

## 試験問題（平成27年度）

理学研究科物質理学専攻（化学系）

専門科目

試験時間 13:30－15:30（2時間）

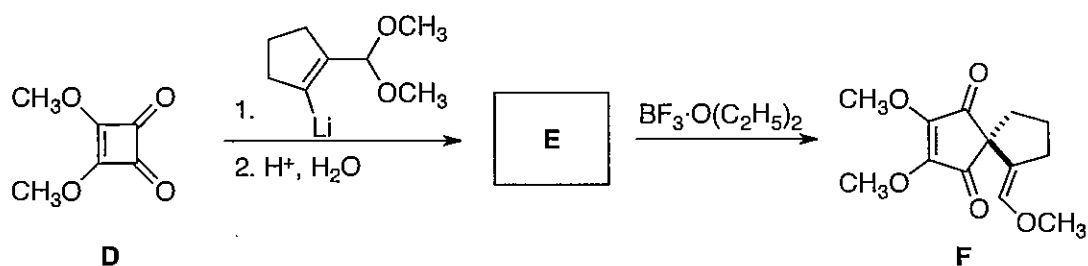
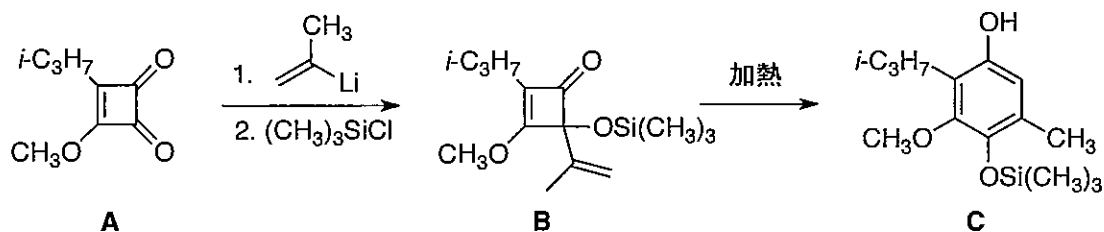
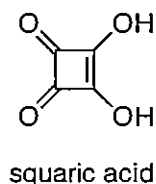
試験開始の合図までこの問題冊子を開いてはいけない。  
試験開始までに、以下の注意事項をよく読むこと。

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4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。

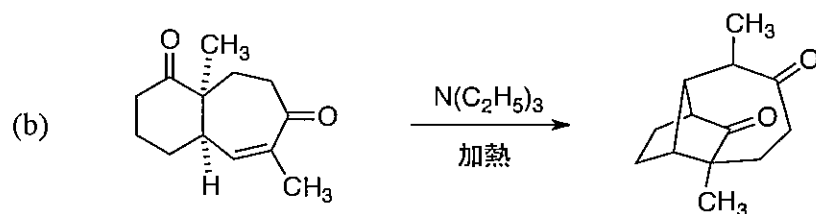
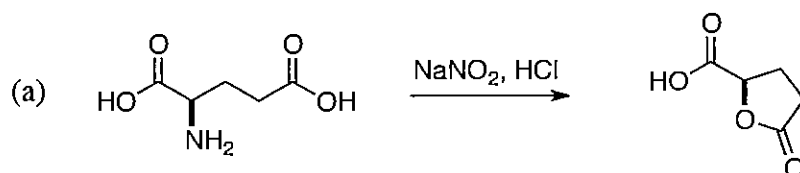
## 問題 1 (有機化学)

A. squaric acid は、第一の  $pK_a$  が 0.52, 第二の  $pK_a$  が 3.48 と高い酸性を示す化合物である。また、その誘導体は特徴的な反応性から有用な合成前駆体となる。例えば、化合物 **A** からフェノール誘導体 **C** が、化合物 **D** からはスピロ化合物 **F** が合成できる。以下の設問に答えよ。



- squaric acid の重クロロホルム中での  $^{13}C$  NMR スペクトルは、室温で一本のみのシグナルを示す。この理由を述べよ。
- squaric acid は、二段階目の酸解離も容易におこる。この高い酸性を示す理由を、共役塩基の芳香族性に留意して説明せよ。
- 化合物 **A** から **B** への変換は位置選択的に進行する。その理由を述べよ。
- 化合物 **B** から **C** への反応機構を記せ。
- 化合物 **E** の構造式を記せ。
- 化合物 **E** から **F** への反応機構を記せ。

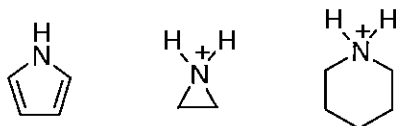
B. 以下に示す反応の機構を記せ。



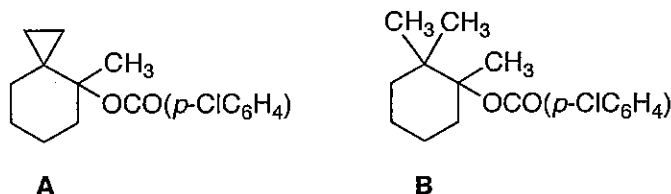
## 問題 2 (有機化学)

A. 以下の設問に答えよ。

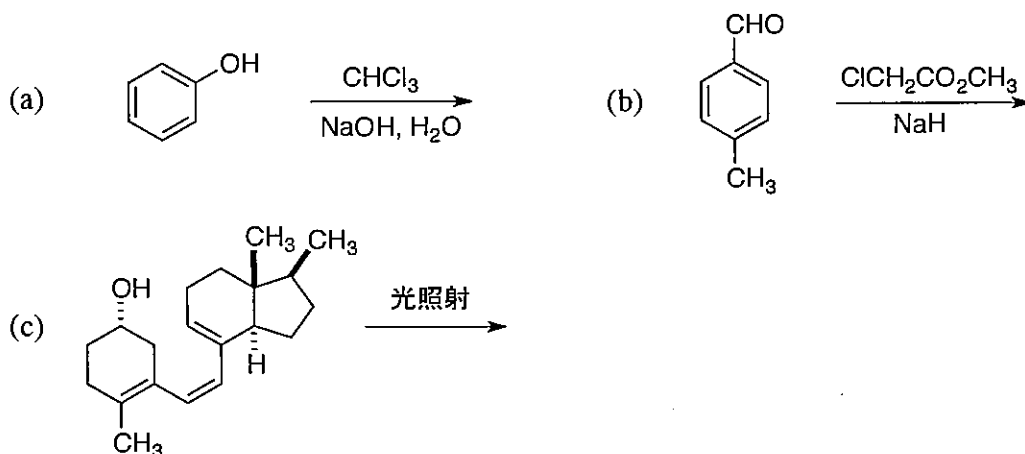
(a) 次の化合物を酸性度の高い順に並べよ。また、その理由を述べよ。



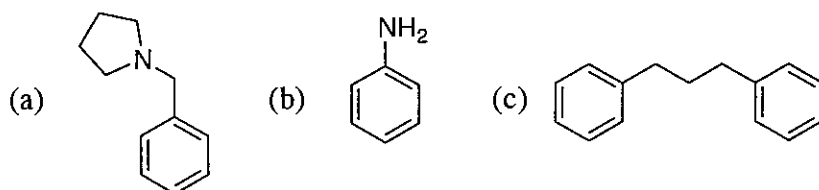
(b) 化合物 A を水とジオキサンの混合溶媒中で加熱すると、加水分解がおこる。この反応は、化合物 B の同反応と比べて一万倍以上速い。その理由を説明せよ。



B. 以下の反応の主生成物の構造式を記せ。必要があれば、立体化学がわかるように書くこと。



C. ベンジルアルコール ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$ ) を以下の化合物に効率的に変換する方法を答えよ。ただし、一段階とは限らない。



### 問題 3 (無機・分析化学)

A. 以下の設問に答えよ。

- (a)  $O_2$  同素体,  $CO$ , および  $NO$  の構造を以下に示す例を参考にそれぞれ記せ。共鳴構造がある場合は, その構造も同様に記せ。

例:  $:N\equiv N:$

- (b)  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$ ,  $NO$  のうち, 常磁性のものをすべて選び, 電子配置とともに記せ。  
(c)  $CO$  は, 二価のヘム鉄 (鉄ポルフィリン錯体) に強く配位するため, 酸素呼吸を行う生物にとって有毒である。 $CO$  が二価のヘム鉄に強く配位する理由を説明せよ。  
(d)  $O_2$  は  $N_2$  より総電子数が多いにも関わらず一電子還元されやすい。その理由をフロンティア軌道の軌道準位に基づいて説明せよ。

B. 電子数や配位構造を考慮して, 以下の組成をもつ金属錯体の, 最も安定と考えられる構造をそれぞれ描け。さらに, 安定である理由を簡単に説明せよ。

- (a)  $Pd(PPh_3)_4$   
(b)  $(C_5H_5)_2ZrCl_2$   
(c)  $Rh(CO)_2Cl$   
(d)  $Ru(CO)_4$   
(e)  $PtMe_3$   
(f)  $(C_5Me_5)Rh(C_6Me_6)$

$Ph = C_6H_5$ ,  $Me = CH_3$ ,  $C_5H_5 =$  シクロペンタジエニル基,  $C_5Me_5 =$  ペンタメチルシクロペンタジエニル基,  $C_6Me_6 =$  ヘキサメチルベンゼン

## 問題 4 (無機・分析化学)

次の文章を読み、以下の設問に答えよ。

ガラスの主成分であるケイ素酸化物は、多くの化学物質に対して安定であるが、フッ化水素とは反応し、六フッ化ケイ酸( $\text{H}_2\text{SiF}_6$ )を生成する。 $\text{H}_2\text{SiF}_6$  の脱プロトン化反応によって生成する六フッ化ケイ酸イオン $[\text{SiF}_6]^{2-}$ は、八面体構造(点群  $O_h$ )を有する。

- (a) 下線部の反応を反応式で答えよ。  
 (b)  $[\text{SiF}_6]^{2-}$  の Si-F 結合には、6 つの F による  $\sigma$  結合性の群軌道が関与している。軌道の位相 (+, - で表す) を考慮すると、F による群軌道は、図 1 に示す 3 つのグループに分類される。各グループに対応する対称表現 (既約表現) を  $O_h$  群の指標表から選べ。  
 (c) Si の 3s, 3p 軌道の対称表現を  $O_h$  群の指標表から選べ。  
 (d) Si の 3s, 3p 軌道と F による群軌道を用い、 $[\text{SiF}_6]^{2-}$  の分子軌道を図 2 に示す  $\text{NH}_3$  の例に倣って描け。  
 (e)  $[\text{SiF}_6]^{2-}$  における、Si-F 結合の結合次数を答えよ。

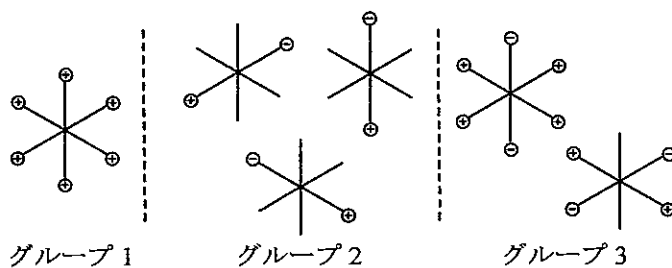


図 1 ケイ素周りの 6 つの F が構成する群軌道

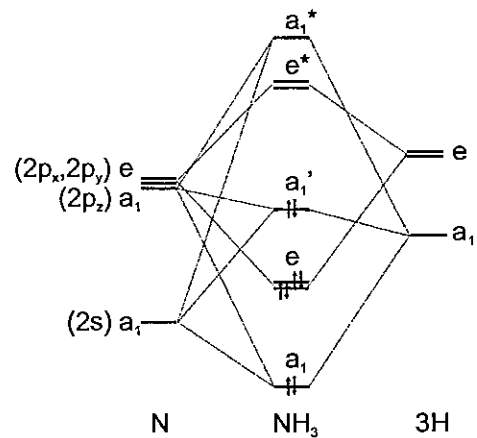


図 2 分子軌道の例 ( $\text{NH}_3$ )

$O_h$  群の指標表

$O_h$	$E$	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$ ( $=C_4^2$ )	$i$	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$A_{2g}$	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1
$E_g$	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0
$T_{1g}$	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1
$T_{2g}$	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1
$A_{1u}$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1
$A_{2u}$	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1
$E_u$	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0
$T_{1u}$	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1
$T_{2u}$	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1

## 問題5 (物理化学) (第1ページ)

以下の設問に答えよ。ただし、ボルツマン定数を  $k$ 、気体定数を  $R$ 、プランク定数を  $h$  とし、絶対温度、体積、圧力をそれぞれ  $T, V, p$  とする。

- (a) 互いに区別できない  $N$  個の独立な分子からなる系を考える。この系のカノニカル分配関数  $Q$  は分子分配関数  $q$  を用いて次式で表される。

$$Q = \boxed{\text{ア}} \quad (1)$$

エントロピー  $S$  は、内部エネルギー  $U, Q$  を用いて

$$S = \frac{U - U(0)}{T} + k \ln Q \quad (2)$$

で与えられる。ここで  $U(0)$  は温度  $0\text{ K}$  における内部エネルギーである。ギブズエネルギー  $G$  は、 $U, S, p, V, T$  を用いて  $G = \boxed{\text{イ}}$  と表され、これに式(1)と式(2)を代入すると、 $G$  は  $U(0), N, k, T, p, V, q$  を用いて次式のようにになる。

$$G = \boxed{\text{ウ}}$$

理想気体の状態方程式  $\boxed{\text{エ}}$ ，ならびにスターリングの近似  $\ln N! \approx N \ln N - N$  を用いると、 $G$  は次式のように書き下すことができる。

$$G = U(0) - NkT \ln \left( \frac{q}{N} \right) \quad (3)$$

- (i) 文中の空欄ア～エに該当する式をそれぞれ答えよ。  
 (ii)  $S = -k \sum_i p_i \ln p_i$  を利用し式(2)を導出せよ。ただし  $p_i$  はエネルギーが  $E_i$  の状態にあるアンサンブルの割合とする。

- (b) 単原子分子  $X, Y$  が2原子分子  $Z$  になる反応を考える。ここで  $X, Y$  の質量を  $m_X, m_Y$ 、分子  $Z$  の慣性モーメントを  $I$ 、振動運動の振動数を  $\nu$ 、 $0\text{ K}$  における反応内部エネルギー(モル量)を  $\Delta E_r$ 、分子  $X, Y, Z$  の粒子数を  $N_X, N_Y, N_Z$ 、標準状態における分子分配関数を  $q_X^\ominus, q_Y^\ominus, q_Z^\ominus$  とする。温度  $T$  は回転温度、振動温度よりも十分高く、各分子の電子励起状態は考えず、基底状態における縮退度は1とする。

この反応における標準モル反応ギブズエネルギーは  $X, Y, Z$  の標準モルギブズエネルギー  $G_{m,X}^\ominus, G_{m,Y}^\ominus, G_{m,Z}^\ominus$  を用いて

$$\Delta G_r^\ominus = \boxed{\text{オ}}$$

で表される。式(3)から  $G_{m,X}^\ominus$  は  $q_X^\ominus$ 、モル内部エネルギー  $U_{m,X}^\ominus(0), N_X$  を用いて

$$G_{m,X}^\ominus = \boxed{\text{カ}}$$

で与えられることから、 $\Delta G_r^\ominus$  は  $\Delta E_r$ 、分子分配関数、粒子数を用いて次のように書き直せる。

$$\Delta G_r^\ominus = \boxed{\text{キ}} \quad (4)$$

## 問題5 (物理化学) (第2ページ)

並進, 振動, 回転, 電子の運動が互いに独立である場合, 各運動の分子分配関数をそれぞれ  $q^T, q^R, q^V, q^E$  とすると分子分配関数は  $q = \boxed{\text{ク}}$  と表される。本反応では, 温度  $T$  は回転温度, 振動温度よりも十分高く, 分子の電子励起状態を考慮しないため,  $q^T, q^R, q^V, q^E$  はそれぞれ

$$q^T = \frac{(2\pi m)^{3/2} N}{p^\ominus h^3} (kT)^{5/2}$$

$$q^R = \frac{8\pi^2 I}{h^2} kT$$

$$q^V = \frac{kT}{h\nu}$$

$$q^E = \boxed{\text{ケ}}$$

で与えられる。ここで  $p^\ominus$  は標準圧力,  $m$  は質量である。これら分子分配関数を利用すると, 式(4)は次のように書き直すことができる。

$$\Delta G_r^\ominus = \Delta E_r - RT \ln \left[ \frac{8\pi^2 I p^\ominus}{\nu} \left( \frac{m_X + m_Y}{2\pi m_X m_Y} \right)^{3/2} \right] + \frac{RT}{2} \ln kT$$

- (i) 文中の空欄オ～ケに該当する式, 値を答えよ。
- (ii)  $\Delta E_r = 0$  のとき, 温度を  $T_0$  から  $T_1$  ( $T_1 > T_0$ ) に上げると, この反応の平衡定数は何倍になるか答えよ。

## 問題 6 (物理化学) (第 1 ページ)

以下の文章を読み設問に答えよ。

分子軌道のエネルギーを実験的に決めるため、光電子分光がよく使われる。図 1 は、 $\text{H}_2\text{O}$  (気体) に真空紫外線 (光子エネルギー:  $h\nu = 40.8 \text{ eV}$ ) を照射した際に得られる光電子スペクトルである。放出された光電子の中で最も高い運動エネルギーをもつピーク A に続き、B および C も観測されている。[ア] の定理により、対応する分子軌道のエネルギーを決定することができる。

$\text{H}_2\text{O}$  分子の結合を、 $\text{H}_2$  の二つの分子軌道と、 $\text{H}_2$  結合の垂直二等分線上にある O の原子軌道から構成される新しい分子軌道により説明してみよう。図 2 は、挿入図のような配置において予想される 7 つの分子軌道 ( $\psi_1 \sim \psi_7$ ) の軌道エネルギーを示している。また、図 3 は [イ] ダイアグラムと呼ばれるもので、図 2 の分子軌道の軌道エネルギーが、結合角  $\angle\text{H-O-H}$  によってどのように変化するかを示している。

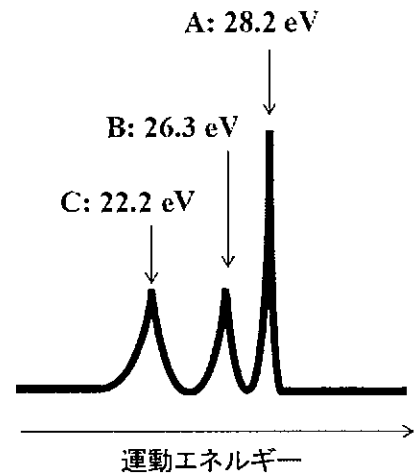


図 1

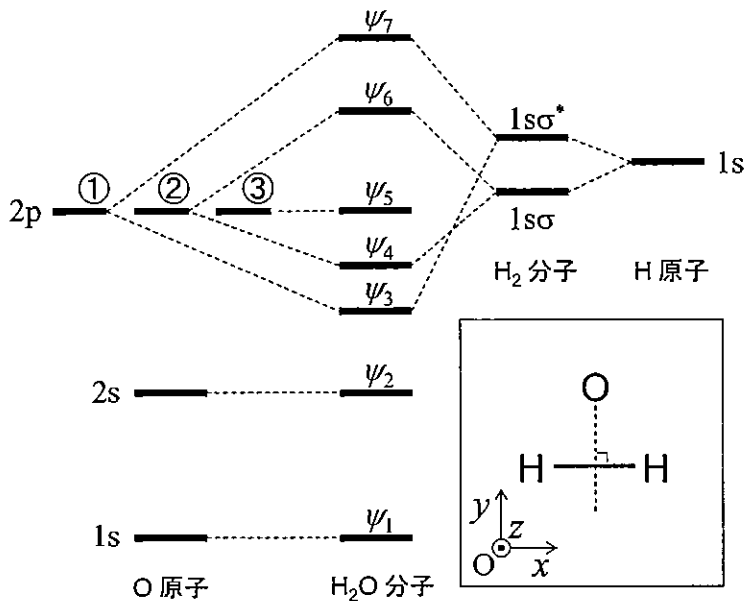


図 2

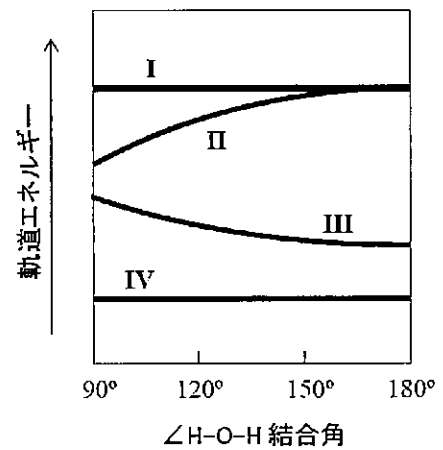


図 3



## 問題 6 (物理化学) (第 2 ページ)

- (a) 文中の空欄ア, イに該当する語句をそれぞれ答えよ。
- (b)  $\text{H}_2\text{O}$  (気体) の第一イオン化エネルギーを計算せよ。
- (c) 図 1 のピーク A, B, C は,  $\text{H}_2\text{O}$  のどの分子軌道 ( $\psi_1 \sim \psi_7$ ) からのイオン化に相当するか。それぞれ答えよ。
- (d) 図 2 の O 原子の 3 つの 2p 原子軌道①, ②, ③は, それぞれ  $2p_x, 2p_y, 2p_z$  のどれか。
- (e) 図 3 においてエネルギーが隣接する 4 つの軌道 I ~ IV は,  $\text{H}_2\text{O}$  のどの分子軌道 ( $\psi_1 \sim \psi_7$ ) のものか, それぞれ答えよ。
- (f) 図 3 の III のエネルギーをもつ分子軌道について, 図 4 のような  $\text{H}_2\text{O}$  の分子構造を解答用紙に描き, 電子密度が高い場所を図示せよ。図 5 の  $\text{H}_2$  分子  $1s\sigma^*$  軌道の例にならうこと。

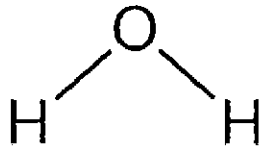


図 4

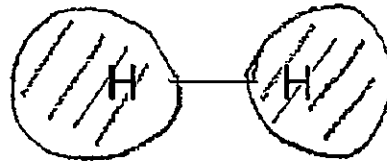


図 5

- (g) 図 3 の軌道エネルギー I と II が,  $180^\circ$  で縮重する理由を記せ。
- (h)  $\text{H}_2\text{O}$  分子は基底状態で大きく屈曲した構造 ( $\angle\text{H-O-H} = 104.5^\circ$ ) をとる。これを, 図 3 のダイアグラムに基づいて定性的に説明せよ。
- (i) 図 1 のピーク A に比べ, ピーク B および C は幅広である。この理由を述べよ。

## 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。

遺伝情報は、4 種類の核酸塩基からなる DNA の塩基配列として保存されている。これらの核酸塩基が形成する 2 種類の塩基対 A-T, G-C (図 1) は、複製や転写など、配列情報の伝達において根本的な役割を担う。ここにもう一つの新しい人工塩基対を加えれば、天然アミノ酸に対応しない人工コドンを使うことができ、非天然アミノ酸を含むタンパク質の合成が可能になる。このような①遺伝暗号の拡張を実現するためには、人工塩基対が②RNA ポリメラーゼやリボソームにおいて天然塩基対と同等に認識されなければならない。さらに、この様な人工塩基対を組み込んだ細胞が生物として機能するには、人工塩基対を含むゲノムが DNA ポリメラーゼによって複製される必要がある。

この様な条件を満たす人工核酸塩基対 X-Y を開発した。X および Y のヌクレオチド三リン酸 (XTP, YTP) は、DNA ポリメラーゼの基質になるが、細胞内では合成されない。

拡張した遺伝暗号をもつ人工細胞が生物として機能することを確認するため、X-Y 塩基対を含むプラスミド DNA (pDNA1) が大腸菌内で複製されることを以下の手順で確認した。まず、ヌクレオチド三リン酸トランスポーター (NTT) 遺伝子を有するプラスミド (pDNA2, 図 2) を大腸菌 C41(DE3)株に導入した。この大腸菌を XTP および YTP と IPTG を含む培地中で培養すると、NTT タンパク質が発現して XTP および YTP が大腸菌内へ取り込まれる。この大腸菌へさらに pDNA1 を導入し、15 時間培養した後、③プラスミドを回収し、X-Y 塩基対の保持率を評価した (図 3, 図 4)。

- 図 1 の G-C 塩基対の構造に倣って A-T 塩基対の構造を描け。
- 下線①において、遺伝暗号に使われる核酸塩基を 4 種類から 6 種類に増やすと、コドンの種類は何倍に増加するか答えよ。
- 細胞内で非天然アミノ酸の取り込まれたタンパク質を合成するためには、下線②以外にも必要な酵素がある。この酵素の働きを説明せよ。ただし、非天然アミノ酸は効率よく細胞内に取り込まれるものとする。
- 下線③で回収したプラスミドから 200 bp の断片を、通常の NTP に加えて XTP およびビオチン修飾した YTP を用いた PCR により増幅した。得られた DNA をストレプトアビジン (ビオチンに強く結合するタンパク質) で処理した後アガロースゲル電気泳動で解析したところ、移動度の遅いバンドが見られた (図 3)。このバンドは何を表しているか説明せよ。
- (d)で得られた増幅産物をサンガー法でシーケンシングしたところ、矢印の位置から先の配列を読めなかった (図 4)。この結果を説明せよ。ただし、シーケンシング反応に XTP と YTP は加えていない。
- 図 3 および図 4 で IPTG を加えないと何故この結果になるかを説明せよ。

# 問題 7 (生物化学) (第 2 ページ)

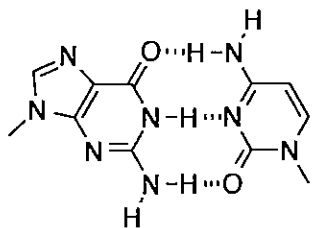


図 1 G-C 塩基対

分子	+	+	-	+	IPTG
量	+	+	+	-	dXTP/dYTP
マ	-	+	+	+	ストレプトアビジン
カ					

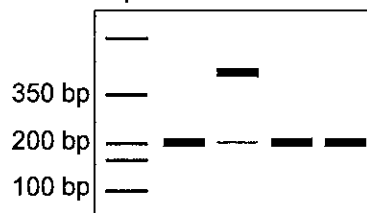


図 3 アガロースゲル電気泳動のパターン

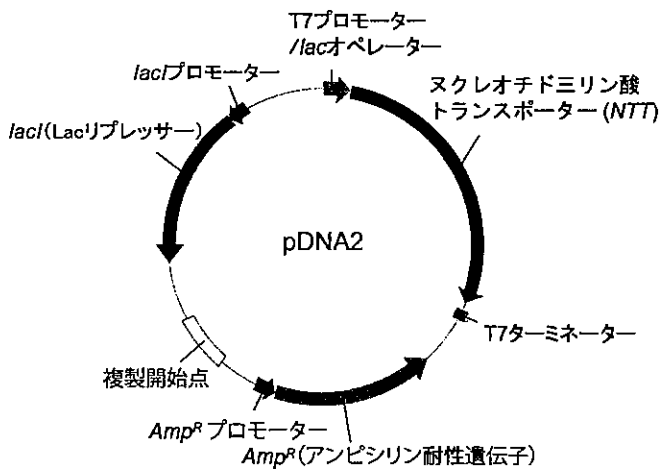


図 2 pDNA2 の概略図

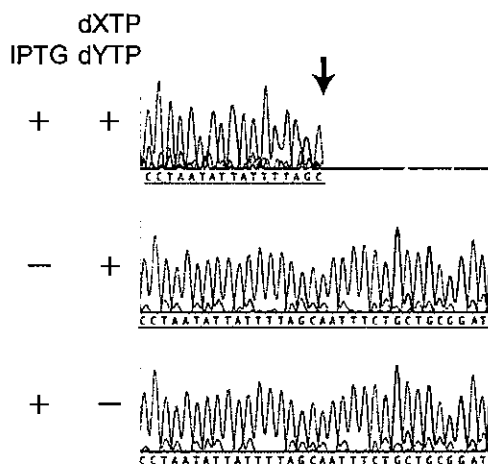


図 4 サンガー法による DNA 配列決定