

平成 27 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 : 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（学修番号欄）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）。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 $[\text{RhCl}_3(\text{PMe}_3)_3]$ の組成を有する錯体 1 には、幾何異性体が存在する。この錯体に関する次の(1)~(3)に答えなさい。

なお、ロジウム(Rh)は第9族に属する原子番号45の元素であり、錯体1の電荷は中性である。

(1) この錯体に考えられる幾何異性体の構造をすべて図示するとともに、それぞれの幾何異性を表現する名称を答えなさい。

(2) この錯体に含まれているRhの酸化数、 d^n 配置、およびスピン多重度を答えなさい。但し、 d^n 配置とは、 d 軌道に n 個の電子が収容されていることを示す表現である。

(3) この錯体のそれぞれの異性体を、選択的に合成することに成功した。 ^{31}P の核磁気共鳴分光法(NMR)により、各異性体の帰属を行いたい。各異性体に期待されるスペクトルの形状を描くとともに、各シグナルの分裂について説明をしなさい。但し、 ^{31}P の核スピン量子数 I は $1/2$ であり、各シグナルの化学シフト値の違いについて説明を行う必要は無い。 ^{31}P は、 ^{103}Rh ($I = 1/2$)、あるいは錯体の中に含まれる磁氣的に非等価な ^{31}P とのみスピン-スピン結合をし、スピン結合定数 J は、それぞれ、 $J(\text{P-Rh}) = 100 \text{ Hz}$ 、 $J(\text{P-P}) = 20 \text{ Hz}$ とする。測定に際しては、 ^1H ($I = 1/2$) との間のスピン-スピン結合を除外して測定を行うことが出来るものとする。

1 (その2)

問2 CO₂を含む空気と水が接している。空気と水の温度は 20°C で一定である。水溶液中の CO₂、H₂CO₃、HCO₃⁻、CO₃²⁻を合わせたものを溶存無機炭素 (Dissolved Inorganic Carbon: DIC) と呼ぶ。CO₂の水への溶解および DIC の化学種間で平衡状態になっているものとする。

気体は全て理想気体とし、水溶液中の化学種の活量係数は 1 とする。空気中の CO₂ 分圧と水溶液中の CO₂ モル濃度 [CO₂] は比例するものとし、CO₂ 分圧が 1 atm (1.013×10⁵ Pa) のときの CO₂ モル濃度は 4.0×10⁻² M であった。また、H₂CO₃ の第一酸解離定数を K_{a1} 、第二酸解離定数を K_{a2} とすると、 $pK_{a1}=6.4$ 、 $pK_{a2}=10.4$ であった。ただし、上記の pK_{a1} の値は [CO₂] と [H₂CO₃] を合わせたものを酸の濃度と見なして導出されたものである。このとき、以下の (1) ~ (6) に答えなさい。計算で必要ならば $\log 2=0.30$ や $\log 3=0.48$ を用いなさい。

- (1) H₂CO₃ の構造式を示しなさい。
- (2) ポーリングの規則によれば、分子構造に基づいて酸解離定数を近似的に推定することができる。すなわち、元素 E に対して O_nE(OH)_m で表されるオキシ酸の酸解離定数 K'_a は、 $pK'_a \approx 8 - 5n$ で近似できる。ただし、 n と m は整数であり、多塩基酸 ($m > 1$) については K'_a は第一酸解離定数を表す。この規則に従って H₂CO₃ の pK'_a を求めなさい。なお、ここで求める pK'_a は真値と 1 以内で一致すると考えてよい。
- (3) 前問(2)から、水溶液中の CO₂ と H₂CO₃ の物質量の大小関係についてどのようなことが推測できるか。簡潔に答えなさい。
- (4) 空気の全圧が 1 atm、空気中の CO₂ モル分率が 4.0×10⁻⁴ (400 ppm) で一定であるとき、水溶液の pH を有効数字 2 桁で求めなさい。答えの数値だけでなく、導出過程も示しなさい。
- (5) 前問(4)の条件において、水溶液中の DIC の主要な化学種 (CO₂、H₂CO₃、HCO₃⁻、CO₃²⁻のうち DIC 内のモル分率が最も大きいもの) を、根拠とともに答えなさい。
- (6) 海水中にも CO₂ は溶解しているが、Ca²⁺ など他成分の存在によって pH は約 8 になっている。海水と同様の条件を作るために水溶液の pH を 8 に調整した。このときの DIC の主要な化学種を、根拠とともに答えなさい。

2 (その1)

問1 図1のような核を原点とする3次元極座標 (r, θ, ϕ) を用いて水素原子中の電子のシュレーディンガー方程式を解き、波動関数とエネルギーを得た。

1s軌道と $2p_z$ 軌道は、それぞれ

$$\Psi_{1s} = \sqrt{\frac{1}{\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right) \quad \text{①}$$

$$\Psi_{2p_z} = \sqrt{\frac{1}{32\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \frac{r}{a_0} \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right) \cos\theta \quad \text{②}$$

である。ただし、 a_0 はボーア半径を表す。

エネルギーは、主量子数 $n=1,2,\dots$ を用いて、

$$E_n = -13.6 \times \frac{1}{n^2} \text{ (eV)} \quad \text{③}$$

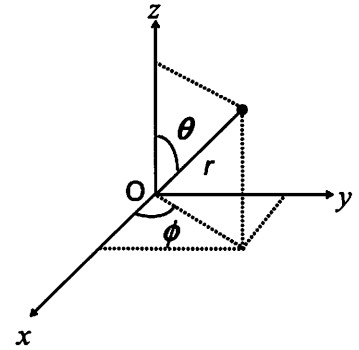


図1 3次元極座標

となる。方位量子数、磁気量子数に、それぞれ l, m の記号を用いることとする。次の(1)～(5)に答えなさい。必要なら

$$\int_0^{\infty} x^3 \exp(-bx) dx = \frac{6}{b^4} \quad \text{④}$$

を用いてよい。

- (1) 第一励起状態に対応する n, l, m の値の組を全て答えなさい。
- (2) 軌道の節の数を、 n, l, m のうち必要なものを用いて式で表しなさい。
- (3) 水素原子のイオン化エネルギーを求めなさい。
- (4) 角運動量の z 成分の演算子は、 $\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$ と表される。 i は虚数単位、 \hbar はプランク定数を 2π で割ったものである。 Ψ_{2p_z} が \hat{L}_z の固有関数であることを示し、固有値を求めなさい。
- (5) 極座標での微小体積(体積素片)は、 $dV = r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi$ である。基底状態では、核と電子の間の平均距離はいくらか。計算過程も示しなさい。

2

(その2)

問2 体積 V は一定で、温度 T に保たれている N 個の粒子系を考える。各粒子は二つの状態 A または B をとり、状態 A における粒子のエネルギーを 0、また状態 B におけるエネルギーを $\varepsilon > 0$ とする。ただし、粒子間の相互作用はなく、それぞれの状態に縮重はないものとする。次の(1)～(5)に答えなさい。ただし、途中の計算過程も示しなさい。

- (1) 一粒子あたりの分配関数は $z = 1 + e^{-\beta\varepsilon}$ で与えられることを示しなさい。ただし、 k_B をボルツマン定数として $\beta = (k_B T)^{-1}$ である。
- (2) 系全体の分配関数 Z を求めなさい。
- (3) 系全体の内部エネルギーは $U = -(\partial \ln Z / \partial \beta)_V$ で与えられることを用いて、 U を求めなさい。
- (4) 低温極限と高温極限における U をそれぞれ求めなさい。
- (5) 定積熱容量は $C_V = (\partial U / \partial T)_V$ で与えられることを用いて、 C_V を求めなさい。

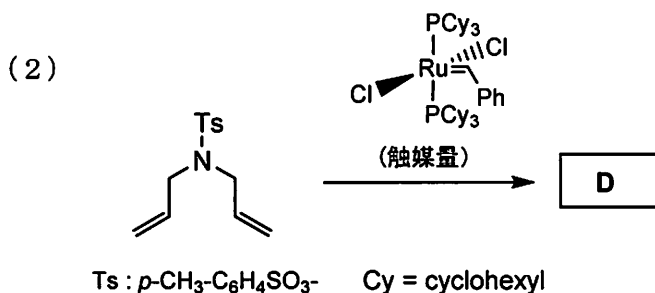
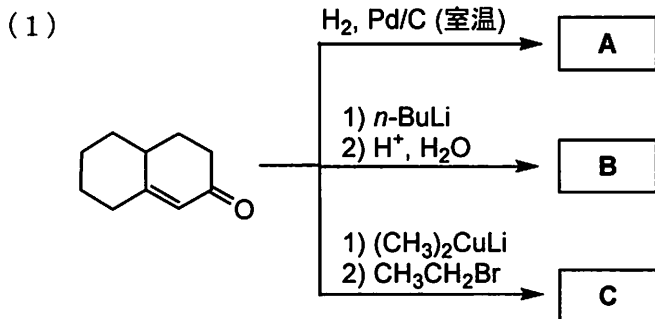
3 (その1)

問1 次の(1)、(2)に答えなさい。

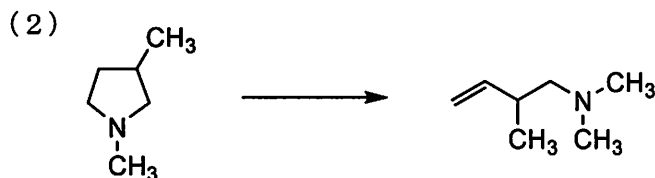
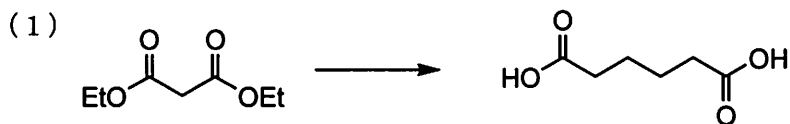
(1) 酢酸 ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$) とメタンスルホン酸 ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$) の共役塩基の共鳴構造式を書き、どちらの酸性度が高いか答えなさい。

(2) (2*R*, 3*S*)-2-ブromo-3-メチルペンタンに対しナトリウムエトキシドで脱離反応を行ったところ、(Z)-3-メチル-2-ペンテンのみを生成し、対応する*E*体は生成しなかった。この反応の反応式を立体配置がわかるように書きなさい。また、その理由を説明しなさい。

問2 次の(1)、(2)の反応の主生成物 **A** ~ **D** の構造式を書きなさい。

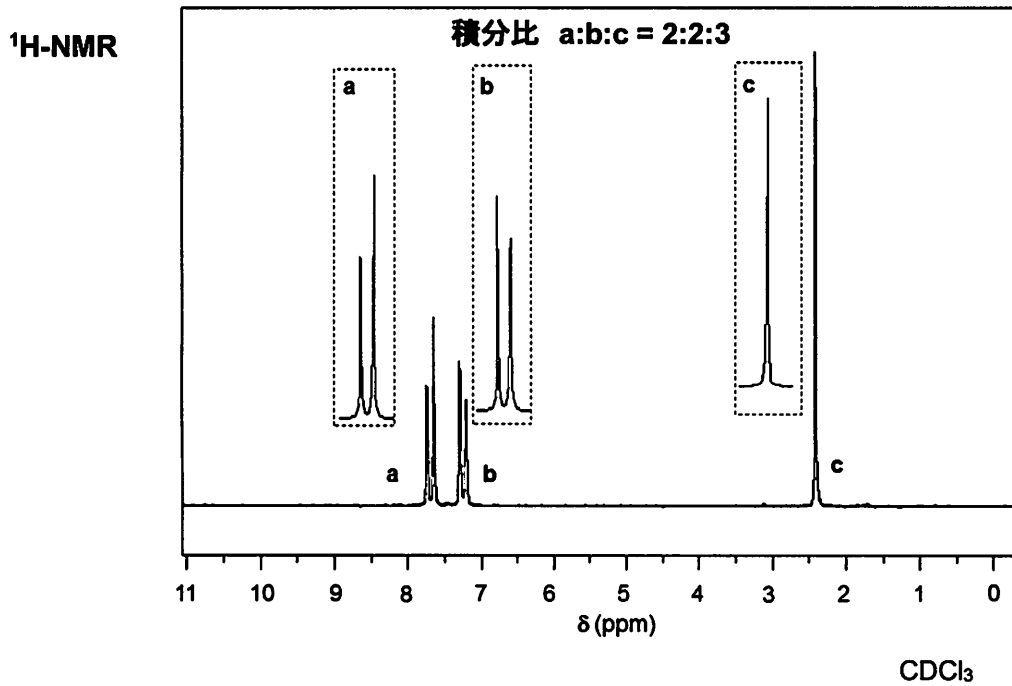
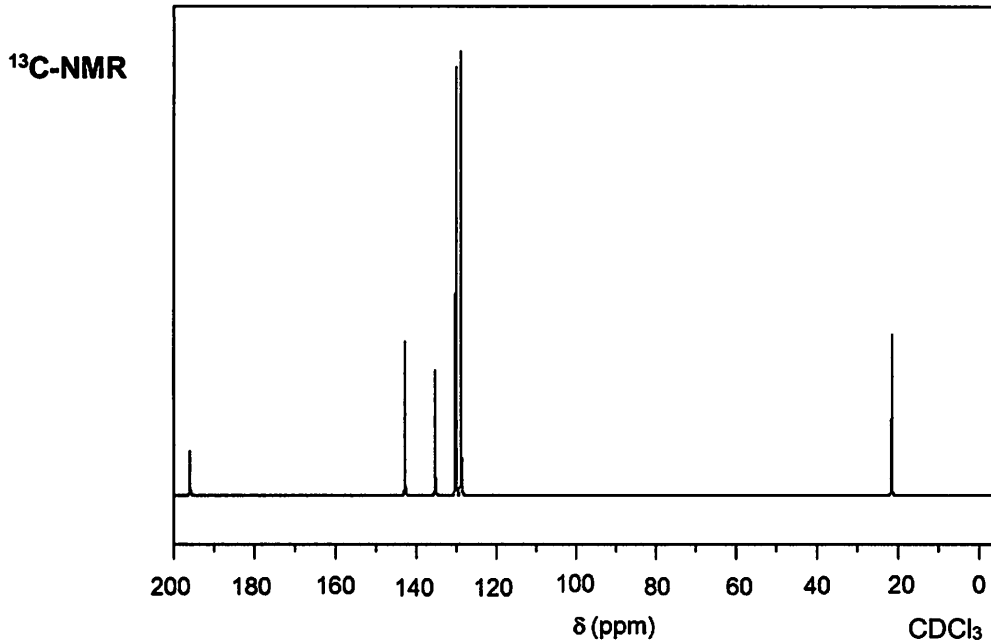


問3 次の(1)、(2)について出発物質から目的物を合成する反応式を書きなさい。(一段階で合成できるとは限らない。)



3 (その2)

問4 化合物 X (分子式 $C_{15}H_{14}O$) の ^{13}C -NMR スペクトルと 1H -NMR スペクトル (シグナル a ~ c の拡大図とその積分強度比を含む) を次に示す。以下の問いに答えなさい。



- (1) 分子式より不足水素指標 (不飽和度) を求めなさい。
- (2) ^{13}C -NMR スペクトルで 196 ppm のシグナルを与える炭素を含む官能基は、IR スペクトルでは 1671 cm^{-1} の強い吸収を与えた。この官能基の名称を答えなさい。
- (3) 化合物 X の構造式を書きなさい。

4 その1

問1 蛋白質を構成するアミノ酸と遺伝コードに関する以下の(1)～(4)の問いに答えなさい。

- (1) 終止コドンをもつアミノ酸を3種類書きなさい。
- (2) 光学異性体をもたないアミノ酸の名称をすべて記しなさい。
- (3) イオウ元素をもつアミノ酸の名称をすべて記しなさい。
- (4) 開始コドンが指令する代表的アミノ酸1種を記しなさい。

問2 核酸に関する以下の(1)～(5)の問いに答えなさい。

- (1) DNAを構成するヌクレオチドの名称をすべて答えなさい。
- (2) RNAを構成するヌクレオチドの名称をすべて答えなさい。
- (3) DNAとRNAのヌクレオチドの違いについて、2つの点を説明しなさい。
- (4) ヌクレオチドが共有結合によって連結するとDNAやRNAが形成される。その共有結合の名称を答えなさい。
- (5) ヌクレオチドのリボースの3位のヒドロキシ基が還元され水素に置き換わった化合物がDNA複製中の細胞に取り込まれると、複製は阻害される。どのような分子機構で複製が阻害されるのか説明しなさい。

問3 蛋白質の立体構造形成における疎水的相互作用について、100字程度で説明しなさい。

問4 異化と同化反応は、解糖と糖新生のように互いによく似ているが逆向きに働く反応である事が多い。脂肪酸の分解と合成もこれに当てはまる。ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸はそれぞれ炭素数14, 16, 18の飽和脂肪酸である。これらの脂肪酸で炭素数が2ずつ異なる理由について、脂肪酸の分解と合成の反応が逆向きに働く反応であるという事実に基づき説明しなさい。

問5 次の文章を読み以下の(1)～(3)の問いに答えなさい。

ジニトロフェノールをミトコンドリアに作用させると、内膜はプロトンを通すようになる。この物質は毒性が高いが、1940年頃には体脂肪を減らす効果がある薬として使用された。

- (1) ミトコンドリア内膜上で行われる、酸化的リン酸化反応によるATP合成反応の概要を説明しなさい。

4

その2

- (2) 酸素を消費するグルコースの異化反応では、 CO_2 と H_2O が生成される。これらの物質が異化反応において、どの反応段階で形成されるのか答えなさい。
- (3) ジニトロフェノールは、ミトコンドリアでのATP合成を阻害する。どのような作用機構でATP合成が阻害されるのか説明しなさい。