

試験問題（平成29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：

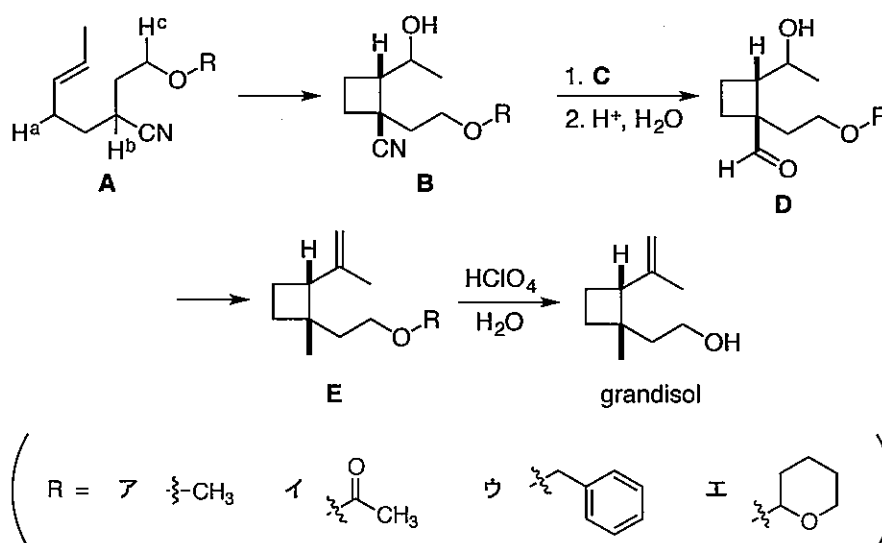
- 1) 解答用紙の所定の欄に受験番号を記入せよ。名前を書いてはいけない。
- 2) 有機化学（2問）、無機・分析化学（2問）、物理化学（2問）、生物化学（1問）、の計7問から6問を選択せよ。
- 3) ・各問題ごとに別々の解答用紙を用いること。
・選んだ問題番号を、解答用紙の左上に記入せよ。
・各問題の解答用紙が2枚以上になるときは、第□枚の欄に（枚数）／（解答用紙枚数）の形でその旨を明記せよ。

問題 1 (有機化学)

A. 1-methylcyclohexene に次の反応剤を作用させて得られる主生成物の構造式を記せ。必要であれば、生成物の立体化学も明示すること。

- (a) 1. O_3 , 2. $(CH_3)_2S$
- (b) 1. BH_3 , THF, 2. H_2O_2 , NaOH
- (c) CH_2I_2 , Zn-Cu
- (d) HBr , $(t-C_4H_9)OO(t-C_4H_9)$

B. grandisol は、綿花栽培に甚大な被害をもたらす害虫ワタミゾウムシのフェロモンである。その合成に関連した以下の設問に答えよ。



- (a) 化合物 A の三つの水素原子 H^a , H^b , H^c のうち、酸性度が最も高いのはどれか答えよ。ただし、R は、ア～エのいずれかの置換基とする。
- (b) 化合物 A から B 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。
- (c) 化合物 B から D への変換に適した反応剤 C を答えよ。
- (d) 化合物 B から D への変換反応を赤外吸収スペクトルで追跡した。反応剤 C を加えたところ、 cm^{-1} に見られた吸収帯が消失し、その後、酸を加えて後処理をしたところ、 cm^{-1} に吸収帯が現れた。空欄オ、カにあてはまる数値を次の中から選択せよ。

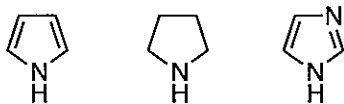
1250 1730 2230 3300 3600

- (e) 化合物 D から E 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。
- (f) この合成経路では、ヒドロキシ基を R で保護した化合物 A を出発原料に用いる必要がある。保護基 R として適しているものをア～エの中から選択し、それが適切である理由を記せ。

問題 2 (有機化学)

A. 以下の設問に答えよ。

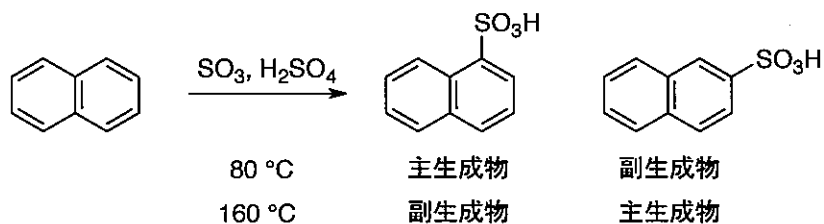
- (a) 次の化合物を酸性度の高いものから低いものへ並べ、その順番になる理由を述べよ。



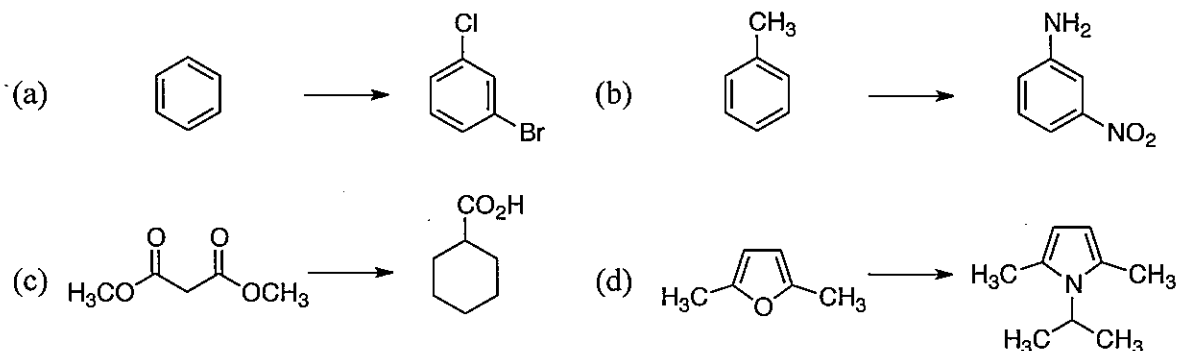
- (b) 次の反応の機構を書け。



- (c) naphthalene のスルホン化は、80 °C では 1 位で、160 °C では 2 位で選択的に起こる。この選択性の違いを説明する反応座標図 (ポテンシャルエネルギー図) を描け。



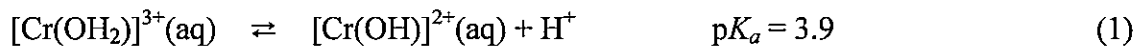
B. 次の変換を効率的に行う方法を答えよ。ただし、一段階とは限らない。



問題 3 (無機・分析化学)

水中における遷移金属イオンのアクア錯体に関する以下の設問に答えよ。

- (a) 水分子は、 σ 供与性と π 供与性を併せもつ配位子である。八面体型錯体の d_{π} 軌道への π 供与について、金属イオンと水分子の軌道の形を図示して説明せよ。
- (b) Ni^{2+} のアクア錯体は常磁性であるのに対して、 Pd^{2+} のアクア錯体は反磁性である。この理由を、各アクア錯体の d 軌道分裂および電子配置を図示して説明せよ。
- (c) Cr^{3+} のアクア錯体は、水溶液中において式 (1) のように解離することから、その水溶液は酸性を示す。一方、 Zn^{2+} のアクア錯体では、式 (1) の様な水分子の解離はほとんど起こらない。この理由を二つ挙げ、それぞれ簡潔に説明せよ。



- (d) Ti^{3+} のアクア錯体の水溶液に、 HClO_4 を添加して酸性にした。この水溶液の吸収スペクトルには、493 nm と 575 nm に二本のピークが観測された。この理由を説明せよ。
- (e) Co^{3+} のアクア錯体とヘキサアンミンコバルト(III)イオン ($[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$) は、いずれも低スピン八面体型錯体であるが、一電子還元反応の標準酸化還元電位は、式 (2), (3) に示すとおり大きく異なる。



- (i) 二つの化合物の標準酸化還元電位が大きく異なる理由を、結晶場理論をもとに説明せよ。
- (ii) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ の全生成定数 (全安定度定数) β_6 が式 (4) のとおり与えられたとする。 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ の全生成定数 (全安定度定数) を求めよ。ただし、電子授受平衡 $p\text{P} + q\text{Q} + ne^- \rightleftharpoons x\text{X} + y\text{Y}$ における電極の電位 E は、物質の活量を a として、ネルンストの式 (5) で与えられるものとする。



$$E = E^\circ + \frac{0.060}{n} \log \frac{a_{\text{P}}^p \cdot a_{\text{Q}}^q}{a_{\text{X}}^x \cdot a_{\text{Y}}^y} \quad (5)$$

問題 4 (無機・分析化学)

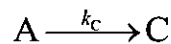
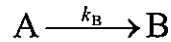
沈澱生成平衡と沈殿滴定について以下の設問に答えよ。

- (a) ヨウ化銀の溶解度積 K_{sp} は、 1.0×10^{-16} である。ヨウ化銀の飽和水溶液における Ag^+ イオン濃度を求めよ。
- (b) 配位子 L の水溶液にヨウ化銀を溶解すると、溶解した Ag^+ イオンの一部は、L との錯生成により、 $[\text{AgL}]^+$ イオンと $[\text{AgL}_2]^+$ イオンとなる。L を含む水溶液中における、 Ag^+ イオン由来の化学種の全濃度 (C) に対する Ag^+ イオンの濃度 ($[\text{Ag}^+]$) の割合を求めよ。ただし、 Ag^+ イオンと結合していない L の濃度は 0.010 M とし、 $[\text{AgL}]^+$ イオンおよび $[\text{AgL}_2]^+$ イオンの全生成定数 (全安定度定数) は、それぞれ $\beta_1 = 2.5 \times 10^3$, $\beta_2 = 2.5 \times 10^7$ とする。
- (c) ヨウ化銀の水への溶解度と (b) の条件における溶解度を定量的に比較せよ。
- (d) 塩化銀、臭化銀の溶解度積 K_{sp} は、それぞれ 2×10^{-10} , 5×10^{-13} である。これらの溶解度積の大小は、ルイス酸である Ag^+ イオンとルイス塩基であるハロゲン化物イオン (X) との間の HSAB 則に基づいた親和性で説明が可能である。 Ag^+ イオンのような柔らかいルイス酸が、より柔らかいルイス塩基との親和性が高い理由について簡潔に述べよ。
- (e) 塩化ナトリウム、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウムの水溶液 (0.1 M) を個別に用意し、それぞれ硝酸銀水溶液で沈殿滴定した。各滴定実験における滴定曲線を一つのグラフに重ねて描け。横軸を滴定率 ($0 \sim 2$) とし、縦軸は滴定に伴う溶液中のハロゲン化物イオンの濃度を $\text{pX} (= \log(1 / [\text{X}]))$ として示すこと。

問題 5 (物理化学)

- A. 次の (a) - (d) の熱力学的過程の前後において, 系の熱量 q , 仕事 w , 内部エネルギー変化 ΔU , エンタルピー変化 ΔH , エントロピー変化 ΔS および ギブスエネルギー変化 ΔG のうちどれが零に等しいか, 理由とともに述べよ。
- (a) 完全気体が可逆等温膨張する過程
 - (b) 不完全気体がジュール-トムソン膨張する過程
 - (c) 完全気体が断熱かつ不可逆的に自由膨張する過程
 - (d) 完全気体が可逆カルノーサイクルを一周する過程

- B. 反応物 A がそれぞれ速度定数 k_B と k_C で, 生成物 B と C を同時に与える以下の素反応を考える。ここで, A, B, C の濃度をそれぞれ $[A]$, $[B]$, $[C]$, また時間 $t=0$ での初濃度をそれぞれ $[A]_0$, $[B]_0$, $[C]_0$ とする。ただし, $[B]_0 = [C]_0 = 0$ とする。



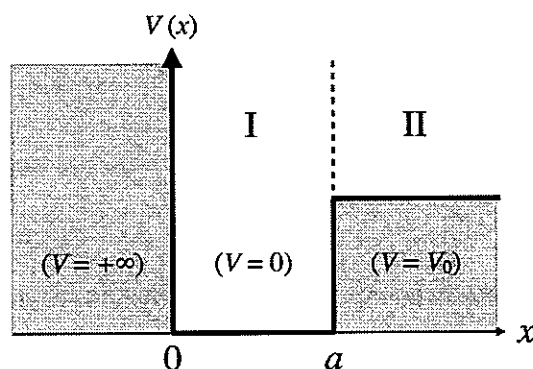
以下の設問 (a) - (d) に答えよ。

- (a) $[A]$ を, k_B , k_C および $[A]_0$ で表せ。
- (b) A の半減期 $t_{1/2}$ を k_B と k_C で表せ。
- (c) 生成物 B と C の濃度比 $[B]/[C]$ を, k_B および k_C で表せ。
- (d) 時間 t に対する $[A]/[A]_0$, $[B]/[A]_0$ および $[C]/[A]_0$ の変化の概形を図示せよ。ただし, $k_C = 2k_B$ とする。

問題 6 (物理化学)

下記(a)–(g)の記述それぞれについて、正しいか誤りかを記し、誤っているものについては文中の下線部を修正せよ。またその修正が正しいと考える理由を記せ。

- (a) 波動関数が $\psi = \varphi_1 - 2\varphi_2 + 3\varphi_3$ で表される系を観測した場合、 φ_3 の状態に見いだす確率は 9/14 である。ただし $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ は系の固有関数で、規格直交化されているものとする。
- (b) 下図の有限障壁をもつ系を考える。エネルギー E が $0 < E < V_0$ である場合、領域 I, II での波動関数はそれぞれ $\psi_I(x) = A \sin kx$, $\psi_{II}(x) = B \exp(-k'x)$ で与えられる。 $x = a$ での境界条件から、定数 A, B および k, k' は二つの式 $A \sin ka = 0$, $B \exp(-k'a) = 0$ を満たすことがわかる。



- (c) 波動関数の節の数は量子数と対応している。例えば極座標系で表した水素原子の波動関数

$$\psi(r, \theta, \phi) = \frac{1}{18\sqrt{3}\pi} \frac{1}{a_0^{3/2}} (6 - 6\rho + \rho^2) e^{-\rho/2}$$

は、その形状から量子数 $(n, l, m) = (2, 1, 0)$ に対するものであることがわかる。ただし、 $\rho = 2r/(na_0)$ で a_0 はボーア半径である。

- (d) 水素原子の $n=1$ と $n=2$ 状態間の遷移による吸収線は Lyman α 線と呼ばれ、波長 121.6 nm に観測される。これから、 $n=2$ 状態の水素原子をイオン化するのに必要な光の波長は、最長で 486.4 nm であることがわかる。
- (e) 基底状態のヘリウム原子について、パウリの原理を満たす波動関数を 1s 軌道関数 φ_{1s} , スピン関数 α, β を用いて表すと、 $\varphi_{1s}(1)\varphi_{1s}(2)\alpha(1)\beta(2)$ となる。ただし 1, 2 は電子を区別するためのラベルである。
- (f) 炭素原子の電子配置は $1s^2 2s^2 2p^2$ である。対応する電子状態の項記号は $^1S, ^1D, ^3P$ で、このうち最もエネルギーが低い状態は 3P である。
- (g) エチレンの 1 電子還元体 ($C_2H_4^-$) の π 電子系電子状態をヒュッケル法で考える。クーロン積分を $\alpha (< 0)$, 共鳴積分を $\beta (< 0)$ とすると、基底状態での全 π 電子エネルギーは $2\alpha - 2\beta$ で与えられる。

問題 7 (生物化学)

以下の文章を読んで設問に答えよ。

生命活動において中心的な役割を果たすタンパク質は、約 20 種類の **ア** がアミド結合で繋がった高分子化合物である。タンパク質を構成する **ア** の配列をタンパク質の **イ** という。真核生物において、この配列は DNA の塩基配列として記録されており、DNA が複製されることで次世代へ受け継がれる。こうした遺伝情報 (DNA の塩基配列) をもとに mRNA が合成され、mRNA の塩基配列をもとにタンパク質が合成される。タンパク質合成は細胞質中の **ウ** で行われる。このとき、mRNA の連続した 3 つの塩基配列一組が 1 つの **ア** に対応しており、この 3 つの塩基配列の組を **エ** という。① **ア** は、各 **エ** に対応した **オ** の末端とエステル結合しており、**オ** と **エ** との対形成により **ウ** の A サイトに運ばれ、② P サイトに存在する伸長中のペプチド鎖とアミド結合を形成する。このためタンパク質は **カ** 末端から **キ** 末端に向けて合成される。

生体内で発現するタンパク質の機能を調べるためにはまず、③ mRNA を鋳型として DNA を合成する酵素を用いてタンパク質をコードした④ cDNA を作成し、この cDNA を⑤ PCR により増幅させる。得られた cDNA をもとに大腸菌などの合成系によりタンパク質を合成することで、その機能や構造を解析できる。

- (a) **ア** ~ **キ** に当てはまる適切な語句を答えよ。
- (b) 下線部①の結合形成は、タンパク質を正確に合成する上で極めて重要である。この結合形成を触媒する酵素を何というか答えよ。
- (c) Puromycin は下線部②の過程に作用することで抗生作用を示す。この作用機序を、Puromycin の構造式を用いて説明せよ。
- (d) 下線部③の酵素を何というか答えよ。
- (e) 下線部④に関連して、真核生物のあるタンパク質をコードした cDNA は同じタンパク質をコードするゲノム DNA よりも短かった。この理由を説明せよ。
- (f) 下線部⑤では、温度を 55 °C, 72 °C, 95 °C と変化させることで DNA を増幅させる。各温度は何を目的としているかそれぞれ説明せよ。

