

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（冬季入試）

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。

問1 次の文章を読んで以下の(1)～(7)に答えなさい。

原子半径は、以下のような傾向が認められる。すなわち、(ア)同族元素では周期が増えると増加し、(イ)同周期の元素では、s-および p-ブロックの元素の場合、原子番号が増えると減少する。原子の特徴を示すパラメーターとしては、原子半径以外に、イオン半径、(ウ)電子親和力、イオン化エネルギー、電気陰性度などがある。このうち電子親和力(第一電子親和力)は、同周期の元素では、(A)族元素が最小、(B)族元素が最大である。周期表で第6周期第3族に属する元素群は(C)元素と称される。(エ)(C)元素の3価の陽イオンの半径は原子番号の増加に対し減少する傾向にある。この現象は(D)とよばれ、同様の傾向は、第7周期第3族の元素群、すなわち(E)と称される元素群でも認められる。なお(F)元素とは、(C)元素にScとYを加えたものの総称である。

- (1) (A)、(B)に入る適切な数字を答えなさい。
- (2) (C)～(F)に入る適切な語句を答えなさい。
- (3) 下線部(ア)と(イ)の理由をそれぞれ50字程度で答えなさい。
- (4) 下線部(ウ)の用語の意味を50字程度で答えなさい。
- (5) 下線部(エ)はどのような変化か。理由とともに50字程度で述べなさい。
- (6) 下線部(エ)に示すように、(C)元素は3価の陽イオンになりやすい。この理由を電子配置の観点から説明しなさい。
- (7) Uは(E)元素に含まれている。 ${}^{238}_{92}\text{U}$ は放射性同位体で α 壊変と β 壊変を繰り返し、 ${}^{206}_{82}\text{Pb}$ となり安定化する。 α 壊変、 β 壊変とは何かを説明し、 ${}^{238}_{92}\text{U}$ が ${}^{206}_{82}\text{Pb}$ に壊変するまでのそれぞれの壊変の回数を答えなさい。

1

(その2)

問2 次の文章を読んで以下の(1)~(3)に答えなさい。

1 mol の XY 型イオン結晶(X:陽イオン、Y:陰イオン)の格子エネルギー U は X-Y イオン間距離 r に対して、次式で表される。

$$U(r) = A \frac{N_A |Z_x \cdot Z_y| e^2}{4\pi\epsilon_0 r} - BN_A \exp\left(-\frac{r}{d}\right) \quad (\text{式①})$$

ここで、 N_A はアボガドロ定数、 Z_x 、 Z_y はそれぞれ X イオン、Y イオンの価数、 e は電気素量、 ϵ_0 は真空の誘電率、 A 、 B 、 d は正の定数である。

- (1) 格子エネルギーに関する次の表記(a)~(c)より正しいものをすべて選び記号で答えなさい。
 - (a) イオン結晶の格子エネルギーは、最近接陽イオン-陰イオン間距離が一定であれば、イオンの価数が大きいほど大きくなる。
 - (b) イオン結晶の格子エネルギーは、イオンの価数が一定であれば、最近接陽イオン-陰イオン間の距離が小さいほど、小さくなる。
 - (c) イオン結晶の格子エネルギーは、結晶構造による影響を受ける。

- (2) 塩化ナトリウム(NaCl)の単位格子の中心を Na^+ としたときの第1、第2、第3近接イオンについての(a)イオンの種類、(b) Na^+ からの距離、(c)同じ距離にあるイオンの個数をそれぞれ答えなさい。ただし、(b)の解答については Na^+ -Cl間距離を d_0 とし、平方根は残したままでよい。

- (3) ボルン・マイヤーの式により求めた NaCl の格子エネルギー(786 kJ mol^{-1})は、ボルン・ハーバーサイクルを用い、実測値を組み合わせ得た格子エネルギー(776 kJ mol^{-1})とよく一致するが、AgCl では前者が 725 kJ mol^{-1} 、後者が 915 kJ mol^{-1} とかなり異なる。AgCl での違いの原因を化学結合の観点から 150 字程度で述べなさい。

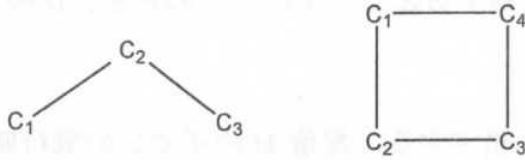
問3 飛行時間型質量分析計 (TOF-MS) では、イオンが一定距離を飛行する時間 (飛行時間) を測定する。イオンは飛行時間内で等速度運動し、1 価イオンの飛行速度の絶対値はその質量の平方根に反比例するとしてよい。このとき、次の (1) と (2) に答えなさい。

- (1) TOF-MS を用いて 1 価イオンを測定する。質量 M のイオンの飛行時間を t 、隣接する質量 $M + \Delta M$ のイオンの飛行時間を $t + \Delta t$ とする (ただし $M \gg |\Delta M|$)。 $\Delta M/M$ と $\Delta t/t$ の間に成り立つ関係式を求めなさい。ただし、 $|x|$ が 1 より十分小さいときに成り立つ近似 $(1+x)^a \doteq 1+ax$ を用いなさい (a は実数)。
- (2) TOF-MS を用いてフラーレン由来の 1 価イオンを測定する。 $^{12}\text{C}_{60}^+$ の飛行時間を t_1 、 $^{13}\text{C}^{12}\text{C}_{59}^+$ の飛行時間を t_2 とする。(1) で導出した関係式を用いて、 $t_1 = 50 \mu\text{s}$ のときの飛行時間の差 ($t_2 - t_1$) を有効数字 2 桁で求めなさい。

問4 カロメル電極は Hg 、 Hg_2Cl_2 、および Hg_2^{2+} と Cl^- を含む電解液で構成される。 Hg_2Cl_2 、 Hg_2^{2+} 、 Cl^- の間には溶解平衡が成立している。カロメル電極の電極電位を E 、 Hg_2Cl_2 の溶解度積を K_{sp} 、 Cl^- の活量を a とする。また、気体定数を R 、絶対温度を T 、ファラデー定数を F とし、 T は一定とする。このとき、次の (1) ~ (3) に答えなさい。

- (1) カロメル電極で起こる Hg_2^{2+} と Hg の間の半反応を記述しなさい。
- (2) (1) の半反応の標準電極電位を E_0 とする。電極電位 E を、 E_0 、 K_{sp} 、 a 、 R 、 T 、 F を用いて表しなさい。
- (3) 電解液に飽和 KCl 溶液を用いた電極 (飽和カロメル電極) を考える。(2) で導出した関係式に基づき、飽和カロメル電極の電極電位が一定となる理由を 30~50 字程度で説明しなさい。

問1 ヒュッケル法を使って allyl radical (2-propenyl radical) (C_3H_5)および 1,3-cyclobutadiene (C_4H_4)の π 分子軌道の性質を考察する。下図のように炭素原子に番号を付す(炭素原子のみを示している)。



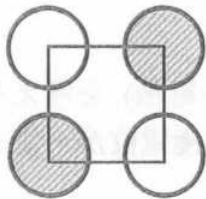
各原子の紙面に垂直な 2p 原子軌道を χ_k (C_3H_5 では $k=1,2,3$ 、 C_4H_4 では $k=1,2,3,4$) とし、クーロン積分と共鳴積分をそれぞれ α 、 β とする。分子軌道を ϕ 、軌道エネルギーを ε とし、ヒュッケル近似の分子軌道方程式を $\hat{F}\phi = \varepsilon\phi$ とする。

次の (1) ~ (6) に答えなさい。

- (1) ヒュッケル法で使われる LCAO 近似の内容を 30 文字以内で説明しなさい。
- (2) χ_n と χ_m の重なり積分 S_{nm} を次式で定義する。

$$S_{nm} = \int \chi_n \chi_m d\mathbf{r} \quad (n, m = 1, 2, 3)$$

- (3) C_3H_5 の場合、 α と β の式を S_{nm} の式にならって \hat{F} と χ_k を使って示しなさい。
- (4) C_3H_5 の軌道エネルギー ε_n ($\varepsilon_1 < \varepsilon_2 < \varepsilon_3$) を α と β の式で求めなさい。次に、規格化された ϕ_n ($n=1,2,3$) を求めなさい。ただし、永年方程式を書いて、それ以降の計算過程を示しなさい。
- (5) (3) の ϕ_1 はその性質から「結合性軌道」と呼ばれる。 ϕ_2 と ϕ_3 の名称をそれぞれ答えなさい。ただし、 ϕ_1 、 ϕ_2 、 ϕ_3 のそれぞれの性質を区別しうる名称であること。
- (6) C_4H_4 の分子軌道を ϕ_n 、軌道エネルギーを ε_n とする ($n=1,2,3,4$)。ただし $\varepsilon_1 \leq \varepsilon_2 \leq \varepsilon_3 \leq \varepsilon_4$ である。 ϕ_4 の概略図にならって C_4H_4 の ϕ_n ($n=1,2,3$) の概略図を描きなさい。式を示す必要はない。



ϕ_4 の概略図 (白色と斜線の丸は位相の違いを示している)

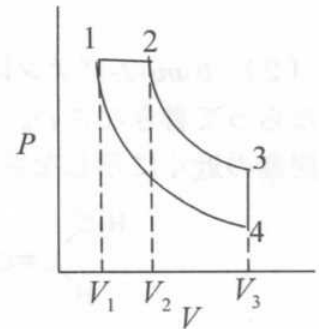
- (6) C_4H_4 における ϕ_2 と ϕ_3 の軌道エネルギーは等しい(すなわち $\varepsilon_2 = \varepsilon_3$ である)。このとき次の分子軌道 φ を考える。

$$\varphi = c_2\phi_2 + c_3\phi_3$$

ここで、 c_2 と c_3 は定数である。 φ は元の分子軌道の方程式を満たすことを示しなさい。また、 φ の固有値(軌道エネルギー)を求めなさい。

問2 熱機関に関する以下の文を読んで、**ア**～**ウ**には当てはまる適切な語句を、**①**～**⑧**に当てはまる適切な数式を答えなさい。なお、定積熱容量、定圧熱容量、熱容量比はそれぞれ C_V 、 C_P 、 γ とする。

熱機関は**ア**を**イ**に変換させるサイクル機関である。熱効率が1である**ウ**は熱力学第2法則に矛盾する実現不可能な熱機関である。温度 T_H の高熱源と T_L の低熱源の間で作動する熱機関の熱効率の最大値は**①**となる。代表的なディーゼルサイクルでは右図のように定圧過程で高熱源から熱を系に入れ、定積過程で系から熱を低熱源に出す可逆サイクルである。作業媒体



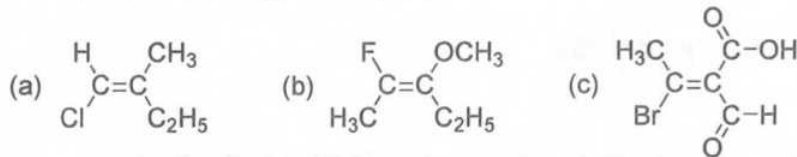
が1モルの理想気体である場合、右図の1、2、3、4の状態の温度 T_1 、 T_2 、 T_3 、 T_4 を用いて高熱源から吸収する熱 $q_H = \text{②}$ 、低熱源に放出する熱 $-q_L = \text{③}$ 、熱効率 $\eta = \text{④}$ と表せる。また、各状態の温度と体積の間には $T_2 = \text{⑤} \times T_1$ 、 $T_3 = (\text{⑥})^{\gamma-1} \times T_2 = (\text{⑥})^{\gamma} \times T_1 / \text{⑦}$ 、 $T_4 = (\text{⑦})^{\gamma-1} \times T_1$ という関係があるので、熱効率は次のように熱容量比および各状態の体積のみを用いて表すことができる。

$$\eta = 1 - \frac{1}{\text{⑧}} \frac{(\text{⑥})^{\gamma} - (\text{⑦})^{\gamma}}{\text{⑥} - \text{⑦}}$$

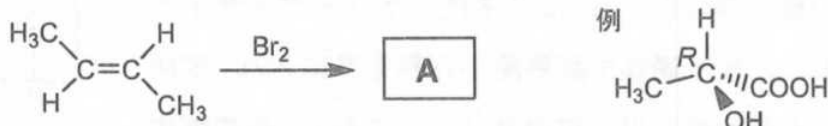
3 (その1)

問1 次の(1)～(3)に答えなさい。

(1) 次に示した化合物 (a)～(c) の立体化学を *E-Z* 表示法で示しなさい。

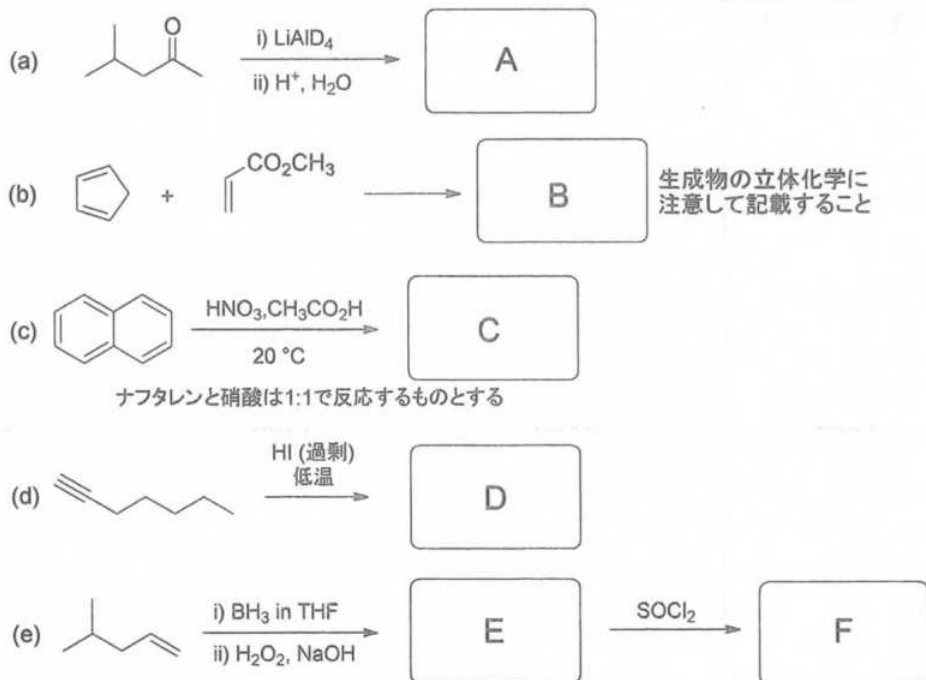


(2) *trans*-2-ブテンに臭素を付加させたときに生成する化合物 **A** の構造式を、例にならって書きなさい。また、不斉炭素については立体中心の立体配置 (*R, S*) を不斉炭素の近くに示しなさい。



(3) ニトロメタン溶媒中、臭化 *tert*-ブチルと塩化物イオンやヨウ化物イオンとの置換反応を検討すると、(塩化物イオンとヨウ化物イオンで) 相対反応速度に大きな違いは見られない。この理由を 100 字程度で説明しなさい。

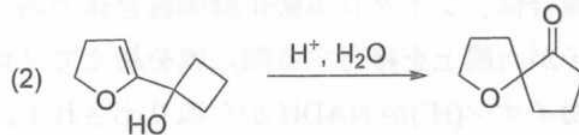
問2 以下の合成反応 (a)～(e) の **A**～**F** に当てはまる主生成物の構造式を書きなさい。



3

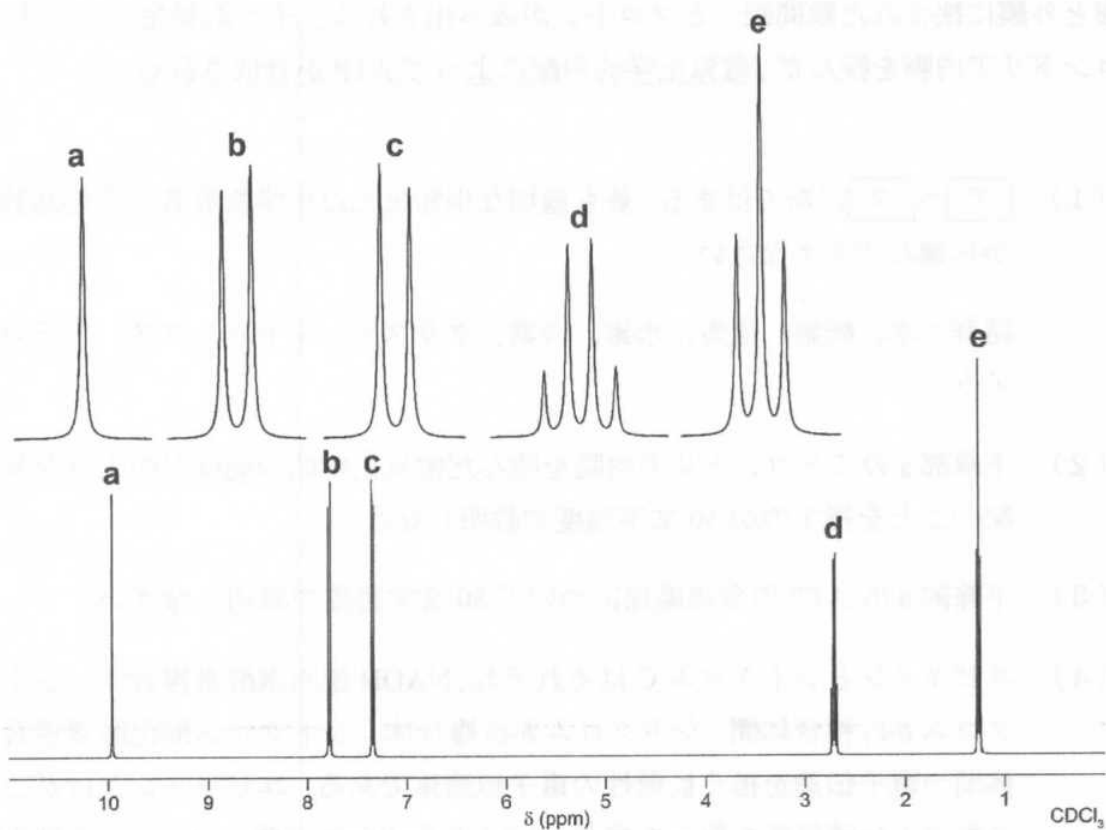
(その2)

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。



問4 分子式が $C_9H_{10}O$ である化合物 **X** の $CDCl_3$ 中での 1H -NMR スペクトルを下に示した。シグナル **a**~**e** の拡大図、および積分強度比も示してある。シグナル **b**、**c** に観測されたスピン結合定数は 8.5 Hz であり、シグナル **d**、**e** に観測されたスピン結合定数は 7.2 Hz であった。以下の(1)、(2)に答えなさい。

積分強度比 **a:b:c:d:e = 1:2:2:2:3**



(1) 化合物 **X** の不足水素指標 (不飽和度) を求めなさい。

(2) 化合物 **X** の構造式を書きなさい。

問1 次の文章を読んで以下の(1)～(4)に答えなさい。

酸化的リン酸化を行う電子伝達系はミトコンドリア内膜に存在する。この系は呼吸鎖とも呼ばれ、およそ40種類のタンパク質からなり、その大半は脂質二重膜に埋め込まれている。3種類の呼吸酵素複合体は、NADH脱水素酵素複合体、シトクロム*b-c₁*複合体、シトクロム酸化酵素複合体である。それぞれの呼吸酵素複合体は、電子が内膜上を移行する際に膜を超えてプロトンをくみ出す。電子伝達は水素化物イオン(H⁻)がNADHから取り出されて、プロトンと2個の電子に変換されるところから始まる。この反応は呼吸酵素複合体の最初に位置するNADH脱水素酵素複合体が触媒し、電子はNADHからこの酵素に受け渡される。次いで電子は次々に電子伝達体によって運ばれて、酵素複合体を次々にたどっていく。その際に、電子のエネルギーは徐々に失われるとともに、プロトンのくみ出しが実行される。エネルギーを失った電子は最後にシトクロム酸化酵素複合体に受け渡され、**ア**から**イ**が生成される。このようにして、電子伝達系での電子の運搬によって、ミトコンドリアの**ウ**からミトコンドリア内膜と外膜に挟まれた膜間腔へとプロトンが汲み出される。その結果生じたミトコンドリア内膜を挟んだ、電気化学的勾配によってATPが合成される。

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

語群：水、酸素、窒素、水素、炭素、クリステ、マトリックス、チラコイド

- (2) 下線部aのミトコンドリア内膜を挟んだ電気化学的勾配はどのような勾配のことを指すのか30文字程度で説明しなさい。
- (3) 下線部aのATPの合成過程について80文字程度で説明しなさい。
- (4) ユビキノンとシトクロムCはそれぞれ、NADH脱水素酵素複合体—シトクロム*b-c₁*複合体間、シトクロム*b-c₁*複合体—シトクロム酸化酵素複合体間の電子伝達を担う拡散性の電子伝達体である。ユビキノンだけがこの両方の伝達反応を担った場合、ATPの合成効率は悪くなる。その理由を、「酸化還元電位」の用語を用いて200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)、(2)に答えなさい。

動物細胞において細胞周期の[ア]期は前期、前中期、中期、後期、終期の5段階に分けることができる。前期には各染色体はすでに複製を終え、姉妹染色分体として結合し凝縮していく。核の外側では2個の中心体の間に有糸分裂期紡錘体が形成され、中心体はお互いに離れ始める。前中期には[イ]が崩壊し、染色体は[ウ]を介して紡錘体微小管に接着する。中期には、染色体は両紡錘体極の間にある[エ]に並ぶ。後期には、姉妹染色分体が「一斉に分離して」、紡錘体極に向かって移動する。終期には分離した2つの娘核の核膜が再形成され、2個の核の形成が終了して有糸分裂が終了する。その後の細胞質分裂では、アクチンフィラメントとミオシンフィラメントからなる収縮環により細胞質が2つに分割される。

(1) [ア]～[エ]にあてはまる適切な用語を次の語群から選んで答えなさい。

語群：S、N、M、G、染色体、細胞膜、動原体、中心体、核膜、+極、-極、赤道面、細胞板、収縮環

(2) 下線部aのように、一斉にすべての染色体が分離を開始するのはどのようなメカニズムによるものか、次の用語をすべて用いて150文字程度で答えなさい。

用語： コヒーシン、セキュリン、APC (後期促進複合体)

問3 次の文章を読んで以下の(1)～(3)に答えなさい。

オートラジオグラフィ実験では、 ^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 を取り込んだ物質の像を得ることができる。 ^3H チミジンを含む培地で細胞培養をすると、DNA複製中に ^3H チミジンがDNAに取り込まれる(^3H チミジン標識と呼ぶ)。こうしてできた核内の ^3H を含むDNAはオートラジオグラフィによって検出できる。細胞を10分間 ^3H チミジンの含まれる培地で培養後、培地を非放射性チミジンの含まれたものに変え培養を続け、一定時間ごとに細胞を取り出して、オートラジオグラフィと顕微鏡観察で調べた。細胞が丸くなり、染色体が凝集している有糸分裂期の細胞は顕微鏡観察で容易に見分けることができる。このようにして有糸分裂期の細胞における ^3H チミジン

を取り込んだ細胞の割合を調べた。 ^3H チミジン標識後の非放射性チミジン培地での各培養時間(図1、横軸)での、有糸分裂期の細胞における ^3H チミジンで標識されたDNAを持つ細胞の割合(図1、縦軸)を調べた結果を図1に示す。

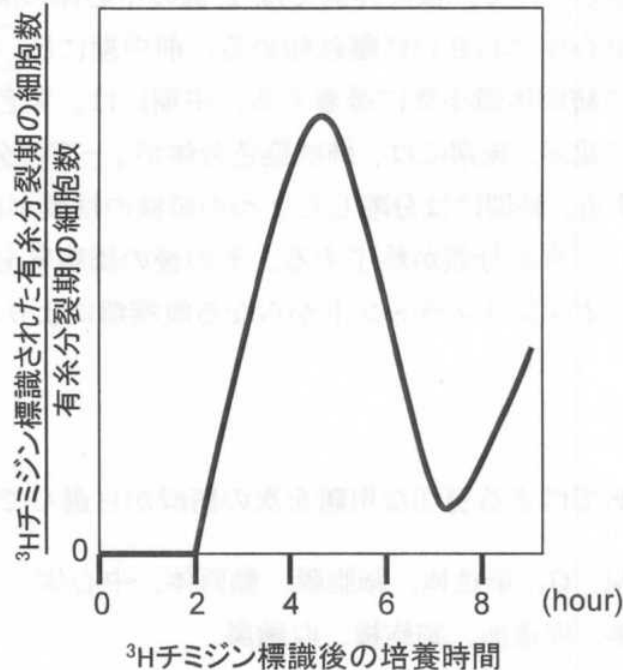


図1 有糸分裂期の細胞における ^3H チミジンにより標識された細胞の割合

- (1) ^3H チミジン標識が終わった時点の細胞について考える。この時、すべての細胞(細胞周期のあらゆる段階の細胞)の核内DNAが ^3H チミジンを取り込んだと考えられるか。それとも、一部の細胞の核内DNAが ^3H チミジンを取り込んだと考えられるか。理由とともに30文字程度で答えなさい。
- (2) 図1のグラフに示す、培養時間2~7時間における、 ^3H チミジンで標識された有糸分裂期の細胞割合の上昇と下降は何を表すか。150文字程度で答えなさい。
- (3) 図1に示す結果から、この細胞のG2期の長さを求めなさい。理由も30文字程度で答えなさい。