

2024 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。

1 (その1)

問1 図1は金属AとBの大気圧下での相図である。横軸にはBのモル分率を、縦軸には温度を示している。また、領域I、IIはそれぞれ二種類の固体が存在する領域である。図1を参照しながら以下の(1)～(6)に答えなさい。

- (1) Bのモル分率75%の合金Xの組成を、AとBを使って答えなさい。
- (2) 合金Xは面心立方構造をもつ金属間化合物である。金属間化合物は構成する元素が規則正しく配列した合金である。単位格子を図示しなさい。この際、AとB原子がわかるように記載すること。
- (3) 点a、b、c、および曲線c-eの名称を答えなさい。
- (4) 状態a～kのうち自由度が1のものを全て答えなさい。
- (5) 点gおよび点kにおける状態を答えなさい。固体や液体が存在する場合はその組成と存在比率についても記述すること。
- (6) Bのモル分率65%の組成のものを点線アに沿って1500 Kから500 Kまで徐々に冷却したときの状態の変化を説明しなさい。ただし、固体が形成する場合はその組成を記すこと。変化が生じる温度や温度範囲も記すこと。最終的に生成する二種類の固体の存在比率も答えること。

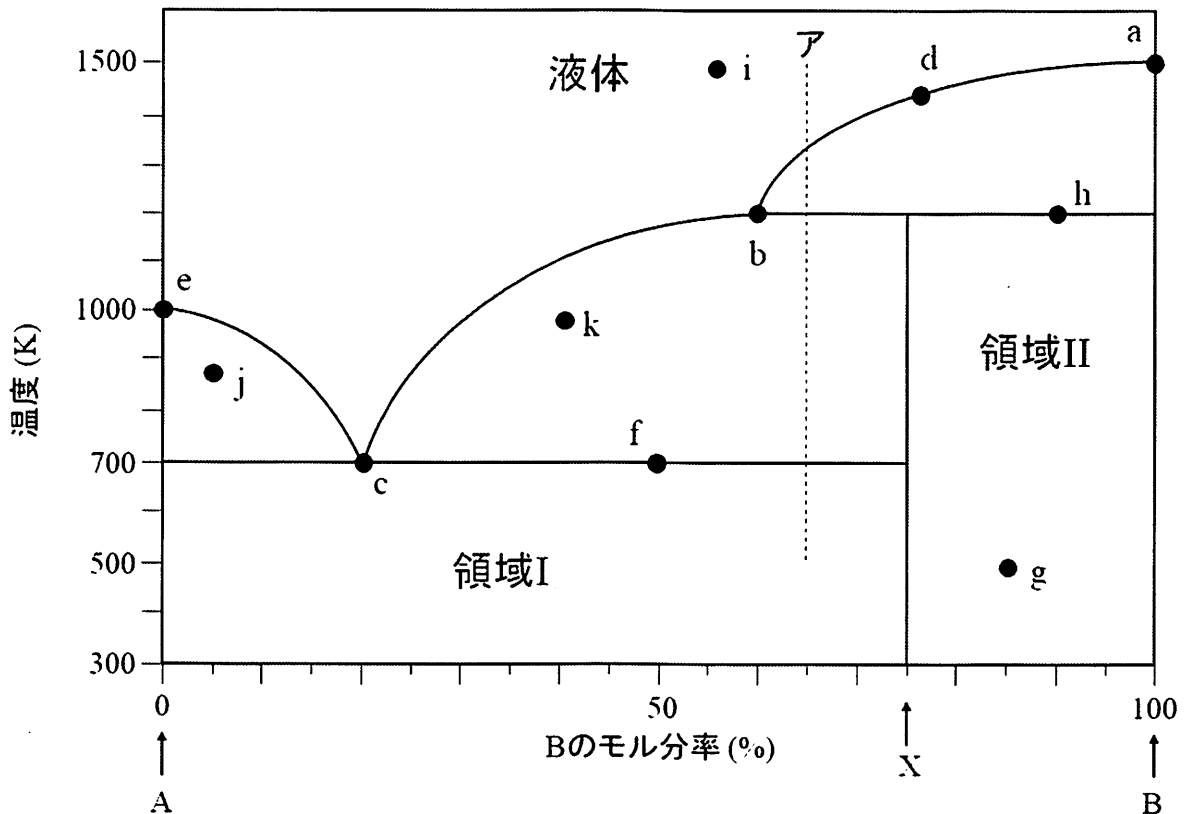


図1 金属A—Bの相図。

1 (その2)

問2 ヘモグロビンやミオグロビンは、ヘム (図2(a)) と呼ばれる鉄錯体を含んでいる。ヘムが酸素分子と結合することにより、酸素の運搬や貯蔵の機能を果たす。ヘムに関する以下の(1)～(4)に答えなさい。

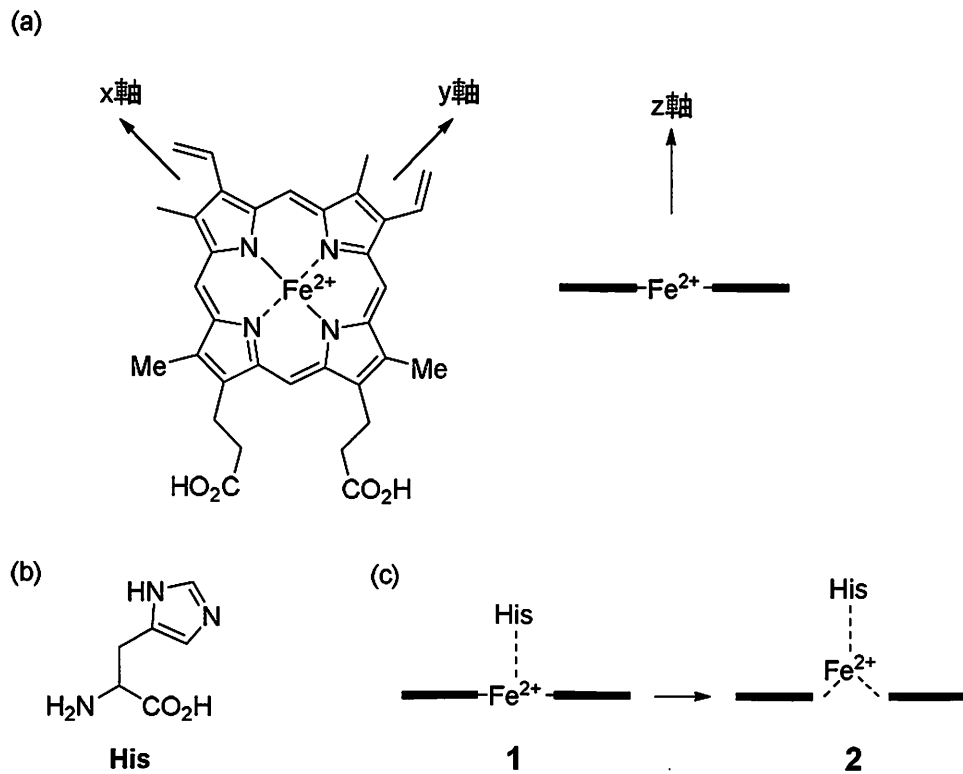


図2 (a) ヘムの分子構造(左)と横方向から見た模式図(右)。右模式図中の太線は、配位子を示す。N-Fe²⁺-Nの配位結合方向をx軸、それと直行する軸をy軸とし、Fe²⁺を通り分子平面と垂直方向にz軸を定義する。(b) ヒスチジン (His) の分子構造。(c) ヘムに His が配位した際に生じる Fe²⁺の飛び出した構造2の模式図。

- (1) 図2に示したヘム錯体は平面構造をとり、金属 (Fe) の酸化数は+2価、Fe²⁺は平面四配位である。このような Fe²⁺の d 軌道の結晶場分裂の様子と、その電子配置を図示しなさい。ただし、Feは原子番号26の元素である。図2に示した座標を用いて、d軌道を定義すること。ただし、この錯体の配位子は、Fe²⁺に低スピン型の電子配置を誘起させると仮定する。
- (2) ヘモグロビン中では、ヘムの Fe²⁺にヒスチジン残基 (His) が一分子配位する。ヒスチジンの分子構造を図2(b)に示した。Hisのどの元素が金属に配位するのか答えなさい。解答には、Hisの分子構造を図示し、配位原子を矢印で示すこと。

1 (その3)

- (3) ヘムに His が配位した時の Fe^{2+} の d 軌道の結晶場分裂を図示しなさい。ただし、 Fe^{2+} は配位子と同一平面に位置しているものとし、 Fe^{2+} と 5 つの配位原子との結合距離は、すべて同程度であるとする (図 2(c)の 1)。
- (4) ヘムに His が配位すると高スピン型の電子配置が誘起され、 Fe^{2+} は配位子の面から飛び出し、図 2(c)の 2 のような構造に変化することが知られている。この構造変化の理由を答えなさい。

問 3 次の文章を読んで、以下の (1) ~ (6) に答えなさい。

①約 0.2 mol L^{-1} 酢酸溶液を 100 mL 調製した。モル濃度を決定するために、この 25.0 mL に指示薬を加え、 $(0.150 \pm 0.006) \text{ mol L}^{-1}$ の NaOH 二次標準液で滴定したところ、②終点は $(25.0 \pm 0.5) \text{ mL}$ であった。ここで、“±”につづく数字は標準不確かさを示す。

酸塩基滴定の終点は、pH 計で pH を測定した滴定曲線から決定することもできる。pH 計の pH 複合電極は、参照電極と指示電極としてのガラス電極(内部溶液は HCl 水溶液)からなり、この 2 極間の電位差から pH を求める。この電位差 E_{cell} と試料溶液の pH の関係は

$$E_{\text{cell}} = k - \frac{2.30RT}{F} \text{pH}$$

で与えられる。ここで、 k は電極と pH 計によって決まる定数、 R は気体定数、 T は絶対温度、 F はファラデー定数である。理論上、 27°C のとき E_{cell} は pH が 1 変化すると、

(a) mV 変化する。

この pH 測定値から終点を正確に決定する方法にグランプロットを使う方法がある。これは、終点前のデータを使って終点を決定する方法である。ここで、体積[mL] V_a の弱酸 HA(式量濃度[mol L^{-1}] C_a) の NaOH 水溶液(式量濃度[mol L^{-1}] C_b) による滴定について考える。NaOH 水溶液を体積[mL] V_b 滴下したときの HA のモル濃度[HA]は

$$[\text{HA}] = \text{(b)} \quad (\text{式 1})$$

と表され、また、 A^- のモル濃度[A^-]は次の様に近似できる。

$$[\text{A}^-] = \frac{V_b C_b}{V_b + V_a} \quad (\text{式 2})$$

HA \rightleftharpoons H⁺ + A⁻ の解離定数 K_a は、化学種 X の活量係数 γ_X を用いると

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \gamma_{\text{H}^+} [\text{A}^-] \gamma_{\text{A}^-}}{[\text{HA}] \gamma_{\text{HA}}} \quad (\text{式 3})$$

となる。(式 1)と(式 2)を(式 3)に代入し、終点[mL] V_b を導入すると

1 (その4)

$$V_b[H^+]\gamma_{H^+} = \frac{\gamma_{HA}}{\gamma_{A^-}} K_a(\text{ (c) }) \quad (\text{式 4})$$

となる。 $[H^+]\gamma_{H^+} = 10^{-\text{pH}}$ であるので、㊸終点前の V_b に対して $V_b 10^{-\text{pH}}$ をプロットすると、終点 V_e を求めることができる。

- (1) 下線部①の 0.2 mol L^{-1} 酢酸溶液のモル濃度を合成標準不確かさとともに答えなさい。計算過程も示しなさい。なお、 25.0 mL の標準不確かさは無視できるほど小さいとする。必要ならば、 $\sqrt{2} = 1.41$ 、 $\sqrt{3} = 1.73$ 、 $\sqrt{5} = 2.24$ を用いなさい。
- (2) 下線部②の終点での pH を答えなさい。計算過程も示しなさい。なお、酢酸の解離定数を $10^{-4.75}$ 、水のイオン積を 1.00×10^{-14} とする。必要ならば、 $\log_{10} 2 = 0.30$ 、 $\log_{10} 3 = 0.48$ 、 $\log_{10} 5 = 0.70$ を用いなさい。
- (3) (a) にあてはまる数字を有効数字 2 桁で答えなさい。計算過程も示しなさい。なお、 $R = 8.31 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ 、 $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ とする。
- (4) (b) にあてはまる式を答えなさい。
- (5) (c) にあてはまる式を、 V_b と V_e を用いて答えなさい。
- (6) 下線部③において、次の図 3 のグランプロットから終点を求めなさい。計算過程も示しなさい。

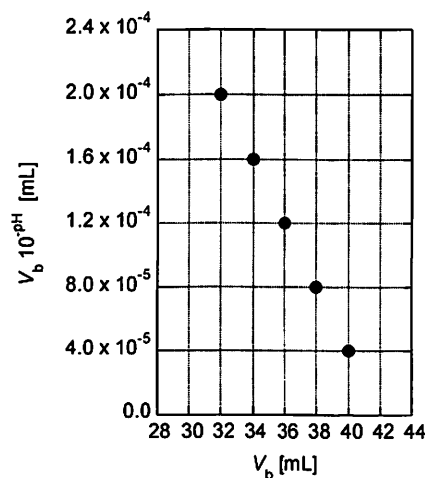


図 3 HA を NaOH 水溶液で滴定したときのグランプロット。

2 (その1)

問1 次の文章を読んで、以下の(1)～(3)に答えなさい。

二原子分子の振動運動は、平衡核間距離付近で1次元調和振動子によって近似することができる。いま、平衡核間距離からの変位を x 、二原子分子の換算質量を μ 、換算プランク定数を \hbar 、調和振動子のバネ定数を k とすると、調和振動子のシュレーディンガー方程式は次のように書くことができる。

$$\left(\boxed{\text{ア}} \right) \psi_n(x) = E_n \psi_n(x)$$

ここで、 $\psi_n(x)$ は振動子の波動関数、 E_n はそのエネルギーである($n=0, 1, 2, \dots$)。このシュレーディンガー方程式を解いて得られる基底状態($n=0$)の振動波動関数はガウス関数となる。そこで、正の実数 α を変分変数とする波動関数 $\psi_0(x) = Ae^{-\alpha x^2}$ に変分原理を適用することで、基底状態の振動波動関数とエネルギーを求めることを考える(ただし、 A は定数である)。

まず、エネルギーの期待値を表す式を導出するために、波動関数の重なり積分とハミルトニアン \hat{H} の期待値を求めると、次式のようなになる。

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_0^*(x) \psi_0(x) dx = A^2 \cdot \boxed{\text{イ}}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_0^*(x) \left(\boxed{\text{ア}} \right) \psi_0(x) dx = A^2 \cdot \boxed{\text{ウ}}$$

したがって、エネルギーの期待値は α の関数として、次式で与えられる。

$$E(\alpha) = \boxed{\text{ウ}} / \boxed{\text{イ}} = \boxed{\text{エ}}$$

このエネルギーの表式を α で微分して極値となる条件を求めると、エネルギーを最小化する α (α_{\min})とそのエネルギーは、次式のようなになる。

$$\alpha_{\min} = \boxed{\text{オ}}, \quad E(\alpha_{\min}) = \boxed{\text{カ}}$$

こうして求めたエネルギーは1次元調和振動子のシュレーディンガー方程式の①厳密な基底状態のエネルギーと一致する。また、エネルギーの表式から②振動子のエネルギーは絶対零度においても零でない値をもつことが分かる。

- (1) 文章中の $\boxed{\text{ア}}$ ～ $\boxed{\text{カ}}$ に当てはまる数式を α 、 \hbar 、 μ 、 k 、 x の中から必要なものを用いて答えなさい。数式の導出には、次のガウス積分の公式を利用しなさい(β は正の実定数とする)。

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\beta}}, \quad \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\beta x^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\beta^3}}$$

- (2) 下線部①のような理由を50字程度で答えなさい。
 (3) 下線部②のエネルギーの名称を答えなさい。

2

(その2)

問2 ある磁性原子 N 個からなる磁性体を考える。各原子は磁気モーメントが $+m$ 、または、 $-m$ の2つの量子状態をとる ($m > 0$)。また、磁性原子間に相互作用はないものとする。いま、この磁性体が大きさ H の磁場中に置かれている ($H > 0$)。このとき、 $+m$ と $-m$ の磁気モーメントをもつ磁性原子はそれぞれ $-\mu_0 m H$ 、 $\mu_0 m H$ のエネルギーをもつ。ここで、 μ_0 は真空の透磁率である。この磁性体について、次の(1)～(5)に答えなさい。ただし、ボルツマン定数を k_B とする。

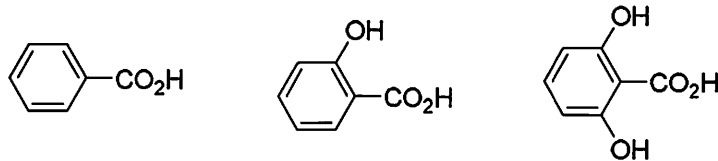
- (1) N 個の原子のうち $+m$ の磁気モーメントをもつ原子が n 個あるとき、磁性に由来するエネルギー E を答えなさい。
- (2) 磁化は各原子の持つ磁気モーメントの総和で表される。(1)の条件において、磁化 M とエネルギー E との関係式を導きなさい。
- (3) (1)の条件において、磁性に由来するエントロピー S を答えなさい。ただし、スターリングの公式 $\ln x! \approx x \ln x - x$ を用いて階乗記号を含まない形としなさい。
- (4) 絶対零度および高温極限における磁化 M をそれぞれ答えなさい。
- (5) この磁性体が温度 T において平衡状態にあるとき、磁化 M を温度 T の関数として表しなさい。計算過程も示しなさい。

3

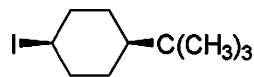
(その1)

問1 次の(1)～(4)に答えなさい。

- (1) 光学純度80%の(+)-2-ブロモブタンには何%の(+)および(-)のエナンチオマーが含まれているかを答えなさい。この場合のエナンチオマー過剰率は何%になるかを答えなさい。
- (2) 次の化合物を酸性の強い方から順に並べ、その理由を説明しなさい。

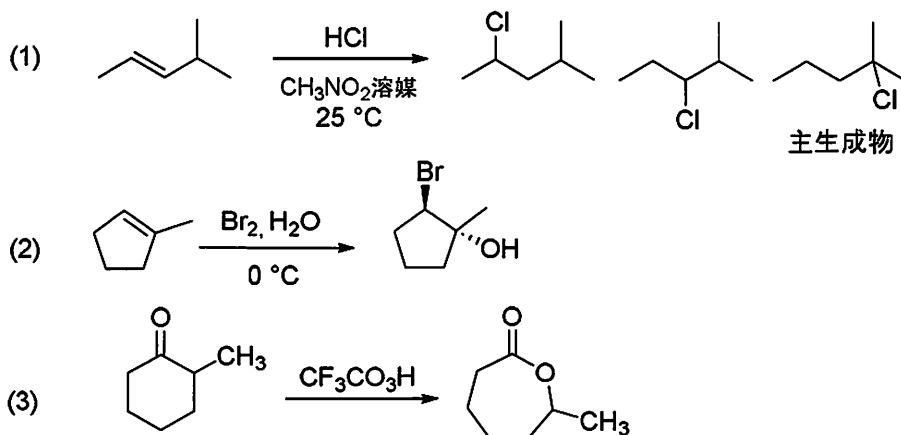


- (3) 次の置換シクロヘキサンの安定ないす型の立体配座を書きなさい。この化合物をエタノール中で過剰の強塩基 (NaOC_2H_5) と反応させた際の主生成物を予想しなさい。



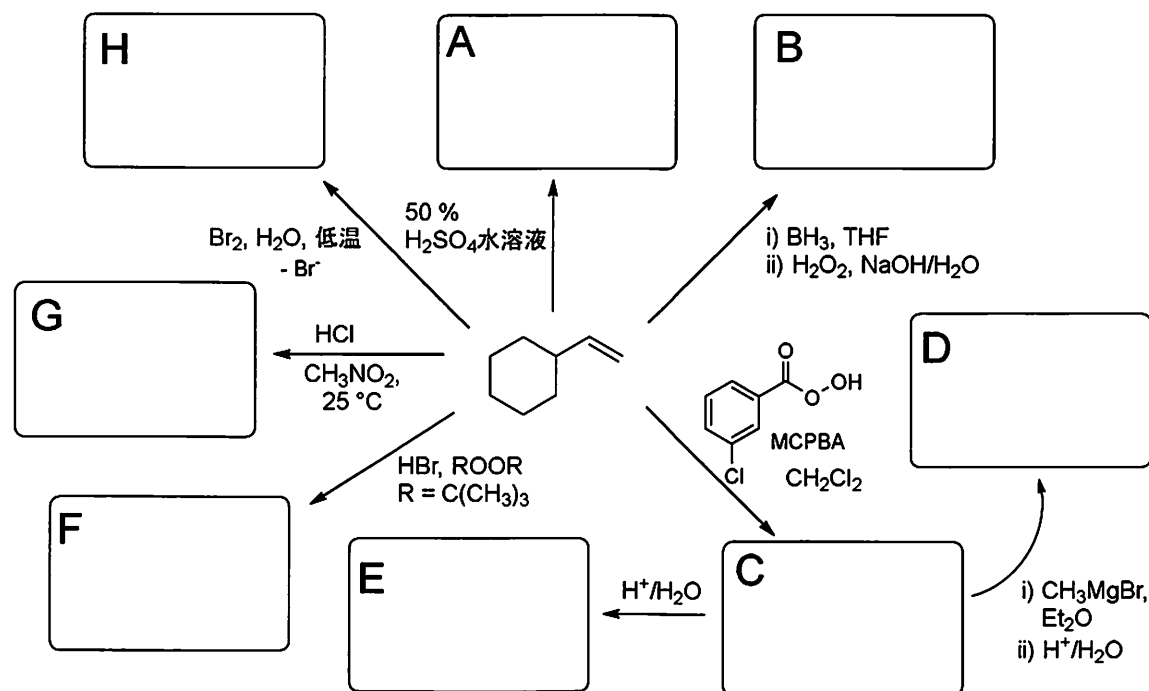
- (4) メトキシベンゼン (アニソール) は芳香族求電子置換反応においてオルト-パラ配向性を示す。この理由を、求電子剤の攻撃により生成するカルボカチオン中間体の共鳴構造式を書き、説明しなさい。

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。

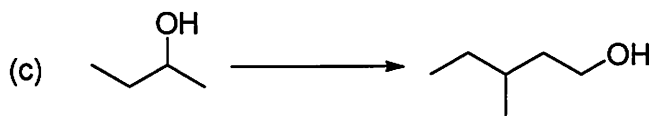
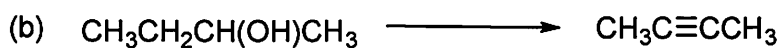
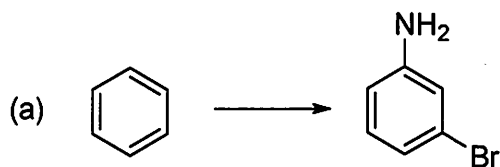


3 (その2)

問3 以下の合成反応のA~Hで主に生成す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。生成物がキラルとなる場合はラセミ体が生じるので、片方のみ記載すること。

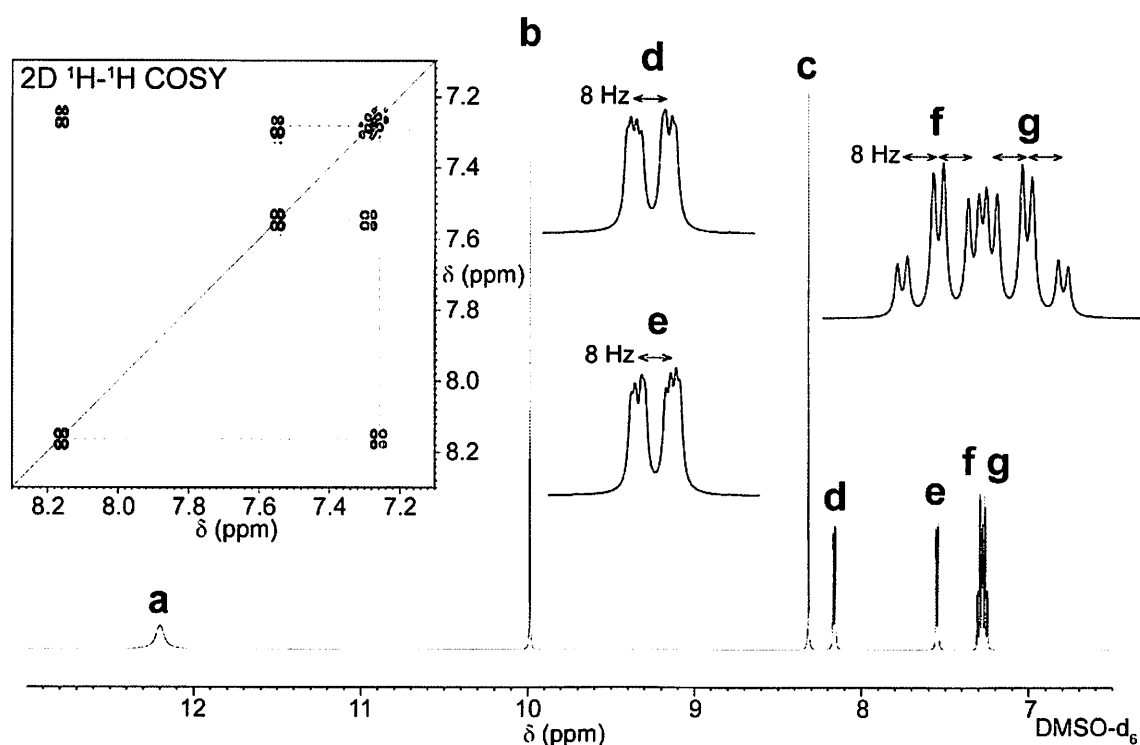


問4 以下の (a)~(c) に示す出発物質から目的物を合成する反応式を書きなさい。ただし、一段階の反応とは限らない。

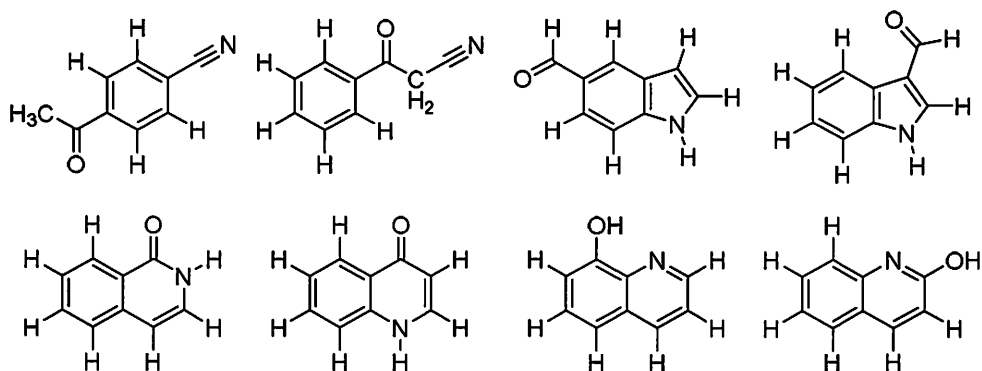


(c)は原料を用いていれば、他の炭素源を使用してもよい

問5 分子式が C_9H_7NO である化合物 **X** の 1D 1H -NMR スペクトル、および 2D 1H - 1H COSY スペクトルの部分図を下に示した。1D 1H -NMR スペクトルで観測された **a**~**g** のシグナルのうち、**d**~**g** についての拡大図も示してある。またシグナル **a** は重水の添加により消失する。次の (1) ~ (3) に答えなさい。



- (1) 重水の添加によってシグナル **a** が消失する理由を 30 字程度で説明しなさい。
- (2) 化合物 **X** は下の 8 種の化合物のいずれと考えられるか、一つ選んでその構造式を書き写しなさい。



- (3) 1D 1H -NMR スペクトルにおけるシグナル **c** を与える水素原子を、(2) で書いた構造式の中に \bigcirc で囲んで示しなさい。

4 (その1)

問1 次の文章を読んで、以下の(1)～(4)に答えなさい。

生体を構成する有機化合物には、糖、脂質、アミノ酸、ヌクレオチドが含まれる。単糖が **ア** 結合により連結し多量体化すると多糖となる。①脂質は細胞膜の成分として重要な役割を果たす。アミノ酸は **イ** 結合により連結しタンパク質となる。ヌクレオチドはDNAとRNAの構成単位であり。DNAを構成するヌクレオチドは **ウ**、RNAを構成するヌクレオチドは **エ** である。ヌクレオチドは **オ** 結合によって連結しDNAやRNAとなる。

- (1) **ア～オ**に当てはまる最も適切な用語を次の語群から選んで答えなさい。
語群：水素、疎水、ペプチド、カルボキシ、リン酸ジエステル、グリコシド、デオキシリボヌクレオチド、ブロモウリジン、リボヌクレオチド、 NAD^+ 、 NADPH
- (2) 下線部①について、細胞膜を構成する主要な脂質の一般名称と、その構造的特徴について答えなさい。
- (3) ヒト等の真核生物のゲノムを構成するDNAの分子構造について説明しなさい。DNAの二重鎖がどのように形成されているのか、塩基間の相互作用について説明しなさい。
- (4) 遺伝子の中で図1に示す変異1や変異2が生じると、それぞれの変異遺伝子産物のタンパク質にはそれぞれどのような変化が生じるか答えなさい。ただし、下線部は開始コドンを示すものとする。変異部分を枠で囲った**太字**で示す。

元の遺伝子の塩基配列	<u>ATGGGCTGCAGCATTCTTTTAAT</u>
変異1の塩基配列	<u>ATGGGCAGCAGCATTCTTTTAAT</u>
変異2の塩基配列	<u>ATGGGCTCGCAGCATTCTTTTAAT</u>

図1 変異1と変異2の塩基配列。

問2 酵素の可逆的阻害について説明しなさい。ただし、阻害機構別に分類して、それぞれの阻害の分子機構、ミカエリスメンテンの式における K_m と V_{max} への影響、二重逆数プロット(Lineweaver-Burk plot)のグラフにおける切片や傾きの変化について答えなさい。

問3 次の文章を読んで、以下の(1)～(5)に答えなさい。

複製ポリメラーゼ δ は p125、p66、p50、および p12 の4種類のポリペプチドからなるホロ酵素である。複製ポリメラーゼ δ の精製のために次の実験を行なった。p66 と p50 は安定な2量体を形成し、p125 と p12 に相互作用することで複製ポリメラーゼ δ ホロ酵素を形成する。

実験1 p125、p66、p50-Flag、または p12 をそれぞれ発現するバキュロウイルスを複製し、Sf9 細胞にこれらを混合した混合ウイルスを感染させた。なお、p50-Flag は p50 に Flag タグを融合させたタンパク質である。

実験2 実験1の感染細胞を72時間培養後に回収し、細胞を溶解することで細胞抽出液を作製した。

実験3 実験2の細胞抽出液を抗Flag抗体樹脂を用いたカラムクロマトグラフィーによって分離し、溶出フラクションにおいて単一のピークを得た。

実験4 実験3の溶出物をゲル濾過カラムクロマトグラフィーにより分離すると図2に示すような複数のピークが得られた。

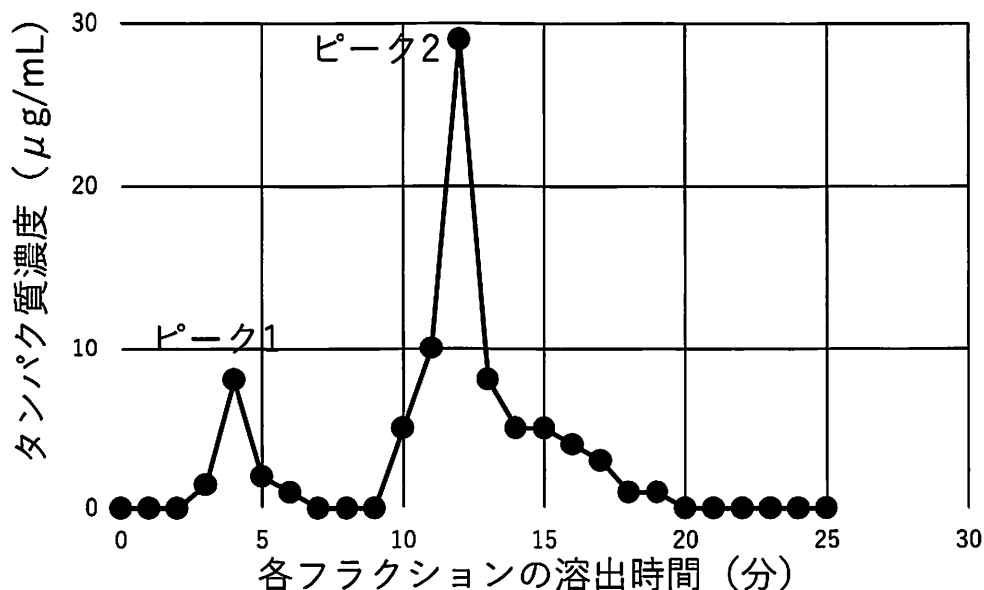


図2 ゲル濾過カラム溶出フラクションのタンパク質濃度。

実験5 放射線管理区域に移動し、実験4において分離した各フラクションのポリメラーゼ活性の測定のために、図3に示す poly-dA の鋳型鎖と poly-dT プライマーを用いた DNA 合成試験を行った。この時、反応基質として^②放射性同位元素の ^{32}P で標識した dTTP を用い、反応生成物に ^{32}P を取り込ませた。DNA を吸着する DEAE 紙に、反応生成物を $1\ \mu\text{L}$ 染み込ませ洗浄したのちにシンチレーションカウンターを用いて放射線量を測定すると図4に示す結果が得られた。

プライマー 5'-TTTTTTTTTTTTTTTT-3'

鋳型DNA 3'-AA-5'

図3 ポリメラーゼ活性測定に用いたプライマーと鋳型 DNA。

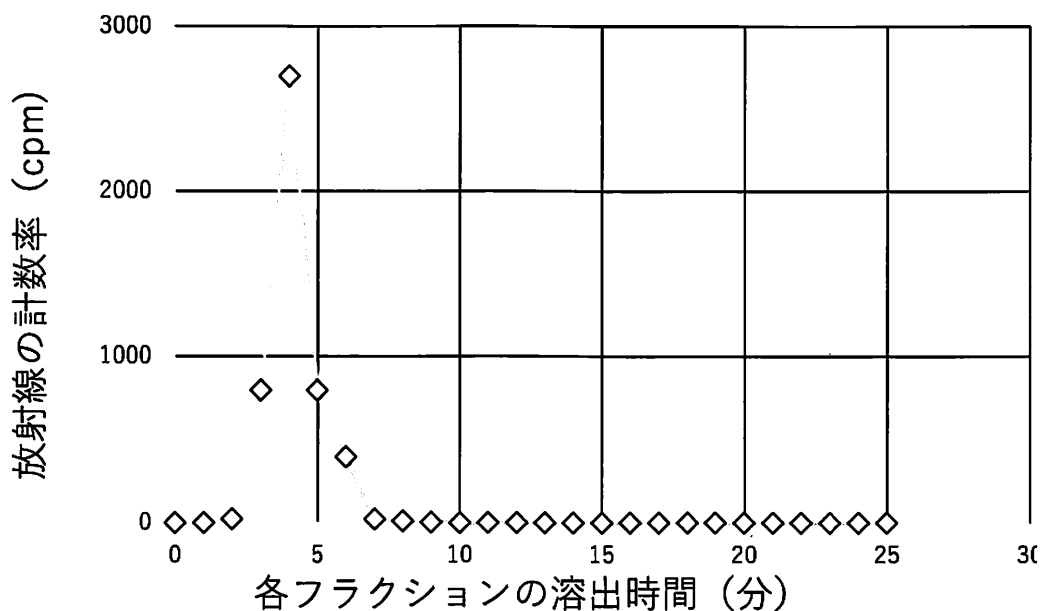


図4 ゲル濾過カラム溶出フラクションのポリメラーゼ活性。

- (1) 複製ポリメラーゼはゲノムの正確な複製をする酵素である。この正確性は、複製ポリメラーゼのもつどのような性質によるものか。複製ポリメラーゼの正確性に寄与する性質を2つ答えなさい。
- (2) 両方向に伸長する複製フォークを書きなさい。DNAの合成方向と複製フォークの進む方向をわかるように書きなさい。複製開始点、岡崎フラグメント、リーディング鎖、ラギング鎖がわかるように図中に記載しなさい。

4

(その4)

- (3) タンパク質の精製に用いる次の(ア)~(ウ)のカラムを用いたクロマトグラフィーでは、タンパク質のどのような性質により分離しているのか答えなさい。
- (ア) ゲル濾過カラム
(イ) 抗 Flag 抗体樹脂カラム
(ウ) 陰イオン交換カラム
- (4) 下線部②の ^{32}P で標識した dTTP では、dTTP のどの位置のリン原子が標識されたものを使用すべきか、dTTP の構造式を書き ^{32}P 標識の位置を丸で囲んで示しなさい。また、その理由も答えなさい。
- (5) 図2に示すゲル濾過カラムクロマトグラフィーの結果と図4のポリメラーゼ活性の結果を比較すると、高濃度のタンパク質を含むピーク2にはポリメラーゼ活性はほとんど認められず、タンパク質量の少ないピーク1にポリメラーゼ活性のピークが見られる。この結果から、ピーク1とピーク2にはどのようなタンパク質が含まれると考えられるか答えなさい。また、ピーク2のタンパク質にポリメラーゼ活性が見られない理由についても答えなさい。