

平成 28 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。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）

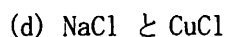
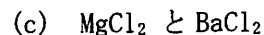
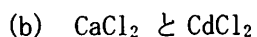
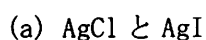
受験生は4問中から2問を選択して解答して下さい（3問以上解答してはいけません）。2問の内1問は、配属を希望する研究室（第1及び第2志望）の専門分野の問題を解答することが望まれます。

- ◎ 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。

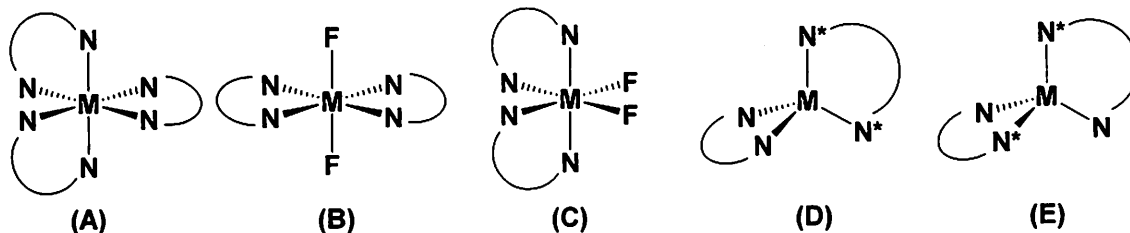
問1 ファヤンス則はイオン結合性固体に見られる陽イオンと陰イオンの電子雲の分極の大きさを推定する指針を規則としてまとめたものである。この規則はさまざまなイオン結合に含まれる、分極の度合いを評価するために使われ、次のようにまとめられる。

- ① 小さくて高電荷の陽イオンは分極を起こす力が強く、陰イオンを分極させやすい。
- ② 大きくて高電荷の陰イオンは、陽イオンによって分極されやすい。
- ③ 外側の d 殻に電子を持つ陽イオンは希ガスの電子配置を持つ類似の陽イオンよりも分極を起こす力が強い。

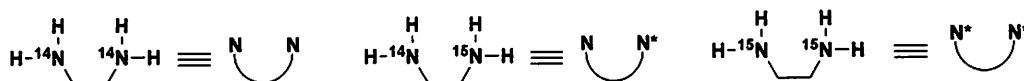
この規則をふまえ、次に示した(a)~(e)の組のどちらの化合物がより分極しているか、判断した理由の根拠となる規則の番号とともに答えなさい。



問2 金属 M とエチレンジアミンが与えるキレート錯体(A)~(E)に関する以下の問いに答えなさい。ただし、錯体の対称性を考慮する際、エチレンジアミンのコンホメーションは平均化されており、窒素原子上の水素原子の位置は無視できるとする。また、同位体は区別できるものとする。



但し、配位子は次のように定義する。

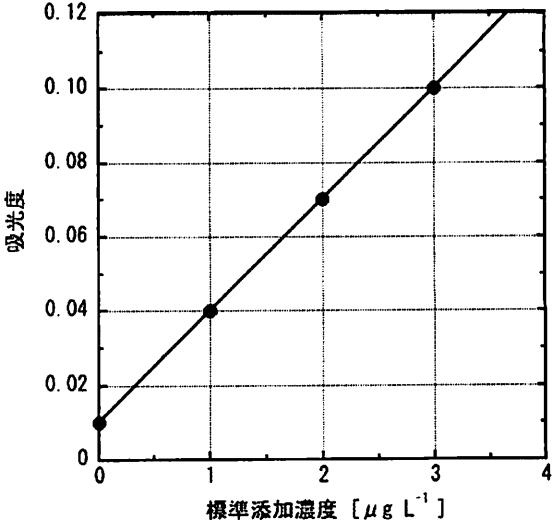


- (1) (A)~(E)の中から光学異性体を与える錯体を選び、記号で答えなさい。
- (2) (1) で答えた錯体の対掌体を、立体化学が分かるように書きなさい。
- (3) (A)~(E)の点群を答えなさい。
- (4) 光学活性体が属する点群の特徴を答えなさい。

1 (その2)

問3 ある河川水中の元素Eの濃度を、原子吸光分析で定量した。標準添加法による検量線を作成したところ、右図に示す直線が得られた。次の問いに答えなさい。

- (1) 河川水中の元素Eの濃度を有効数字2桁で求めなさい。計算過程も示しなさい。
- (2) 元素Eの濃度が(1)の河川水の2倍であるような試料水を用いて、同様の検量線を作ったときの傾きの値を答えなさい。なお、機器の状態は全く同じとする。



問4 純水の電気伝導率は  $25^\circ\text{C}$  で  $5.5 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$  である。これは水自身の電離によるものであると考えると、次の問いに答えなさい。ただし、水のイオン積を  $K_w = 1.0 \times 10^{-14} \text{mol}^2 \text{L}^{-2}$ 、水の比重を 1.0 とし、原子量は  $\text{H}=1.0$ 、 $\text{O}=16$  とする。

- (1) 純水 1.0 L あたりの物質量を計算しなさい。
- (2) 純水の電離度を計算しなさい。
- (3) 純水の極限モル伝導率 ( $\Lambda_\infty$ ) を求めなさい。ただし純水の極限モル伝導率は、完全に電離した水に対して期待されるモル伝導率である。

2 (その1)

問1 以下の問いに答えなさい。(1)～(4)の数値計算の結果は有効数字1桁で答えなさい。次に示す物理定数の値を使ってよい。

光速度： $c = 3.0 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$ 、プランク定数： $h = 6.6 \times 10^{-34} \text{ Js}$ 、簡約プランク定数： $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.1 \times 10^{-34} \text{ Js}$ 、電気素量： $e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$ 。

- (1) 移動型の通信機器で使われる3.0GHzの電磁波の波長をcm単位で答えなさい。  
 (2) 波長600nmである半導体レーザーの光子エネルギーの値を電子ボルト(eV)単位で答えなさい。  
 (3) 二原子分子の回転スペクトルの間隔が100GHzである分子の慣性モーメントの値を $\text{kg m}^2$ 単位で答えなさい。但し、回転エネルギーは慣性モーメントを $I$ として次式であるとする。

$$E_J = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I} \quad (J = 0, 1, 2, 3, \dots)$$

- (4) 長さ $2L$ の1次元領域( $-L \leq x \leq L$ )を領域Aとする。領域Aに拘束された質量 $m$ の粒子の運動は次式のシュレーディンガー方程式で記述されるものとする。

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \Phi_n = E_n \Phi_n \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

ただし、 $E_1 < E_2 < E_3 < \dots$ であり、エネルギー $E_1$ 、 $E_2$ に対応する波動関数はそれぞれ次式である。

$$\Phi_1(x) = N_1 \cos \frac{\pi x}{2L}, \quad \Phi_2(x) = N_2 \sin \frac{\pi x}{L}$$

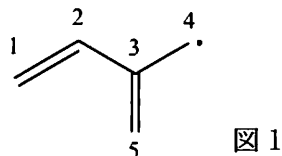
$N_1$ 、 $N_2$ は規格化定数である。次の(a)と(b)に答えなさい。

- (a)  $\Phi_1$ の規格化定数 $N_1$ とエネルギー $E_1$ の式を求めなさい。導出過程も示すこと。  
 (b)  $\Phi_1$ と $\Phi_2$ の状態にある粒子が以下の領域Bに存在する確率をそれぞれ $P_1$ と $P_2$ とする。 $P_1$ と $P_2$ の値を求めなさい。

$$\text{領域B: } -\frac{1}{2}L \leq x \leq \frac{1}{2}L$$

$$\text{次式を利用してもよい。} \quad \sin^2 \theta = \frac{1}{2}(1 - \cos 2\theta), \quad \cos^2 \theta = \frac{1}{2}(1 + \cos 2\theta)$$

- (5)  $\pi$ 共役系ラジカル $\text{C}_5\text{H}_7\cdot$ の極限構造式を図1に示す。



この分子をヒュッケル法で計算し図2①～⑤の分子軌道を得た。

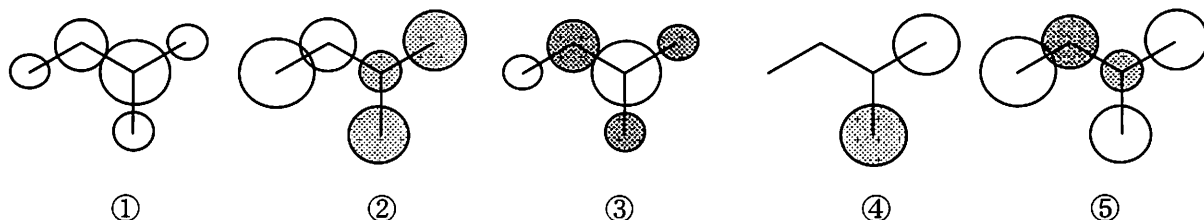


図2

2

(その2)

$\pi$ 電子は5個である。図の○の大きさは分子軌道の絶対値を示し、白色と灰色の○は分子軌道係数の符号が異なることを意味する。①と②の分子軌道は他の分子軌道より軌道エネルギーが低い。

次の(a)～(c)に答えなさい。必要であれば図1の炭素原子の順序番号1～5を使いなさい。

(a) 軌道エネルギーの低い順に分子軌道の記号①～⑤を並べて示しなさい。

(b) スピン密度が最大となる原子をヒュッケル法の結果から予測して、理由とともに答えなさい。  
複数の原子を選んでもよい。

(c) 結合次数が最も小さい炭素-炭素間結合をヒュッケル法の結果から予測して、1-2、2-3、3-4、3-5の中から選び、理由とともに答えなさい。

2 (その3)

問2 以下の問いに答えなさい。必要に応じて次の式を用いること。また、考えている系においては、仕事は体積変化のみで与えられるものとする。

$$dU = TdS - pdV$$

$$dA = -SdT - pdV$$

ただし、 $U$ 、 $T$ 、 $S$ 、 $p$ 、 $V$ 、 $A$  は、それぞれ内部エネルギー、絶対温度、エントロピー、圧力、体積、ヘルムホルツエネルギーである。また、 $dX$ は、 $X$ の微小変化量を表す。

- (1) 定容（定積）変化の際に系が吸収する熱と内部エネルギー変化が等しいことを示しなさい。
- (2) 定圧変化の際に系が吸収する熱とエンタルピー変化が等しいことを示しなさい。
- (3) 次のア～エに当てはまる数式を答えなさい。

定容（定積）熱容量の定義式  $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$  と定圧熱容量の定義式  $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$  より、

$$C_p - C_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad \dots \textcircled{1}$$

エンタルピー $H$ と内部エネルギー $U$ の関係式  $H=U+pV$  を圧力一定の条件下、 $T$ で偏微分すると、

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + \text{ア} \quad \dots \textcircled{2}$$

一方、内部エネルギー $U$ を $T$ と $V$ の関数とみると、

$$dU = \text{イ} dT + \text{ウ} dV \quad \dots \textcircled{3}$$

③式を圧力一定の条件下、 $T$ で偏微分して、

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \text{エ} \quad \dots \textcircled{4}$$

④式を②式に代入した結果を、さらに①式に代入することによって次式を得る。

$$C_p - C_V = \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right\} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

- (4) (3)の結果を利用して、次式が成り立つことを示しなさい。

$$C_p - C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

- (5)  $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$  が成り立つことを示しなさい。

- (6) (5)までの結果を使って、物質量 $n$ の理想気体に対して、次式が成り立つことを示しなさい。

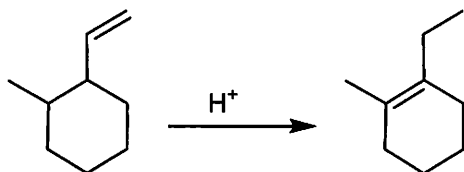
ただし、 $R$ は気体定数である。

$$C_p - C_V = nR$$

3 (その1)

問1 次の(1)、(2)、(3)に答えなさい。

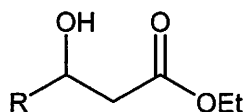
- (1) 次の反応の途中で経由する2つの中間体の構造を書き、この反応が進行する理由を簡潔に説明しなさい。



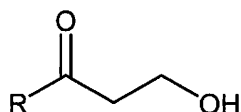
- (2) アニソール ( $C_6H_5(OCH_3)$ ) の芳香環に対する、求電子剤 (E) による置換反応が *o*-, *p*-配向か、*m*-配向になるか答えなさい。また、その理由を反応中間体の共鳴構造式を用いて説明しなさい。
- (3) 酢酸 ( $CH_3CO_2H$ ) はメタノール ( $CH_3OH$ ) より強い酸で、さらに塩素を導入したクロロ酢酸 ( $CH_2ClCO_2H$ ) ではより強い酸となる。この理由について説明しなさい。

問2  $\beta$ -ケトエステル  $\{RC(=O)CH_2CO_2Et\}$  から次のそれぞれの化合物を合成する反応式を書きなさい。一段階の反応とは限らない。

(1)



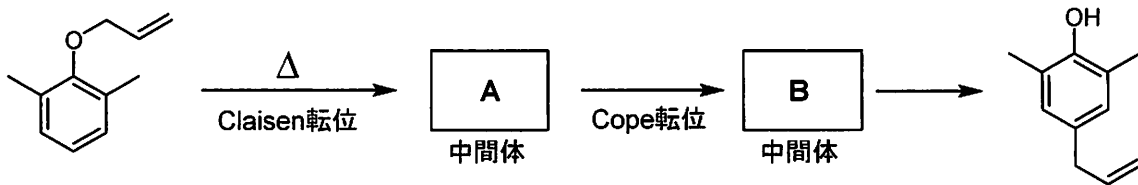
(2)



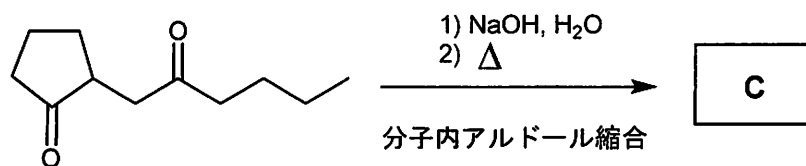
3 (その2)

問3 次の反応のA ~ Eに当てはまる化合物の構造式を書きなさい。

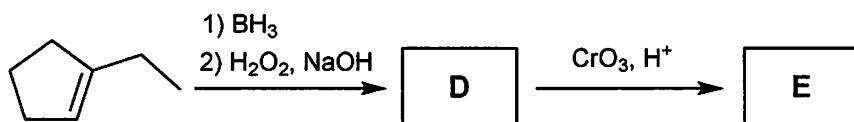
(1)



(2)

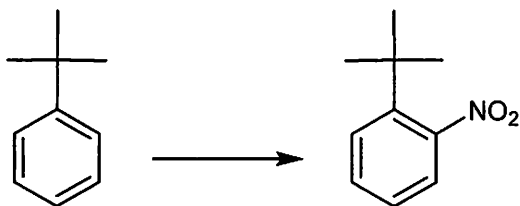


(3)

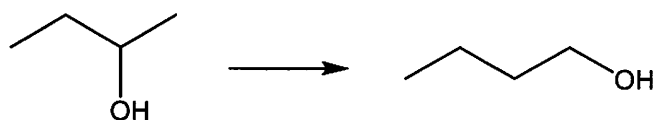


問4 次のそれぞれの原料から目的物を高選択的に合成する反応式を書きなさい。一段階の反応とは限らない。

(1)



(2)



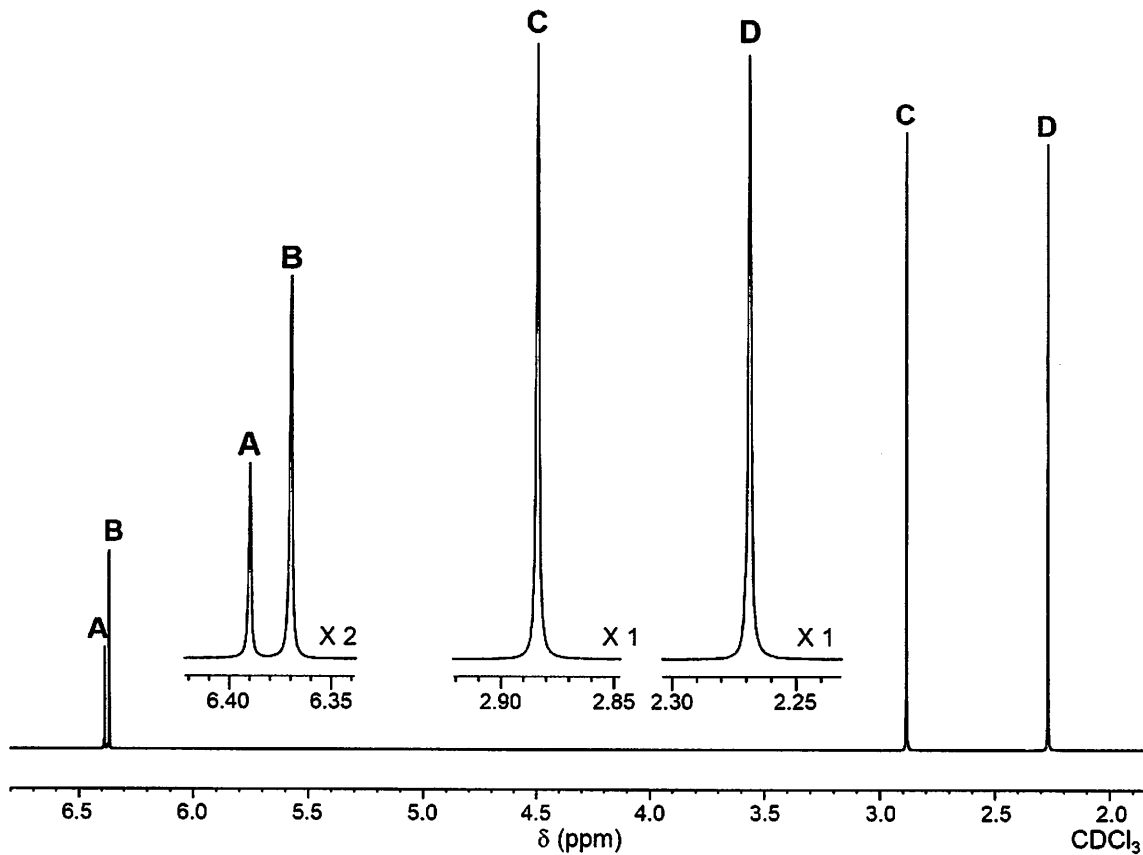


3

(その3)

問5 分子式が  $C_{10}H_{15}N$  である芳香族アミン **X** の  $^1H$ -NMR を下に示した。**A**~**D** のシグナルの積分強度比、および拡大図も示してある。以下の問いに答えなさい。

積分強度比 **A**:**B**:**C**:**D** = 1:2:6:6



- (1) 化合物 **X** の不足水素指標 (不飽和度) を求めなさい。
- (2) 芳香環に直接結合している水素原子に由来するシグナルはどれか。 **A** ~ **D** の記号で答えなさい。ただし、答えが一つとは限らない。
- (3) 化合物 **X** の構造式を書きなさい。

## 4 (その1)

問1 細胞に関する次の文章および図1の[ア]~[ケ]に当てはまる最も適切な語句または数字を答えなさい。

グルコースから生産されるATPのうち、ほとんどは電子伝達系を含む酸化リン酸化によって生産される。これらの反応が行われる[ア]は高度に特殊化された膜で二重に包まれており、内側からマトリックス、[イ]、[ウ]、[エ]の4つの区画に分類される(図1)。マトリックスにはアセチルCoAを代謝する[オ]回路に関わる酵素などが存在する。マトリックスのイオン環境は[イ]がほとんどイオンを通さないために細胞質とは大きく異なる。[イ]は[カ]とよばれるヒダ状の構造を形成し、ここには電子伝達系の酵素複合体やATPシンターゼが存在する。電子伝達系では、[キ]や[ク]に蓄えられた高エネルギー電子が電子伝達系複合体を順番に通過する際にエネルギーが放出され、それを使ってプロトンがマトリックスから[ウ]へくみ上げられてプロトン勾配が生じる。この際に1つの[キ]は約2.5個、[ク]は約1.5個のプロトンをくみ上げる。

酸化リン酸化をおこなう酵素ATPシンターゼは、F1(ATPを合成する頭部)とF0(膜を貫通してプロトンを輸送する部位)から構成されている(図2)。F0はプロトンが10個通過するごとに1回転し、連動するF1はF0が1回転するごとに[ケ]個のATPを生産する。

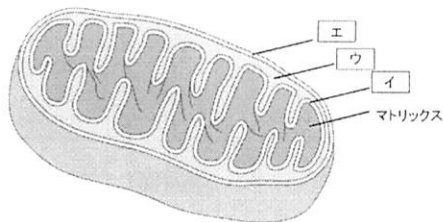


図1

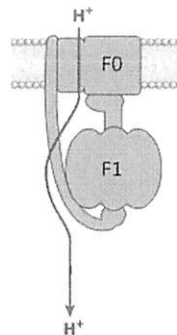


図2

問2 スピンドルアセンブリチェックポイント(SAC)機構は、どの細胞周期において、何を監視しているのか答えなさい。

問3 激しい運動をする筋肉では解糖系に依存してエネルギー生産を行う。この時、解糖系で合成されたピルビン酸はどのように代謝されるのか答えなさい。

問4 配偶子形成において、配偶子の多様性が生み出される仕組みについて答えなさい。ただし、以下の用語を用いること。

用語：減数分裂、相同染色体、2価染色体、ランダム、組換え

4 (その2)

問5 次に示すペプチドについて、以下の(1)～(3)に答えなさい。

Arg-Ala-Lys-Lys-Lys-Ala-Gly-Lys-Asp-Ser-Arg-Lys-Ala-Lys-Ala-Val-Arg-Arg

- (1) このペプチドを構成するアミノ酸のうち、中性条件で、塩基性を示すものと酸性を示すものをそれぞれ全て答えなさい。
- (2) このペプチドを構成するアミノ酸のうち、光学異性体が存在しないものを全て答えなさい。
- (3) このペプチドは、等電点が6.9であるタンパク質Aと等電点が8.2であるタンパク質Bと中性条件において、どちらにより強い静電的引力を生じるのか、理由とともに答えなさい。