

試験問題（平成28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）

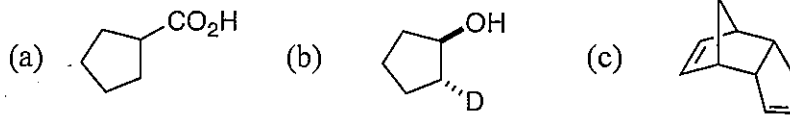
試験開始の合図までこの問題冊子を開いてはいけない。
試験開始までに、以下の注意事項をよく読むこと。

注意事項：

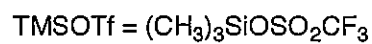
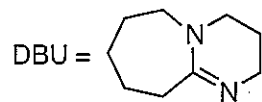
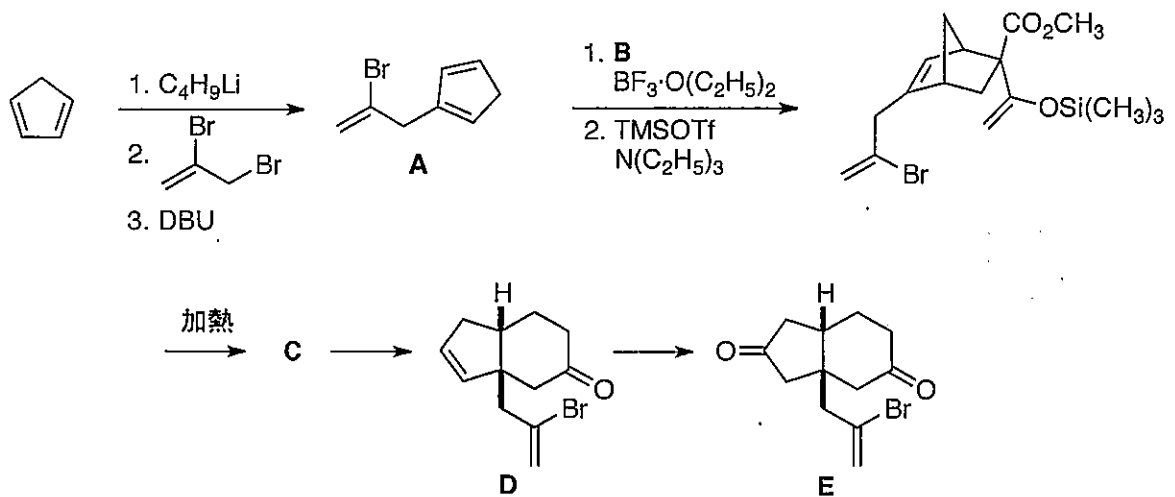
- 1) 解答用紙の所定の欄に受験番号を記入せよ。名前を書いてはいけない。
- 2) 有機化学（2問）、無機・分析化学（2問）、物理化学（2問）、生物化学（1問）、の計7問から6問を選択せよ。一つの問題が2ページにわたることがあるので注意せよ。
- 3) ・各問題ごとに別々の解答用紙を用いること。
・選んだ問題番号を、解答用紙の左上に記入せよ。
・各問題の解答用紙が2枚以上になるときは、第 枚の欄に（枚数）／（解答用紙枚数）の形でその旨を明記せよ。

問題 1 (有機化学)

A. cyclopentene を以下の化合物へ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。



B. cyclopentadiene を出発原料とした以下の変換について設問に答えよ。

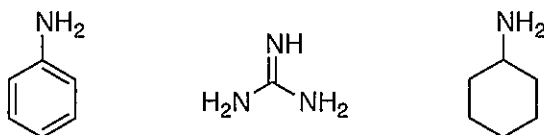


- cyclopentadiene は 1,4-pentadiene と比べて酸性度が高い。この理由を説明せよ。
- cyclopentadiene から化合物 A への変換の機構を記せ。
- 化合物 B の構造を記せ。
- 化合物 C の構造を記せ。
- 化合物 D から E に効率的に変換する方法を答えよ。

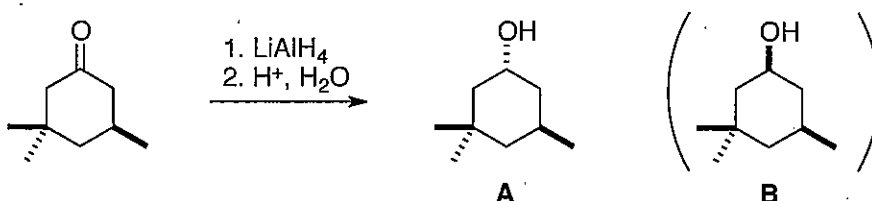
問題 2 (有機化学)

A. 以下の設問に答えよ。

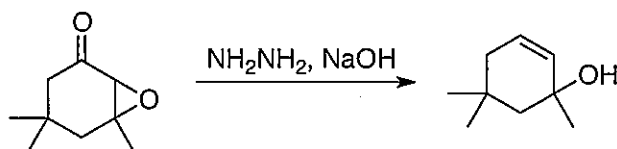
(a) 次の化合物を塩基性の高い順に並べよ。また、その理由を述べよ。



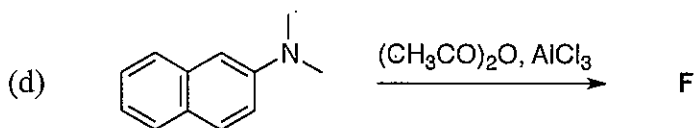
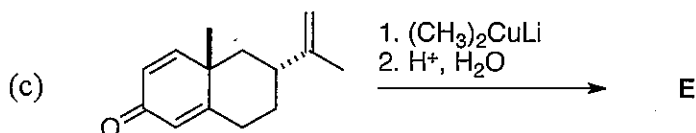
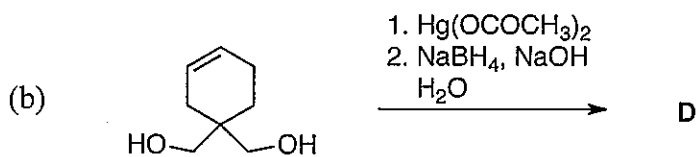
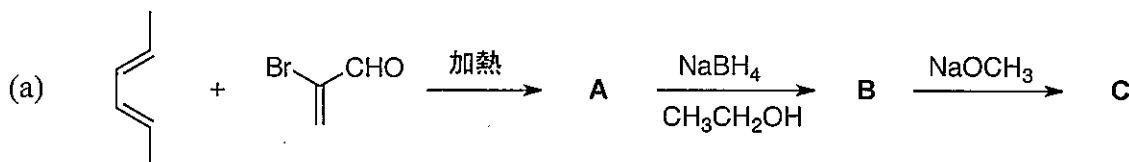
(b) 3,3,5-trimethylcyclohexanone に LiAlH_4 を作用させると、化合物 **A** が主生成物として得られ、化合物 **B** はわずかしか生成しない。出発物質の安定な立体配座を図示し、この立体選択性が発現する理由を述べよ。



(c) 次に示す反応の機構を記せ。



B. 以下の変換について化合物 **A**~**F** の構造式を記せ。必要があれば、立体化学がわかるように描くこと。



問題 3 (無機・分析化学)

A. 酸・塩基に関する以下の設問に答えよ。

- (a) 窒素のオキソ酸を二つ挙げ、それらの構造式を描け。
- (b) リン酸の水溶液中での解離は、逐次反応であり、各逐次解離反応の酸解離定数 pK_a は 2.15, 7.20, 12.35 (298 K) である。それぞれの pK_a に対応するリン酸の逐次解離反応式を書け。
- (c) HCl の酸性度を求める方法を一つ挙げよ。

B. 第二周期元素と水素原子 (H) により構成される化学種に関する (i) ~ (viii) の記述を読み、 α , β , λ , δ , ε , ϕ にあてはまる元素記号を答えよ。

- (i) 第一イオン化エネルギーの大小関係は、 $\lambda < \alpha < \beta$, $\delta < \phi < \varepsilon$ である。
- (ii) ϕ は両性酸化物をつくる。
- (iii) λ_2 と $\alpha\lambda$ は常磁性分子である。
- (iv) $\varepsilon\lambda_2$ は水に溶解して酸性を示す。
- (v) α_2 は常温で気体の分子である。
- (vi) β_2 は水と激しく反応し、 λ_2 を発生する。
- (vii) δ_2H_6 は電子不足化合物である。
- (viii) $\varepsilon\lambda$ は強配位子場配位子である。

問題 4 (無機・分析化学)

A. (i)~(vi)の中で、鏡像体が存在する錯体を選び、それぞれ一組ずつの異性体を、中心金属を M として図示せよ。ただし、二座配位子は全て *cis*-配位、三座配位子は全て *mer*-配位すると考え、不斉配位子を用いずに解答せよ。配位子は、図 1 に示す表記例を参考にして簡略化してもよい。

- (i) 異なる単座配位子が二つ配位した直線 2 配位型金属錯体
- (ii) 対称型の同じ二座配位子が二つと、同じ単座配位子が二つ配位した 6 配位型金属錯体
- (iii) 非対称型の同じ二座配位子が二つ配位した四面体型金属錯体
- (iv) エチレンジアミン四酢酸イオン (edta^{4-} , 図 1) が配位した 6 配位型金属錯体
- (v) 対称型の三座配位子が一つと同じ単座配位子が三つ配位した 6 配位型金属錯体
- (vi) 非対称型の同じ三座配位子が二つ配位した 6 配位型金属錯体

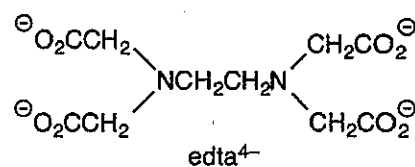
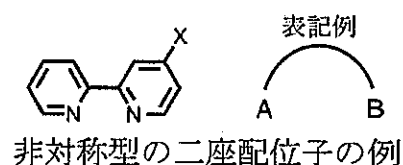
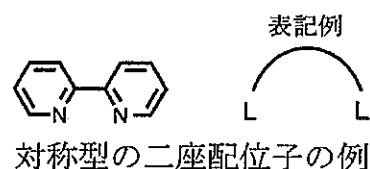


図 1

B. 遷移金属錯体に関する以下の設問に答えよ。

(a) 図 2 を参考にして、以下の遷移金属錯体の配位構造を、主軸を示しつつ図示せよ。

- (1) $[\text{CoF}_6]^{3-}$
- (2) $[\text{PtCl}_4]^{2-}$
- (3) $[\text{FeCl}_4]^{2-}$
- (4) $\text{Fe}(\text{CO})_5$

(b) 設問(a)の(1)~(4)に示した錯体の d 軌道分裂と電子配置を図示せよ。d 軌道の分裂図には帰属 (d_{xy} 等) を記載せよ。

(c) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の CO 配位子は 2 種類の環境に置かれているが、溶液の ^{13}C NMR スペクトルを室温で測定すると、CO に帰属されるシグナルは 1 種類のみ観測される。この現象はどのような挙動によるものか、図示して説明せよ。

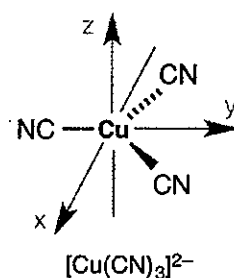
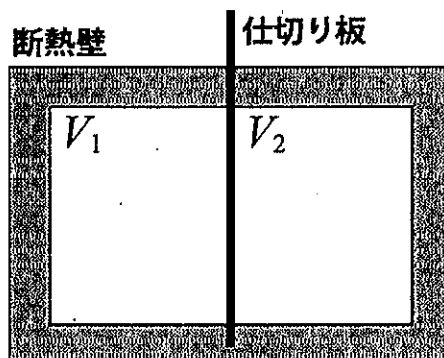


図 2

問題 5 (物理化学)

以下の設問に答えよ。ただし気体定数を R とし、仕切り板の体積は無視できるとする。

- (a) 図に示すような断熱壁で仕切られた容器を準備する。これを仕切り板で区切り、体積 V_1 の領域に温度 T 、 n モルの完全気体 X を封入し、体積 V_2 の領域を真空にした (状態 1)。この仕切り板を取り除いたところ、気体 X は容器全体に均一に広がった (状態 2)。状態 1 から 2 への断熱膨張過程に伴うエントロピー変化 ΔS を次の手順で求めよ。



- (1) エントロピー変化 dS を可逆過程における無限小の熱量変化 dq_{rev} を用いて表せ。
 - (2) 状態 1 から 2 への過程で気体 X がした仕事は状態 1 から 2 への経路に依存する。状態 1 から 2 への等温可逆過程を考えた際の仕事 w_{rev} を n , R , T , V_1 , V_2 を用いて表せ。
 - (3) 内部エネルギー U が状態関数であることに着目し、状態 1 から 2 への不可逆過程に伴う変化 ΔU を求めよ。
 - (4) エントロピーが状態関数であることに着目し、状態 1 から 2 への不可逆過程に伴う変化 ΔS を V_1 , V_2 を含む式で表せ。
- (b) 図に示した容器の体積 V_1 の領域に温度 T 、圧力 p 、 n_X モルの完全気体 X を、体積 V_2 の領域に温度 T 、圧力 p 、 n_Y モルの完全気体 Y を封入した (状態 3)。この仕切り板を取り除いたところ、両者は均一に混ざり合った (状態 4)。
- (1) 状態 3 から 4 への変化に伴うモルエントロピー変化 ΔS_m を気体 X, Y のモル分率 u_X , u_Y , R を用いて表せ。
 - (2) 上記の特別な例として、X と Y がともに同じ完全気体で $n_X = n_Y$ である状態を考える。(1) の結果を用いてモルエントロピー変化 $\Delta S'_m$ を求めよ。
 - (3) X と Y がともに同じ完全気体の場合、仕切り板を取り除いても何も変化がなく、 ΔS_m は 0 である。なぜ ΔS_m と $\Delta S'_m$ が一致しないのかを説明せよ。

問題 6 (物理化学) (第 1 ページ)

水素様原子のエネルギーは

$$E_n = -R_y \frac{Z^2}{n^2}$$

で表され、またその 1s 軌道の波動関数は

$$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{Z}{a_0} r\right)$$

となる。ただし、 Z は原子番号、 R_y は Rydberg 定数、 a_0 はボーア半径、 n は主量子数、 r は原子核からの距離である。

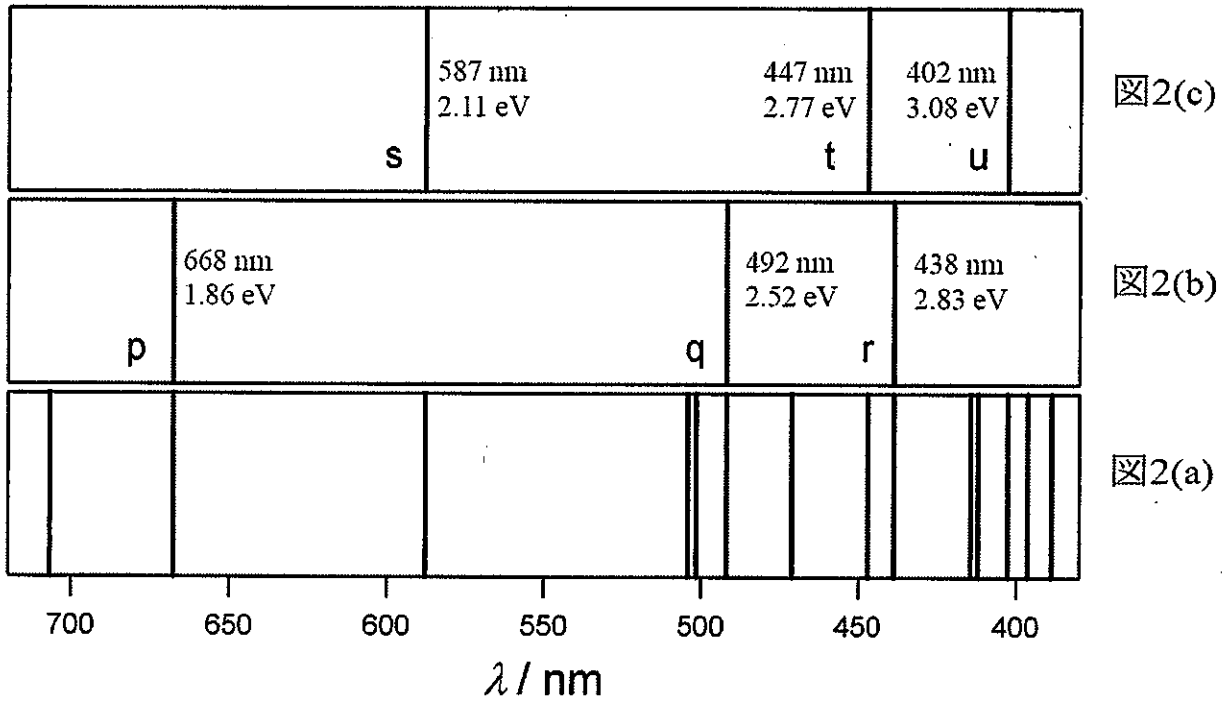
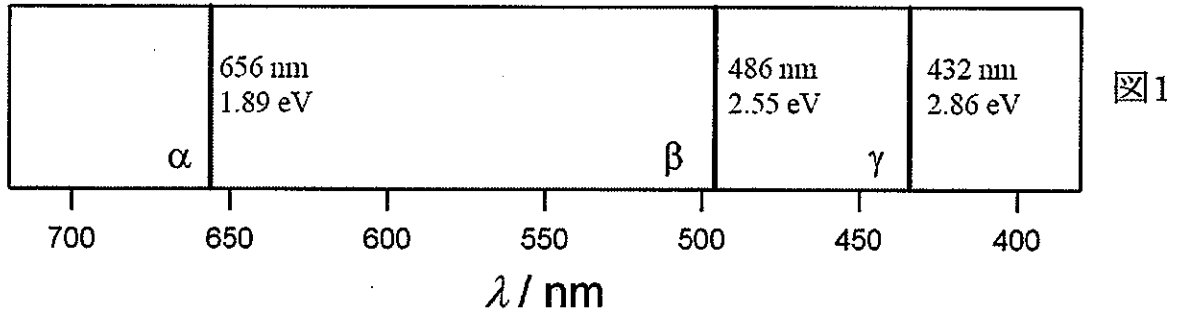
(a) 水素様原子の 1s 軌道に関する以下の設問に答えよ。

- (1) 量子数 n はどのような値をとりうるか。
- (2) 水素様原子の 1s 軌道の確率密度が最大となる場所はどこか。
- (3) 水素様原子の 1s 軌道の動径分布関数が最大となる距離 r は何か。

(b) 次ページの図 1 は H 原子の可視領域の原子発光スペクトルで、バルマー系列の 3 本の輝線 α, β, γ が観測されている。図 2(a) は He 原子の原子発光スペクトルで、2 電子系であるため複雑だが、H 原子のバルマー系列とほぼ同じエネルギー間隔をもつ二つの系列 (図 2(b) の p, q, r および図 2(c) の s, t, u) を含んでいる。前者は 1 重項状態間、後者は 3 重項状態間の遷移で、① He 原子の高励起状態から、 $(1s)^1(2p)^1$ なる電子配置がつくる 1 重項および 3 重項状態への遷移に対応している。なお図中の数値は、各遷移の波長やエネルギーを示している。

- (1) H 原子の Rydberg 定数 R_y を eV 単位で求めよ。
- (2) 下線部①について、 $(1s)^1(2p)^1$ なる電子配置の 1 重項と 3 重項状態では、どちらがエネルギー的に何 eV 安定か答えよ。ただし、He の各高励起状態では、1 重項と 3 重項状態のエネルギー差は小さく無視できるものとせよ。
- (3) He 原子は $Z = 2$ であるにもかかわらず、 $(1s)^1(2p)^1$ 状態への遷移エネルギーは H 原子のバルマー系列のものに近い。この理由を説明せよ。

問題 6 (物理化学) (第 2 ページ)



問題 7 (生物化学) (第 1 ページ)

ミトコンドリア内膜の電子伝達系 (呼吸鎖) に関する次の文章を読み、以下の設問に答えよ。

ミトコンドリア内膜の電子伝達系は、三つの大きな蛋白質複合体 (複合体 I, III, IV) とそれらを結ぶ可動性電子伝達体 (と) からなる。複合体 I から複合体 III への電子伝達は が、複合体 III から複合体 IV への電子伝達は が担う。ヘムと銅イオンを有する ① 複合体 IV では、最終的に電子は に受け渡され、 が生成する。複合体 I, III, IV は、プロトンポンプとして機能し、プロトンをミトコンドリアの から に輸送するため、 の pH が下がる。アデノシン三リン酸 (ATP) 合成酵素は、形成されたプロトン を利用してアデノシン二リン酸 (ADP) から ATP を生成する。

- (a) 空欄 ~ に入る最も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) の還元型の構造を図 1 に示した。 の酸化型の構造を示せ。

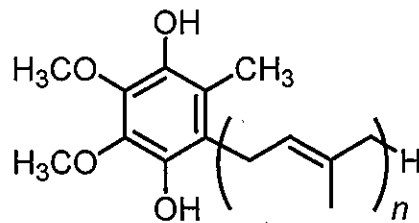


図 1

- (c) 複合体 I, III, IV の中で、シアン化物イオンによって阻害される複合体を答えよ。
- (d) 下線部①の反応を、半反応式で記せ。
- (e) ATP が加水分解されて ADP が形成される反応の自由エネルギー変化 (ΔG°) が負に大きい理由を述べよ。

問題 7 (生物化学) (第 2 ページ)

- (f) 複合体 I に電子を受け渡すニコチンアミドアデニンジヌクレオチドの還元型 (NADH) は、クエン酸サイクルによって生成される。図 2 に示すクエン酸サイクルで、NADH が生成される反応の番号をすべて答えよ。
- (g) 図 2 の反応 6 では、NADH とは異なる電子キャリアが生成される。この電子キャリア (還元型) の名称を答えよ。

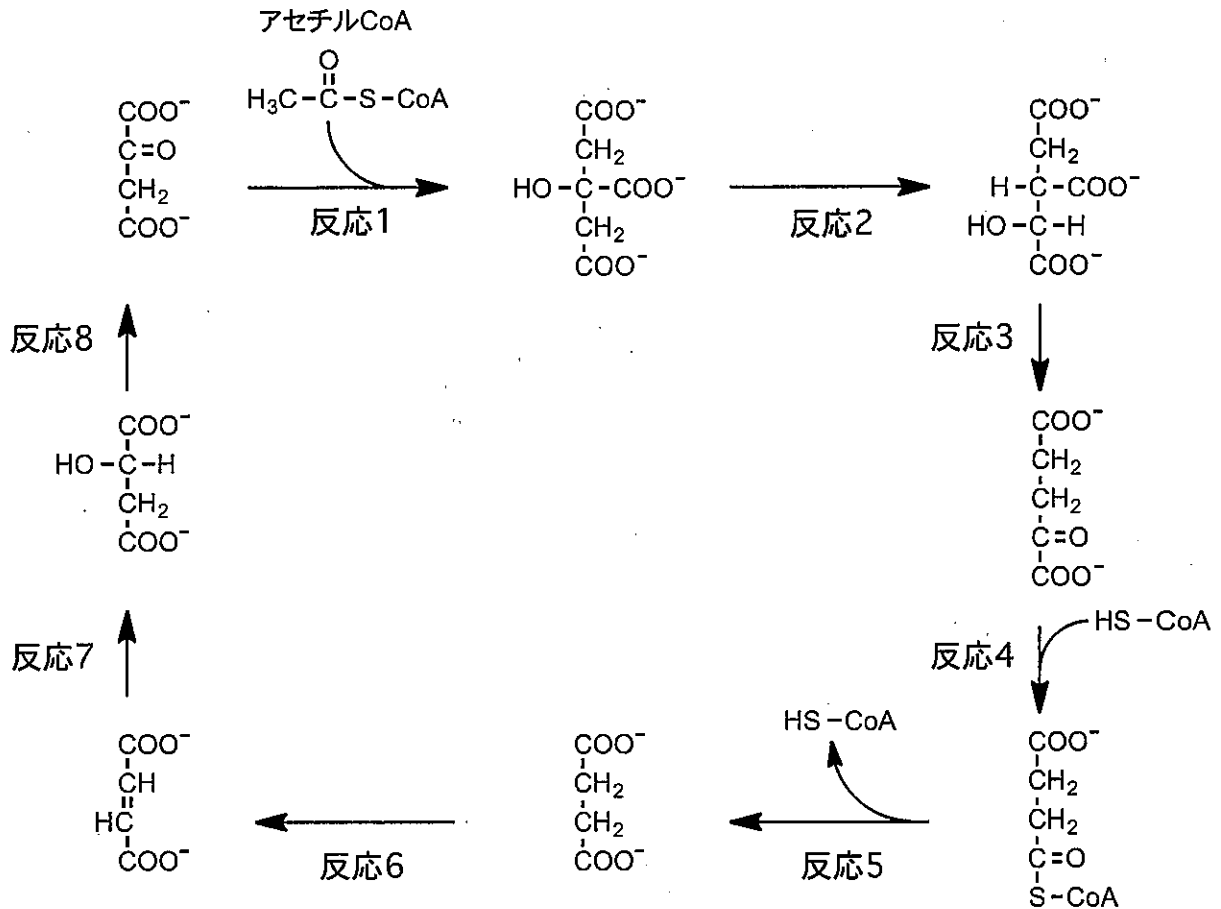


図 2

