

平成 30 年度
首都大学東京 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）

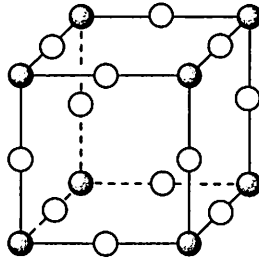
化学専門問題
(9 : 3 0 ~ 1 1 : 0 0)

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行目から書いて下さい。

1 (その1)

問1 下図は、酸化レニウム (ReO_3) の結晶構造の単位格子である。以下の(1)～(4)に答えなさい。



- (1) 単位格子中に、黒丸と白丸が何個分含まれているのか、答えなさい。
- (2) 黒丸と白丸の配位数を答えなさい。
- (3) Ta と O とを用いて、酸化レニウム型格子を形成することが出来る。このとき、この格子の体心には、他のイオンが収容される。収容可能なイオンを答えなさい。なお、Ta は原子番号 73、5 族に属する元素である。
- (4) Ti と O とを用いて酸化レニウム型格子を形成し、この格子の体心に Ba を収容させたが、体心の間隙の大きさよりも Ba のイオン半径の方が若干、大きいことが分かった。この構造的特徴によって増強される性質を答えなさい。理由も答えなさい。なお、Ti は原子番号 22、4 族に属する元素であり、Ba は原子番号 56、2 族に属する元素である。

1 (その2)

問2 次の(1)~(3)の問いに答えなさい。

(1) 分析化学に関する次の問いに答えなさい。

- a. 重量分析における秤量形に望まれる条件を3つ答えなさい。
- b. 測定値の精度と測定値の確度の違いについて説明しなさい。

(2) 0.020 mol L^{-1} の HCN 水溶液 200.0 mL に、NaCN 水溶液 100.0 mL を加えて $\text{pH} = 7.0$ にするのに必要な NaCN の濃度を計算過程と共に答えなさい。なお、HCN の解離定数は $4.0 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$ とする。

(3) $0.0020 \text{ mol L}^{-1}$ の Pb^{2+} を含む溶液から PbS を沈澱させるのに必要な S^{2-} の濃度を計算過程と共に答えなさい。また、この溶液に H_2S を飽和するまで加えても PbS が沈澱しないようにするためには、この溶液の水素イオン濃度をいくらにすればよいか、計算過程と共に答えなさい。なお、PbS の溶解度積は $8.0 \times 10^{-28} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$ 、 H_2S の全解離定数を $1.0 \times 10^{-22} \text{ mol L}^{-1}$ 、 H_2S の飽和溶液での全 H_2S 濃度は 0.10 mol L^{-1} とする。

1 (その3)

問3 試料を加熱し、その重量変化を連続的に測定する方法を熱重量測定 (TG) という。いま、シュウ酸カルシウム (CaC_2O_4) の n 水和物 ($n = 1$ または 2 のいずれか) のみで構成される固体試料 A がある。図 1 は、窒素雰囲気において固体試料 A を加熱したときの TG 測定例を定性的に表したものである。以下の(a)~(d)に示す事象が観察された。

- (a) 温度 150°C 付近における変化①により、固体試料 A は完全に脱水し、固体試料 B に変化した。固体試料 B の重量は元の固体試料 A の重量の $88 (\pm 2)\%$ となった。ただし、括弧内の \pm の後の数字は測定誤差を表す (以下の(b)と(c)も同様とする)。
- (b) 温度 500°C 付近における変化②により、固体試料 B は気体 X を放出して固体試料 C に変化した。固体試料 C の重量は元の固体試料 A の重量の $69 (\pm 2)\%$ となった。
- (c) 温度 850°C 付近における変化③により、固体試料 C は気体 Y を放出して固体試料 D に変化した。固体試料 D の重量は元の固体試料 A の重量の $38 (\pm 1)\%$ となった。
- (d) 気体 X を燃焼させたところ気体 Y と同じ化合物が得られた。

ここで、固体試料 A~D および気体 X と Y はそれぞれ単一の化合物から成るものとする。原子量を $\text{H} = 1.0$ 、 $\text{C} = 12.0$ 、 $\text{O} = 16.0$ 、 $\text{Ca} = 40.1$ 、として、次の(1)~(3)に答えなさい。

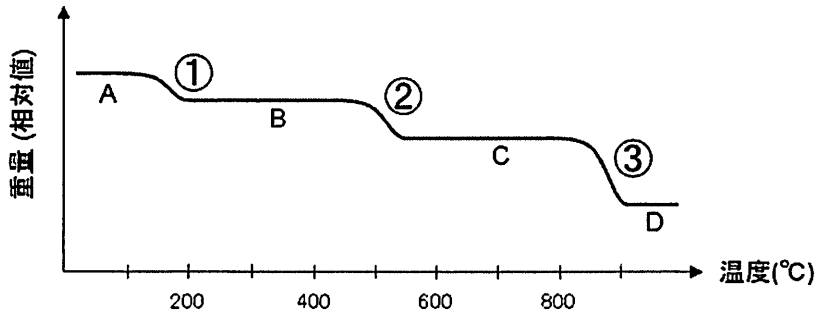


図 1. 窒素雰囲気における試料の熱重量測定例。

- (1) 水和数 n は 1 または 2 のいずれであるか答えなさい。その根拠も答えなさい。
- (2) 変化②で固体試料 C を生成する反応式、および変化③で固体試料 D を生成する反応式をそれぞれ書きなさい。また、それらの根拠について(b)~(d)の事象と関連させて説明しなさい。
- (3) 溶液中の Ca^{2+} 濃度を重量分析で定量する際には、シュウ酸カルシウムとして沈殿させた後に加熱処理してから秤量する方法が用いられる。いま、試料溶液 100 mL から得られたシュウ酸カルシウムの沈殿を加熱することで、固体試料 D と同じ組成の化合物が 6.0 mg 得られたとする。試料溶液に含まれていた Ca^{2+} のモル濃度を有効数字 2 桁で求めなさい。

2 (その1)

次の問いに答えなさい。

問1 図1に示す π 電子を持つ平面型の開殻分子A (C_3H_3) と開殻分子B (C_5H_7) を考える。炭素原子には図1のように番号を付ける。

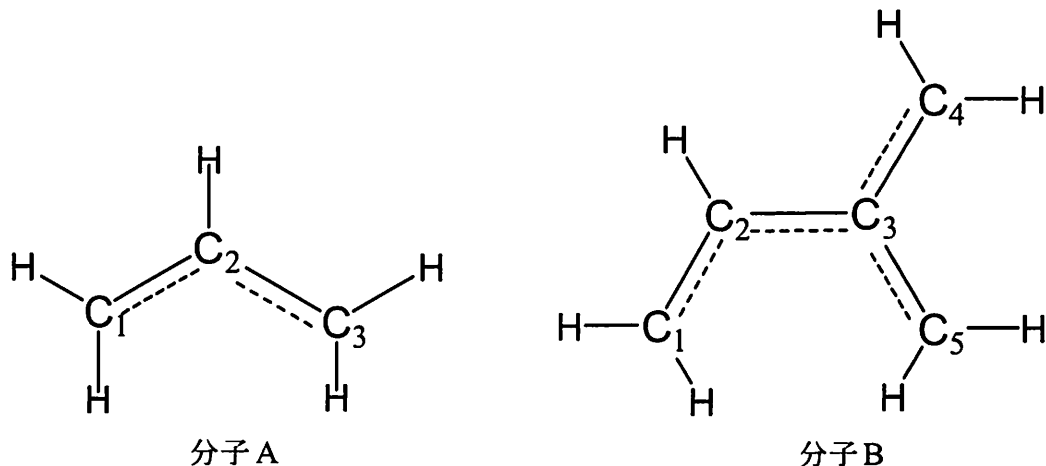


図1

r 番目の炭素原子の規格化された $2p_\pi$ 原子軌道を χ_r とすると、 i 番目の分子軌道 ϕ_i は次式で表わされる。

$$\phi_i = \sum_{r=1}^M c_{ri} \chi_r$$

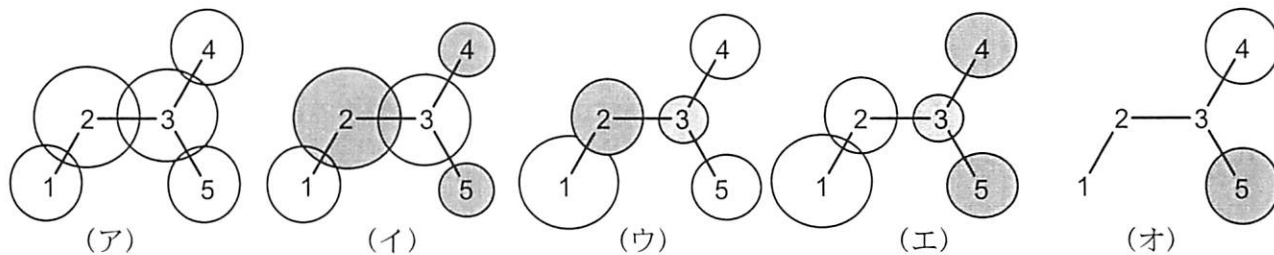
ただし、炭素原子の数を M とする。 i は対応する軌道エネルギー ε_i の低い順に付ける。ヒュッケル法のクーロン積分と共鳴積分をそれぞれ α と β 、軌道エネルギーを ε として、 x を次式で定義する。

$$x \equiv \frac{\alpha - \varepsilon}{\beta}$$

次の (1) ~ (7) に答えなさい。

- (1) 分子Aのヒュッケル方程式を 3×3 行列の永年方程式として示しなさい。ただし、 x を含めた式としなさい。
- (2) 分子Aの $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$ を α と β を用いた式でそれぞれ示しなさい。
- (3) 分子Aの ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3 を式で示しなさい。分子軌道係数は規格化すること。
- (4) 分子Aの ϕ_1 を結合性軌道と呼ぶとき、 ϕ_2 と ϕ_3 の同様な一般的名称をそれぞれ答えなさい。
- (5) 分子Aの基底状態において、スピン密度がゼロでない炭素原子の番号を全て答えなさい。
- (6) 分子Bのヒュッケル方程式を、 5×5 行列の永年方程式として示しなさい。ただし、 x を含めた式としなさい。

- (7) 分子Bの $\phi_1, \phi_2, \phi_3, \phi_4, \phi_5$ として適切な概略図を(ア)～(オ)の中から選び、記号で答えなさい。
 ただし、以下の概略図では、分子軌道係数の正負は○と●で、絶対値の大小は○と●のサイズで表わしている。



問2 以下の(1)～(5)に答えなさい。ただし 気体定数を R 、絶対温度を T 、圧力を P 、体積を V 、内部エネルギーを U 、エンタルピーを H 、定積熱容量を C_V 、定圧熱容量を C_P 、熱容量比 γ を C_P/C_V とする。

- (1) 偏微分を用いて定積熱容量および定圧熱容量の定義式を書きなさい。
- (2) 理想気体の状態方程式を用いて、理想気体において内部エネルギーの変化量 ΔU と温度の変化量 ΔT の間には $\Delta U = C_V \Delta T$ なる関係があることを導出しなさい。
- (3) 1モルの理想気体において、Mayerの式 $C_P - C_V = R$ が成り立つことを導出しなさい。
- (4) (2)、(3)を用いて、理想気体の断熱準静的変化においては $TV^{\gamma-1} = \text{一定}$ となることを導出しなさい。
- (5) アルゴンと酸素を同じ温度から断熱準静的に体積を半分に圧縮すると、どちらの温度が高くなるか、理由とともに答えなさい。ただし、アルゴンと酸素は理想気体とする。

問3 以下の(1)、(2)に答えなさい。ただし 気体定数を R 、絶対温度を T 、圧力を P 、体積を V 、内部エネルギーを U 、エンタルピーを H 、エントロピーを S 、ギブズエネルギーを G とする。

- (1) 独立変数を S 、 V とする U の全微分は $dU = TdS - PdV$ とかける。これにならって独立変数を T 、 P とするとき、 G の全微分を答えなさい。
- (2) 相 α と相 β が平衡であるとき、 $dG^\alpha = dG^\beta$ が成り立つ。ただし、 G^α と G^β はそれぞれ、相 α と相 β のギブズエネルギーである。このことから、二相間の転移において $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$ が成り立つことを導きなさい。ただし、 ΔH は相転移に伴うエンタルピー変化、 ΔV は相転移に伴う体積変化である。

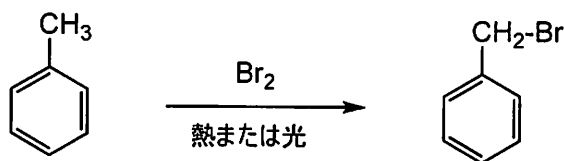
3 (その1)

問1 次の(1)、(2)に答えなさい。

(1) 以下の化合物を沸点の低いものから順に並べなさい。またその順になる理由も答えなさい。

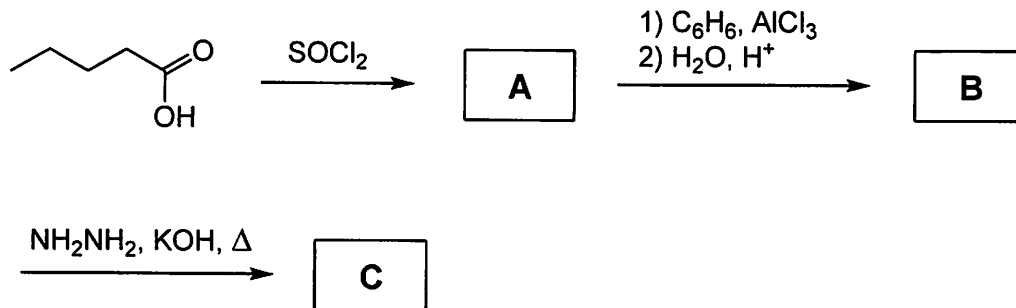
3-メチルヘプタン、*n*-オクタン、2,2,4-トリメチルペンタン

(2) トルエンは、熱または光によって臭素と反応し、ベンジルブロミドを生成することが知られている。この反応の機構を曲がった矢印で書きなさい。

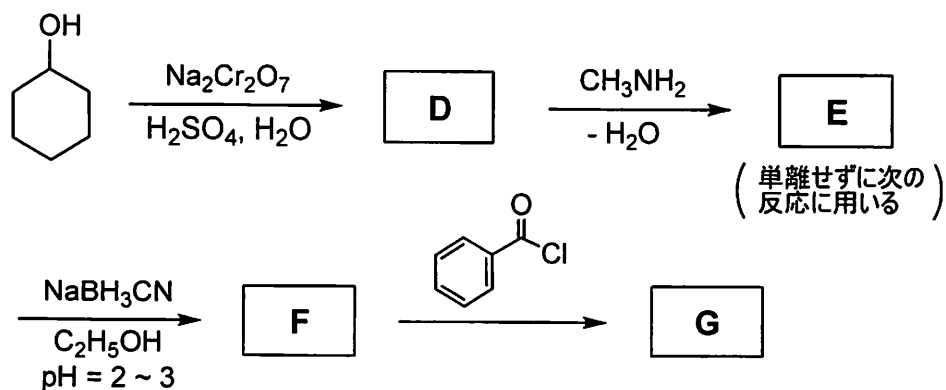


問2 次の反応のA ~ Gに当てはまる化合物の構造式を書きなさい。

(1)



(2)

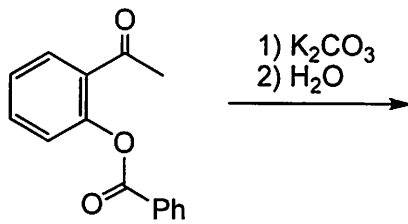


3

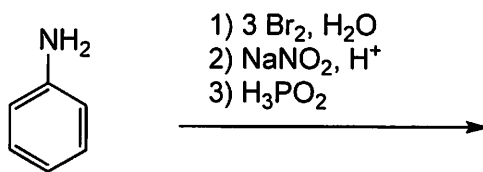
(その2)

問3 次の反応の主生成物の構造式を書きなさい。

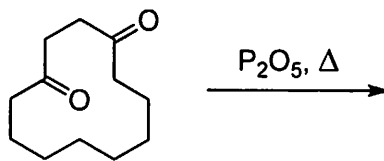
(1)



(2)

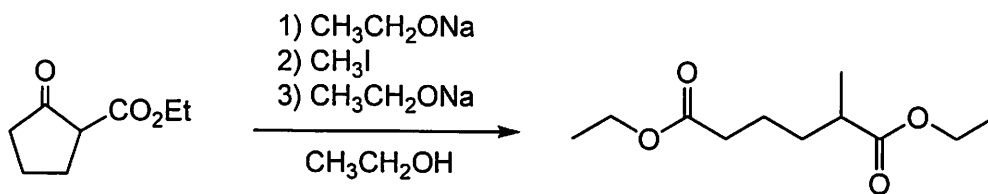


(3)

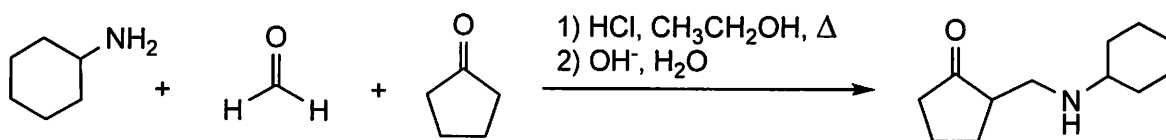


問4 次の反応の機構を曲った矢印を用いて書きなさい。

(1)



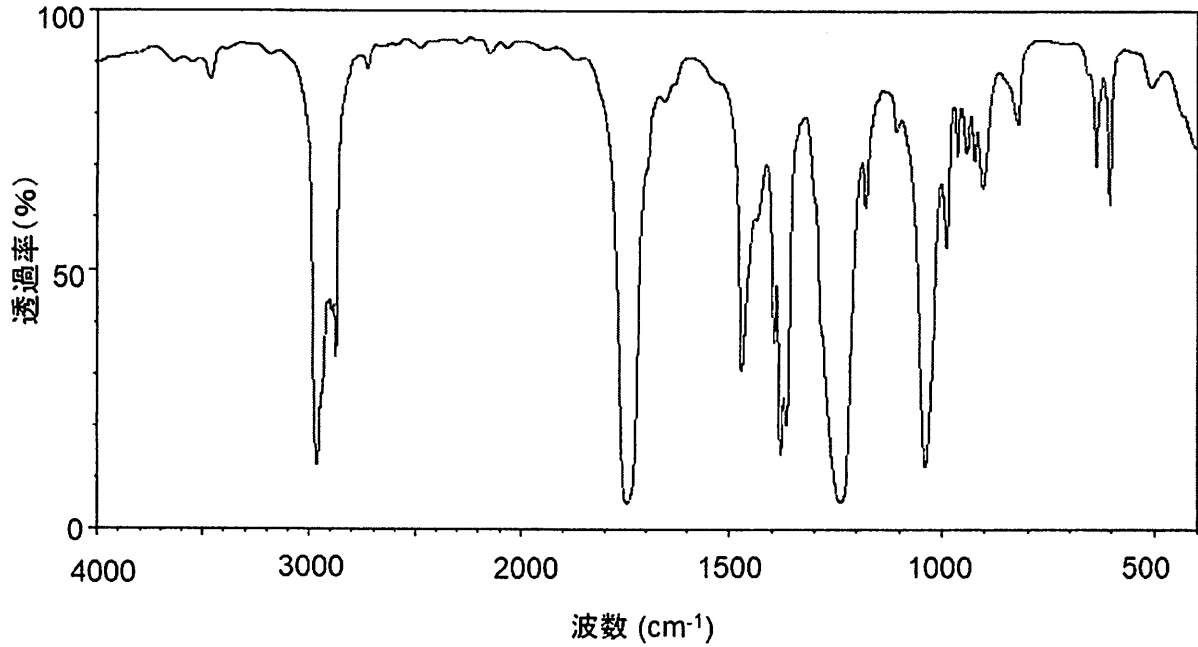
(2)



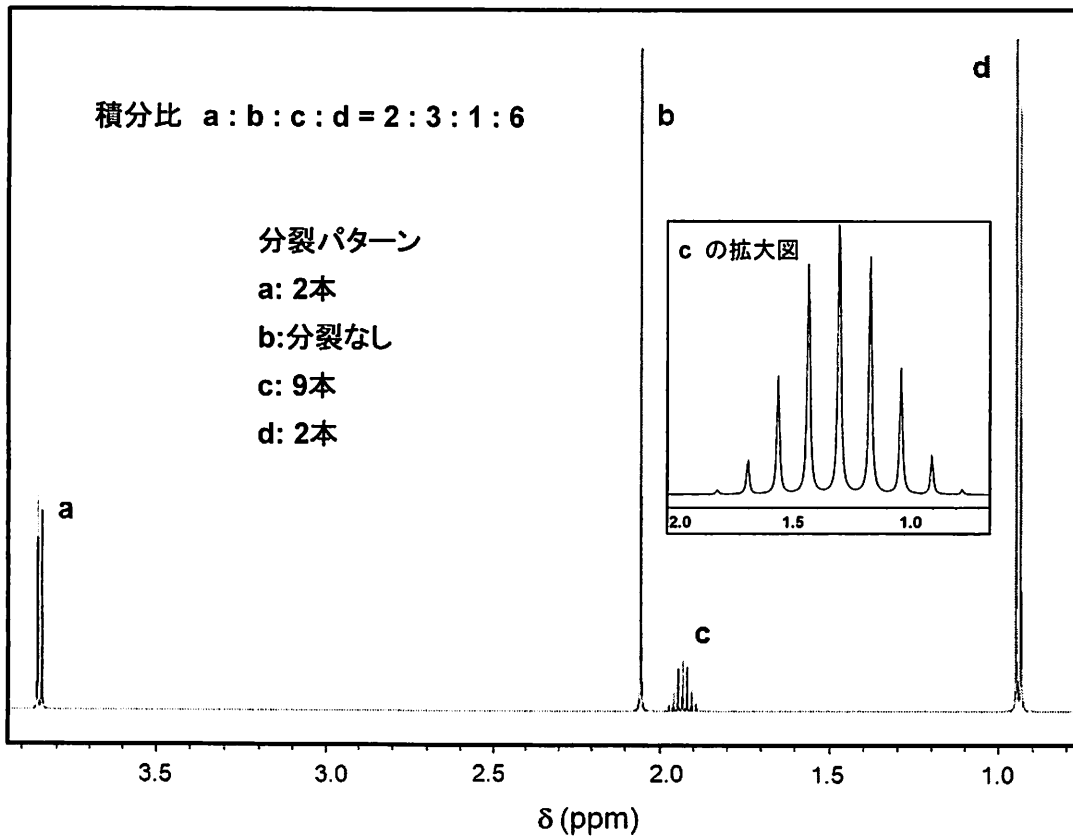
3 (その3)

問5 化合物X (分子式 $C_6H_{12}O_2$) のIRスペクトルと 1H -NMRスペクトルを次に示す。
以下の(1)～(3)に答えなさい。

IR



1H -NMR $CDCl_3$ 溶媒にて測定



3

(その4)

- (1) 化合物 X (分子式 $C_6H_{12}O_2$) の不足水素指標 (不飽和度) を求めなさい。
- (2) 化合物 X の IR スペクトルで観測された、 1746 cm^{-1} と 1239 cm^{-1} の強い吸収から、どのような官能基の存在が考えられるか。(1) の結果を考慮して、予想される官能基を 1 つ答えなさい。
- (3) IR スペクトルと NMR スペクトルから推定される化合物 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。

太陽光のエネルギーは葉緑体の緑色有機色素 \boxed{a} を励起し、チラコイド膜にある電子伝達系内に電子を供給する。 \boxed{a} から失われた電子は水の酸化反応によって補充される。この反応で酸素が発生する。電子伝達の過程で \boxed{b} がチラコイド内に取り込まれ、電気化学的勾配ができる。このエネルギーにより ATP が合成される。この一連の反応は光に依存するため、明反応と呼ばれる。第2段階は光に依存しない過程で、明反応で得た ATP と NADPH を利用して、炭素固定を行う過程である。この固定反応は暗反応と呼ばれ、葉緑体の \boxed{c} において行われる。

Ribulose 1,5-bisphosphate carboxylase/oxygenase は下線部をとって、ルビスコと呼ばれる酵素である。ルビスコは地球上で最も多く存在するタンパク質であり、このタンパク質そのものを食料とすることが検討されたことがある。これにちなんで、ビスケットの Nabisco[®] が掛けてある。ルビスコは①カルボキシラーゼ反応 (CO₂ 固定) と②オキシゲナーゼ反応 (O₂ 添加) を触媒する。カルボキシラーゼ反応の初速度 V_c とオキシゲナーゼ反応の初速度 V_o はそれぞれの最大速度を V_{cmax} 、 V_{omax} とし、CO₂ 濃度を [CO₂]、O₂ 濃度を [O₂]、CO₂ と O₂ に対するミカエリス定数を K_c 、 K_o とすれば、

$V_c = \boxed{\text{式1}}$ $V_o = \boxed{\text{式2}}$ と表される。

- (1) \boxed{a} ～ \boxed{c} に当てはまるもっとも適切な語句を答えなさい。
- (2) 式1と式2に当てはまる式を書きなさい。
- (3) 下線部①の反応において、CO₂が反応する化合物名と、その結果生成する化合物すべての名称を答えなさい。
- (4) 下線部②の反応において、O₂が反応する化合物名と、その結果生成する化合物すべての名称を答えなさい。
- (5) O₂が存在しないでCO₂が飽和した時のルビスコの活性中心1 molあたり V_{cmax} は、3 mol s⁻¹である。 K_c は15 μmol L⁻¹である。27°Cでの水の飽和CO₂濃度を15 μmol L⁻¹として、酸素が存在しない場合のルビスコの活性中心1 molあたりの反応速度を求めなさい。
- (6) 次の実験を行った。単離した葉緑体を pH 4.0 の溶液に数時間浸し、チラコイド内腔の pH を 4.0 にした (図1)。その後、pH 8.0 の溶液に葉緑体を移し、リン酸と ADP を添加すると、チラコイド内腔の pH は最初 4.0 のままであるが、徐々に 8.0 に変化した

(図1)。このとき、大量のATPの合成が見られた。なお、pHの変化を行わない場合、ATPの合成は見られなかった。次の問いに答えなさい。

- (i) ATPの合成が見られた理由について、次の用語全てを用いて説明しなさい。
 用語：ATP合成酵素、プロトン
- (ii) この反応は光を必要とするか答えなさい。
- (iii) 葉緑体を浸す溶液の順序をpH 8.0から4.0に変化させると、ATPの合成にどのような影響が見られるか答えなさい。

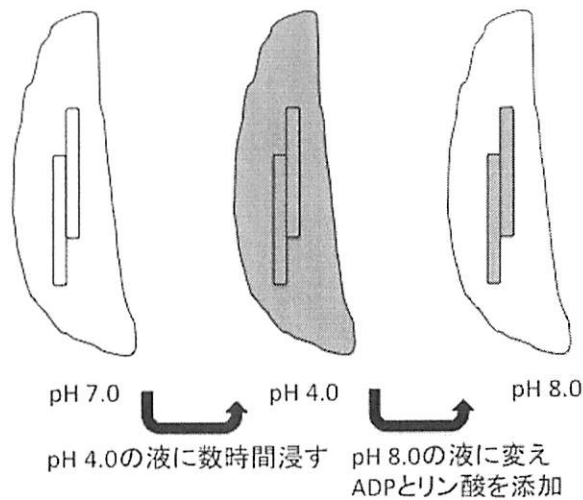


図1. 葉緑体の概念図。濃いネズミ色はpH 4.0を表す。

問2 次の文章を読んで、以下の(1)～(4)に答えなさい。

細胞内シグナル伝達で重要な反応の一つとして知られているのは、タンパク質のリン酸化である。リン酸化とは、タンパク質を構成するアミノ酸側鎖に a からリン酸基を転移させる反応である。リン酸化を触媒する酵素の総称は b であり、脱リン酸化を触媒する酵素の総称は c である。低分子量Gタンパク質はヌクレオチドの1つの d が結合することで活性化する。加水分解により d が e になると不活性な状態となる。 d を結合させて低分子量Gタンパク質を活性化させる因子の総称は f 、 d の加水分解を活性化して低分子量Gタンパク質を不活性な状態にする因子の総称は g である。

- (1) a ～ g に当てはまるもっとも適切な語句を、次の語群から選びなさい。

語群： ADP、ATP、CDP、CTP、GDP、GTP、TDP、TTP、dATP、dCTP、dGTP、
dTTP、GAP、GAPDH、NADH、FADH₂、GEF、GlcNAc、アセチルトランスフェラ
ーゼ、カルボキシラーゼ、キナーゼ、デヒドロゲナーゼ、フォスファターゼ

- (2) 真核動物細胞において、リン酸化の対象となるアミノ酸を3種類答えなさい。
- (3) リン酸化酵素の中には、リガンド等が結合することによってアロステリックな調節を受けるものもある。アロステリック調節とはどのような制御なのか答えなさい。
- (4) シグナル伝達においてフィードバック調節は大切な役割を果たす。フィードバック調節について、次の用語全てを用いて説明しなさい。

用語： 酵素、正、負、阻害、促進