

2023 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・10月入学）

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ください。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 図1はSrO-TiO₂系の大気圧下での状態図の一部である。横軸にはSrO-TiO₂系におけるTiO₂及びSrOのモル分率(例えばTiO₂のモル分率80%ではSrOが20%の混合物)を、縦軸には温度を示している。図1を参考にして、次の(1)~(6)に答えなさい。

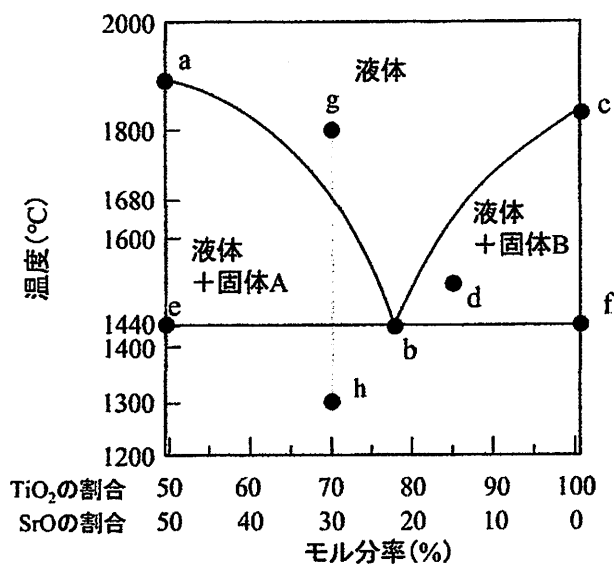


図1 SrO-TiO₂系の状態図

- (1) 固体A、Bの組成式をそれぞれ答えなさい。
- (2) 固体Aは立方晶の結晶構造をもつ化合物である。固体Aの単位格子を図示しなさい。異なる元素がある場合は区別すること。
- (3) 点a、b、dにおける系の自由度Fをギブズの相律からそれぞれ求めなさい。
- (4) 曲線b-c及び直線e-fの名称を答えなさい。
- (5) 点gの組成のものを点線g-hに沿って1800°Cから1300°Cまで徐々に冷却した時の状態変化を説明しなさい。また、点hに存在する化合物とその存在比率を答えなさい。
- (6) 固体Aと同じ結晶構造をもつ化合物の中に、圧電体がある。圧電体の電気的な性質を説明しなさい。

問2 有機金属化合物に関する次の(1)、(2)に答えなさい。

- (1) $(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Fe}$ と $(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Co}$ ではどちらの方が酸化を受けやすいか、理由とともに答えなさい。ただし、Cpはシクロペンタジエニル配位子を表している。
- (2) $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ は二量体を形成する。その二量体の構造がわかるように図示しなさい。また、その二量体中に非等価なC-Al結合が存在する場合、その結合長にどのような違いが生じるか理由と共に答えなさい。

1 (その2)

問3 金属錯体に関する次の(1)～(3)に答えなさい。

- (1) 正八面体の結晶場に存在する Co(III)の電子配置を、(a) 結晶場が弱い場合と (b) 結晶場が強い場合に分けて、d軌道の分裂の様子(記号 t_{2g} と e_g を明示する)がわかるように、それぞれ図示しなさい。また、なぜそのような電子配置になるのかを説明しなさい。
- (2) テトラアンミン白金(II) 錯体 ($[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$) は、図2に示すように平面正方形型構造をもつ。この錯体のd軌道の分裂の様子を図示し、電子配置を書きなさい。また、この錯体が常磁性を示すか反磁性を示すかを答えなさい。作図の際、各d軌道の名称 (d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} , d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$) も明示しなさい。

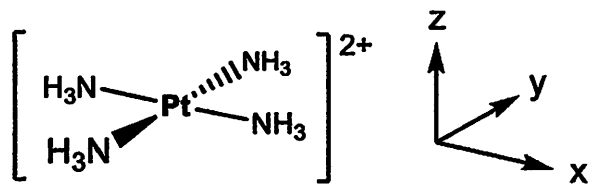


図2 テトラアンミン白金(II)錯体の化学構造

- (3) トリス(2,2'-ビピリジン)ルテニウム(II)塩化物は、アセトニトリル溶液中、図3のような紫外可視吸収スペクトルを示す。特徴として、矢印で示した強い吸収帯(極大波長 λ_{max} : 454 nm; モル吸光係数 ϵ : $14600 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) が可視光領域に観測される。この吸収帯の遷移の種類を答えなさい。

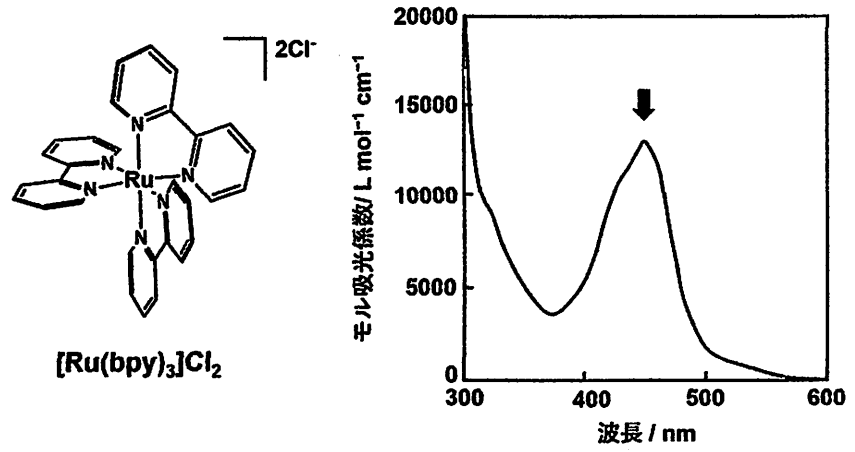


図3 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ の化学構造とアセトニトリル溶液の吸収スペクトル

1 (その3)

問4 Cu^{2+} と Zn^{2+} をそれぞれ $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ で含む水溶液がある。活量係数はすべて1とする。次の(1)~(3)に答えなさい。

- (1) Cu^{2+} はヨウ素還元滴定(ヨードメトリ)で定量することができる。この方法について説明しなさい。
- (2) H_2S ガスを通じて、 Cu^{2+} または Zn^{2+} のいずれかのみを硫化物として沈殿させたい。 CuS と ZnS の溶解度積は、それぞれ $1 \times 10^{-35} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$ と $1 \times 10^{-21} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$ である。また、 H_2S の解離定数は、 $K_{a1} = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ と $K_{a2} = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol L}^{-1}$ とする。次の(a)~(c)に答えなさい。
 - (a) 硫化水素が溶解している溶液中の S^{2-} のモル濃度 $[\text{S}^{2-}]$ は、溶液中の H^+ のモル濃度 $[\text{H}^+]$ に依存する。 $[\text{S}^{2-}]$ を、硫化水素のモル濃度 C 、 K_{a1} 、 K_{a2} 、 $[\text{H}^+]$ を用いて示しなさい。計算過程も示しなさい。
 - (b) H_2S ガスを通じて最初に沈殿するのは、 CuS と ZnS のどちらであるか理由とともに答えなさい。
 - (c) H_2S を飽和させた ($C = 0.10 \text{ mol L}^{-1}$ とする) 水溶液中の Cu^{2+} と Zn^{2+} を定量的に分離できる $[\text{H}^+]$ の範囲を答えなさい。計算過程も示しなさい。なお、定量的分離は、いずれかが 99.9% 以上沈殿するものとする。
- (3) Cu^{2+} と Zn^{2+} は、イオン交換法によってお互いに分離することができる。図4を参考にして、 HCl 濃度に注目してその方法を説明しなさい。

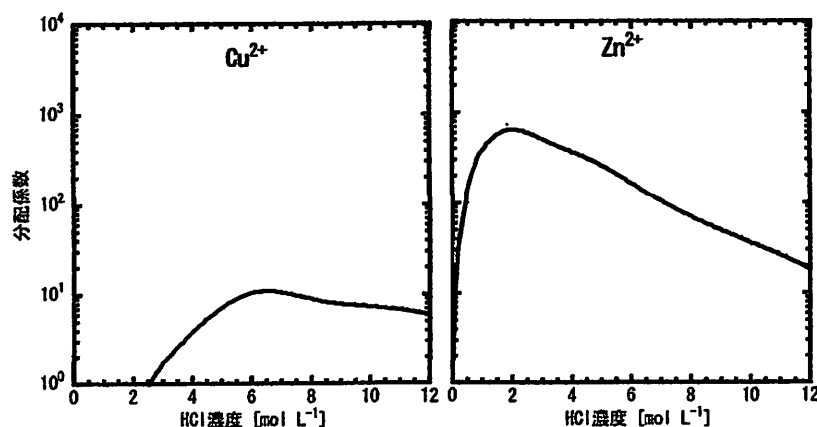


図4 HCl 溶液中での陰イオン交換樹脂の分配係数

問1 次の文章を読んで、以下の(1)～(4)に答えなさい。

水素原子の電子座標を極座標をもちいて $\mathbf{r} = (r, \theta, \phi)$ と表記すると、1s波動関数は動径 r のみの関数であるため波動関数は $\Psi(\mathbf{r}) = \Phi_{1s}(r)$ と書ける。水素原子のシュレーディンガー方程式 $\hat{H}_{1s}\Phi_{1s} = E_{1s}\Phi_{1s}$ の厳密解のエネルギー E_{1s} は次式であるとする。

$$E_{1s} = -\frac{1}{2} \frac{m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0) a_0} \quad \left(a_0 = \frac{(4\pi\epsilon_0) \hbar^2}{m_e e^2} \right)$$

ここで、 e は電子の電荷、 m_e は電子の質量、 \hbar は簡約プランク定数、 ϵ_0 は真空の誘電率、 a_0 はボーア半径である。また、 $\Phi_{1s}(r)$ の近似関数を変分法で得るために試行関数 $\kappa(r)$ を次式のように設定する。

$$\kappa(r) = \begin{cases} N(b-r)^2 & \dots (0 \leq r \leq b) \\ 0 & \dots (b < r) \end{cases}$$

$\kappa(r)$ を規格化する条件式は $\int_{r=0}^{\infty} \boxed{\text{(ア)}} dr \times \int_{\theta=0}^{\pi} \sin\theta d\theta \times \int_{\phi=0}^{2\pi} d\phi = 1$ である。

この条件式から $N^2 = \frac{105}{4\pi b^7}$ となる。

$\kappa(r)$ から \hat{H}_{1s} の期待値を b の関数 $E(b)$ として求めると次式が得られる。

$$E(b) = \int \kappa(r) \hat{H}_{1s} \kappa(r) dr = 7 \left[\frac{\hbar^2}{m_e} \frac{1}{b^2} - \frac{e^2}{2(4\pi\epsilon_0) b} \right]$$

変分法を適用すると $b = \boxed{\text{(イ)}} \times a_0$ となり、変分解のエネルギー期待値は $E_{\min} = \boxed{\text{(ウ)}} \times E_{1s}$ となる。変分法を適用すると量子力学的ビリアル定理が成立し、運動エネルギー期待値 $\langle \hat{K} \rangle$ とポテンシャルエネルギー期待値 $\langle \hat{V} \rangle$ の間には次式が成立する。

$$\langle \hat{K} \rangle : \langle \hat{V} \rangle = 1 : \boxed{\text{(エ)}}$$

$\kappa(r)$ を使うと、微小領域 $r \sim r + dr$ に電子が存在する確率は $\rho(r) dr = 4\pi r^2 |\kappa(r)|^2 dr$ となる。このとき、 $\rho(r)$ が最大となる距離 r_0 は $r_0 = \boxed{\text{(オ)}} \times a_0$ となる。

2

(その2)

- (1) $\kappa(r)$ の概形をグラフに描きなさい。 $N > 0$ 、 $b > 0$ とする。ただし、以下の指示に従うこと。
- ① $0 \leq r \leq 2b$ の範囲で描くこと。
 - ② グラフが縦軸と横軸に接する点の値は N と b を使って明記すること。
- (2) 空欄(ア)にあてはまる $\kappa(r)$ を含んだ式を答えなさい。
- (3) 空欄(イ)と(エ)にあてはまる整数、及び、(ウ)と(オ)にあてはまる既約分数を、それぞれ答えなさい。
- (4) 厳密解と変分解を比較して、変分原理の内容を具体的に説明しなさい。

問2 次の文章を読んで、以下の(1)～(5)に答えなさい。

外部からの仕事を用いて低温の熱源(温度 T_L) から高温の熱源(温度 T_H) に熱を移動する熱機関をヒートポンプと呼ぶ。ここで、1 mol の理想気体を用いたカルノーサイクル(図1)をヒートポンプとして利用することを考えてみる。ただし、気体定数を R とし、状態 i ($i=1\sim 4$) における気体の圧力と体積をそれぞれ P_i 、 V_i 、定容比熱を C_V 、定圧比熱を C_P 、熱容量比を γ で表す。また、状態1～状態4間の各過程は可逆的に進行するものとする。

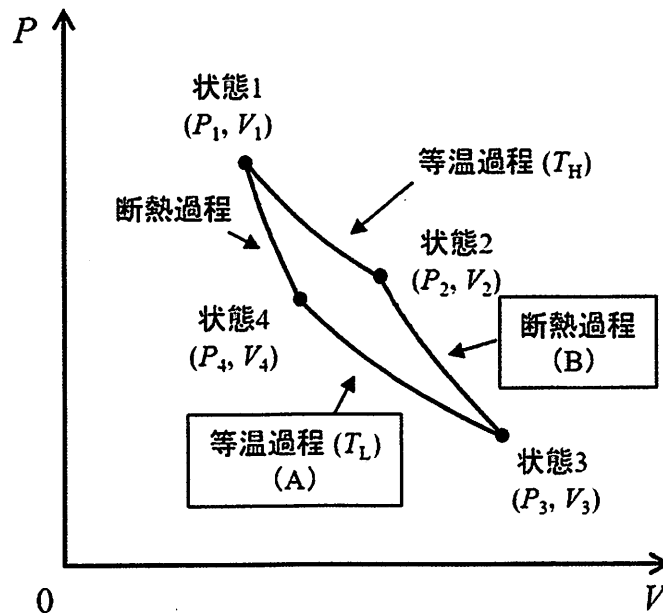


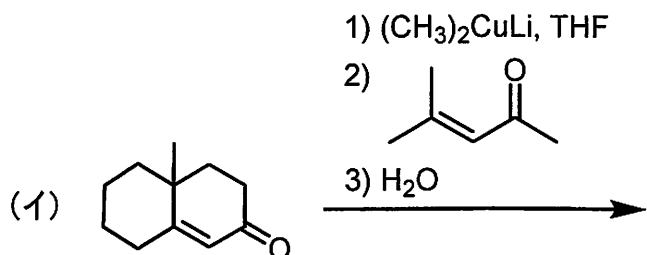
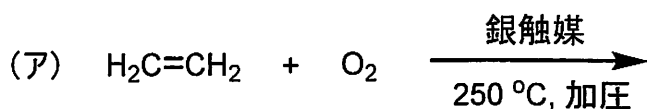
図1. カルノーサイクルの P - V 図

- (1) 図1のサイクルをヒートポンプとして利用するためには、時計回りと反時計回りのいずれの方向にサイクルを回せばよいか答えなさい。
- (2) 等温過程(A)において気体が低温熱源から受け取る熱 Q_A 、外部から気体に加えられる仕事 W_A 、およびエントロピー変化 ΔS_A を P_i 、 V_i 、 T_H 、 T_L 、 R のうち必要なものを使って答えなさい。符号に注意し、計算の過程も示すこと。
- (3) 断熱過程(B)に注目し、 $C_V \ln(T_H/T_L) = -R \ln(V_3/V_2)$ の関係が成り立つことを示しなさい。
- (4) $T_H V_2^{\gamma-1} = T_L V_3^{\gamma-1}$ の関係が成り立つことを示しなさい。
- (5) ヒートポンプの性能係数 c は、サイクルを一周した時に低温熱源から受け取る熱 Q_A と外部から気体に加える仕事の合計 W_{total} を用いて $c = Q_A/W_{\text{total}}$ と定義される。 c を P_i 、 V_i 、 T_H 、 T_L 、 R 、 γ のうち必要なものを使って答えなさい。計算の過程も示すこと。

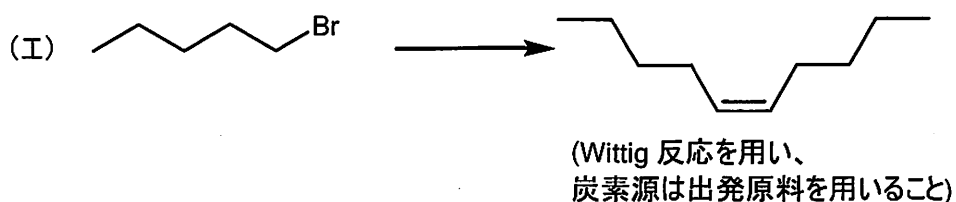
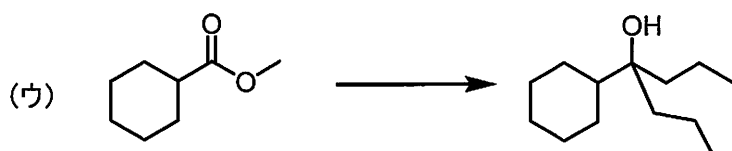
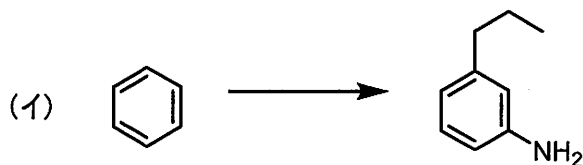
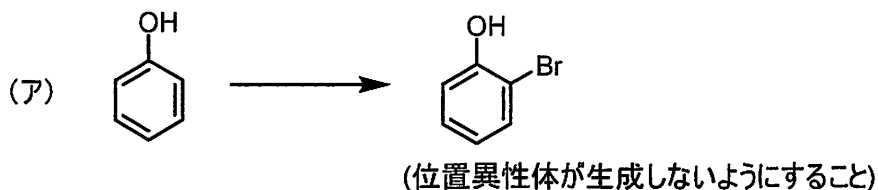
3 (その1)

問1 エステル (RCOOR') は、アルデヒド (RCHO) やケトン (RCOR') よりも求核剤に対する反応性が低い。この理由を 50 字程度で説明しなさい。必要に応じて図を用いてもよい。ただし、図は字数に含めない。

問2 次の (ア)、(イ) の反応における主生成物である有機化合物の構造式を答えなさい。



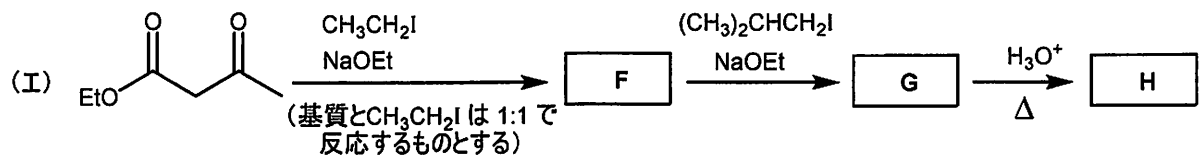
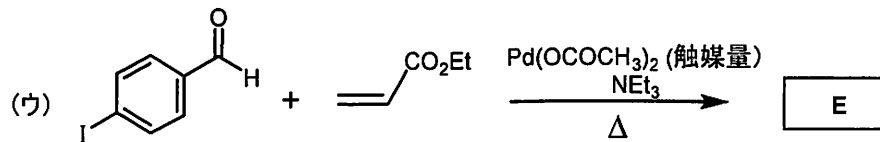
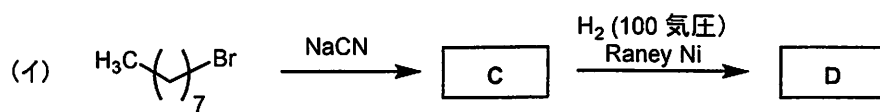
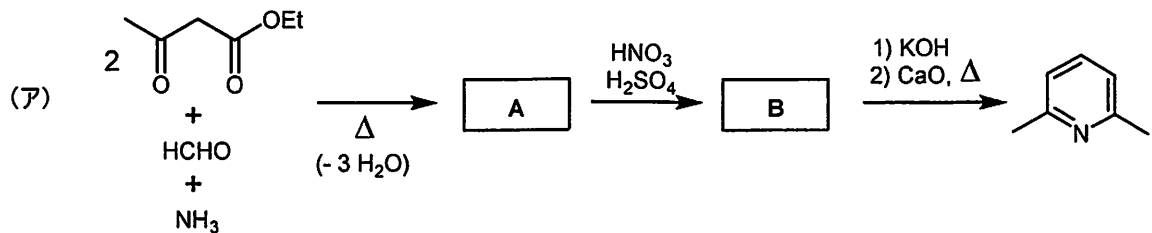
問3 次の (ア) ~ (エ) に示す、出発原料から目的物を合成する反応式を書きなさい。必要な反応剤を示すこと。一段階の反応とは限らない。



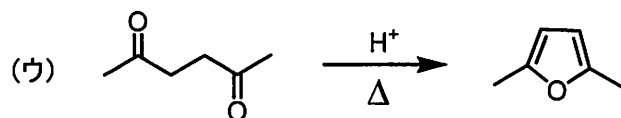
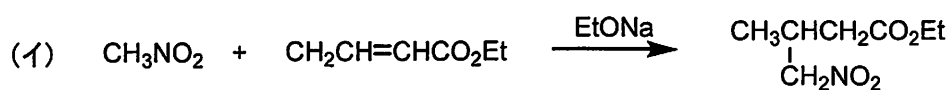
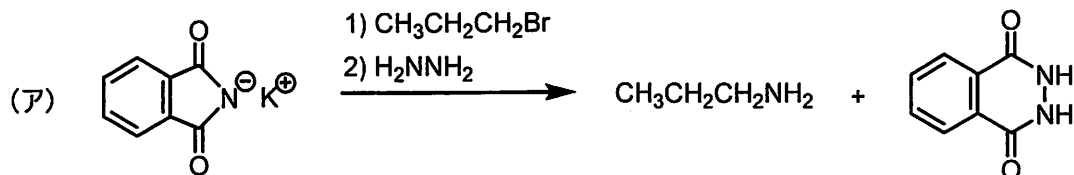
3

(その2)

問4 次の合成反応 (ア) ~ (エ) における、A ~ H に当てはまる主生成物の構造式を答えなさい。



問5 次の (ア) ~ (ウ) 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6 分子式が $C_{10}H_{12}O_3$ である化合物 **X** の IR スペクトル (図1) と、重クロロホルム中の 1H -NMR スペクトル (図2) を示した。NMR スペクトル中のシグナル **a** ~ **f** の拡大図、スピン結合定数、および積分強度比も示してある。以下の (1)、(2) に答えなさい。

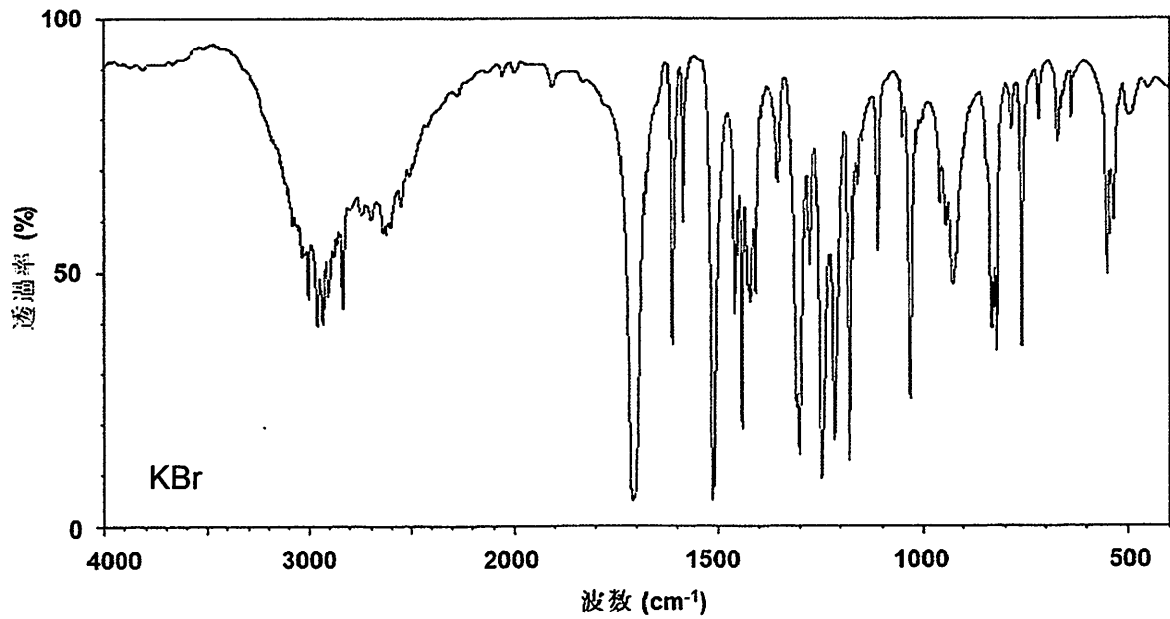


図1

3

(その4)

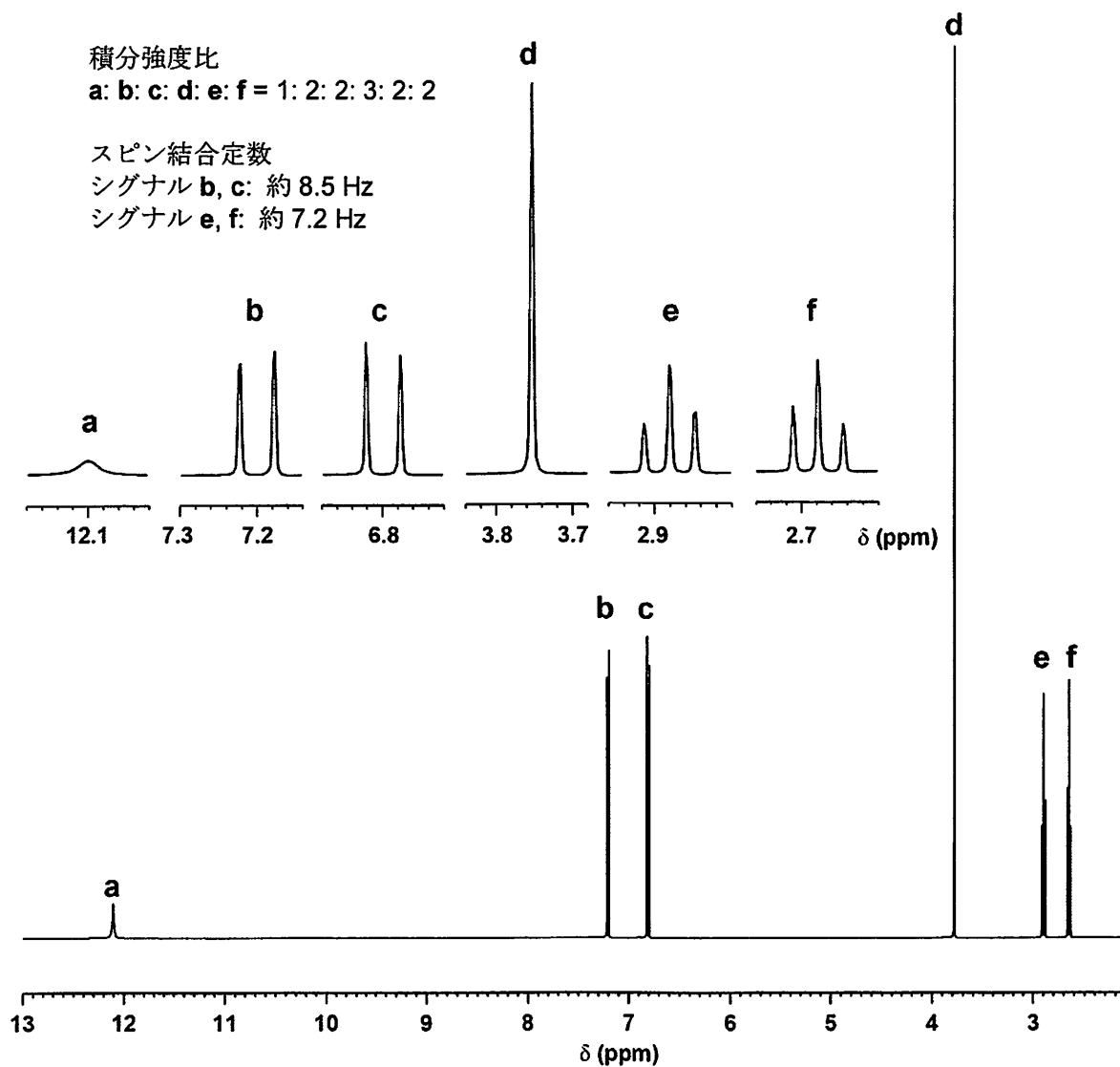


図2

- (1) NMR スペクトル中の 12.1 ppm 付近にあるやや線幅の広いピークと、IR スペクトルの 1700 cm^{-1} 、 3000 cm^{-1} 付近に観測される吸収ピークより、この化合物にはどのような官能基が存在すると考えられるか、答えなさい。また、この官能基のプロトンシグナルが、12.1 ppm 付近のピークのように、他のピークに比べて広い線幅となる理由を 30 字程度で説明しなさい。
- (2) 化合物 **X** の構造式を答えなさい。また、 ^1H -NMR スペクトル上の **c** のシグナルを与える水素原子の位置を **X** の構造式の中に \bigcirc をつけて示しなさい。

問1 次の文章を読んで、以下の(1)～(7)に答えなさい。

DNAの構成単位はヌクレオチドであり、ヌクレオチドはリン酸、糖、塩基からなる。DNAを構成するヌクレオチドには、塩基としてアデニン、シトシン、グアニン、チミンが含まれる。RNAには、チミンの代わりにアが^ア含まれる。

ゲノムとは遺伝情報の全体・総体を指し、多くの生き物でDNAにより構成される。ヒトの場合約イ個のヌクレオチドを含み、ウ対の相同染色体からなる核ゲノムとエゲノムからなる。

ここで、ヒトの遺伝子Xをクローニングして遺伝子配列を解析する以下の実験を行った。

(実験1)

正常細胞と家族性乳ガン由来細胞から、それぞれゲノムDNAを抽出し、それぞれのゲノムDNAを鋳型に用いてPCRによって遺伝子Xの①エクソンを含む部分断片を増幅した。

(実験2)

それぞれのPCR産物において、遺伝子Xの部分断片の中に存在する制限酵素Aの認識部位で切断し、2.0 kbの断片を得た。

(実験3)

制限酵素Aによる2.0 kbの各断片を制限酵素Aで切断したプラスミドベクターにライゲーションしてクローニングした。

(実験4)

正常細胞に由来する遺伝子Xの部分断片をクローニングしたプラスミドを制限酵素処理なし、制限酵素Aの処理、制限酵素Bの処理、制限酵素AとBの両方での処理を実施した。これらの試料をアガロース電気泳動して②臭化エチジウム染色を行い紫外線によって検出したところ、図1に示す結果を得た。

(実験5)

家族性乳ガン由来細胞では正常細胞と比べ、遺伝子X中にホモ接合型の1ヌクレオチド点変異が1箇所存在することが知られている。この点変異は制限酵素Aによる2.0 kbの断片中のエクソン内に存在する。変異部分の遺伝子配列を調べ

るために、 ^{32}P によって 5'末端を標識したプライマーDNA を用いて、遺伝子 X の 2.0 kb の部分断片の遺伝子配列解析を行い、図 2 に示す結果を得た。ただし、用いたプライマーは遺伝子 X の変異部分から 200 ヌクレオチド 5'側の配列と相同の配列をもつものとする。

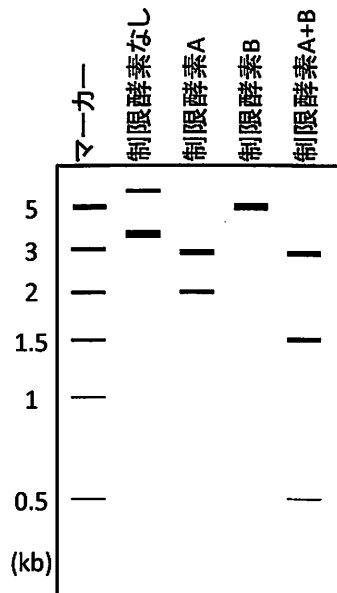


図 1 電気泳動後の臭化エチジウム染色像

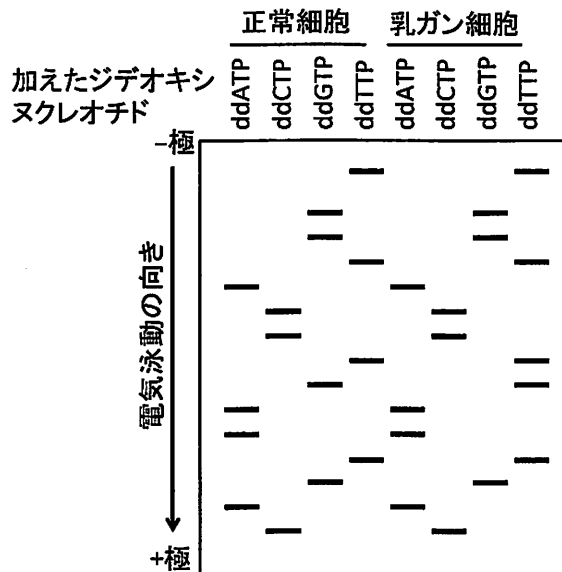


図 2 遺伝子 X の遺伝子配列解析の ^{32}P のオートラジオグラフィーによる検出

- (1) **ア**～**エ**にあてはまる、最も適切な用語、数字または化合物名を次の語群から選んで答えなさい。
- 語群：イノシトール、ウラシル、ウリジン、NADH、ATP、3億、30億、300億、23、46、92、葉緑体、小胞体、ミトコンドリア、リソソーム
- (2) DNA と RNA を構成するヌクレオチドに含まれる糖の化学構造式を、立体化学に注意して、それぞれ答えなさい。
- (3) 下線部①のエクソンとは何か、説明しなさい。
- (4) 下線部②の臭化エチジウムによる DNA の検出の原理を説明しなさい。
- (5) 図1の電気泳動において、制限酵素で処理していない試料では2つの移動度の異なるバンドが得られている。これらの DNA の構造的特徴を説明しなさい。
- (6) 図1に示す制限酵素処理の結果から、遺伝子 X の部分断片における制限酵素 A および制限酵素 B の切断部位として考えられるすべての可能性を図示しなさい。遺伝子 X は矢印で、DNA 長は kb の単位で示すこと。
- (7) 図2に示す正常細胞と家族性乳ガン由来細胞に由来する遺伝子 X のエクソン内部のシーケンスの結果から、正常細胞と家族性乳ガン由来細胞の遺伝子のコードするタンパク質にはどのような違いがあるか、考えられるすべての可能性について説明しなさい。ただし、図3に示すコドン表を使用して考察すること。

		第2塩基				第3塩基
		U	C	A	G	
第1塩基	U	Phe Phe Leu Leu	Ser Ser Ser Ser	Tyr Tyr Stop Stop	Cys Cys Stop Trp	U C A G
	C	Leu Leu Leu Leu	Pro Pro Pro Pro	His His Gln Gln	Arg Arg Arg Arg	U C A G
	A	Ile Ile Ile Met	Thr Thr Thr Thr	Asn Asn Lys Lys	Ser Ser Arg Arg	U C A G
	G	Val Val Val Val	Ala Ala Ala Ala	Asp Asp Glu Glu	Gly Gly Gly Gly	U C A G

図3 コドン表

問2 次の文章を読んで、以下の(1)～(5)に答えなさい。

タンパク質の構成単位はアミノ酸であり、タンパク質を構成するアミノ酸は20種類存在する。アミノ酸側鎖の化学構造の違いによって、それぞれのアミノ酸は異なる性質を示す。①中性条件で側鎖に正電荷をもつアミノ酸は塩基性アミノ酸と呼ばれ、側鎖に負電荷をもつアミノ酸は酸性アミノ酸と呼ばれる。一方、側鎖に電荷をもたないアミノ酸は中性アミノ酸と呼ばれ、極性アミノ酸と非極性アミノ酸に分類できる。また、側鎖に②ベンゼン環を含むアミノ酸や③硫黄原子を含むアミノ酸も存在する。

ここで、タンパク質 Y の性質を調べる以下の実験を行った。

(実験1)

タンパク質 Y を、ドデシル硫酸ナトリウム (SDS) を含む緩衝液を用いて 100°C で5分間加熱処理を行った。この時、一方の試料には図4に示す2-メルカプトエタノールを同時に添加した。

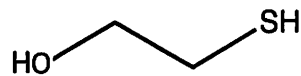


図4 2-メルカプトエタノールの分子構造

(実験2)

実験1の加熱処理後のタンパク質 Y の試料を、ポリアクリルアミドゲルを用いて電気泳動した。

(実験3)

実験2の電気泳動後のゲルをクマシーブリリアントブルーで染色することによりタンパク質を検出し、図5に示す結果を得た。

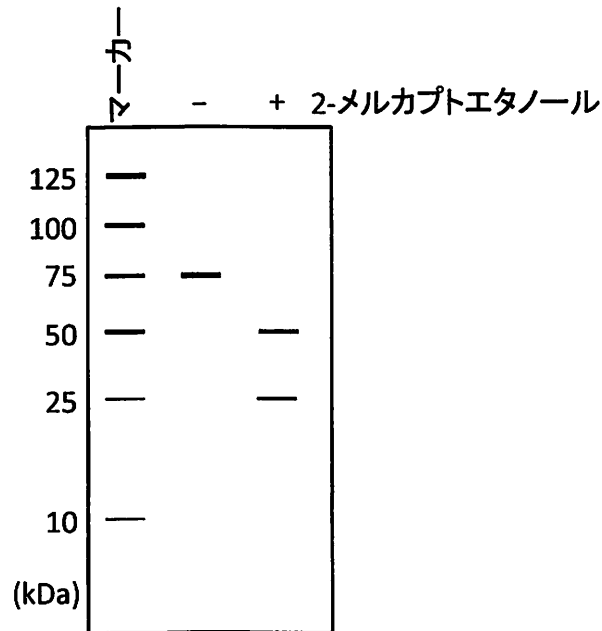


図5 タンパク質 Y の電気泳動後のクマシーブリリアントブルーによる染色像

- (1) 下線部①の塩基性アミノ酸と酸性アミノ酸の名称をそれぞれすべて答えなさい。
- (2) タンパク質を構成するアミノ酸の中で光学異性体が存在しないアミノ酸の名称と構造式をすべて答えなさい。
- (3) 下線部②のベンゼン環を含むアミノ酸の名称と化学構造式をすべて答えなさい。
- (4) 下線部③の硫黄原子を含むアミノ酸の名称をすべて答えなさい。
- (5) 図5に示す結果から、このタンパク質 Y はどのような特徴をもつと考えられるか、説明しなさい。