

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（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）。
- ◎ 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 次の文章を読み、以下の(1)～(5)に答えなさい。

イオン性結晶について考える。理想的なイオン性結晶におけるイオンの配位数 CN は **a** によって説明される。これは陽イオンと陰イオンが必ず接触していること、陰イオンどうしは接触しても接触しなくても良い、という制約のもと成り立っている。陽イオンの半径を r_1 、陰イオンの半径を r_2 とした場合、**a** から r_1/r_2 が 0.3 の時は CN が **b** の **c** 構造を、 r_1/r_2 が 0.6 の時は CN が **d** の **e** 構造をとると予想できる。陰イオンが面心立方格子をとり、陽イオンと陰イオンの価数の大きさが同じ場合、前者 (r_1/r_2 が 0.3 の時) は **f** 構造、後者 (r_1/r_2 が 0.6 の時) は **g** 構造をとる。

- (1) **a** ～ **g** に当てはまる適切な語句や数字を答えなさい。
- (2) **f** 及び **g** の結晶構造を図示しなさい。陽イオンと陰イオンを区別すること。
- (3) **g** の結晶の格子エネルギー U を計算する。陽イオン A^{Z+} 、陰イオン B^{Z-} 、隣接する A^{Z+} と B^{Z-} の距離を r としたとき、次の(i)～(iv)に答えなさい。
 - (i) A^{Z+} および B^{Z-} の二つのイオンのポテンシャルエネルギー V を二つのイオン間に働く引力から求めなさい。真空の誘電率を ϵ_0 、電気素量を e とする。
 - (ii) A^{Z+} を中心に第三近接原子までのポテンシャルエネルギー V を求めなさい。
 - (iii) (ii) で求めた式で、結晶構造によって決まる定数がある。その定数に線を引きなさい。また、無限遠方のイオンまでのポテンシャルエネルギーを考えた場合のこの定数の名称を答えなさい。
 - (iv) (iii) の定数を C 、原子やイオンが重なるときの反発エネルギーを $V = D/r^n$ とした場合、この結晶の格子エネルギー U を求めなさい。結晶中の A^{Z+} および B^{Z-} の個数を N とする。
- (4) (3) で求めた格子エネルギー U は熱化学データを用いたボルン・ハーバーサイクルから求めた格子エネルギー U_B と差があることがある。この差が生まれる要因を答えなさい。

1 (その2)

問2 次の文章を読んで、以下の(1)～(4)に答えなさい。必要に応じて次の数値を用いること。 $\sqrt{2} = 1.41$ 、 $\sqrt{3} = 1.73$ 、 $\sqrt{5} = 2.24$

ある金属イオンが正八面体型に6個の配位子に囲まれる錯体を形成する時、結晶場理論に基づいて縮退した5つのd軌道は、エネルギーの異なる **a** 軌道と **b** 軌道に分裂する。この時、配位子の方向(軸上)にd軌道の電子密度をもつ **a** 軌道のエネルギー準位は、配位子との電荷の反発により **b** 軌道のエネルギー準位より不安定になる。2組のエネルギー準位の間隔は、(ア)結晶場安定化パラメータ Δ_{oct} と定義され、配位子と中心金属の間の電子間相互作用 (**c**) の強さによって変化する。このような (イ)金属錯体の Δ_{oct} の大きさの順に従って、配位子と金属イオンを並べた序列のことを、**d** と呼ぶ。例えば、八面体型鉄(II)錯体の電子配置は低スピン配置および高スピン配置が考えられ、**c** の環境を制御することによる Δ_{oct} と、同一軌道内のスピン対生成エネルギー P との大小関係によりスピン状態が決定される。ただし、必ずしもどちらか一方のスピン状態をとるというわけではなく、(ウ)光、熱、圧力などの外部刺激によって可逆的にスイッチングを示す **e** 現象が生じることがある。

- (1) 文中の **a** ～ **e** に当てはまる適切な語句を答えなさい。
- (2) 下線部(ア)について、正八面体型鉄(III)錯体におけるd電子の高スピン配置および低スピン配置における結晶場安定化エネルギーを、単位 Δ_{oct} としてそれぞれ計算しなさい。
- (3) 下線部(イ)について、ヘキサアクア鉄(III) およびヘキサアクア鉄(II)イオンの Δ_{oct} の値はそれぞれ 13700 cm^{-1} と 9400 cm^{-1} である。同一の配位子をもつ鉄錯体の酸化数が増加すると、 Δ_{oct} が大きくなる理由を60字以内で答えなさい。
- (4) 下線部(ウ)について、八面体型鉄(II)錯体 $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS}-M)_2]$ (図1) は、**e** 現象を示す化合物である。温度を100 K から 300 K まで変化させたところ、175 K で急激に低スピン状態から高スピン状態へと転移した。この温度変化において、期待される磁気モーメント μ_{eff} の挙動がどのように変化するか、縦軸を有効磁気モーメント (μ_{B} : ボア磁子) および横軸を温度 (K) として、グラフを図示しなさい。ただし、各スピン状態において軌道角運動量が凍結されていると仮定し、期待される有効磁気モーメント μ_{eff} はスピンオンリーの式を用いて小数点第一位まで求めなさい。

1 (その3)

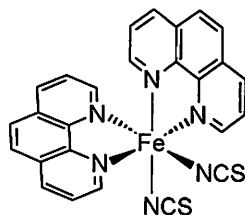


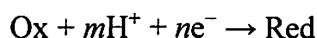
図1 鉄錯体の構造。

問3 2つのビーカーAとBを用意し、それぞれに過剰な固体を含まない飽和塩化タリウム(TlCl)水溶液を100 mL加えた。次に、ビーカーAに 0.030 mol L^{-1} HCl溶液を100 mL、ビーカーBに 0.060 mol L^{-1} HCl溶液を100 mL加えたところ、ビーカーBに沈殿が生じた。以下の(1)～(3)に答えなさい。なお、TlClの溶解度積を $4.0 \times 10^{-4} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$ とする。

- (1) TlClのモル溶解度を求めなさい。
- (2) ビーカーBでは共通イオン効果により沈殿が生じた。共通イオン効果とは何か説明しなさい。
- (3) 沈殿が生じたビーカーBの溶液中の Ti^+ のモル濃度を求めなさい。必要ならば、 $\sqrt{2} = 1.41$ 、 $\sqrt{3} = 1.73$ 、 $\sqrt{5} = 2.24$ を用いなさい。

問4 次の文章を読んで、以下の(1)～(3)に答えなさい。

水溶液中での半電池反応に水素イオンや水酸化物イオンが含まれる場合、電極電位はこれらのイオン濃度により変化する。例えば、OxとRedを酸化体と還元体とすると、一般に

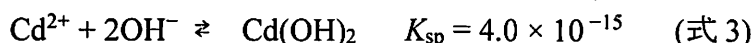
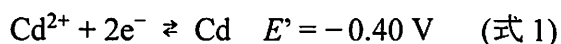


と半反応を書くことができる。ここで、 m と n は自然数を表す。この反応のネルンストの式は各化学種の活量と常用対数を用いると次の様になる。

$$E = E^0 + \boxed{a}$$

ここで、 E は電極電位、 E^0 は標準酸化還元電位、 R は気体定数、 T は絶対温度、 F はファラデー定数、 a_X はXの活量を示す。この関係を用いて、着目する化学種の電極電位 E とpHの関係を示した図を電位—pH図という。

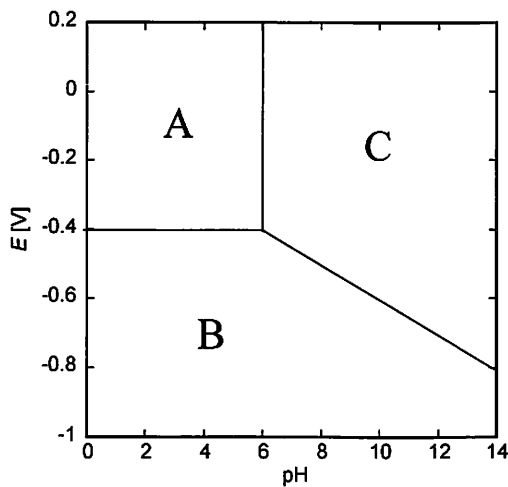
カドミウムの電位—pH図について考える。カドミウムには次の反応が生じる。



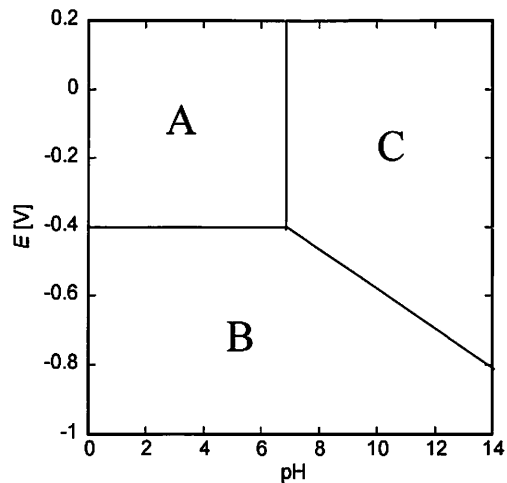
1 (その4)

ここで、 E' は式量電位、 K_{sp} は溶解度積である。(式1)の半反応はpHに依存しない。(式2)から電位はpHに依存する。(式3)より Cd^{2+} の活量を1とすると $\text{pH} > \boxed{\text{b}}$ で $\text{Cd}(\text{OH})_2$ が生じる。このpHは電位に依存しない。これらから電位—pH図を描くことができる。なお、電位—pH図において、すべての化学種の活量は各線上では1と考える。

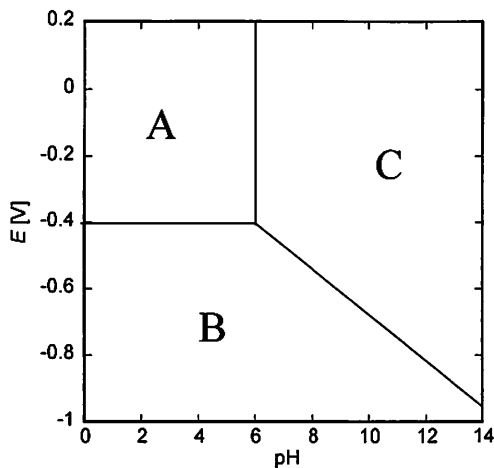
- (1) $\boxed{\text{a}}$ にあてはまる式を答えなさい。なお、 $\frac{1}{\log_{10} e} = 2.3$ とする。
- (2) $\boxed{\text{b}}$ にあてはまる数値を答えなさい。計算過程を示すこと。なお、 $\sqrt{10} = 3.2$ 、 $\log_{10} 2 = 0.30$ とする。
- (3) カドミウムの電位—pH図として適切なものを図2の(ア)～(エ)から選びなさい。また、 Cd 、 Cd^{2+} 、 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ の領域をA、B、Cからそれぞれ選びなさい。



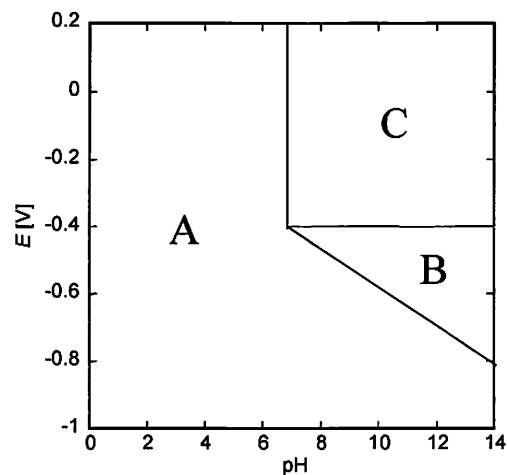
(ア)



(イ)



(ウ)



(エ)

図2 電位—pH図。

問1 次の文章を読んで、以下の(1)～(5)に答えなさい。必要であれば積分公式:

$$\int_0^{\infty} r^n e^{-\beta r} dr = \frac{n!}{\beta^{n+1}}$$

を使ってよい(β は正の実定数とする)。

①ボルン-オッペンハイマー近似の下で、水素原子のシュレーディンガー方程式は次式のように与えられる。

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi(r, \theta, \varphi) = E\psi(r, \theta, \varphi)$$

ここで、 $\psi(r, \theta, \varphi)$ は電子の波動関数、 E はエネルギー、 m は電子の質量、 \hbar は換算プランク定数、 ϵ_0 は真空の誘電率、 e は電気素量であり、原子核を原点として極座標で表している。また、極座標で表した ∇^2 は次式のようになる。

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$$

このシュレーディンガー方程式を解くと、基底状態として次のような1s軌道の波動関数が得られる。

$$\psi_{1s}(r, \theta, \varphi) = A e^{-r/a_0}$$

ここで、 A は規格化定数、 a_0 はボーア半径である。

- (1) 下線部①はどのような近似か、50字程度で説明しなさい。
- (2) 1s軌道の波動関数を規格化すると、 $A = (\pi a_0^3)^{-1/2}$ となることを示しなさい。
- (3) ボーア半径(a_0)、および基底状態のエネルギーを、 m 、 \hbar 、 ϵ_0 、 e を使って表しなさい。
- (4) 1s軌道を占める電子の原子核からの距離(r)の期待値 $\langle r \rangle$ 、および r の二乗の期待値 $\langle r^2 \rangle$ を a_0 を用いて表しなさい。
- (5) 下線部①の近似を使わない場合、基底状態のエネルギーはどのように変化するか、理由とともに100字程度で説明しなさい。必要であれば数式を使ってよい。ただし、数式は字数に含めないものとする。

2 (その2)

問2 次の文章を読んで、以下の(1)～(4)に答えなさい。

一定の圧力 P において定積モル熱容量 \bar{C}_V の理想気体 1 mol を温度 T_1 から T_2 まで加熱する2通りの過程IおよびIIを考える($T_2 > T_1$)。ただし、 \bar{C}_V はこの温度範囲で定数とみなせるものとし、また、気体定数を R とする。

過程Iでは加熱を可逆的に行う。 P が一定であることから、過程Iにおける内部エネルギー変化 ΔU は次式のように表される。

$$\Delta U = \boxed{a}$$

一方、エンタルピー変化 ΔH はマイヤーの関係式を用いると次式のように表される。

$$\Delta H = \boxed{b}$$

定圧過程であることから、気体が得た熱 q は $\boxed{\text{①}}$ に等しい。したがって、熱力学第一法則より、気体が外界からされた仕事 w は次式のように表される。

$$w = \boxed{c}$$

また、気体のエントロピー変化 ΔS は次式のように表される。

$$\Delta S = \boxed{d}$$

このとき、外界のエントロピー変化 ΔS_{surr} は $\boxed{\text{②}}$ に等しい。

過程IIでは温度 T_1 の気体を温度 T_2 の熱浴と接触させて急激に加熱する。この過程で熱浴は十分に大きく、その温度変化は無視できるものとする。過程IIにおける気体のエントロピー変化 $\Delta S'$ は次式のように表される。

$$\Delta S' = \boxed{e}$$

一方、外界が気体から得た熱 q_{surr} は $\boxed{\text{③}}$ に等しいことから、過程IIにおける外界のエントロピー変化 $\Delta S'_{\text{surr}}$ は次式のように表される。

$$\Delta S'_{\text{surr}} = \boxed{f}$$

- (1) $\boxed{\text{①}}$ ～ $\boxed{\text{③}}$ に当てはまる量を ΔU 、 ΔH 、 ΔS に適切な符号をつけて答えなさい。
- (2) \boxed{a} ～ \boxed{f} に当てはまる量を T_1 、 T_2 、 \bar{C}_V 、 R を用いて答えなさい。
- (3) 過程IIにおいて気体と外界を含めた全系のエントロピー変化を T_1 、 T_2 、 \bar{C}_V 、 R を用いて表しなさい。
- (4) (3)で導出した式に基づき過程IIの変化が自発的に進行することを50字程度で説明しなさい。ただし、数式は文字数に含めない。必要であれば数学公式 $x - \ln x > 1$ (x は1以外の正の実数)を使ってよい。

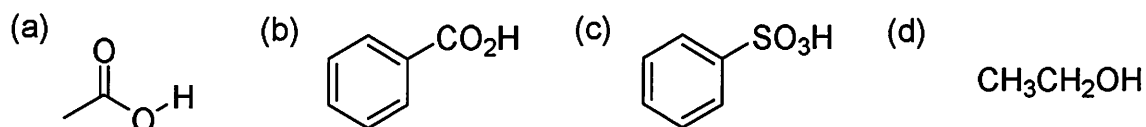
3

(その1)

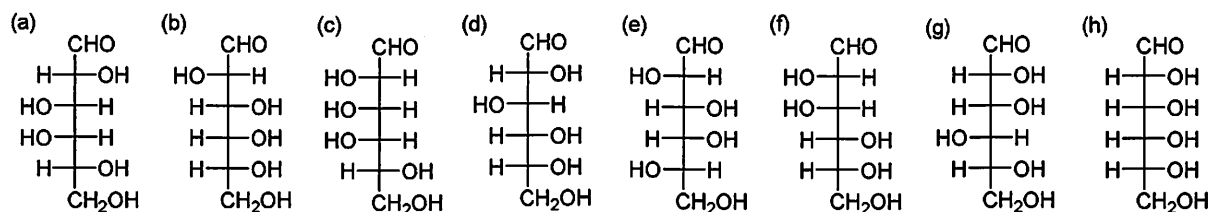
問1 次の(1)～(4)に答えなさい。

(1) カルボカチオンの安定性の序列(第1級、第2級、第3級)について、「超共役」や「非局在化」という用語も用いて、軌道の図も使用して具体的に説明しなさい(100字程度)。図は字数に含めない。

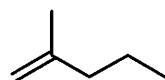
(2) 以下の(a)～(d)の4つの化合物を酸性度が強い方から順番に並べなさい。またその理由を100字程度で説明しなさい。



(3) 次の化合物(a)とエナンチオマーの関係にあるものはどれか? また、ジアステレオマーの関係にあるものはどれか? それぞれ全て答えなさい。



(4) 2-メチル-1-ペンテンと臭化水素との反応を、(a) 不活性ガス雰囲気下で実施する場合と (b) ('BuOO'Buの様な) 過酸化物の存在下で実施する場合は、主生成物が異なる。この理由を反応機構を書いて説明しなさい。

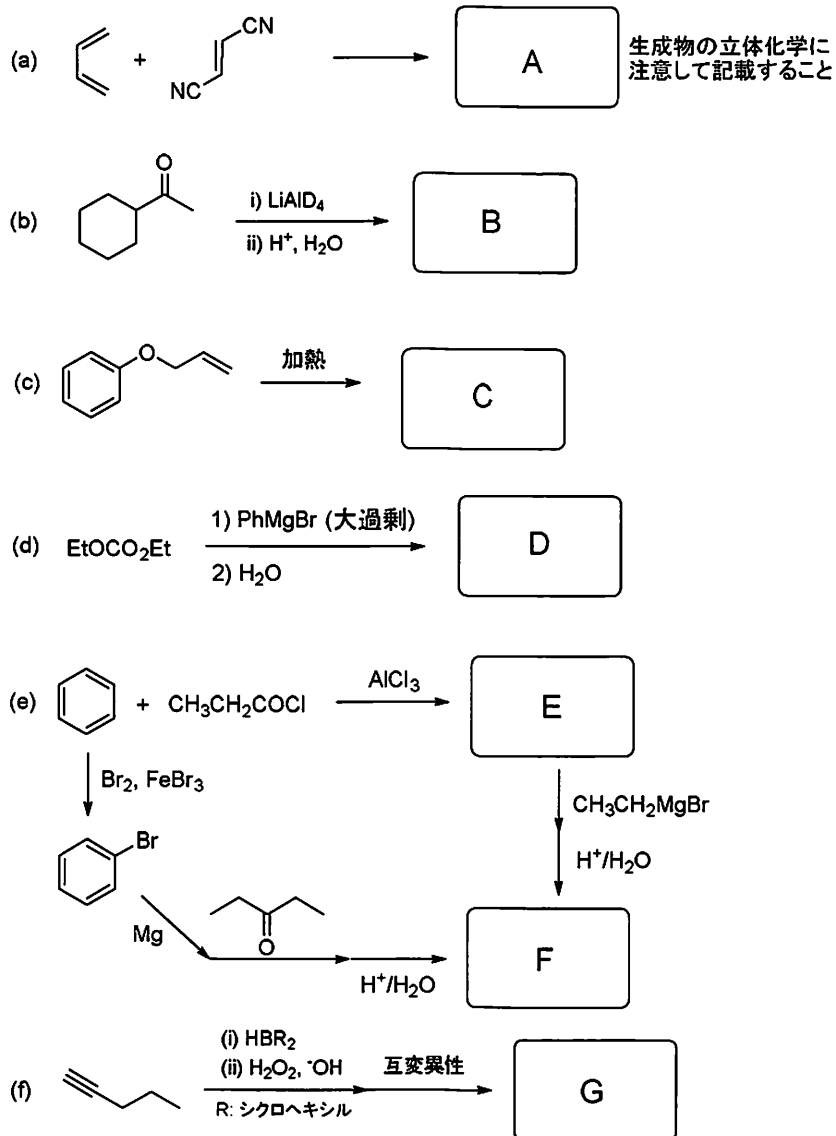


2-メチル-1-ペンテン

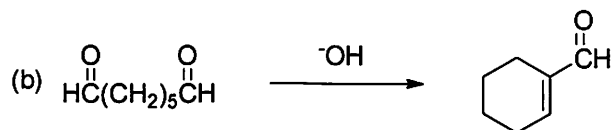
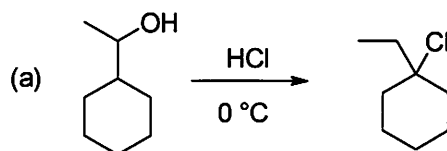
3

(その2)

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

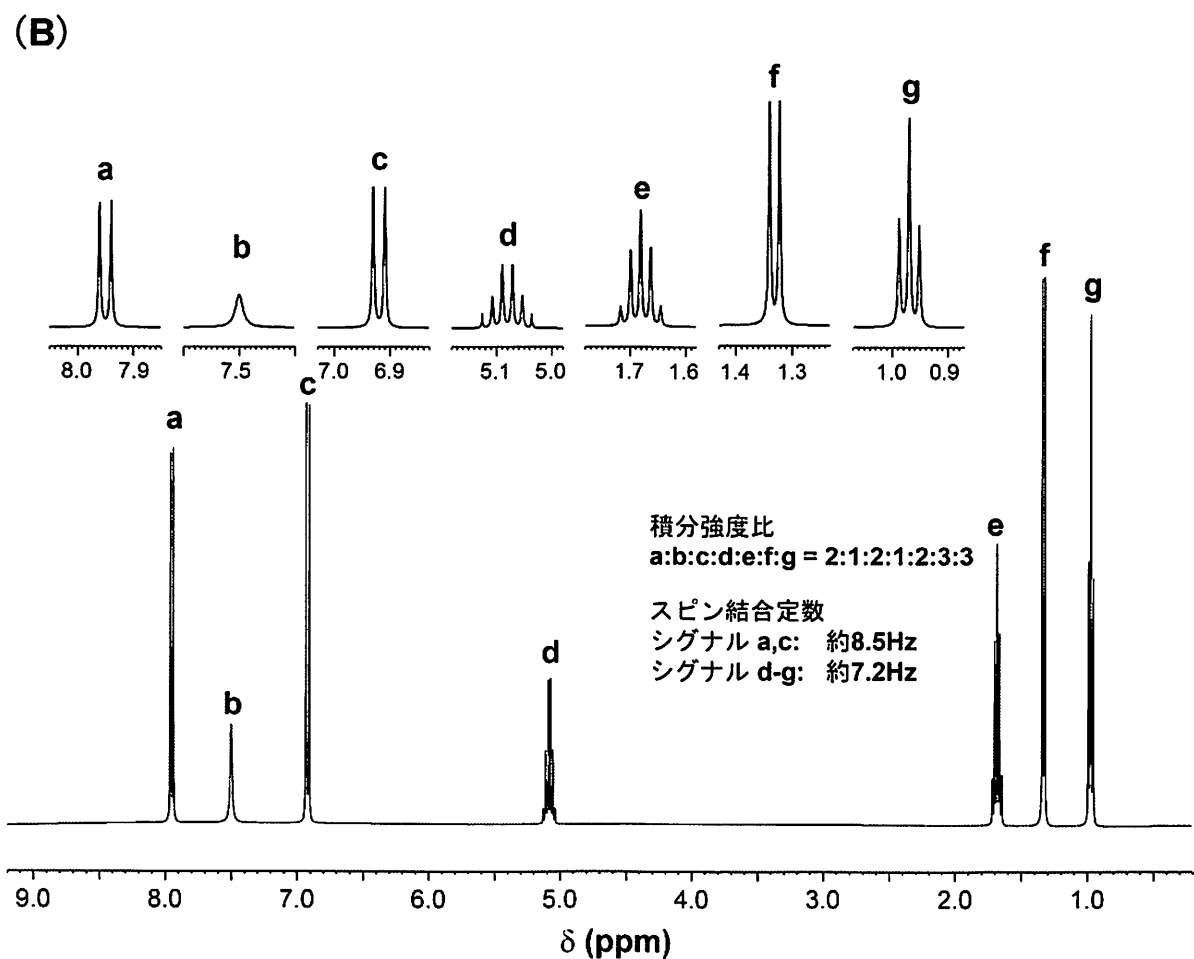
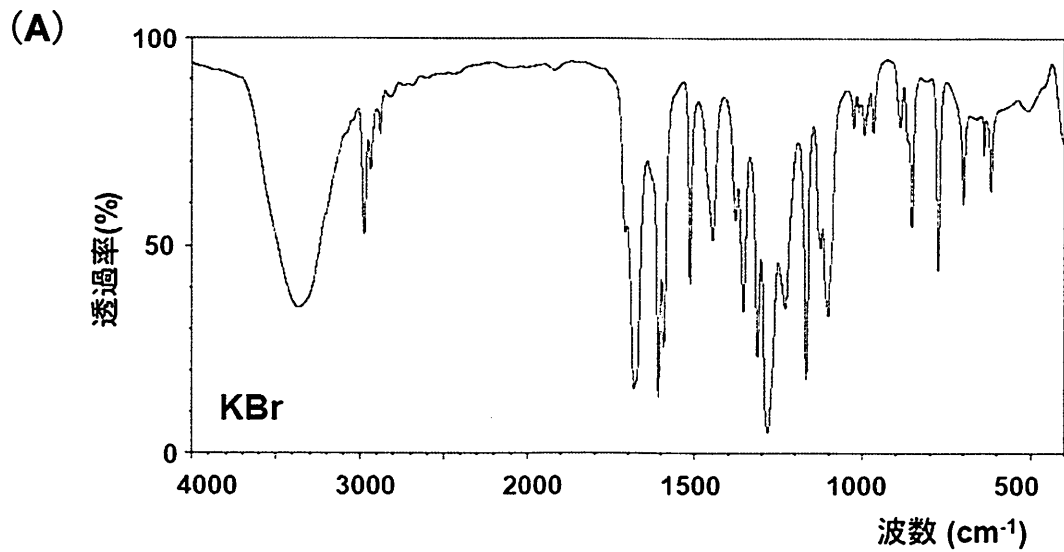


問3 次の反応 (a)、(b) の反応機構を曲がった矢印を用いて書きなさい。



3 (その3)

問4 分子式が $C_{11}H_{14}O_3$ である化合物 **X** の IR スペクトル (A) と、重クロロホルム中の 1H -NMR スペクトル (B) を下に示した。NMR スペクトル中のシグナル **a**~**g** 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。



3

(その4)

- (1) NMR スペクトル中の 7.5 ppm 付近にある、やや線幅の広いシグナル **b** に由来する官能基の水素原子は、周辺環境により化学シフトが大きく変化する。また、この官能基は IR スペクトルの 3400 cm^{-1} 付近の幅広の吸収に対応する。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。また、この官能基の水素原子の化学シフトが、他の置換基の水素の化学シフトに比べて広い領域に存在する理由を 30 字程度で説明しなさい。

- (2) 化合物 **X** の構造式を書きなさい。

問1 次の文章を読んで、以下の(1)～(6)に答えなさい。

タンパク質はアミノ酸が **ア** 結合により連結して合成される。タンパク質の合成過程は **イ** と呼ばれる。 **イ** は細胞内にある **ウ** によって行われる。その後、糖鎖付加などの修飾を受けるとともに、徐々にフォールディングが進み正常な立体構造を形成する。このとき、 **エ** はフォールディングを促進する。フォールディングの失敗したミスフォールドタンパク質は、正常な機能をもたないばかりか、細胞内で有害な作用をすることで①**病気の原因**となることもある。このような、ミスフォールドタンパク質は、②**タンパク質の品質管理を行う機構**により識別され、 **オ** において分解されることで排除される。

- (1) **ア～オ**に当てはまる最も適当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、転写、翻訳、逆転写、ミトコンドリア、葉緑体、プロテアソーム、リボソーム、シャペロン、シュゴシン、キネシン
- (2) 下線部①の病気について、1つ例を挙げて病気が発症する現在考えられている分子機構について説明しなさい。
- (3) タンパク質の1次構造、2次構造、3次構造とは何か説明しなさい。
- (4) 下線部②の機構により、ミスフォールドタンパク質が識別された後に分解経路に誘導されるが、その分解経路に誘導される分子機構について説明しなさい。
- (5) タンパク質が合成された後の輸送は、分泌タンパク質の輸送とミトコンドリアへの輸送では異なる経路をたどる。これらの輸送経路の違いについて説明しなさい。
- (6) 核内へのタンパク質の輸送について、次の語群の用語をすべて用いて説明しなさい。

語群：核移行シグナル、インポーチン、Ran、GTP、GDP

4 (その2)

問2 酵素の不可逆的阻害について阻害機構別に分類し、それぞれの阻害の分子機構について説明しなさい。

問3 次の文章を読んで、以下の(1)～(4)に答えなさい。

DNA鎖間の水素結合を切るヘリカーゼ活性をもつタンパク質を、HeLa細胞の抽出液から同定するために、以下の実験を行なった。

実験1 HeLa細胞の抽出液を①陰イオン交換カラムを用いてクロマトグラフィーを行い、フラクションを分取した。各フラクションを用いて、以下の反応式(式1)に従ったATP加水分解反応を測定した。この時、反応液に100℃において変性したDNAを添加した(図1; DNA添加)。添加をしない反応(図1; DNA無添加)も同時に行なった。

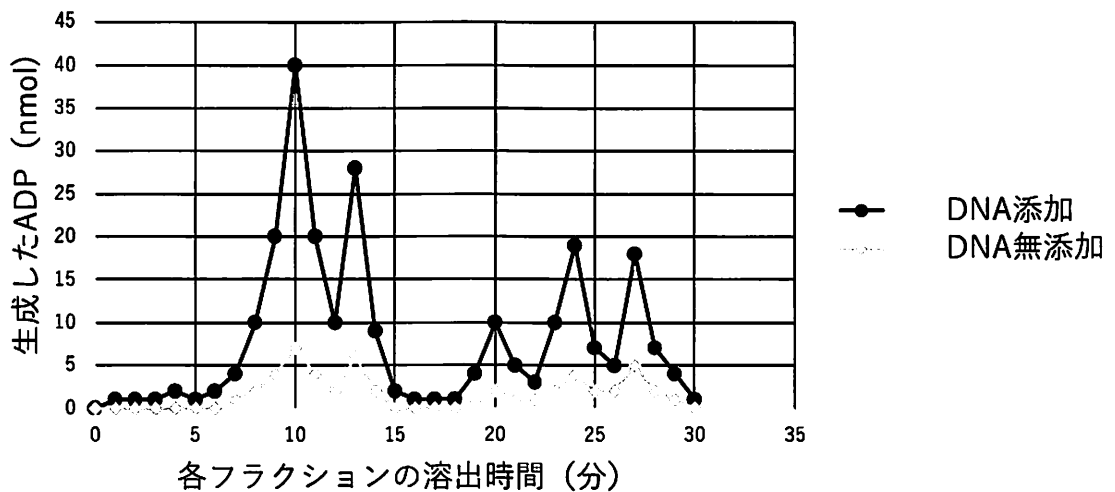
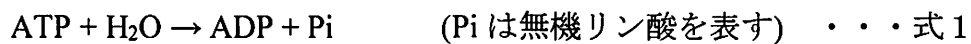


図1 ATP加水分解活性の測定結果。各フラクションを用いて、式1の反応を行い、この反応で生成するADPの量を定量した。

これ以降の実験は全て放射線管理区域において実施した。

実験2 図2に示す環状の単鎖DNAとこのDNAに対して相補的配列をもつオリゴDNAを熱アニールさせて、基質DNAを作製した(図2A上)。ただし、このオリゴDNAの5'末端は②放射性同位元素の³²Pで標識してある(図2のアスタリスクが示す)。

4 (その3)

実験3 実験2の基質DNA(図2A上)と図1の各フラクションをATP存在下で反応させ、ヘリカーゼ活性を測定した。ヘリカーゼ活性は基質DNAから³²P標識オリゴDNAを剥がす活性として測定できる。図2Aの反応は、図2Bに示すDNAの電気泳動の移動度の変化として検出することができる。反応産物に相当する剥がれたオリゴDNA(図2A下)は、移動度の高いバンド(図2Bに示す反応後レーンの下のバンド)として検出でき、このバンド強度がヘリカーゼ活性を表す。各フラクションの示す、ヘリカーゼ活性測定の結果を図3に示す。

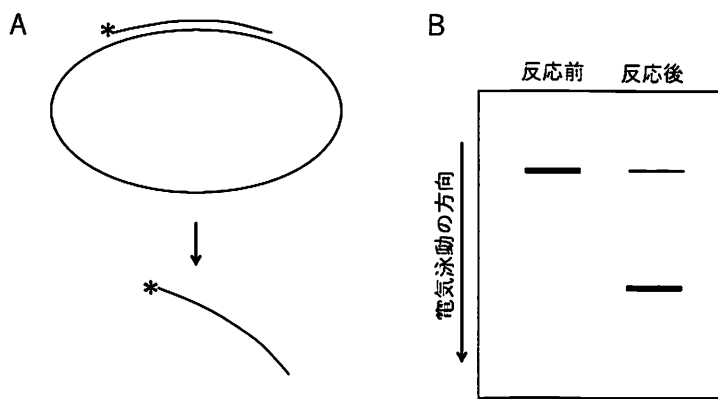


図2 ヘリカーゼ活性の測定の概要。(A) ヘリカーゼ活性測定に用いた環状の1本鎖DNAと結合した³²P標識したオリゴDNA。アスタリスクは³²P標識を表す。(B) 電気泳動によるヘリカーゼ活性の定量。Aの反応後に、環状DNAから剥がれたオリゴDNAは移動度の高いバンド(下のバンド)として現れる。このバンド強度をオートラジオグラフィーにより定量した。

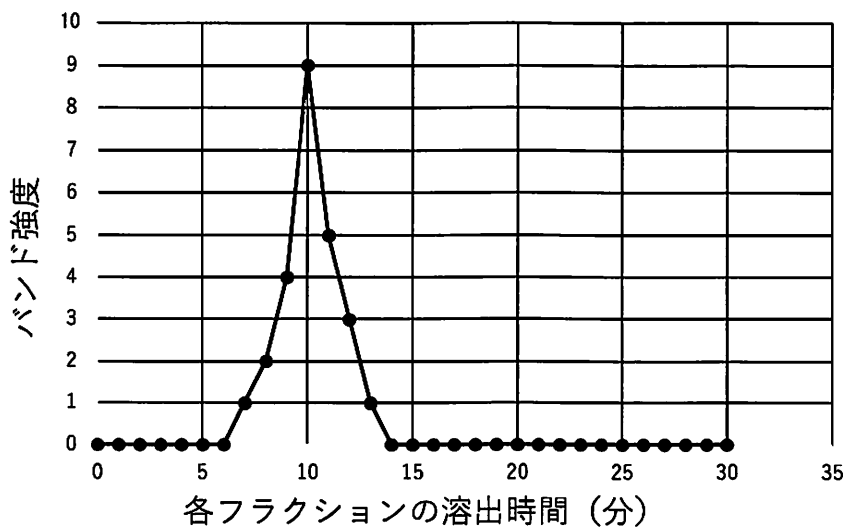


図3 ヘリカーゼ活性の測定結果。図2Bに示した、オートラジオグラフィーによるバンド強度の定量結果を示す。

4

(その4)

- (1) 下線部①の陰イオン交換カラムとはどのような性質をもつカラムなのか説明し、こ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基づいて分離を行うのか、分離の原理について説明しなさい。
- (2) 下線部②について、オリゴ DNA の 5'末端を放射性同位元素の ^{32}P により標識する際に用いる ^{32}P 標識 ATP では、ATP 分子中のどの P 原子を ^{32}P 標識しておく必要があるか、ATP の構造式を書き、 ^{32}P 標識する P 原子を丸で囲んで示しなさい。
- (3) DNA 複製においてヘリカーゼは重要な働きを担う。ヘリカーゼの DNA 複製における働きについて説明しなさい。
- (4) 式 1 に示す反応は発熱反応であり、さまざまな細胞内の酵素反応と共役することで反応を促進することが知られている。ATP 加水分解をともなう酵素反応の例を 1 つあげ、説明しなさい。