

平成 26 年度

首都大学東京 大学院理工学研究科 博士前期課程

分子物質化学専攻 入学試験（冬季入試）

## 化学専門問題

（ 9 : 3 0 ~ 1 1 : 0 0 ）

### 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（学修番号欄）と氏名を記入して下さい。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問の内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。答案用紙の題目欄の左側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 原子半径( $r$ )は、有効主量子数を  $n^*$  , 有効核電荷を  $Z^*$  とすると以下の式で求められる。

$$r = 52.9 \times (n^{*2}/Z^*) \text{ (pm)} \quad \text{①}$$

①式中の  $Z^*$  の値は原子番号を  $Z$  , シャーヘイ定数を  $S$  とすると、スレーターの規則により

$$Z^* = Z - S \quad \text{②}$$

で求められる。②式中の  $S$  の値は以下に示す規則にしたがい算出することができる。

<  $S$  の算出方法 >

- a) 電子を (1s)、(2s, 2p)、(3s, 3p)、(3d)、(4s, 4p)…の軌道のグループに分ける。すべてのグループについて、それより右側のグループの電子はシャーヘイに寄与しないと考える。
- b) 注目する電子と同じグループにある他の電子からの寄与は電子1個につき0.35とする。(例外として1s軌道だけの時は0.30とする。)
- c) 注目する電子がsとpのグループにあるときは、主量子数が1小さい電子からの寄与は電子1個につき0.85とし、その他の内側の電子からの寄与は、電子1個につき1.00とする。
- d) b) と c) により  $S$  が求まる。

このことを踏まえ、元素周期表中の第2周期の原子に関する次の(1)～(3)に答えなさい。

- (1) リチウム原子、炭素原子、フッ素原子の最外殻電子の有効核電荷を求め、原子半径を算出しなさい。ただし、このときの  $n^*$  は2.0とする。また、この結果をもとに、第2周期元素の原子半径が原子番号の増加に伴いどのように変化するか70字程度で説明しなさい。
- (2) 有効核電荷の変化のみを考慮した場合、第2周期元素の原子番号の増加に伴う電子親和力の全体的な傾向はどのようになると考えられるか。100字程度で説明しなさい。
- (3) リチウム–ベリリウムの間、炭素–窒素の間では電子親和力の原子番号の増加に伴う変化が全体的な傾向にしたがわない。その理由をそれぞれ150字程度で答えなさい。

1 (その2)

問2 イオン結合性固体の一種である酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )に関する次の文を読んで以下の(1)～(4)に答えなさい。

ルチル型酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )は光触媒や光電極として用いられる結晶で、電氣的性質の観点からは半導体に分類される。還元処理をしたルチル型酸化チタンと白金を電極として水の電気分解を行うことができる。二つの電極を水に浸漬し電圧をかけ、酸化チタンにそのバンドギャップより大きなエネルギーを持つ光を照射すると、水の電気分解が起こり水素と酸素の気体が発生する。

- (1) 一般にイオンを剛体球と仮定したときの陽イオンと陰イオンの半径比( $r^+/r^-$ )の最低値(限界半径比)は、四配位の場合は0.225、六配位の場合は0.414、八配位の場合0.732となることを示しなさい。ただし、 $\sqrt{2} = 1.414$ 、 $\sqrt{3} = 1.732$ 、 $\sqrt{5} = 2.236$ とする。
- (2) ルチル型酸化チタン中の $\text{Ti}^{4+}$ および $\text{O}^{2-}$ のイオン半径はそれぞれ61 pm、140 pmである。(1)の答えをもとに $\text{Ti}^{4+}$ の $\text{O}^{2-}$ に対する配位数を求めなさい。
- (3) ルチル型酸化チタンのバンドギャップエネルギーは3.0 eVである。水の電気分解を起こすために必要な光の波長の最大値はいくらか。有効数字2けたで求めなさい。ただし、1光子励起のみを考えることとする。また、 $1\text{eV} = 1.60 \times 10^{-19}\text{ J}$ 、プランク定数 $h$ を $6.62 \times 10^{-34}\text{ Js}$ 、真空中の光速 $c$ を $3.00 \times 10^8\text{ ms}^{-1}$ とする。
- (4) ルチル型酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )を還元処理すると、半導体としての $\text{TiO}_2$ の性質はどのように変化するか。100字程度で答えなさい。

問3 不純物を含むシュウ酸( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )がある。このシュウ酸を1.00 g 測り取り、蒸留水200 mLに溶解させた。塩化カルシウム水溶液を過剰量加えたところ、(a)白色の沈殿が生成した。(b)沈殿を母液とともに一昼夜放置した後、この沈殿をろ過した。

沈殿はろ紙とともに磁性るつぼに移し、(c)500°Cにて灰化させた後の沈殿を秤量した。その後、800°Cで灰化を繰り返したところ、質量の減少が観測され、0.400 gで恒量となった。

次の(1)～(4)に答えなさい。

- (1) 下線(a)の沈殿の化学式を書きなさい。
- (2) 下線(b)について、沈殿を母液とともに一昼夜放置する理由を述べなさい。
- (3) 下線(c)に該当する物質の化学式を書きなさい。
- (4) 用いたシュウ酸の純度を計算しなさい。ただし、C、O、Ca、Clの原子量をそれぞれ12.0、16.0、40.0、35.5とする。

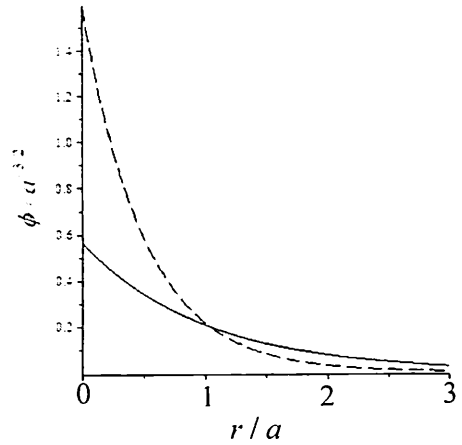
2 (その1)

問1 原子核を原点に固定して、水素類似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。

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \phi(\mathbf{r}) = E\phi(\mathbf{r})$$

$\mathbf{r}$  は電子の座標、 $r = |\mathbf{r}|$ 、 $Z$  は原子番号である。 $\hbar$  は簡約プランク定数、 $m_e$  は電子の質量、 $e$  は電気素量、 $\epsilon_0$  は真空の誘電率である。 $a$  をボーア半径として、1s 原子軌道  $\phi(r)$  は次式となる。

$$\phi(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left[ \frac{Z}{a} \right]^{\frac{3}{2}} \exp\left[-\frac{Zr}{a}\right]$$



図A.  $Z = 1$ 、 $Z = 2$  の  $\phi(r)$

$Z = 1$  と  $Z = 2$  に対応する  $\phi(r)$  を図Aに示す。また、ポテンシャルエネルギーの期待値は次式で与えられる。

$$\langle V \rangle = \int_0^\infty |\phi(r)|^2 \left[ \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \times (4\pi r^2) dr$$

次の問いに答えなさい。

- (1)  $Z = 2$  の波動関数  $\phi(r)$  は図Aの実線と破線のどちらであるかを理由とともに答えなさい。
- (2)  $\langle V \rangle$  を計算し、積分記号を含まない式で示しなさい。ただし、以下の積分公式を使ってもよい。

$$\int_0^\infty x^n \exp(-bx) dx = \frac{n!}{b^{n+1}} \quad (b > 0, n \text{ は } n \geq 0 \text{ である整数})$$

- (3) 運動エネルギーの期待値を  $\langle T \rangle$  とする。量子力学的ビリアル定理から

$$\langle V \rangle : \langle T \rangle = -2 : 1$$

である。この定理と前問(2)の結果から全エネルギーを計算しなさい。

- (4) 半径  $r$  の球殻上の電子の存在確率密度は  $4\pi r^2 |\phi(r)|^2$  である。この確率密度を最大にする  $r$  の値を  $a$  と  $Z$  の式で示せ。計算過程も示せ。
- (5) 一般の s 軌道において次式に示す Kato の核-電子カusp条件が成立する。

$$\lim_{r \rightarrow 0} \left( \frac{d\phi(r)}{dr} \right) = -\frac{Z}{a} \phi(0)$$

$\phi(r)$  が上式を満たすことを示しなさい。

2

(その2)

問2 ある純物質の液体と蒸気が共存する条件を考察する。ただし、系全体の体積は一定で、断熱壁で囲まれているとする。液体(添字1)と蒸気(添字2)の内部エネルギー、エントロピー、体積、粒子数をそれぞれ $(U_1, S_1, V_1, N_1)$ 、 $(U_2, S_2, V_2, N_2)$ 、また温度、圧力、化学ポテンシャルをそれぞれ $(T_1, P_1, \mu_1)$ 、 $(T_2, P_2, \mu_2)$ とする。次の(1)~(5)に答えなさい。

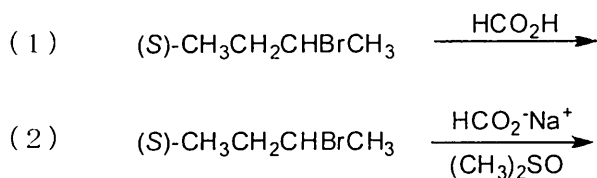
- (1) 液体と蒸気が独立に存在する場合、一般的な熱力学恒等式 $dU = TdS - PdV + \mu dN$ を用いて、それぞれのエントロピーの微小変化 $dS_1$ と $dS_2$ を示しなさい。
- (2) 以下の問いでは液体と蒸気が共存する場合を考える。断熱壁中の全内部エネルギー変化 $dU_1 + dU_2$ に対してどのような条件が成り立つか、理由とともに答えなさい。
- (3) 全体積変化 $dV_1 + dV_2$ と全粒子数変化 $dN_1 + dN_2$ に対して、それぞれどのような条件が成り立つか、理由とともに答えなさい。
- (4) (2)と(3)の結果を用いて、全エントロピー変化 $dS_1 + dS_2$ を求めなさい。また、熱平衡状態では $dS_1 + dS_2$ に対してどのような条件が成り立つか、理由とともに答えなさい。
- (5) (4)の結果を用いて、液体と蒸気の温度、圧力、化学ポテンシャルに関して、熱平衡状態で成り立つ条件を求めなさい。

3 (その1)

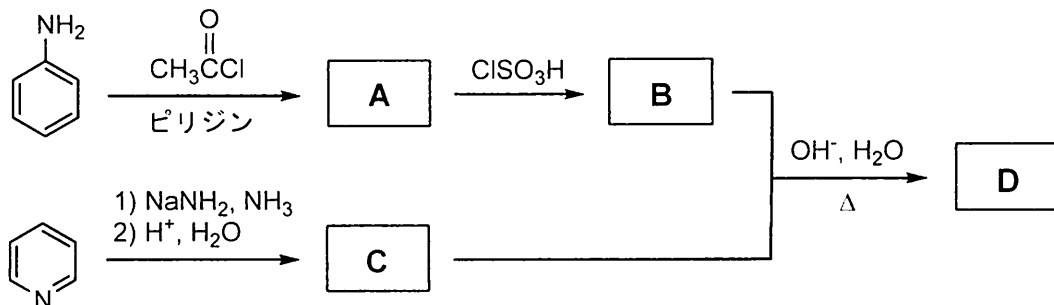
問1 次の(1)、(2)に答えなさい。

- (1) 酢酸メチルの加水分解には酸あるいは塩基触媒が必要であるのに対し、無水酢酸は触媒が無くとも室温でゆるやかに加水分解が進行する。このような反応性の違いが生じる理由について、酢酸メチルおよび無水酢酸の共鳴式を書いて説明しなさい。
- (2) アルカン  $C_5H_{12}$  の構造異性体をすべて書き、沸点が高い順に並べなさい。また、そのような順になる理由を説明しなさい。

問2 以下の反応(1)、(2)の生成物の立体構造を示しなさい。また、なぜそのようになるのか、反応機構を基に説明しなさい。

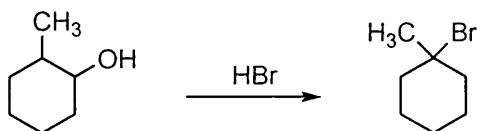


問3 次の反応のA~Dに当てはまる化合物の構造式を書きなさい。

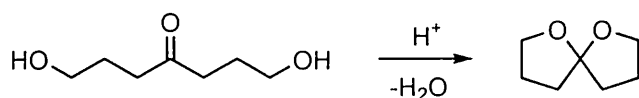


問4 次の反応の機構を曲がった矢印を用いて書きなさい。

(1)

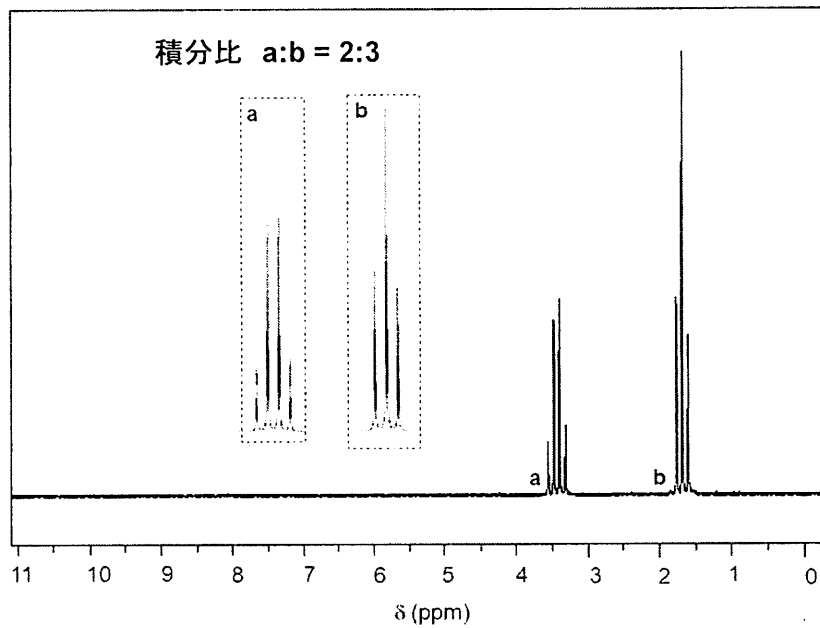
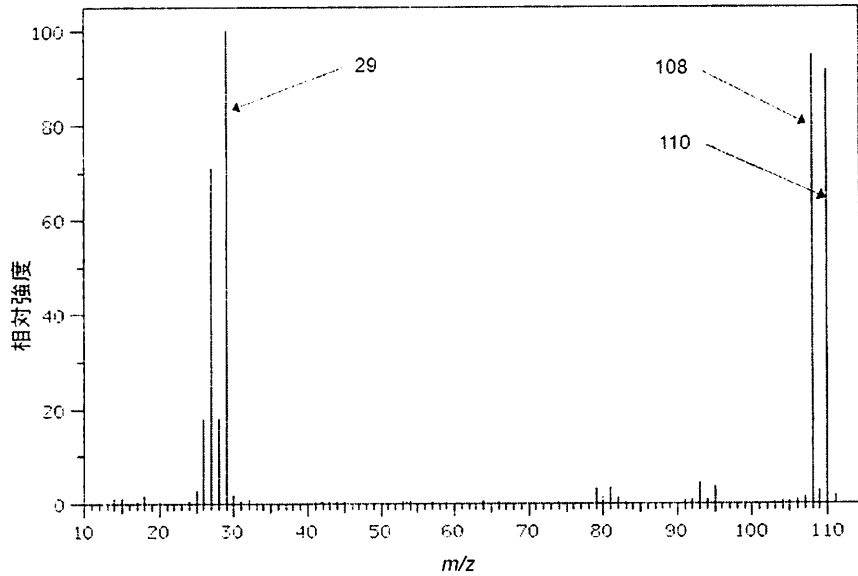


(2)



3 (その2)

問5 あるハロアルカンの MS スペクトル(EI 法による測定)、 $^1\text{H-NMR}$  スペクトルを次に示す。  
以下の(1)、(2)に答えなさい。



- (1) MS スペクトルでは、 $m/z$  の値が 108、110 と 2 種類の分子イオンピークが観測されている。以下の原子量の値を参考に、なぜ分子イオンピークが 2 本観測されるか、同位体に着目して、その質量数を明示しつつ簡潔に答えなさい。

(原子量 : F = 18.998、Cl = 35.453、Br = 79.904、I = 126.90)

- (2) MS スペクトル、 $^1\text{H-NMR}$  スペクトルの結果から、このハロアルカンの構造式を推定し、その構造式を書きなさい。

次の文を読み以下の問1～問8に答えなさい。

5つのメチオニン残基からなるペプチドをコードする遺伝子を遺伝子発現ベクターにクローニングする実験手順は、以下の①～④のようである。

- ① 以下の 100  $\mu\text{M}$  のオリゴヌクレオチド (f) と(r)を 150 mM の NaCl 溶液 50  $\mu\text{L}$  中に 1  $\mu\text{L}$  ずつ混合し、100 $^{\circ}\text{C}$ で5分加熱後室温まで冷ます。ただし、オリゴヌクレオチド (f) と(r)の 5'末端はリン酸化されているものとする。

(f) 5'-AATTGATGATGATGATGATGTAATGCA-3'

(r) 5'-TTTACATCATCATCATCATC-3'

- ② 遺伝子発現ベクターを制限酵素 *EcoRI* および *PstI* を同時に用いて 37 $^{\circ}\text{C}$ で2時間処理した後、脱リン酸化酵素(CIAP)を用いて 5'末端を脱リン酸化させる。さらに、反応液を 70 $^{\circ}\text{C}$ で保温し、反応を停止させる。
- ③ ②の処理後の遺伝子発現ベクター100 ng を別の試験チューブにとり、①の DNA を 10 分の 1 に水で希釈した溶液 1  $\mu\text{L}$  と混合する。
- ④ 最終濃度が 1 mM となるように ATP を加えた後、DNA リガーゼと制限酵素 *MfeI* および *EcoT22I* を添加し、16  $^{\circ}\text{C}$ で終夜反応する。

ただし、制限酵素 *EcoRI*, *MfeI*, *EcoT22I*, *PstI* の切断のパターンは下図のようである。



*EcoRI*



*MfeI*



*EcoT22I*



*PstI*



4

(その2)

問1 以下のような塩基配列をもつ単鎖 DNA に対する相補鎖を 5' と 3' がわかるように書きなさい。

5'-CTGCTGCATGCATAT-3'

問2 ①の過程では、どのような反応が起こるか説明し、反応の結果形成される物質を記しなさい。

問3 制限酵素の生化学的機能を以下の語群の用語を一つ選び、それを用いて説明しなさい。

語群：特異的 RNA 配列、特異的 DNA 配列、RNA トポロジー変化、  
DNA トポロジー変化、

問4 ②の過程の下線部で示す操作が、反応を停止させる理由を説明しなさい。

問5 遺伝子発現ベクターとは何か記述し、ベクターに含まれるべき必須の DNA 配列 3 種とその機能について説明しなさい。

問6 ④の過程で用いた酵素のうち、反応に ATP が必要なのはどの酵素か答えなさい。

問7 ①で用いたオリゴ DNA には、メチオニンをコードするコドンと、何もアミノ酸をコードしない終止コドンが存在する。メチオニンをコードするコドンと終止コドンを書きなさい。

問8 ④の過程では、制限酵素 2 種をリガーゼ反応に添加している。制限酵素 2 種を加えないで反応を行うと、正しくクローニングされる確率は著しく低下する。その理由について考察し、説明しなさい。