

試験問題（平成29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）

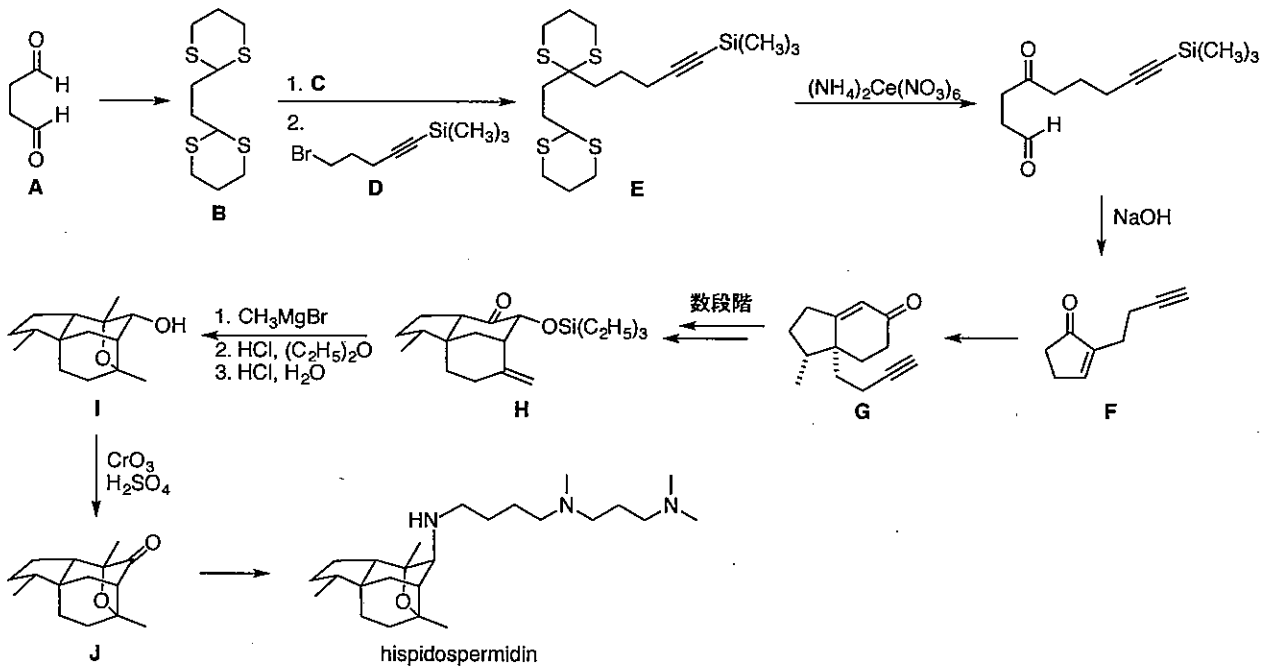
試験開始の合図までこの問題冊子を開いてはいけない。
試験開始までに、以下の注意事項をよく読むこと。

注意事項：

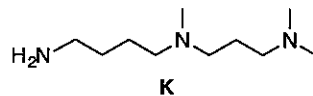
- 1) 解答用紙の所定の欄に受験番号を記入せよ。名前を書いてはいけない。
- 2) 有機化学（2問）、無機・分析化学（2問）、物理化学（2問）、生物化学（1問）、の計7問から4問を選択せよ。一つの問題が複数ページにわたることがあるので注意せよ。
- 3) ・各問題ごとに別々の解答用紙を用いること。
・選んだ問題番号を、解答用紙の左上に記入せよ。
・各問題の解答用紙が2枚以上になるときは、第 枚の欄に（枚数）／（解答用紙枚数）の形でその旨を明記せよ。

問題 1 (有機化学)

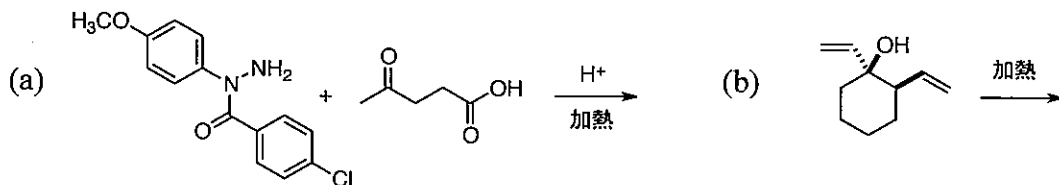
A. ホスホリパーゼ C 阻害作用をもつ化合物として知られる hispidospermidin の合成に関して、以下の設問に答えよ。



- 化合物 A から B へ効率的に変換する方法を答えよ。
- 化合物 B に反応剤 C を作用させたのち、化合物 D と処理することで、E を得ることができる。適切な反応剤 C を答えよ。
- 化合物 A から E への変換で用いられている合成戦略を極性転換という。極性転換とは何か説明せよ。
- 化合物 F から G 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。
- 化合物 H から I への変換の機構を記せ。
- 化合物 K を用い、化合物 J から hispidospermidin 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。



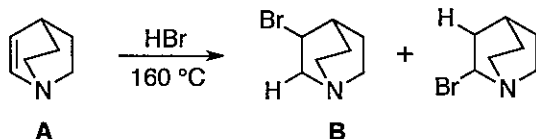
B. 以下の反応の主生成物の構造式を記せ。



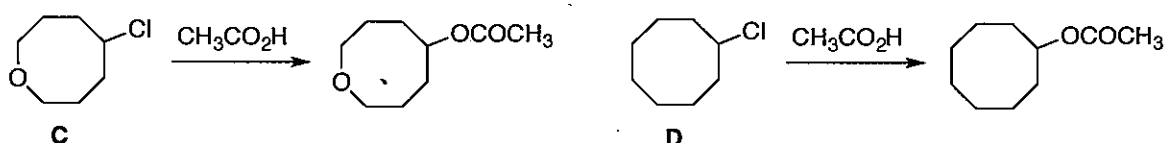
問題 2 (有機化学)

A. 以下の下線部①～④の理由を説明せよ。

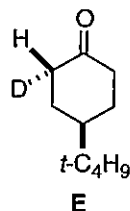
(a) エナミンは通常、酸と容易に反応するが、①化合物 A に対する HBr の付加は高温でしか進行しない。また、この反応では②主生成物として B が得られる。



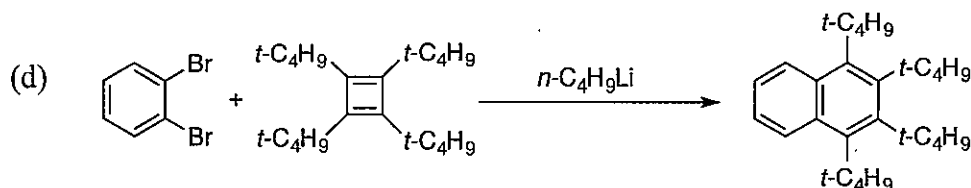
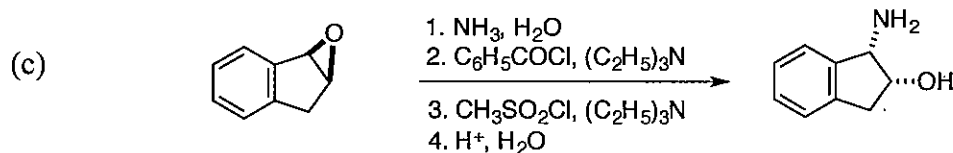
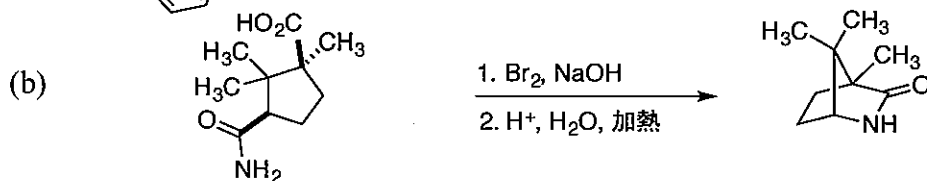
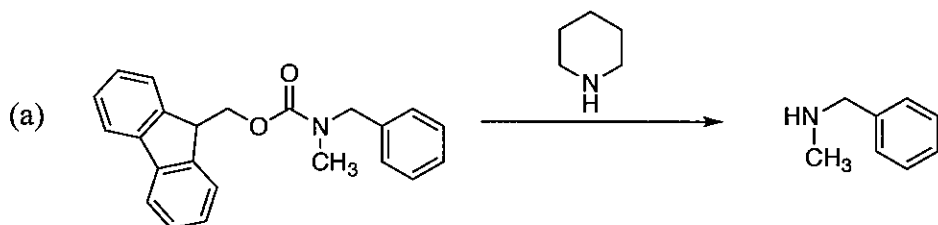
(b) 化合物 C および D の酢酸中での加溶媒分解反応は、③化合物 C の方が速い。



(c) 化合物 E に塩基を作用させた場合、④2位での反応は脱重水素化が優先する。



B. 以下に示す変換の機構を記せ。反応の前後で立体化学が示されている場合、その変化がわかるように示すこと。



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。

気相中におけるアンモニア分子は、 1.47 D の双極子モーメントを有する。銅触媒の存在下、アンモニアをフッ素と反応させると、窒素のフッ化物である **A** が合成できる。気相中の分子 **A** の双極子モーメントは 0.24 D であり、アンモニア分子と比較して非常に小さい。一方、フッ素を塩素と直接反応させると、反応温度や混合比によって、塩素のフッ化物が数種類生成する。その一つである **B** は、Cl 上に二つの非共有電子対を有する分子である。

- アンモニア分子がもつ対称要素を全て挙げ、座標軸とともに図示せよ。
- アンモニア分子が属する点群を答えよ。
- 正三角形に配置した三つの H 原子による H_3 配位子群軌道 (LGO) と N の $2s$, $2p$ 原子軌道の対称性 (図 1) を考慮して、アンモニア分子の分子軌道を組み立て、そのエネルギーダイアグラムと基底電子配置を図示せよ。また、図示したエネルギーダイアグラム中に、各分子軌道の対称性を示し、反結合性軌道に相当する軌道には * をつけよ。

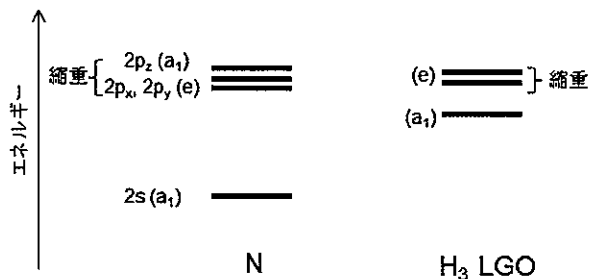


図 1 N の原子軌道と H_3 配位子群軌道 (LGO) のエネルギー。
括弧内は各軌道の対称性を示す。

- A**, **B** の化学式を答えよ。
- 分子 **A** の双極子モーメントが小さい理由を説明せよ。
- 気相中の **A** の赤外スペクトルには、4 本の吸収が観測された。一方、気相中の **B** の赤外スペクトルには、6 本の吸収が観測された。この違いを、分子 **A**, **B** の立体構造、および基準振動の数を示して、説明せよ。

問題 4 (無機・分析化学) (第 1 ページ)

A. 田辺-菅野ダイアグラムと $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ の吸収スペクトルに関する以下の設問に答えよ。 Δ は八面体場の分裂パラメーター, B はラカーのパラメーターである。

(a) d^2 イオンの田辺-菅野ダイアグラム (図 1) を見て, 基底状態からの遷移でスピン許容なものを, 低エネルギー側から順に二種類答えよ。ただし, Δ 値 (ダイアグラムの横軸) は $\Delta > 15B$ とする。

(b) $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ は, 低エネルギー側から 17800 cm^{-1} , 25700 cm^{-1} に吸収帯を与える。二種類の遷移エネルギーの比が $25700/17800 = 1.44$ であることに留意して, $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ の Δ 値を以下の候補から選び, さらに B を用いて二種類の遷移エネルギーを答えよ。

Δ 値の候補 : $20B$, $25B$, $30B$

(c) 問(b)で求めた遷移エネルギーから, B および Δ の値を計算過程とともに cm^{-1} 単位で答えよ。有効数字は 2 桁とする。

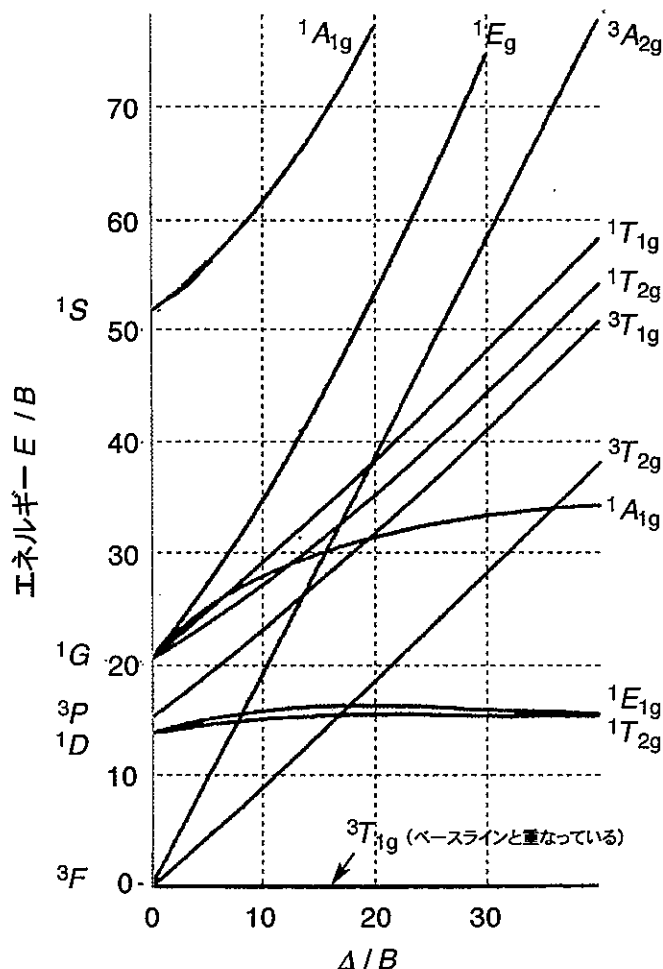


図 1 d^2 イオンの田辺-菅野ダイアグラム
(T. Tanabe and S. Sugano, *J. Phys. Soc. Jpn.*,
1954, 9, 766)

問題 4 (無機・分析化学) (第 2 ページ)

B. 遷移金属錯体に関する以下の設問に答えよ。

- (a) 以下の有機金属錯体を立体構造が分かるように図示し、金属の酸化数、d 電子数、中心金属まわりの総電子数を答えよ。ただし、Ph = C₆H₅ とする。
- (1) $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2$
 - (2) $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$
 - (3) $\text{Ni}(\text{CO})_4$
 - (4) $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{MoCl}_4$
- (b) $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ は、二つのレニウム原子の間に四重結合をもつ二核錯体である。この錯体の立体構造を図示せよ。さらに、四重結合を構成している d 軌道間の重なり方を四種類図示せよ。
- (c) 平面四配位錯体の配位子置換反応では、置換部位のトランス位にある配位子に応じて反応速度が変化する。これをトランス効果という。トランス効果の大きさに影響を与える主な要因を二つ挙げ、それぞれ簡単に説明せよ。
- (d) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ に対して $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ を加えたところ、 $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ および $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ が生成した。この反応の機構を、中間体の構造を図示して説明せよ。

問題 5 (物理化学)

化学平衡に関する以下の設問に答えよ。

- (a) 標準圧力で $-5\text{ }^\circ\text{C}$ の氷が、この状態において自発的には水に変化しないことを熱力学的に示したい。このためには、この温度における氷からの水への転移エントロピー $\Delta_{\text{trs}}S^\ominus$ および転移エンタルピー $\Delta_{\text{trs}}H^\ominus$ を、次式のように計算してギブスエネルギー変化を求めればよい。

$$\Delta_{\text{trs}}S^\ominus = \Delta S^\ominus_{\text{ice}}(-5 \rightarrow 0\text{ }^\circ\text{C}) + \Delta_{\text{trs}}S^\ominus(0\text{ }^\circ\text{C}) + \Delta S^\ominus_{\text{water}}(0 \rightarrow -5\text{ }^\circ\text{C})$$

$$\Delta_{\text{trs}}H^\ominus = \Delta H^\ominus_{\text{ice}}(-5 \rightarrow 0\text{ }^\circ\text{C}) + \Delta_{\text{trs}}H^\ominus(0\text{ }^\circ\text{C}) + \Delta H^\ominus_{\text{water}}(0 \rightarrow -5\text{ }^\circ\text{C})$$

$\Delta_{\text{trs}}S^\ominus$ および $\Delta_{\text{trs}}H^\ominus$ を、 $\Delta_{\text{trs}}H^\ominus(0\text{ }^\circ\text{C})$ と、標準圧力における氷と水の定圧熱容量(それぞれ C_p^{ice} および C_p^{water}) を用いた式で表せ。ただし熱容量は、この温度範囲では変化しないと仮定せよ。

- (b) グラファイトをダイヤモンドに変換したい。 $25\text{ }^\circ\text{C}$ で、この変換を実現するために必要な最低の圧力を計算せよ。ただし標準状態において、グラファイト→ダイヤモンドの転移ギブスエネルギーは $\Delta_{\text{trs}}G^\ominus = 2.9\text{ kJ mol}^{-1}$ で、グラファイトとダイヤモンドの密度は 3.5 g cm^{-3} および 2.3 g cm^{-3} で、圧力に依存しないものとせよ。なお、標準圧力を $1.0 \times 10^5\text{ Pa}$ とせよ。

- (c) 高温におけるアルカリ金属 M の蒸気中では、原子の一部がイオン化して $\text{M} \rightleftharpoons \text{M}^+ + \text{e}^-$ のような平衡状態にある。

- (i) 圧力 p で $\alpha\%$ の M がイオン化しているとして、圧平衡定数 K_p を α と p を用いて記せ。

- (ii) 標準圧力において、ある高温 T における平衡定数 K は、

$$K = \frac{q_{\text{e}} \cdot q_{\text{M}^+}}{q_{\text{M}} \cdot N_{\text{A}}} \exp\left(-\frac{I_{\text{p}}}{k_{\text{B}}T}\right) \quad (1)$$

と書ける。ただし、 q_{M} 、 q_{M^+} 、 q_{e} は標準圧力における M、 M^+ および電子の並進分子分配関数、 I_{p} は 1 原子当たりのイオン化エネルギー、 N_{A} はアボガドロ定数、 k_{B} はボルツマン定数である。一般に、ギブスエネルギー G と、分子分配関数 q ならびに平衡定数 K には以下の関係があることに注意して、式(1)を導出せよ。

$$G = U(0) - RT \ln\left(\frac{q}{N_{\text{A}}}\right) \quad \text{ならびに} \quad \Delta G^\ominus = -RT \ln K$$

ここで、 $U(0)$ は絶対零度における内部エネルギー、 R は気体定数を表す。

問題 6 (物理化学)

A. 以下の設問に答えよ。なお、1次元系 (座標変数は x のみ) を考える。

- (a) 量子力学では、物理量にエルミート演算子を対応させる。エルミート演算子 \hat{A} は、任意の ϕ および φ に対して次式を満たすものと定義される。

$$\int \phi(x)^* \hat{A} \varphi(x) dx = \int (\hat{A} \phi(x))^* \varphi(x) dx$$

エルミート \hat{A} の固有値は実数であることを示せ。

- (b) 二つの物理量 a, b に対応するエルミート演算子 \hat{A}, \hat{B} が交換可能ならば、この二つの物理量は同時に確定値をとりうることを示せ。なお、証明の過程では縮重がないとしてよい。
- (c) 部分積分を用い、運動量に対応する演算子 \hat{p} はエルミート演算子であることを証明せよ。ただし、 $x \rightarrow \pm\infty$ で波動関数 $\psi(x) \rightarrow 0$ であるとしてよい。

B. 電場の摂動がかかった1次元井戸型ポテンシャル中の電子を、波動関数の偶奇性にしたがって考察する。図1は電場がない場合、図2は電場 F が印加された場合のポテンシャルを表しており、電子が閉じ込められている領域は $0 \sim L$ である。以下の設問に答えよ。なお、座標変数を x 、電気素量を e とする。

- (a) 始めに電場がかかっていない状態を考察する (図1)。シュレディンガー方程式を解いてこの系の波動関数を求め、量子数 n が 1, 2 および 3 の状態の波動関数の概形を図示せよ。
- (b) 電場 F の印加により、ポテンシャルが中心対称の形状へと変化したとする (図2)。電場を摂動として扱い、すべての状態について1次の摂動エネルギーを求めよ。
- (c) 電場によって、非摂動の状態が混合し波動関数が増える。基底状態と混合しうるのはどの状態か理由とともに記せ。なお、波動関数の変化は1次摂動のみを考慮すればよい。
- (d) 摂動によって変化した基底状態の波動関数の概形を図示せよ。

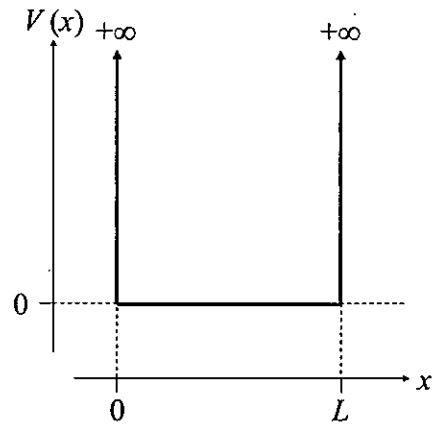


図 1

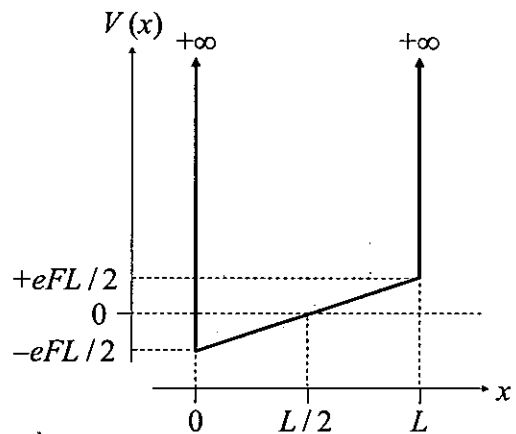
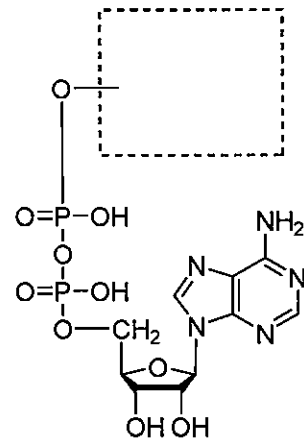
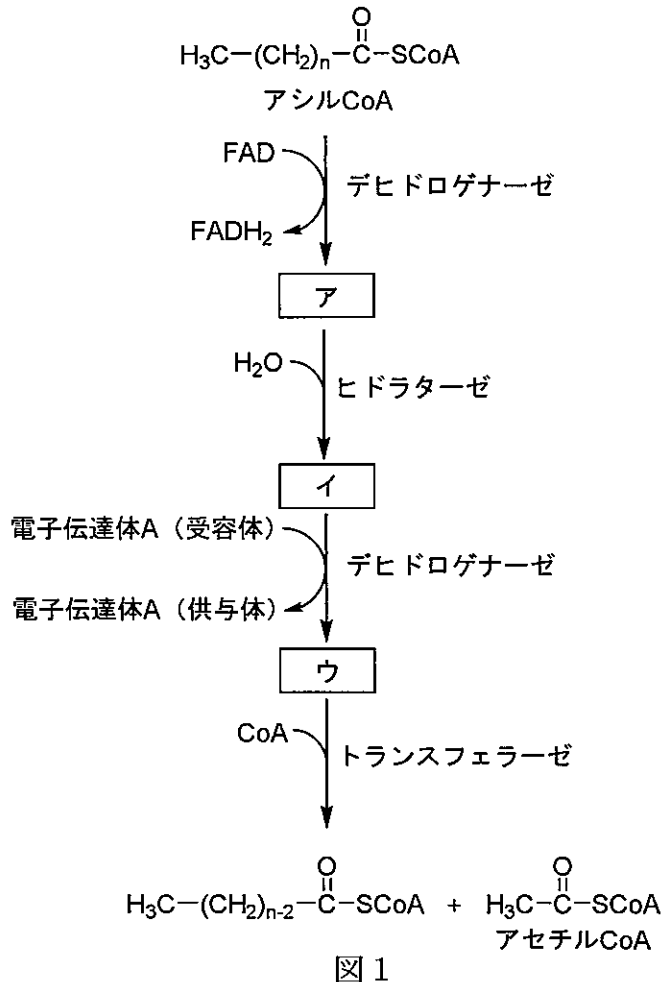


図 2

問題 7 (生物化学) (第 1 ページ)

- A. 脂肪酸のβ酸化によりアシル CoA からアセチル CoA が生成する反応 (図 1) は、クエン酸サイクルでコハク酸をオキサロ酢酸に変える反応に似ている。以下の設問に答えよ。ただし、CoA は補酵素 A(Coenzyme A)である。

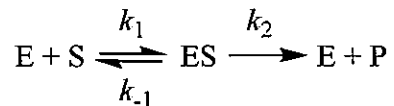


- 図 1 のアシル CoA の構造にならって、空欄 [ア] ~ [ウ] に入る構造式を示せ。
- 電子伝達体 A は、図 2 に示すようにアデノシル基を有する補酵素である。電子伝達体 A (供与体) の [] 部分の構造式を記せ。
- アシル CoA は、アシル CoA シンターゼによって脂肪酸とアデノシン三リン酸(ATP)と CoA から二段階で合成される。第一段階の生成物の構造式を答えよ。

問題 7 (生物化学) (第 2 ページ)

B. 次の文章を読んで、以下の設問に答えよ。

一般的な酵素反応は次のように表される。



E は酵素, S は基質, ES は「酵素-基質複合体」, P は生成物。

基質の濃度が酵素濃度より十分に大きい反応条件では, 全酵素が ES となるため, 第二段階反応が律速段階となり, 全体の反応の速度 v は,

$$v = d[P] / dt = k_2[ES] \quad (2)$$

と表せ, [ES]の生成速度は,

$$d[ES] / dt = \boxed{\text{エ}} \quad (3)$$

と表せる。[ES]は反応中一定で変わらないとすると,

$$d[ES] / dt = 0 \quad (4)$$

酵素の全濃度を $[E]_T$, ミカエリス・メンテン定数を $K_m = (k_2 + k_{-1}) / k_1$ とし, [ES]を $[E]_T$, [S], K_m で表すと,

$$[ES] = \boxed{\text{オ}} \quad (5)$$

酵素反応の初速度 v_0 は(2)式より,

$$v_0 = k_2[ES] \quad (6)$$

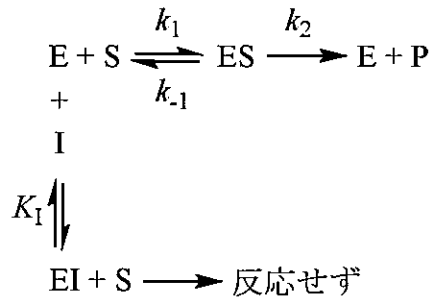
(5)式を(6)式に代入し, 反応の最大速度 $V_{\max} = k_2[E]_T$ を代入すると,

$$v_0 = \boxed{\text{カ}}$$

となり, ミカエリス・メンテン式を得る。

問題 7 (生物化学) (第 3 ページ)

- (a) 空欄 エ ～ カ に入る最も適切な数式を答えよ。
- (b) ある酵素反応の初速度 v_0 と基質濃度 $[S]$ の関係を調べ、ミカエリス・メンテン式の両辺の逆数をプロットした (図 3, ○実線)。このプロットから K_m と V_{max} を読み取り、有効数字 2 桁で答えよ。
- (c) 酵素 E の活性部位 (基質結合部位) に結合する競合阻害剤 I が存在するときの酵素反応は以下のように表される。ただし、E と I との結合は速やかに平衡に達するとし、阻害定数を $K_I = [E][I]/[EI]$ とする。I を加えても V_{max} は変化しないことを、I が存在するときのミカエリス・メンテン式を示し説明せよ。



- (d) (b) の反応に I を加えて v_0 と $[S]$ の関係を調べ、(b) と同様にプロットした (図 3, □破線)。なにも結合していない酵素の濃度 $[E]$ に対する、I が結合した酵素の濃度 $[EI]$ の比 ($[EI]/[E]$) を図 3 から読み取り有効数字 2 桁で答えよ。

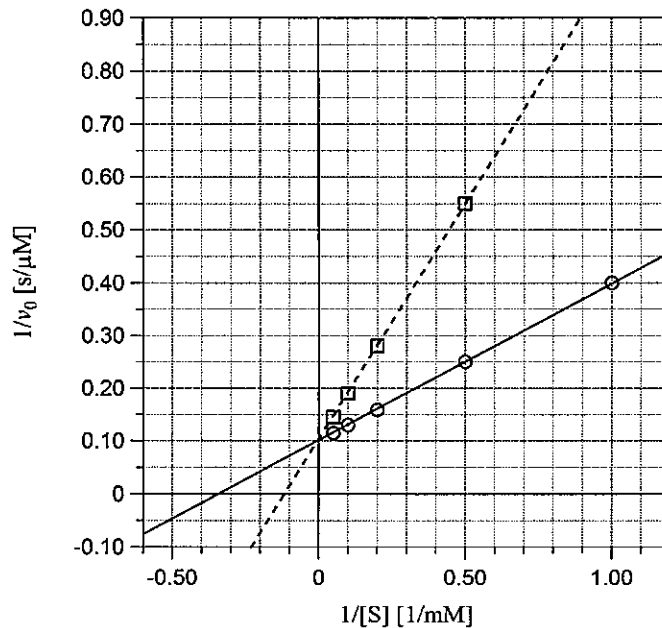


図 3