

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（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 $\boxed{1}$ ）
    - 物理化学（問題 $\boxed{2}$ ）
    - 有機化学（問題 $\boxed{3}$ ）
    - 生物化学（問題 $\boxed{4}$ ）
- 受験生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。

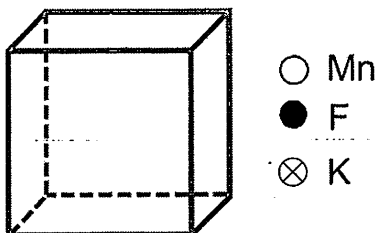
# 1 (その1)

問1 マンガン錯体に関する次の文章を読んで、以下の(1)～(5)に答えなさい。

マンガン(II)の塩は、さまざまな方法で二酸化マンガン( $\text{MnO}_2$ )から得られる。例えば、(ア)硫酸マンガン( $\text{MnSO}_4$ )は、試薬Aとシュウ酸( $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ )水溶液を調製し、気泡の発生が落ち着くまで $\text{MnO}_2$ を加えて加熱攪拌し、反応溶液を熱時ろ過後、得られたろ液を加熱濃縮して得られる。最後に(イ)再結晶によって、四水和物として単離できる。

得られた $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ は、アクア配位子を含む6配位八面体構造であり、(ウ)非常に淡い桃色を示す。また、マンガン(II)錯体は高スピン電子配置では、配位子場安定化エネルギー(LFSE)がないために、さまざまな配位構造を与える。例えば、(エ)フッ化マンガン( $\text{MnF}_2$ )とフッ化カリウム(KF)の反応によりペロブスカイト型構造の塩が得られる。

- (1) 試薬Aの名称を答えなさい。また、この反応においてシュウ酸の役割について説明しなさい。
- (2) 下線部(ア)の $\text{MnSO}_4$ 合成の反応式を示しなさい。
- (3) 下線部(イ)において、硫酸マンガン・四水和物( $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )を合成する際、再結晶を行う。この操作方法について、次の用語を使って説明しなさい。  
用語：「飽和水溶液」・「メタノール」・「室温」
- (4) 下線部(ウ)のMn(II)錯体水溶液の紫外可視吸収スペクトルの測定を行ったところ、モル吸光係数は著しく小さな値を示した。この現象は、電子遷移に関する二種類の選択則が、ともに禁制であったことに由来している。この錯体の電子遷移を禁制とする二つの選択則について、それぞれ説明しなさい。
- (5) 下線部(エ)のペロブスカイト型 $\text{KMnF}_3$ の塩の構造を下図に示した単位格子を利用して、図示しなさい。作図の際は、各元素の区別を明示しなさい。



1 (その2)

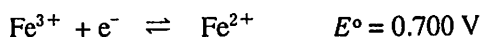
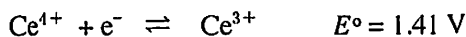
問2 遷移金属カルボニル錯体に関する次の(1)～(3)に答えなさい。

- (1) 一般に、金属MにCO分子が配位するとC-O結合距離が長くなる。この現象に関与する金属MとCO分子との間の相互作用の様子を図示し、C-O結合距離が長くなる理由を説明しなさい。
- (2)  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 、 $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ 、 $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ の赤外スペクトルのC-O伸縮振動を比較した場合、どの錯体が最も低波数側に観測されるか、理由とともに答えなさい。
- (3) 次の錯体に含まれるCO配位子の個数  $x \sim z$  を答えなさい。ただし、いずれの錯体も18電子則を満たすものとし、 $\text{C}_4\text{H}_6$ はブタジエン配位子を表している。
- (a)  $\text{Mn}_2(\text{CO})_x$       (b)  $(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)\text{Fe}(\text{CO})_y$       (c)  $[\text{Co}(\text{CO})_z][(\text{CF}_3)_3\text{BF}]$

問3 次の文章を読んで、以下の(1)～(4)に答えなさい。

(a) 水溶液中の陽イオンを分離する方法の一つに溶媒抽出法がある。例えば、 $\text{Fe}(\text{III})$ の  $6 \text{ mol L}^{-1}$  のHCl溶液に対するメチルイソブチルケトン(MIBK)への分配係数は  $2.00 \times 10^2$  である。MIBK中の $\text{Fe}(\text{III})$ は、 $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  のHCl溶液による逆抽出により水相へ定量的に回収することができる。一方、 $\text{Fe}(\text{II})$ は、MIBKでは抽出されない。

(b)  $\text{Fe}^{2+}$ 濃度は、セリウムによる酸化還元滴定により定量することができる。セリウムと鉄の半反応と、滴定条件での見かけ電位( $E^\circ$ )は次の通りである。



(c) 次の実験を行った。純鉄を  $6 \text{ mol L}^{-1}$  のHCl溶液に溶解した(溶液Aとする)。2日後に、(オ)溶液Aから、2.00倍の体積のMIBKによる溶媒抽出により $\text{Fe}(\text{III})$ を分離した。次に、同体積の  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  のHCl溶液で逆抽出した後、(カ)このHCl溶液中のFeを原子吸光法で定量した。一方、下線部(オ)の操作で抽出されなかった(キ) $\text{Fe}(\text{II})$ をセリウムによる酸化還元滴定により定量した。

(1) 下線部(オ)の溶媒抽出において、 $\text{Fe}(\text{III})$ の抽出率(%)を求めなさい。計算過程も示しなさい。

(2) 下線部(カ)の定量は、標準添加法により行った。この検量線が、 $y = 0.050x + 0.10$  のとき、溶液Aの $\text{Fe}(\text{III})$ 濃度(ppm)を求めなさい。計算過程も示しなさい。なお、 $y$ は吸光度、 $x$ は鉄の濃度(ppm)である。

1 (その3)

- (3) 下線部(キ)の酸化還元滴定の酸化還元反応の式を書きなさい。また、その25°Cでの平衡定数を求めなさい。計算過程も示しなさい。なお、ファラデー定数は $96485 \text{ C mol}^{-1}$ 、気体定数は $8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とする。
- (4) 下線部(キ)の滴定の当量点での電位(V)を求めなさい。計算過程も示しなさい。なお、MIBKによる抽出後のHCl溶液中にFe(III)は存在しないものとする。

問1 次の文章を読んで、以下の(1)～(5)に答えなさい。

水素分子イオン ( $\text{H}_2^+$ ) について考える。①原子核の位置は固定する。 $\text{H}_2^+$ に含まれる2つの水素原子核をA、Bとし、A、Bの位置に置いた1s原子軌道をそれぞれ $\chi_A(\mathbf{r})$ 、 $\chi_B(\mathbf{r})$ とする。波動関数 $\Phi$ とハミルトニアン $\hat{H}$ を次式で与える。

$$\Phi(\mathbf{r}) = N[\chi_A(\mathbf{r}) + \chi_B(\mathbf{r})]$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{R}_B|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|}$$

$\Phi$ による $\hat{H}$ のエネルギー期待値 $E$ は次式である。

$$E = \int \Phi^* \hat{H} \Phi d\mathbf{r}$$

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、 $\epsilon_0$ は真空の誘電率である。さらに、 $\chi_A(\mathbf{r})$ 、 $\chi_B(\mathbf{r})$ は規格化された実数関数、 $\mathbf{r}$ は電子の位置座標、 $\mathbf{R}_A$ と $\mathbf{R}_B$ はそれぞれA原子核とB原子核の位置座標、 $N$ は規格化定数である。また、 $\chi_A(\mathbf{r})$ が満たす水素原子のシュレーディンガー方程式は

(a)  $\chi_A(\mathbf{r}) = E_H \chi_A(\mathbf{r})$  である。次の積分を記号に置き換える。

$$S \equiv \int \chi_A(\mathbf{r}) \chi_B(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

$$J \equiv -\int \chi_A(\mathbf{r}) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{R}_B|} \chi_A(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|}$$

$$K \equiv -\int \chi_A(\mathbf{r}) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{R}_B|} \chi_B(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{e^2 S}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|}$$

なお、結合距離は変化しないので $|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|$ は一定である。以上の結果を使うと次式が得られる。

$$E = E_H + \text{(b)}$$

- (1) 水素分子イオン( $\text{H}_2^+$ )と水素分子( $\text{H}_2$ )の結合距離はどちらが短いかを答え、結合次数の観点から、その理由を答えなさい。
- (2) 下線①で説明される近似法の名称を答えなさい。
- (3)  $\Phi$ の規格化条件から、 $S$ を使った式で $N$ を求めなさい。
- (4) 空欄(a)に適するハミルトニアンを答え、空欄(b)を $S$ 、 $J$ 、 $K$ を使った式で答えなさい。
- (5)  $J$ の第2項は原子核AとBの核電荷による電氣的クーロン反発ポテンシャルである。同様に、 $J$ の第1項はどのような相互作用エネルギーであるかを答えなさい。

問2 次の文章を読んで、以下の(1)～(5)に答えなさい。

綿を詰めたコック付きの細管で二つのシリンダーA、Bをつなぎ、コックを閉じてからシリンダーAに1 molの理想気体を封入した。はじめに、シリンダーAにピストンで圧力 $P_1$ を印加し、気体の体積と温度をそれぞれ $V_1$ 、 $T_1$ とした(状態1)。次に、以下に示す(ア)、(イ)の二通りの過程によって気体の圧力を断熱的に $P_2$  ( $P_2 < P_1$ )に変化させた。いずれの過程も準静的に進行し、細管の体積は無視できるものとする。

過程(ア) : シリンダーBに圧力 $P_2$ を印加してからコックを開き、シリンダーAおよびBの圧力をそれぞれ $P_1$ 、 $P_2$ に保ちながら、気体をシリンダーBに完全に移動した(状態2)。

過程(イ) : コックを閉じたままシリンダーAの圧力を $P_2$ まで下げた(状態3)。

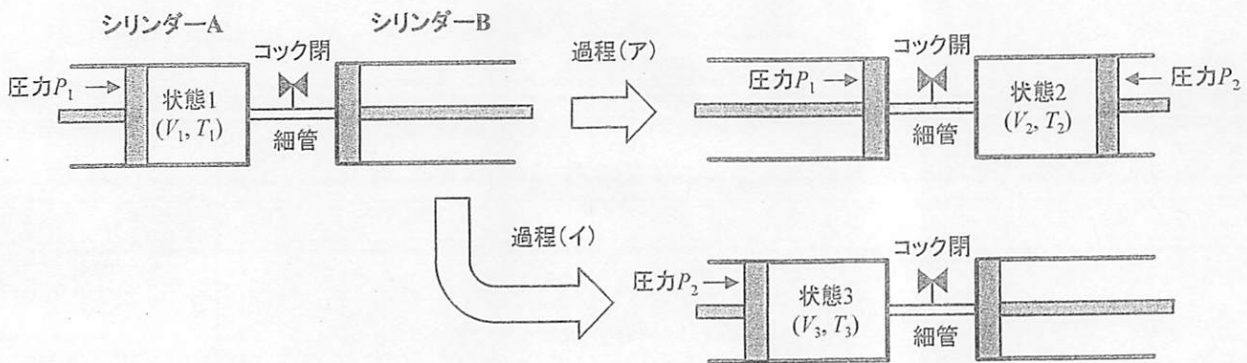


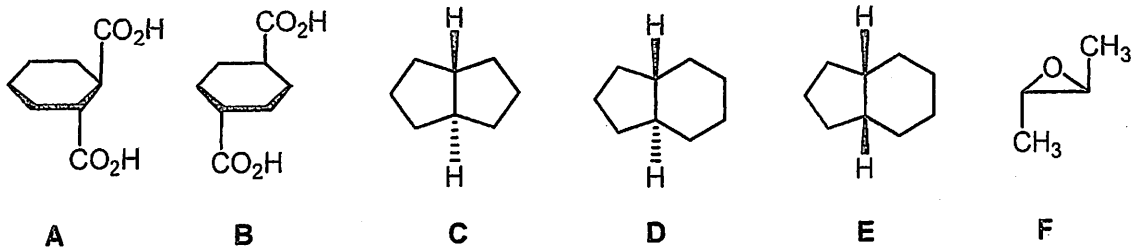
図1. 気体の状態変化の模式図

- (1) 過程(ア)で、シリンダーAのピストンが気体に加えた仕事と、シリンダーBのピストンが気体に加えた仕事を $P_1$ 、 $V_1$ 、 $T_1$ 、 $P_2$ 、および状態2における気体の体積 $V_2$ と温度 $T_2$ のうち必要なものを用いて答えなさい。符号に注意して答えること。
- (2) 過程(ア)に伴う気体のエンタルピー変化 $\Delta H$ を答えなさい。計算の過程も示すこと。
- (3)  $dH = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT$  の関係を用いて、ジュール・トムソン係数 $\mu \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H$  が $\mu = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P}$  と表せることを示しなさい。
- (4)  $T_2 = T_1$  となることを示しなさい。
- (5) 状態3における気体の温度 $T_3$ を $P_1$ 、 $V_1$ 、 $T_1$ 、 $P_2$ 、気体定数 $R$ 、熱容量比 $\gamma$ のうち必要なものを用いて答えなさい。また、 $T_3 < T_1$  となることを示しなさい。

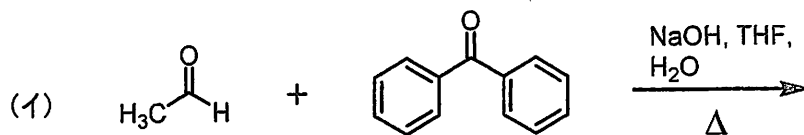
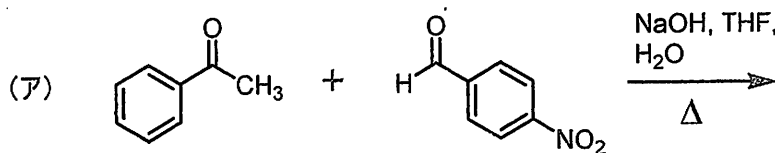
3

(その1)

問1 次の化合物A~Fのうち、キラルな分子をすべて選び、記号で答えなさい。

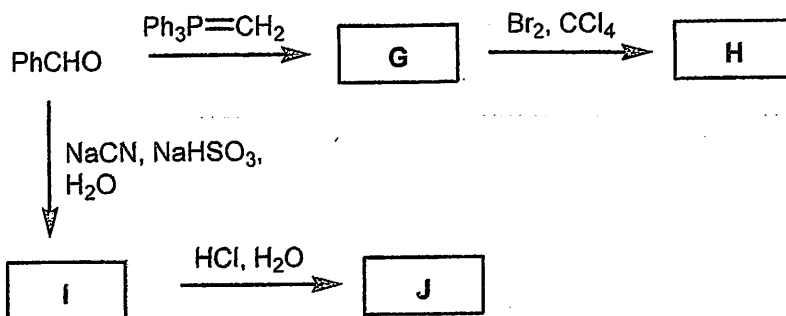


問2 次の(ア)、(イ)の反応において、(ア)では効率よく交差アルドール縮合が進行するが、(イ)では交差アルドール縮合より、自己縮合が優先して起こる。以下の(1)、(2)に答えなさい。



- (1) (ア)、(イ)の反応について(ア)は交差アルドール縮合、(イ)は自己縮合生成物の構造式をそれぞれ答えなさい。
- (2) (イ)の反応で自己縮合が優先して起こる理由を説明しなさい。

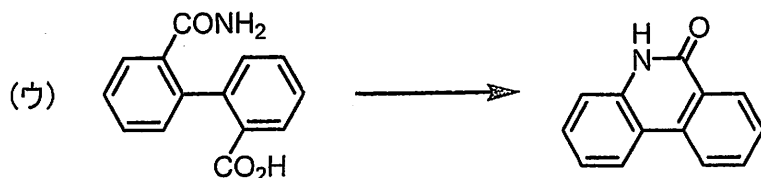
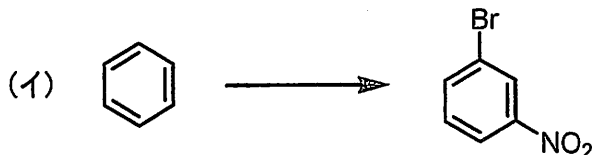
問3 次の合成反応におけるG~Jに当てはまる主生成物の構造式を答えなさい。



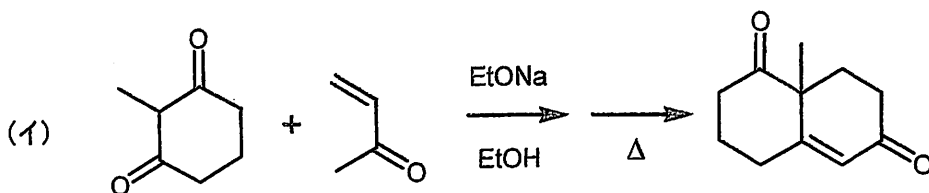
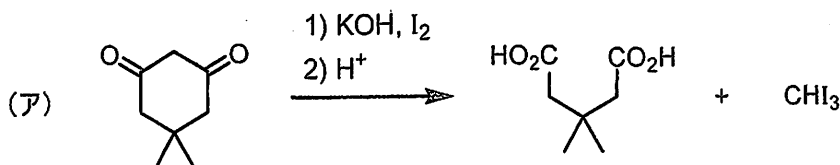
3

(その2)

問4 次の(ア)～(ウ)に示す反応において、出発原料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。



問5 次の(ア)、(イ)の反応機構を、曲がった矢印を用いて書きなさい。



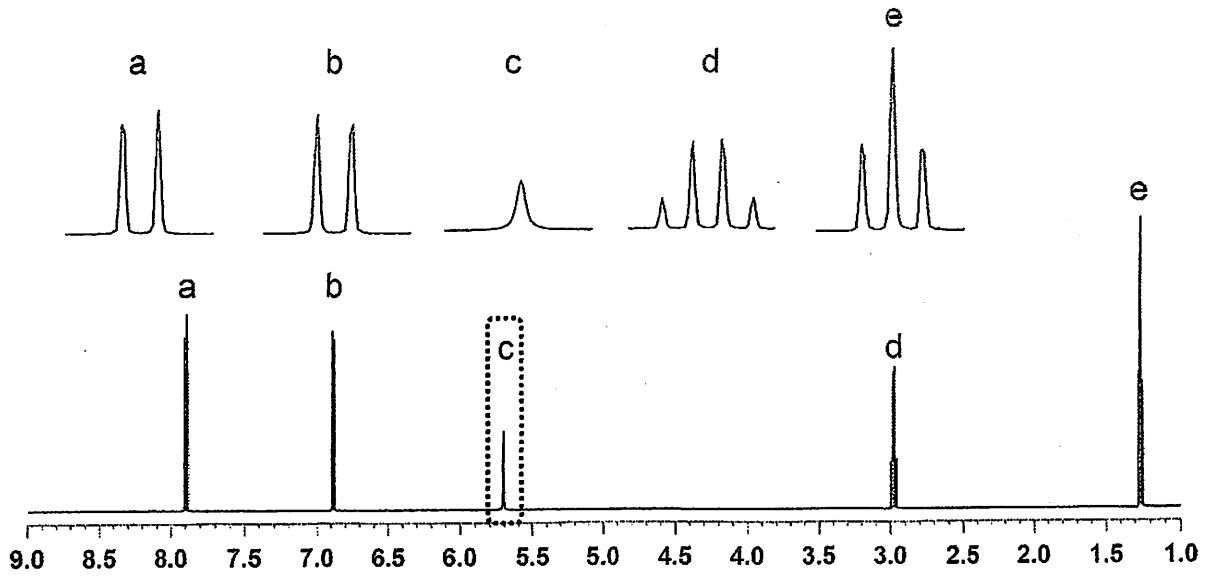
問6 次に示す重クロロホルム中の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル①～③は、いずれも分子式が $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$ である3種の異なる化合物のものである。それぞれのスペクトルで観測されたシグナルの拡大図も示してある。以下の(1)、(2)に答えなさい。



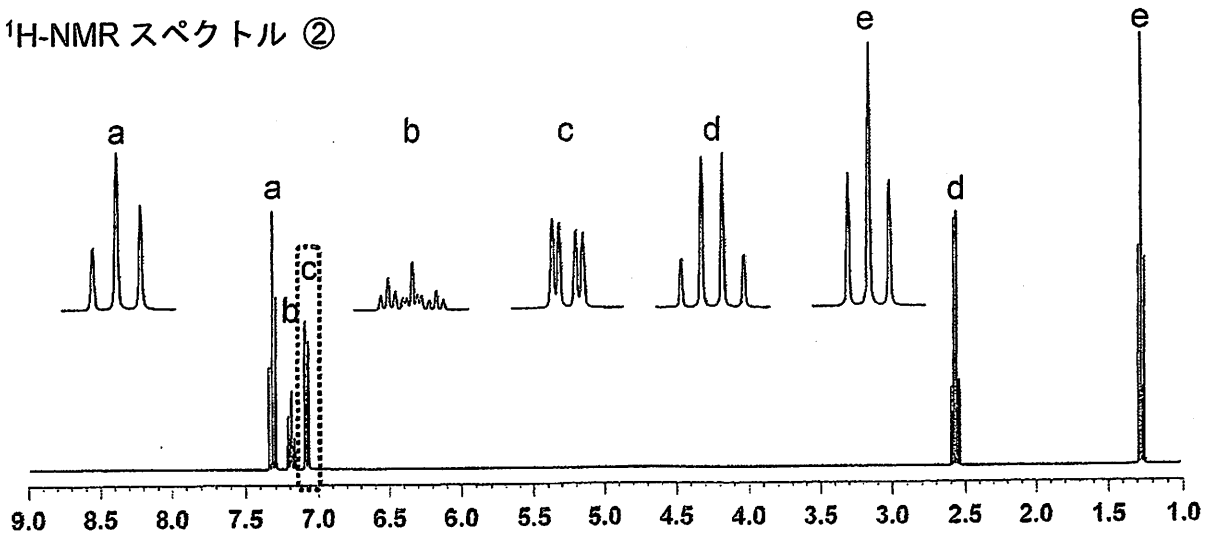
3

(その3)

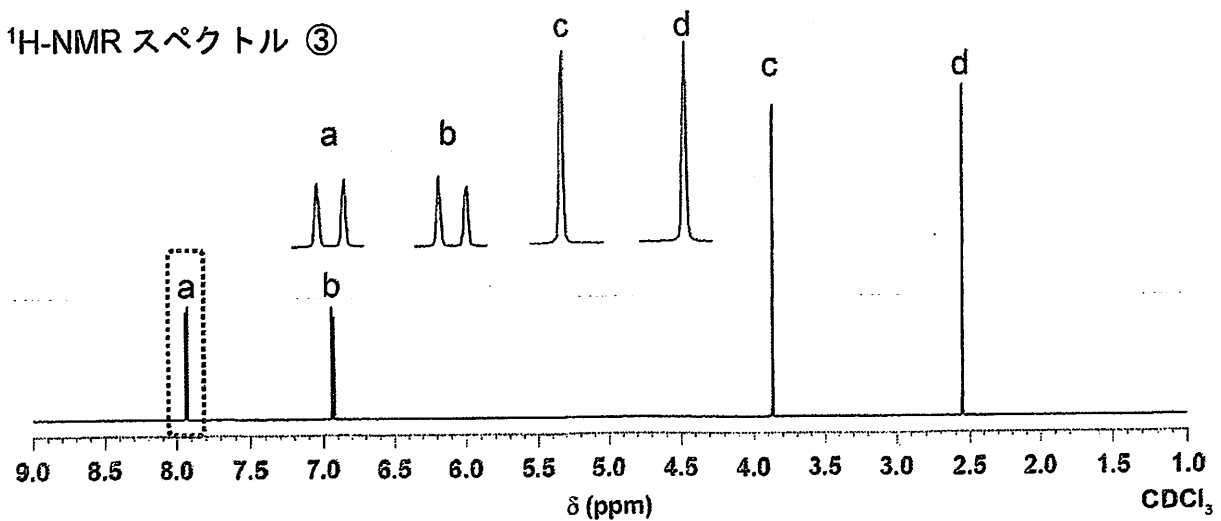
$^1\text{H-NMR}$  スペクトル ①



$^1\text{H-NMR}$  スペクトル ②



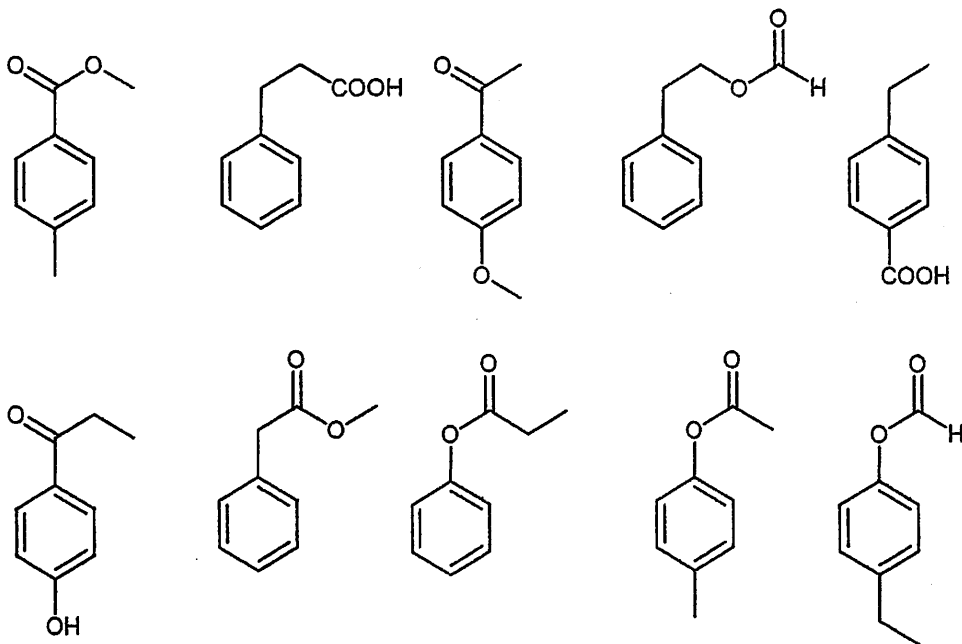
$^1\text{H-NMR}$  スペクトル ③



3

(その4)

(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、次の化合物群から選び、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。

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。

RNAの構成単位はリボヌクレオチドであり、リボヌクレオチドはリン酸、ア、塩基からなる。メッセンジャーRNA (mRNA)は遺伝情報の伝達を行い、タンパク質に翻訳される。このRNA以外のすべてのRNAはノンコーディングRNAと総称される。ノンコーディングRNAの中には、RNA分子そのものが高次構造をとって、生体内で機能する機能性RNAも存在する。トランスファーRNA (tRNA)は、タンパク質を合成するイにおいて mRNA 上の塩基配列(コドン)を認識し、対応するアミノ酸を合成中のポリペプチドに転移させるためのアダプターとして機能する分子である。イにはウと呼ばれるRNA分子が含まれている。①粗面小胞体上に存在する膜結合イと細胞質中に存在する遊離型イに分類できる。

ここで、酵母の熱ストレスに応答した遺伝子 X の発現を調べる以下の実験を行った。

(実験1)

酵母細胞を 39℃の熱ストレス状態で 0、10、30、60 分間培養した後に回収し、細胞中の全 RNA を回収した。

(実験2)

実験1で回収した酵母細胞中に含まれる全RNAをホルムアルデヒドを含むアガロースゲルを用いた電気泳動で分離し、臭化エチジウム染色により検出すると図1のような結果が得られた。

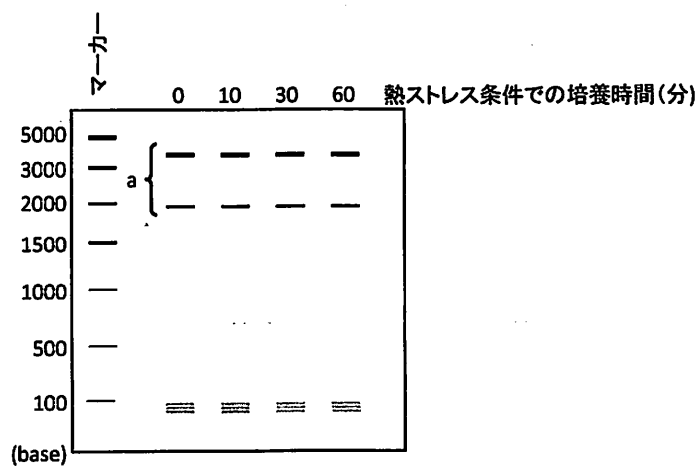


図1 電気泳動後の全RNAの臭化エチジウム染色による検出像

4 (その2)

(実験3)

実験2のRNAを電気泳動したゲルから核酸を吸着するメンブレンにRNAを転写した。

(実験4)

遺伝子Xの配列と相補的配列をもつ100ヌクレオチドからなる<sup>32</sup>PオリゴDNAの5'末端を<sup>32</sup>P標識した。この<sup>32</sup>P標識プローブを用いて実験3のメンブレンに対しハイブリダイゼーションすることで遺伝子Xを検出すると、図2に示す結果が得られた。

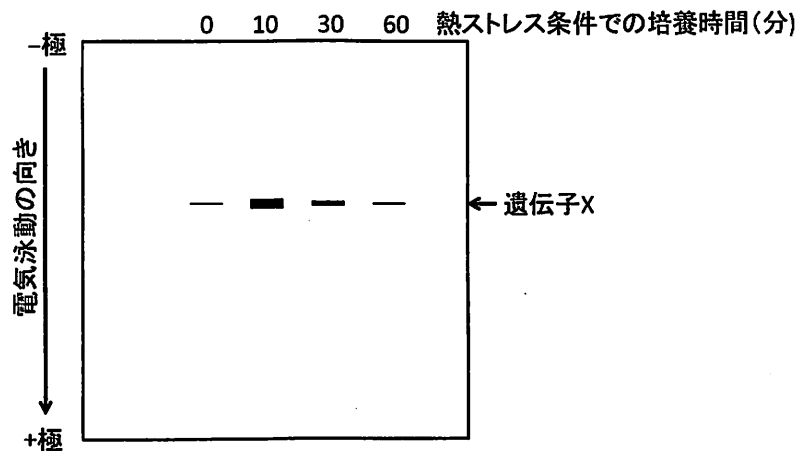


図2 <sup>32</sup>P標識プローブを用いた遺伝子Xの検出像

- (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：リソソーム、リボソーム、エクソソーム、デオキシリボース、リボース、チラコイド、マトリックス、siRNA、snoRNA、rRNA、miRNA、細胞膜、オルガネラ、細胞外

- (2) 下線部①の粗面小胞体上で合成されたタンパク質は、その後どのように移行するか、主要な二つの経路について説明しなさい。
- (3) 図1に示す、aのバンドは以下の語群の内、どのRNA分子に由来するものか答えなさい。

語群：mRNA、tRNA、rRNA、mlonRNA

- (4) 下線部②のオリゴ DNA の 5'末端の  $^{32}\text{P}$  による標識は、T4 DNA kinase により  $^{32}\text{P}$  標識 ATP を基質として用いて行う。以下の図 3 に示す ATP の構造式の中で、どのリン酸基が  $^{32}\text{P}$  標識されたものを使用すべきか、 $\alpha \sim \gamma$  からひとつ選び理由とともに答えなさい。

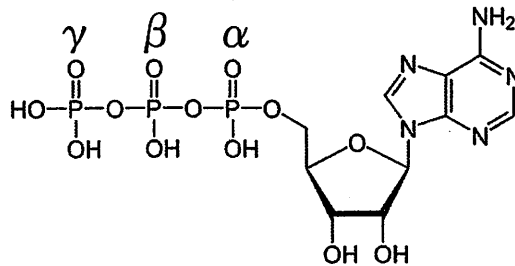


図 3 ATP の構造式

- (5) 図 2 のような遺伝子 X の発現パターンは、細胞内のどのような制御によるものと考えられるか、説明しなさい。

問 2 次の文章を読んで、以下の (1) ~ (4) に答えなさい。

タンパク質はアミノ酸が  結合によって連結することで形成されている。タンパク質を形成するアミノ酸は 20 種類存在し、側鎖の構造の違いによりアミノ酸ごとに異なる性質を示す。アミノ酸は極性アミノ酸と非極性アミノ酸に大別されるが、非極性アミノ酸は水溶液中では  結合によりタンパク質の内部に集まる傾向にあるため、タンパク質の折りたたみにおいて重要な役割を果たす。非極性アミノ酸の中で、トリプトファンと  は芳香族アミノ酸と呼ばれる。一方、極性アミノ酸の内、⑥アスパラギン酸、グルタミン酸、ヒスチジン、リシン、アルギニン の 5 種類は水溶液中で側鎖がイオン化し電荷をもつ。これらのアミノ酸の電荷は水溶液の pH により変化し、pH がアミノ酸の  と等しい時は電荷を示さなくなる。極性アミノ酸の中には側鎖にヒドロキシ基をもつセリン、スレオニン、チロシンがある。これらは、真核細胞において ④リン酸化修飾 の対象となる。

- (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：リン酸ジエステル、グリコシド、イオン、ペプチド、カルボキシ、親水、疎水、水素、アラニン、グリシン、チロシン、フェニルアラニン、プロリン、アスパラギン、メチオニン、ロイシン、等電点、分子量、電離度、溶解度

- (2) 下線部③のすべてのアミノ酸の構造式を答えなさい。

- (3) 10 mL の 0.01 mol/L のヒスチジン・二塩酸塩を、0.01 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を用いて中和した時の滴定曲線を図4に示す。図中に示す pH は中和反応の midpoint (半当量点) における pH である。pH が 7.0 の水溶液中に溶解しているヒスチジンの側鎖のイミダゾール基のプロトン化している割合を求めなさい。計算過程も示しなさい。

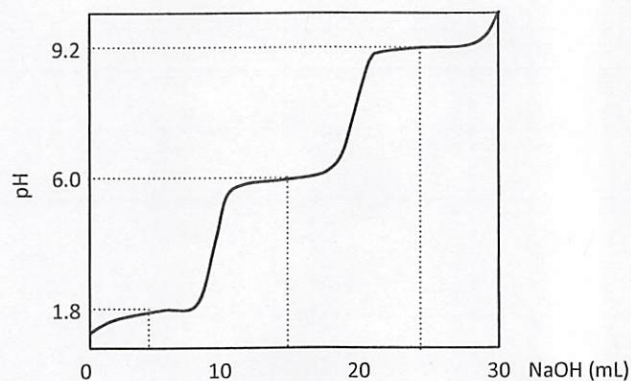


図4 ヒスチジン・二塩酸塩の中和滴定曲線

- (4) 下線部④のリン酸化修飾によるタンパク質の生物活性の制御の例を1つ挙げて説明しなさい。