

# 試験問題（平成27年度）

## 理学研究科物質理学専攻（化学系）

### 基礎科目

試験時間 9:30－12:00（2時間30分）

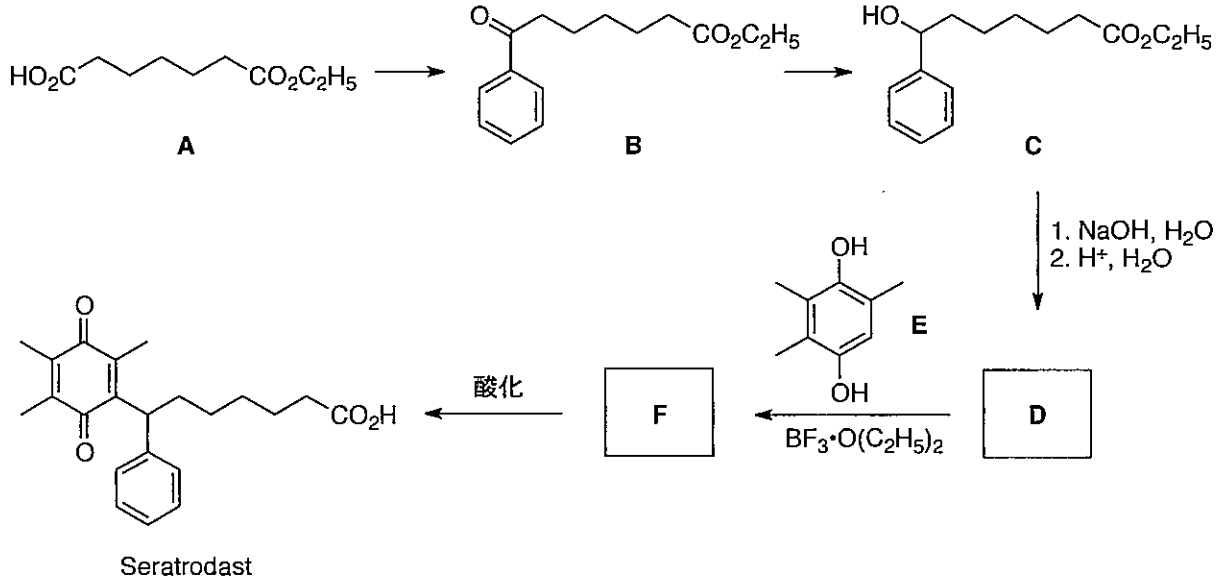
試験開始の合図までこの問題冊子を開いてはいけない。  
試験開始までに、以下の注意事項をよく読むこと。

#### 注意事項：

- 1) 解答用紙の所定の欄に受験番号を記入せよ。名前を書いてはいけない。
- 2) 有機化学（2問）、無機・分析化学（2問）、物理化学（2問）、生物化学（1問）、の計7問から6問を選択せよ。一つの問題が2ページにわたることがあるので注意せよ。
- 3) ・各問題ごとに別々の解答用紙を用いること。  
・選んだ問題番号を、解答用紙の左上に記入せよ。  
・各問題の解答用紙が2枚以上になるときは、第□枚の欄に（枚数）／（解答用紙枚数）の形でその旨を明記せよ。

# 問題 1 (有機化学)

A. 抗アレルギー薬 Seratrodast の合成に関して、以下の設問に答えよ。

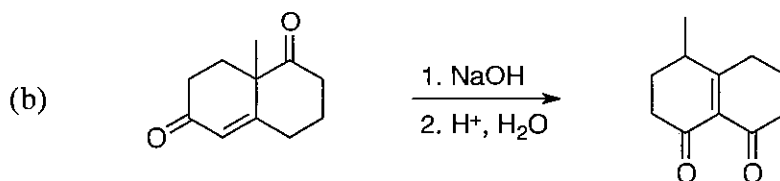
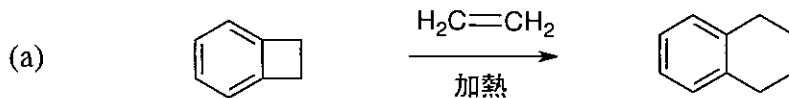


- (a) 化合物 A から B に効率的に変換する方法を答えよ。  
 (b) 化合物 B から C に効率的に変換する方法を答えよ。  
 (c) 化合物 B から C の反応を赤外吸収スペクトルで追跡したところ、ア  $\text{cm}^{-1}$  に見られた鋭い吸収が消え、イ  $\text{cm}^{-1}$  に幅広い吸収が出現した。空欄ア、イに当てはまる数値を下記から選べ。

1680      1715      1740      2260      3300      3600

- (d) 化合物 D, F の構造式を記せ。  
 (e) 化合物 F は、化合物 D に E と三フッ化ホウ素・エーテル錯体 (ルイス酸) を作用させることで得られる。この反応機構を記せ。  
 (f) Seratrodast の光学活性体は強塩基性条件でラセミ化しやすい。ラセミ化の機構を記せ。

B. 以下に示す反応の機構を記せ。



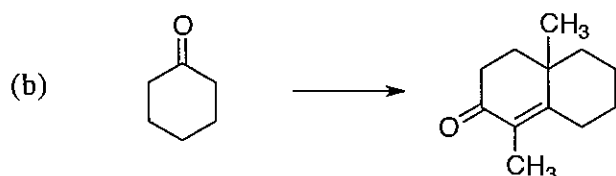
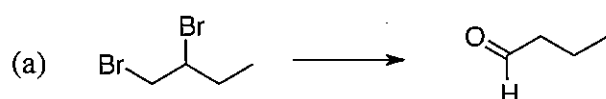
## 問題 2 (有機化学)

A. 以下の設問に答えよ。

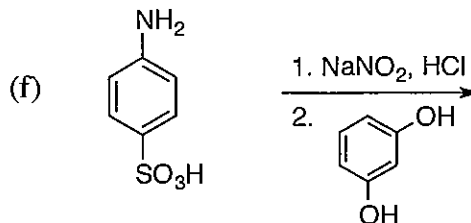
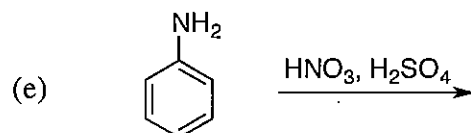
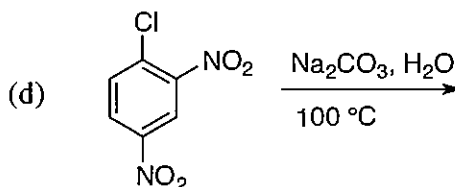
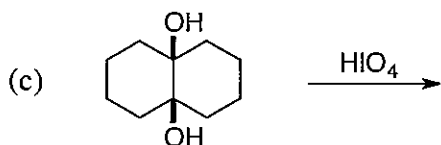
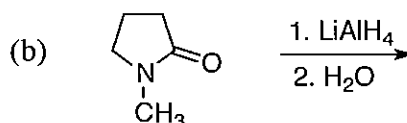
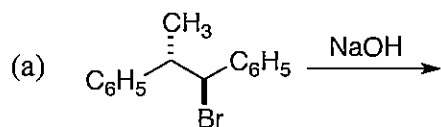
(a)  $C_4H_4O$  の分子式をもつ環状ケトンのうち、最も大きな双極子モーメントをもつ異性体はどれか、理由とともに述べよ。

(b) 3-hexyne に酢酸中で臭素を作用させると、*trans* 体のジブロモ化生成物のみが得られるが、同条件で 1-phenylpropyne に臭素を作用させた場合には、ジブロモ化生成物は *trans* 体と *cis* 体の混合物となる。この理由を説明せよ。

B. 以下の変換を効率的に行う方法を答えよ。ただし、一段階とは限らない。



C. 以下の反応の主生成物の構造式を記せ。



### 問題 3 (無機・分析化学)

金属錯体の異性体について、以下の設問に答えよ。

- (a) 次に挙げた単核金属錯体に異性体が存在するとして、異性体の区別が明らかになるように構造を描け。なお、キレート環の歪みによる異性体は考えないものとする。また、右図のように二座配位子を表記してもよい。



二座配位子の例

- (i) 同じ二座配位子二つと金属イオンからなる平面四角型錯体  
(ii) (i)で用いた二座配位子二つと金属イオンからなる四面体型錯体  
(iii) 同じ単座配位子二つと(i)で用いた二座配位子二つ、および金属イオンからなる八面体型錯体  
(iv) 一つの平面環状四座配位子、および一つの軸位に結合する単座配位子と金属イオンからなる四角錐型錯体
- (b) 抗癌剤として用いられるシスプラチン ( $cis\text{-}[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ )は、クロロ配位子の位置に DNA のグアニン塩基の 7 位の窒素原子を配位させ、DNA の構造を大きく歪める。投与されたシスプラチンは、無電荷の錯体として細胞膜を透過した後、白金-クロロ配位子の結合が加水分解を受け、さらにアクア配位子とグアニン塩基が配位子交換すると考えられる。溶液中において、シスプラチンとその異性体のトランスプラチンでは、白金-クロロ配位子の加水分解はどちらが速いか、理由とともに述べよ。
- (c) 新規の四配位 Ni(II)単核錯体を合成した。得られた錯体の配位構造が四面体型と平面四角型のどちらであるか区別する方法を挙げよ。また、配位構造を区別できる理由を簡単に説明せよ。ただし、X 線構造解析および顕微鏡観察以外の手段を用いることとする。

## 問題 4 (無機・分析化学)

$\text{Ce}^{4+}$ 溶液を滴定剤とした  $\text{Fe}^{2+}$ の酸化還元滴定について、以下の設問に答えよ。標準電極電位は以下の値を用いよ。滴定は 298 K で行うこととする。

気体定数は  $8.31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、ファラデー定数は  $96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$  とする。また、必要であれば、次式を用いよ。  $\ln x = 2.30 \log x$

酸化還元半反応	標準電極電位 / V vs NHE
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	0.771
$\text{Ce}^{4+} + \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$	1.72

- $\text{Fe}^{2+}$ イオンを含む溶液を  $\text{Ce}^{4+}$ 溶液で滴定するときの酸化還元反応式を示し、その平衡定数を各種イオンの濃度で表せ。
- 滴定中の溶液の電位を白金電極を使って測定するためには、どのような装置を用いればよいか、装置図を描いて説明せよ。
- 溶液の電位を各種イオンの濃度で表せ。活量係数は 1 とする。
- (a)で示した式の平衡定数と標準電極電位の間になり立つ関係を示し、平衡定数を求めよ。
- 当量点の前後における電位の変化を求めたい。滴定が 99.0%進んだときと、101%まで進んだときの間で、白金電極の電位はどれだけ変化するか。
- 滴定率に対する溶液の電位のグラフを図示せよ。

## 問題 5 (物理化学)

二つの可動壁をもつ管に多孔性の仕切りを固定し、高圧側および低圧側の圧力をそれぞれ  $p_1$  および  $p_2$  に保ちつつ、仕切りを通して高圧側から低圧側へ気体を定常的に流す (図 1)。実在気体を用いた場合は、この過程で流れ出る気体の温度が一般に変化することが知られている (ジュール-トムソン効果)。これについて、以下の設問に答えよ。なお、管内の気体は断熱されており、壁を通した物質の出入りはなく、管や可動壁および仕切りの熱容量は無視できるとする。

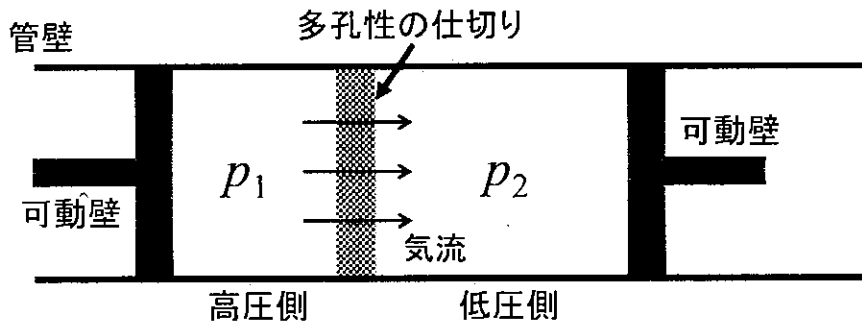


図 1

- 高圧側から体積  $V_1$  の気体が低圧側へ流れ、低圧側で体積が  $V_2$  だけ増加したとする。この過程 (ジュール-トムソン膨張) で、気体になされる正味の仕事を求めよ。
- 管内の気体が断熱されていることに注意して、ジュール-トムソン膨張が等エンタルピー過程であることを示せ。
- ジュール-トムソン膨張が不可逆過程であることを示せ。
- ジュール-トムソン効果の大きさを表す係数 ( $\mu$ ) は次式で定義される。

$$\mu \equiv \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$$

この  $\mu$  は、マクスウェルの関係式を用いることで、膨張率  $\alpha (= V^{-1}(\partial V/\partial T)_p)$  を含んだ次式として表すことができる。

$$\mu = \frac{(\alpha T - 1)V}{C_p} \quad (1)$$

なお、 $H$ ,  $T$ ,  $p$  および  $C_p$  はそれぞれエンタルピー、温度、圧力および定圧熱容量である。

- 次式に示すマクスウェルの関係式を証明せよ。

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

- (i) で示したマクスウェルの関係式を用いて、式(1)を導出せよ。
- 完全気体では  $\mu = 0$  であることを示せ。また、実在気体では膨張前の圧力および温度がある特定の値である場合を除けば  $\mu \neq 0$  である。実在気体で  $\mu > 0$  となる場合について、その分子論的解釈を述べよ。

## 問題 6 (物理化学)

環状  $\pi$  共役分子の電子状態を表すモデルとして、円周  $L$  の円環上を運動する電子 (質量  $m_e$ ) を考える (図 1)。円環上に束縛された電子は、適当な境界条件の下に、一次元空間 (座標  $0 \leq x \leq L$ ) に存在するものとして扱うことができる (図 2)。このモデルについて、以下の設問に答えよ。ただし、光速を  $c$ 、プランク定数を  $h$  とすること。

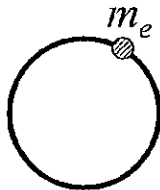


図 1

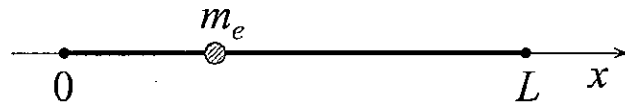


図 2

- 一次元空間内で電子のポテンシャルエネルギー  $V$  が 0 であるとして、この系の古典力学的全エネルギーを電子の運動量  $p_x$  を用いて表せ。
- (a) の結果を用い、系の量子力学的ハミルトニアン  $\hat{H}$  を電子の位置座標  $x$  を用いて表せ。
- この系において電子の波動関数  $\psi(x)$  が満たすべき境界条件を示せ。
- (b) を用いたシュレーディンガー方程式の一般解として式 (1) を用い ( $A, B$  は任意の定数)、(c) の境界条件のもとで波数  $k$  がとりうる値を求めよ。

$$\psi(x) = A \exp(ikx) + B \exp(-ikx) \quad (1)$$

- (d) の結果を用い、エネルギー固有値  $E$  を示す式を求めよ。また、最もエネルギーが低いものから 5 つの準位についてエネルギー準位図を描け。
- 最も低いエネルギー固有値に対応する波動関数を求めよ。規格化も行うこと。
- このモデルを環状  $\pi$  共役分子に適用する場合、環を構成する炭素原子の数を  $N$ 、結合距離を  $a_0$  として、 $L = a_0 N$  とすればよい。ベンゼン ( $N = 6$ ) の最低励起波長  $\lambda$  (単位: nm) を計算せよ。有効数字 2 桁で示すこと。必要であれば以下の数値を用いてよい。

$$[ c = 3.0 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}, h = 6.6 \times 10^{-34} \text{ Js}, m_e = 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}, a_0 = 1.4 \times 10^{-10} \text{ m} ]$$

## 問題 7 (生物化学) (第 1 ページ)

以下の文章を読み、設問に答えよ。

細胞外に分泌されるタンパク質は合成中もしくは合成後、まず [ア] に輸送される。その後、分泌タンパク質は [ア] から出芽する被覆小胞に包まれて [イ] に運ばれ、適切な修飾を受けて選別され、再度被覆小胞に包まれる。最終的に被覆小胞が [ウ] と融合することで、分泌タンパク質は細胞外に輸送される。この一連の機構は [エ] と呼ばれる。このような分泌経路の存在は、パラデーらによる電子顕微鏡を用いた解析により示唆されていたが、その分子機構はわかっていなかった。

シェックマンらは、高温 (37°C) で分泌タンパク質の輸送経路に異常を示す突然変異酵母株を多数単離して解析を行い、分泌に関与するタンパク質群の同定と分泌経路のメカニズム解明に貢献し、2013 年のノーベル生理学・医学賞を受賞した。

- (a) 空欄ア～エに当てはまる適切な語句を答えよ。ただし同じカタカナの箇所には同じ語句が入る。
- (b) 下線の突然変異酵母株と野生株は、密度勾配遠心法により分離することができる。分泌が異常になる酵母株の密度が変化する理由を説明せよ。
- (c) 単離した突然変異酵母株の表現型が、染色体 DNA のどの遺伝子上の変異に起因するかを調べる方法として、出芽酵母ではゲノムライブラリーを用いるのが一般的である。これを用いて、下線の突然変異株の原因遺伝子を同定する方法を具体的に説明せよ。
- (d) 以下の空欄オ～クに当てはまる適切な式を答えよ。

(c)において、十分大きなゲノムライブラリーを用いて形質転換された酵母株の一つが、目的の遺伝子を含むプラスミドをもつ確率を  $f$  とする。 $n$  個の形質転換体をスクリーニングした時に、目的とする形質転換体の一つも得られない確率  $P_0$  は

$$P_0 = \text{[オ]}$$

となる。したがって、少なくとも一つ見つかる確率  $Q$  を  $f$  を用いて書くと、

$$Q = \text{[カ]}$$

となる。この式を変形して、自然対数をとると、

$$n = \ln(\text{[キ]}) / \ln(1-f) \cdots (1)$$

となる。



## 問題 7 (生物化学) (第 2 ページ)

$f$  はゲノム全長に対するゲノムライブラリーに含まれるインサート DNA 長の平均に相当するため非常に小さい。したがって  $\ln(1 - f) = -f$  と近似できる。これを式(1)に代入し、変形すると

$$nf = \boxed{\text{ク}} \cdots (2)$$

となる。

- (e) 式(2)を参考に、99.9%の確率で目的とする組換え体を少なくとも一つ得るためには、インサート DNA の長さの総和がゲノム全長の何倍になるまでスクリーニングを行う必要があるか求めよ。必要があれば次の数値を用いよ。  
 $\ln 0.2 = -1.61$ ,  $\ln 0.1 = -2.3$