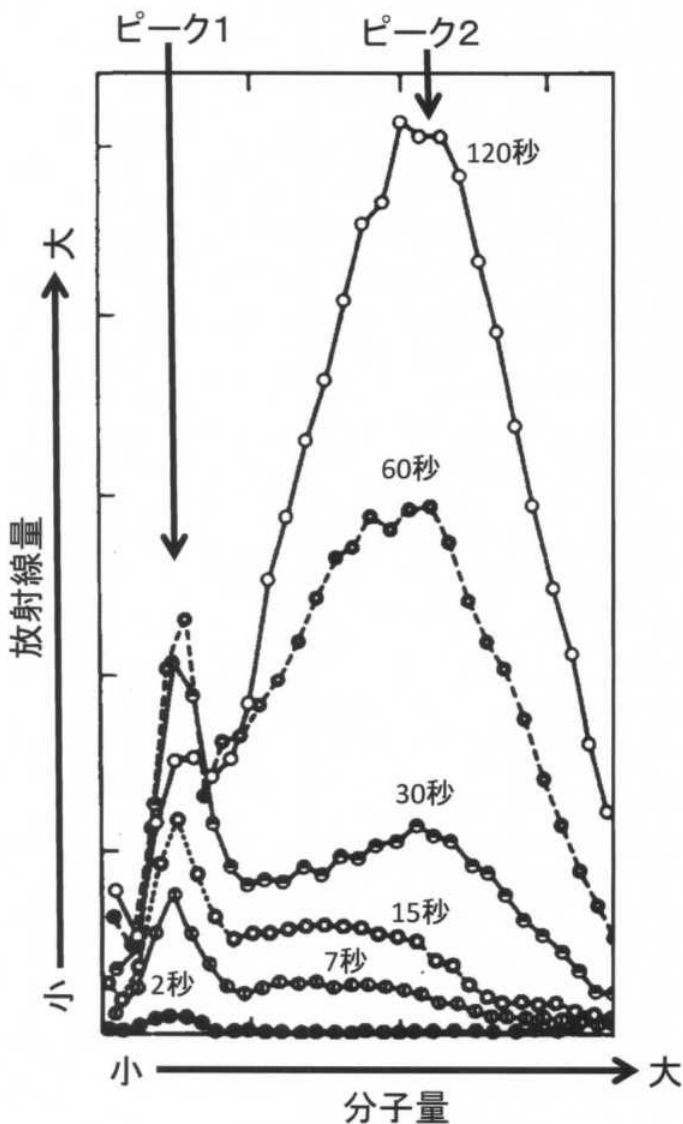


図2 新生鎖 DNA に含まれる ^3H の放射線量 (*Proc Natl Acad Sci U S A.* (1968) 59(2):598-605. doi: 10.1073/pnas.59.2.598.より改変)。