

# 試験問題（平成28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）

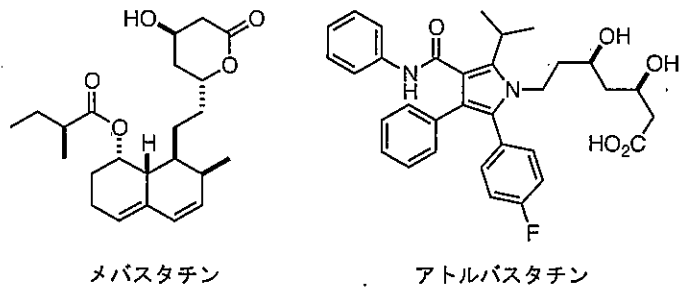
試験開始の合図までこの問題冊子を開いてはいけない。  
試験開始までに、以下の注意事項をよく読むこと。

#### 注意事項：

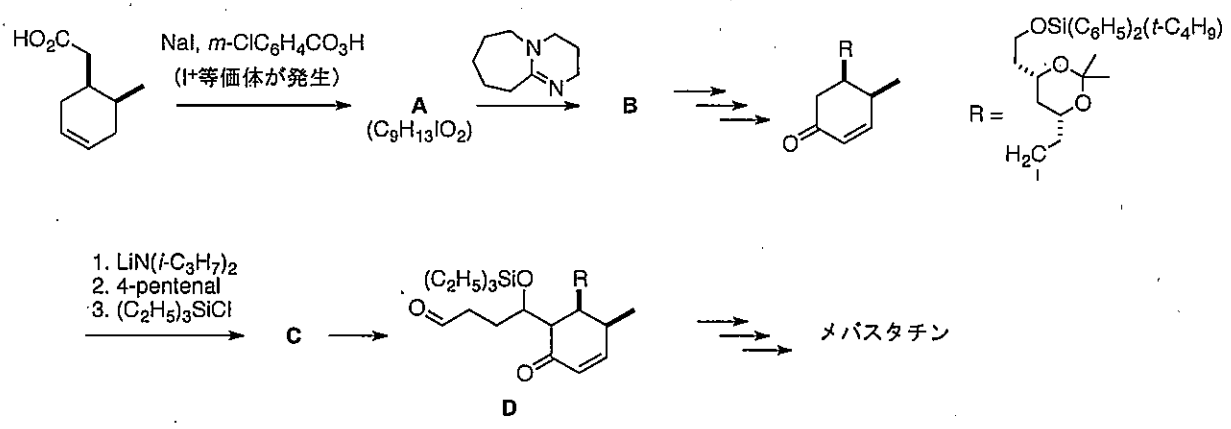
- 1) 解答用紙の所定の欄に受験番号を記入せよ。名前を書いてはいけない。
- 2) 有機化学（2問）、無機・分析化学（2問）、物理化学（2問）、生物化学（1問）、の計7問から4問を選択せよ。一つの問題が複数ページにわたることがあるので注意せよ。
- 3) ・各問題ごとに別々の解答用紙を用いること。  
・選んだ問題番号を、解答用紙の左上に記入せよ。  
・各問題の解答用紙が2枚以上になるときは、第  枚の欄に（枚数）／（解答用紙枚数）の形でその旨を明記せよ。

# 問題 1 (有機化学) (第 1 ページ)

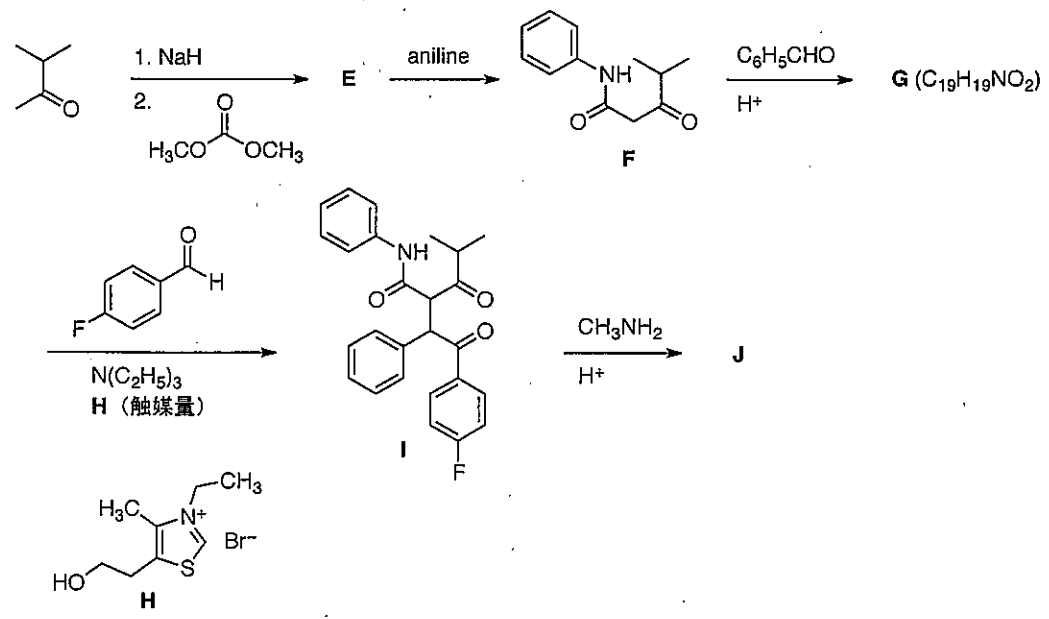
スタチンはコレステロール合成経路上の律速酵素として知られる HMG-CoA 還元酵素を特異的に阻害することで血液中のコレステロールを低減させる治療薬の総称である。1973 年に遠藤章博士が青カビの培養液から最初のスタチンとなるメバスタチンを発見して以来、世界中でスタチン開発が展開された。中でもアトルバスタチンは有名である。以下に示したのはメバスタチンとアトルバスタチン誘導体を合成する数ある方法のひとつである。これに関連した設問に答えよ。



## メバスタチンの合成法



## アトルバスタチン誘導体の合成法



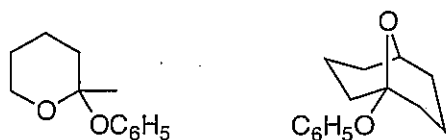
## 問題 1 (有機化学) (第 2 ページ)

- (a) 化合物 A, B, C, E, G, J の構造式を記せ。
- (b) 化合物 C から化合物 D へ効率よく変換する方法を答えよ。
- (c) 化合物 F には 2 種類のカルボニル基がある。赤外吸収スペクトルにおける CO 伸縮振動吸収の波数はどちらのカルボニル基が大きいか。その理由とともに答えよ。
- (d) 化合物 H に  $N(C_2H_5)_3$  を作用させて得られる化合物の構造式を答えよ。
- (e) 化合物 G から化合物 I への変換の機構を記せ。
- (f) メバスタチンは生体内で分子量が 18 増えた「活性型の分子」に変化する。この活性型分子の構造式を記せ (ヒント: アトルバスタチンにはこの分子の部分構造が取り入れられている)。

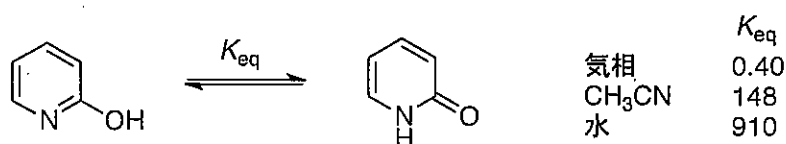
## 問題 2 (有機化学)

A. 以下の設問に答えよ。

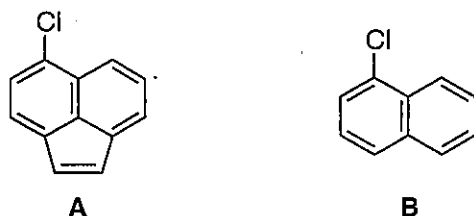
(a) 次の化合物の加水分解はどちらが速いか、理由とともに述べよ。



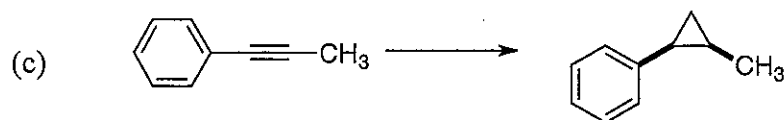
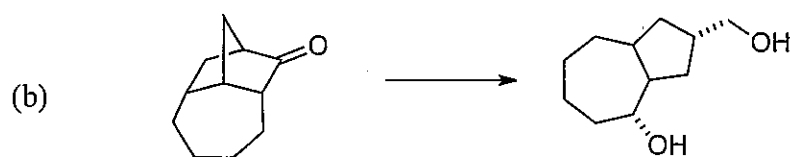
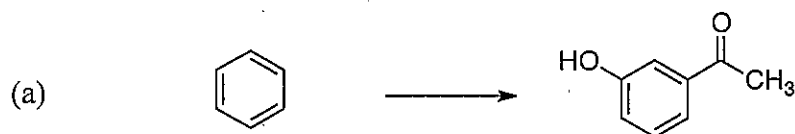
(b) 次の異性化の平衡定数は媒体に大きく依存する。これらの平衡定数の違いはどのように理由づけられるか説明せよ。



(c) 化合物 A はエトキシドイオンと反応して置換生成物を生じるが、化合物 B は反応しない。この違いを説明せよ。



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。



### 問題 3 (無機・分析化学)

次の文章を読んで、以下の設問に答えよ。解答の有効数字は二桁とする。

①ヨウ素は、酸性のヨウ化ナトリウム水溶液に、塩素ガスを吹き込むことで生成する。②ヨウ素の水への溶解は式 (i) で記述できる。

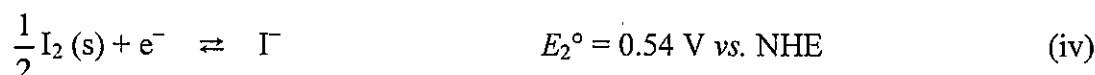
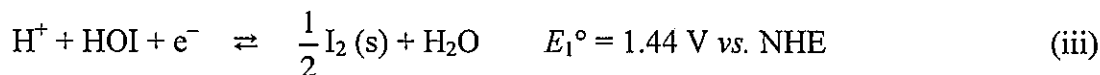


③ヨウ素の水への溶解度は低いが、ヨウ化物イオンを含む水溶液には格段によく溶ける。また、有機溶媒中における微量の水分の定量のため、ヨウ素は④カール・フィッシャー反応に用いられる。

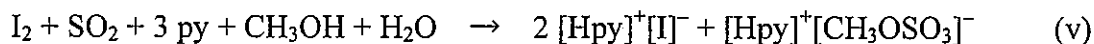
- (a) 下線部①の化学反応式を記せ。  
(b) 下線部②の反応の常温・常圧における平衡定数  $K$  を求めよ。酸化体 P, Q と還元体 X, Y 間の電子授受平衡  $p\text{P} + q\text{Q} + ne^- = x\text{X} + y\text{Y}$  における電極の電位  $E$  は、次のネルンストの式 (ii) で与えられるものとする。

$$E = E^\circ + (0.060/n) \log(a_{\text{P}}^p \cdot a_{\text{Q}}^q / a_{\text{X}}^x \cdot a_{\text{Y}}^y) \quad (\text{ii})$$

ここで、 $n$  は移動電子数、 $a$  は物質の活量とする。また、必要ならば、式 (iii), (iv) を用いよ。



- (c) 下線部③の理由を簡潔に記せ。  
(d) 下線部④のカール・フィッシャー反応を式 (v) に示す。KI, SO<sub>2</sub>, ピリジン(py), メタノールおよび微量の水を含むテトラヒドロフラン溶液中で、式 (iv) の電気分解により I<sub>2</sub> を発生させたところ、I<sub>2</sub> は式 (v) に従ってすみやかに反応した。



I<sub>2</sub> の消費を確認しながら、この反応を用いた水の定量を行ったところ、3860 C の電流量を流したところで終点を迎えた。反応容器内では (iv) と (v) の反応のみを考えればよいとして、反応容器内に何 mol の水が存在していたかを計算せよ。なお、ファラデー定数  $F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$  とする。

- (e) (d) の測定を終点を感度よく検出するためには、どのような検出法を用いればよいか。簡単に説明せよ。

## 問題4 (無機・分析化学)

次の文章を読んで、以下の設問に答えよ。

14族元素である炭素には、常温・常圧で複数の同素体が存在する。その一つであるダイヤモンドは、モース硬度(引っ掻き硬度の尺度)が10の極めて硬い物質であり、図1の結晶構造を有する。純粋なダイヤモンドは、バンドギャップが5.5 eV(300 K)の絶縁体である。一方、同族元素であるケイ素は、常温・常圧ではダイヤモンドと同様の結晶構造を形成するが、A eV(300 K)のバンドギャップをもつ真性半導体である。

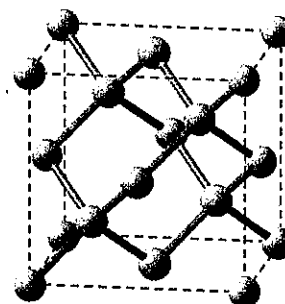


図1 ダイヤモンドの結晶構造

ケイ素化合物の一つである①二酸化ケイ素を炭素で還元すると、ケイ素単体を得ることができる。得られた物質は不純物を多く含むため、塩素と反応させてBとし、その後、水素で還元することで高純度化される。ケイ素単体は真性半導体であるが、②他元素の添加によってn型半導体、またはp型半導体とすることもできる。

- (a) ダイヤモンド以外の炭素の同素体を二つ挙げよ。
- (b) ダイヤモンドの結晶が極めて硬い性質を示す理由を説明せよ。
- (c) Aの値として適当なものを一つ選べ。  
(i) 0.0 (ii) 1.1 (iii) 5.1 (iv) 8.3
- (d) 下線部①の化学反応式を記せ。
- (e) 化合物Bの化学式を記せ。
- (f) 下線部②のようにn型半導体とするにはどのような元素を添加すればよいか答えよ。また、真性半導体であるケイ素単体の場合と比較し、両者のバンド構造の違いを説明せよ。
- (g) 二酸化ケイ素( $\text{SiO}_2$ )の結晶構造の一つであるクリストバライト構造は、四面体型のSi原子がO原子で架橋された構造である。ボルン・ハーバーサイクルを図示し、以下に示す数値を用いて $\text{SiO}_2$ (クリストバライト型)の格子エネルギーを求めよ。

$\text{SiO}_2$ (クリストバライト型) 標準生成エンタルピー	-909 kJ mol <sup>-1</sup>
Si 第一イオン化エネルギー	787 kJ mol <sup>-1</sup>
Si 第二イオン化エネルギー	1577 kJ mol <sup>-1</sup>
Si 第三イオン化エネルギー	3232 kJ mol <sup>-1</sup>
Si 第四イオン化エネルギー	4356 kJ mol <sup>-1</sup>
Si 標準原子化エンタルピー	456 kJ mol <sup>-1</sup>
O 標準原子化エンタルピー	249 kJ mol <sup>-1</sup>
O 第一電子親和力	141 kJ mol <sup>-1</sup>
O 第二電子親和力	-798 kJ mol <sup>-1</sup>

## 問題 5 (物理化学)

$n$  モルの完全気体の作業物質からなる4過程 ( $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow A$ ) の可逆カルノーサイクルについて、以下の設問に答えよ。高温熱源の温度は  $T_h$  および低温熱源の温度は  $T_c$  とする。ただし、 $A \rightarrow B$  過程は等温膨張過程とする。また、 $A, B, C, D$  の各状態の体積はそれぞれ  $V_A, V_B, V_C, V_D$  とし、定容熱容量は  $C_V$  とする。

- カルノーサイクルを圧力( $p$ ) — 体積( $V$ )座標軸を用いて図示せよ。また、 $B \rightarrow C$ ,  $C \rightarrow D$ ,  $D \rightarrow A$  の各3過程はどのような変化過程かを図中に示せ。
- $A \rightarrow B$  および  $B \rightarrow C$  の二つの過程について、仕事( $w$ )と熱量( $q$ )を求めよ。
- カルノーサイクルを1周して得られる仕事の総和 ( $w_{\text{tot}}$ )と、高温熱源から熱として系に供給される熱量( $q_h$ )を求めよ。
- (c) の結果を用いて、カルノー効率  $\eta$  に関する式

$$\eta = \frac{|w_{\text{tot}}|}{|q_h|}$$

において、 $\eta$  が1を超えないことを証明せよ。また  $V_B/V_A = V_C/V_D$  の関係が成り立つ。

- 各過程での内部エネルギー変化  $\Delta U$  およびエントロピー変化  $\Delta S$  を求め、その結果に基づき、カルノーサイクルを内部エネルギー( $U$ ) — エントロピー( $S$ )座標軸を用いて図示せよ。サイクルの形状に注意をして図を描くこと。また、各段階はどのような変化過程かを図中に示せ。
- 完全気体を作業物質とする上記の4過程の可逆カルノーサイクルを1周したときのエントロピー変化はない。この結果から、完全気体を作業物質とする一般の閉じた形状の可逆サイクルを1周したときのエントロピー変化はないと予想されることを議論せよ。ただし、一般の可逆サイクルは多数のカルノーサイクルに分割できると仮定する。

## 問題 6 (物理化学) (第 1 ページ)

次の文章を読んで、以下の設問に答えよ。ただし  $h$  はプランク定数、 $\hbar = h/2\pi$  である。

質量  $\mu$ 、角振動数  $\omega$  の 1 次元調和振動子を考える。平衡位置からの変位を  $x$  とするとこのハミルトニアン  $\hat{H}_x$  およびシュレディンガー方程式は

$$\hat{H}_x = \boxed{\text{ア}} + \frac{1}{2} \mu \omega^2 x^2$$

$$\hat{H}_x \varphi_m(x) = E_m \varphi_m(x)$$

である。ここで  $\varphi_m(x)$  は規格化固有関数であり、固有エネルギーは振動量子数  $m$  を用いて  $E_m = \boxed{\text{イ}}$  と書ける。

これを元に、直線上で運動する対称三原子分子 (図 1) の振動を調べてみよう。中央の原子 B が両端の原子 A (質量  $\mu$ ) に比べて十分に重く、その運動が無視できるとすると、この分子振動は同じ角振動数  $\omega$  をもつ二つの調和振動子で近似できる。平衡位置からの変位を  $x, y$  とすると、全ハミルトニアンは各調和振動子のハミルトニアン  $\hat{H}_x, \hat{H}_y$  を用いて、

$$\hat{H}_0 = \hat{H}_x + \hat{H}_y$$

と書ける。二つの調和振動子の振動量子数をそれぞれ  $m, n$ 、対応する規格化固有関数を  $\varphi_m(x), \varphi_n(y)$  とすると、①これらの積  $\Psi_{mn} = \varphi_m(x)\varphi_n(y)$  は  $\hat{H}_0$  の固有関数である。固有エネルギーは  $E_{mn} = \boxed{\text{ウ}}$  と書け、この三原子分子の第 1 振動励起状態はエネルギーが等しい ②二つの状態  $\Psi_{10}, \Psi_{01}$  が縮退していることがわかる。

これに摂動  $V = \lambda \mu \omega^2 xy$  が加わったとする ( $\lambda$  は定数)。このとき上で述べた第 1 振動励起状態は ③異なるエネルギーをもつ二つの状態に分裂する。波動関数の形状を調べると、これらは 対称伸縮振動および ④反対称伸縮振動に対応する状態であることがわかる。

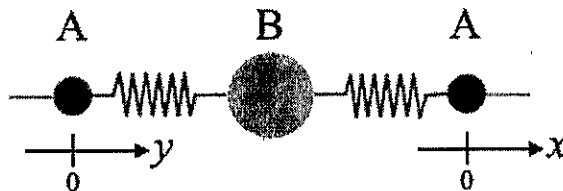


図 1.

- 空欄ア～ウに入る適切な数式をそれぞれ記せ。
- 下線部①で、 $\hat{H}_0 \Psi_{mn}$  を計算することで  $\Psi_{mn}$  が  $\hat{H}_0$  の固有関数となっていることを示せ。
- 下線部②の波動関数  $\Psi_{10}, \Psi_{01}$  と、基底状態の波動関数  $\Psi_{00}$  の概略図を次ページの図 2 に示す。この図の (i), (ii), (iii) がそれぞれどの波動関数に対応するか答えよ。
- 積分  $\langle \Psi_{10} | V | \Psi_{01} \rangle$  が  $\lambda \hbar \omega / 2$  に等しいことを示せ。ただし、 $\eta = x, y$  に対して次式が成り立つことを用いよ。

$$\langle \varphi_1(\eta) | \eta | \varphi_0(\eta) \rangle = \langle \varphi_0(\eta) | \eta | \varphi_1(\eta) \rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}}$$



## 問題 6 (物理化学) (第 2 ページ)

(e) (d)と同様の計算を対角要素について行くと、

$$\langle \Psi_{10} | V | \Psi_{10} \rangle = \langle \Psi_{01} | V | \Psi_{01} \rangle = 0$$

が得られる。これと(d)の結果から、縮退がある場合の摂動論を用いて、下線部③の状態それぞれについて一次摂動のエネルギーを求めよ。

(f) 下線部③の二つの状態について波動関数を  $\Psi_{10}, \Psi_{01}$  を用いて表し、どちらが下線部④の状態に対応しているかを、図 2 を参考にして説明せよ。

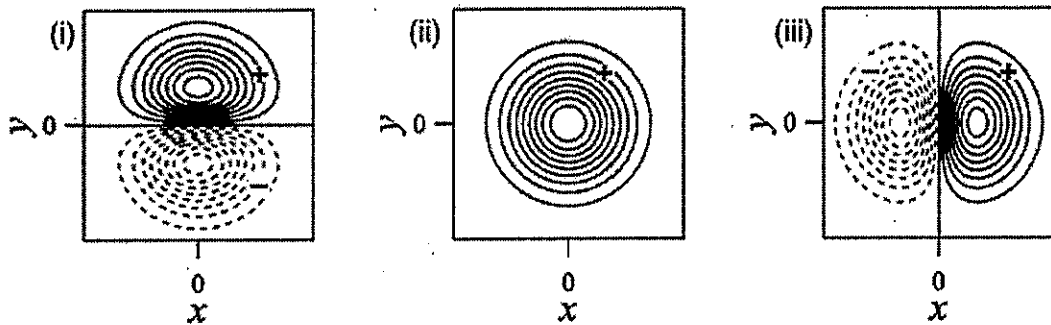


図 2



## 問題 7 (生物化学) (第 1 ページ)

A. 大腸菌 DNA の複製に関する以下の設問に答えよ。

(a) 図 1 は大腸菌の DNA の複製について図解している。図 1 の空欄 **ア** ~ **キ** 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。

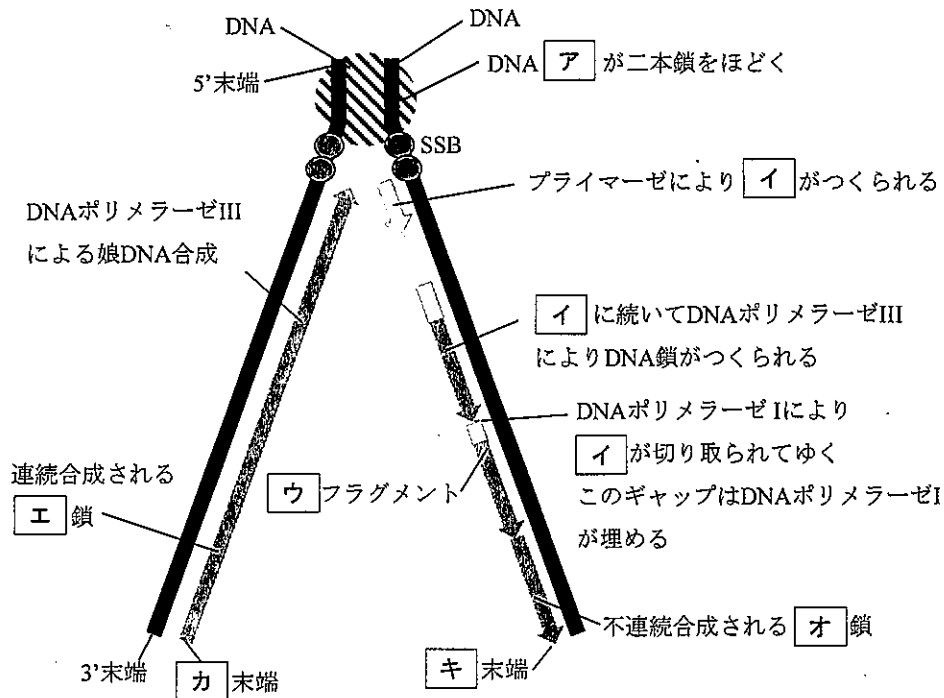


図 1 大腸菌における DNA の複製メカニズム

(b) DNA 複製反応における DNA リガーゼの役割を説明せよ。

(c) 細胞数  $10^3$  の大腸菌を増殖させて 1 mg の DNA を得る場合、増殖に必要な時間を計算せよ。ただし、大腸菌 1 細胞が持つ塩基対を  $4.0 \times 10^6$  個、一塩基対の分子量を 600、アボガドロ数を  $6.0 \times 10^{23}$ 、大腸菌の分裂時間を 10 分、DNA 抽出の際の収率を 25%、 $\log_{10} 2 = 0.3$  とする。

## 問題 7 (生物化学) (第 2 ページ)

- B. DNA ポリメラーゼは, DNA 鋳型に従い DNA 複製反応を行う。また, その基質として, 図 2 に示すアデニン (A), チミン (T), グアニン (G), シトシン (C) の天然型塩基を有する 4 種類のデオキシヌクレオチド三リン酸 (dNTP) を用いる。一方, 図 2 に示す非天然型塩基である Z と F を有する dNTP が合成されている。この非天然型ヌクレオチドを, DNA 鋳型あるいは dNTP として用いて, DNA ポリメラーゼによる複製実験を検討した。図 3 に示すように, 5'末端から 5 番目の塩基部分 (X 部分) に非天然塩基 (Z, F), や天然塩基 (A, T, G, C) を導入した 28 塩基長の DNA 鋳型を調製した。この DNA 鋳型に対して, 23 塩基長のプライマー-DNA を用意して, DNA ポリメラーゼによる一塩基鎖伸長反応を検討した。dNTP として, A, T, G, C, Z, F のいずれかを用いた。この実験について, 以下の設問に答えよ。

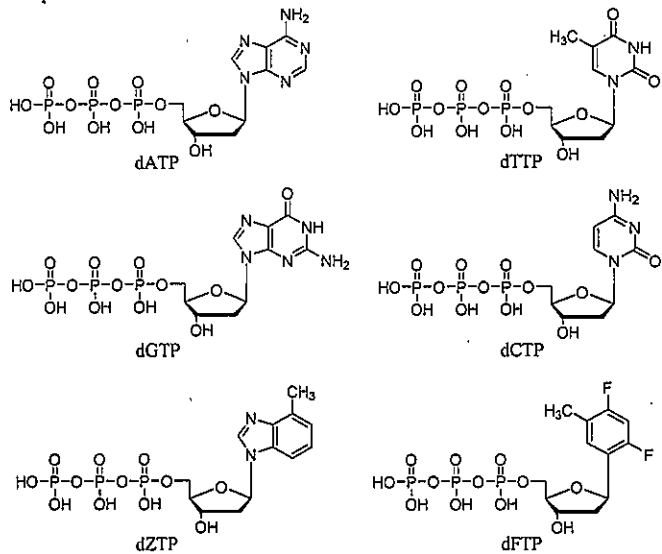


図 2 デオキシヌクレオチド三リン酸

5' -TAATACGACTCACTATAGGGAGA                      プライマー  
 3' -ATTATGCTGAGTGATATCCCTCTXGTCA            DNA鋳型  
 (X = A, T, G, C, Z, F)

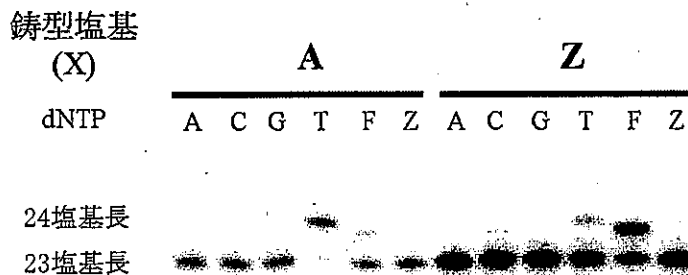


図 3 DNA ポリメラーゼによる一塩基挿入反応実験

DNA 鋳型とプライマーの 2 本鎖を各種 dNTP と DNA ポリメラーゼで処理し, 2 分後に反応を停止した。その後, 変性ポリアクリルアミドゲルを用いて解析した。

## 問題 7 (生物化学) (第 3 ページ)

- (a) 図 2 に示す天然 dNTP の構造は、核酸塩基部、糖部、リン酸部の 3 つに大きく分けられる。DNA ポリメラーゼの基質認識において、比較的多様な構造を許容する部分は、dNTP のどの部分にあたるか。また、そのように考えた理由を述べよ。
- (b) 図 3 において、DNA 鋳型が X=A の場合では、どの塩基がもっとも取り込まれているか。塩基対の化学構造を示すとともにその理由を述べよ。
- (c) 図 3 において、DNA 鋳型が X=Z の場合では、どの dNTP がもっとも取り込まれているか。また、そのような結果になった理由を述べよ。
- (d) この実験の結果から DNA ポリメラーゼが、DNA 複製反応を行うにあたって明らかになったことがある。すなわち、天然塩基対間の ア は複製反応において必要不可欠ではない。文中の空欄 ア に入る最も適切な語句を答えよ。

