

# 試験問題（平成30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）

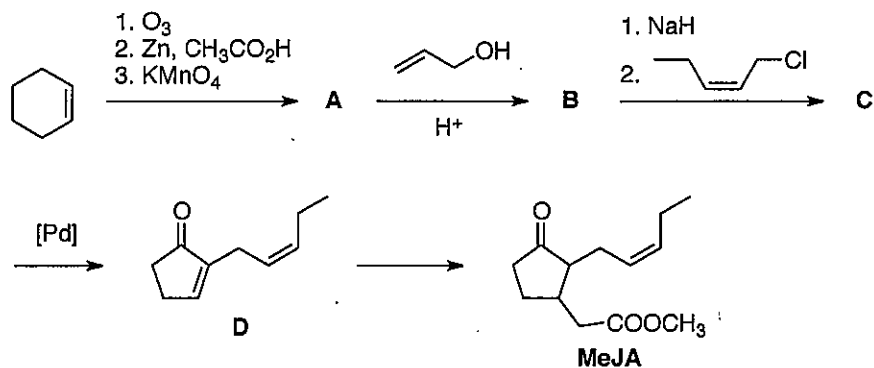
試験開始の合図までこの問題冊子を開いてはいけない。  
試験開始までに、以下の注意事項をよく読むこと。

#### 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（2問）、の計8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。

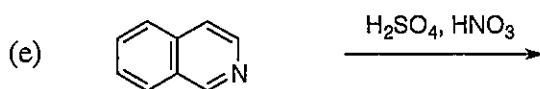
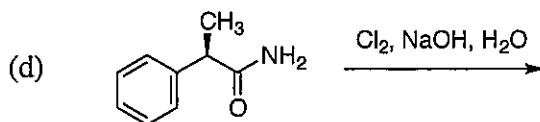
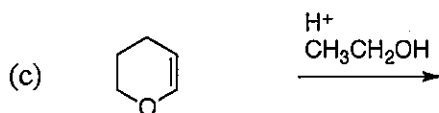
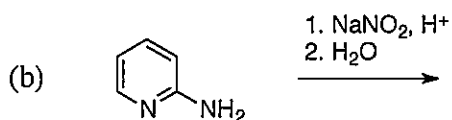
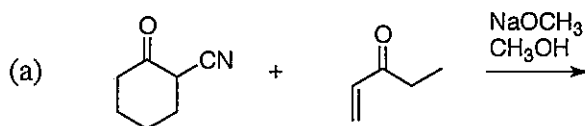
# 問題 1 (有機化学)

A. ジャスモン酸メチル (MeJA) の合成について、以下の設問に答えよ。



- 化合物 **A**, **B**, **C** の構造式を記せ。
- 化合物 **D** から **MeJA** へ効率的に変換する方法を答えよ。

B. 以下の反応の主生成物の構造式を記せ。



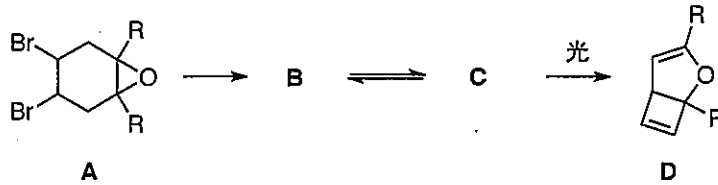
## 問題 2 (有機化学)

A. 以下の設問に答えよ。

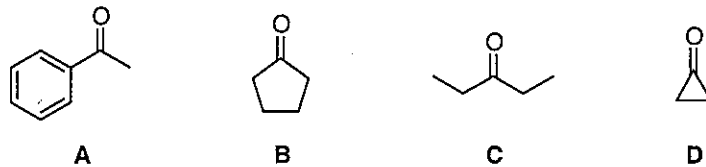
(a) 化合物 A に塩基を作用させると B が得られる。化合物 B は化合物 C と熱的に平衡の関係にあり、化合物 C に光を照射すると D が得られる。

(i) 化合物 B, C の構造式を記せ。

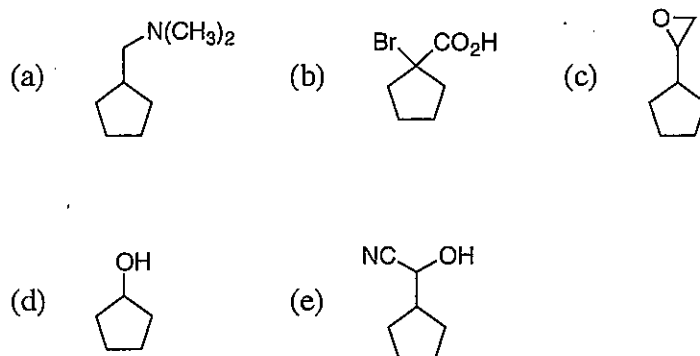
(ii) 化合物 B と C の平衡は、置換基 R を水素原子からメチル基に置き換えると化合物 C の方に傾く。R がメチル基の場合に B がより不安定になる理由を述べよ。



(b) 以下のカルボニル化合物はいずれも赤外吸収スペクトルにおいて C=O 伸縮振動に由来する特性吸収を示す。波数の大きいものから順に並べ、その順番になる理由を説明せよ。



B. シクロペンタンカルボン酸 ( $C_5H_9CO_2H$ )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)

酸性溶液 (pH = 0) での塩素のラティマー図の一部を図 1 に示した。以下の設問に答えよ。

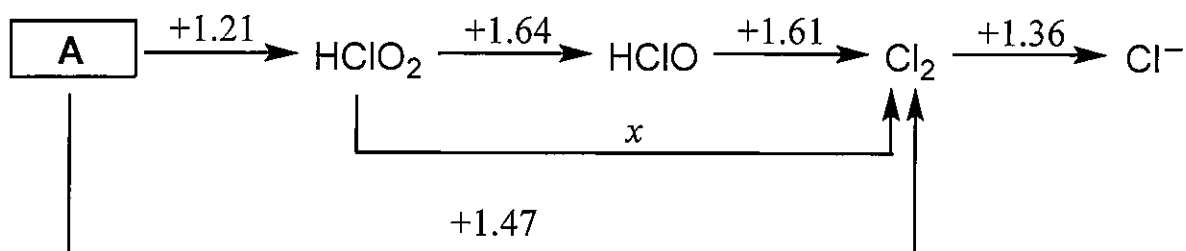
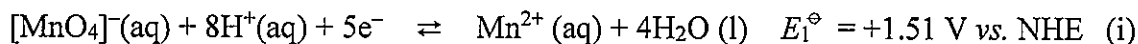


図 1 塩素のラティマー図の一部

- 図 1 の **A** のオキソアニオン (酸化数 V) の立体構造を図示し、属する点群を答えよ。
- 図 1 の標準還元電位  $x$  を有効数字 3 桁で答えよ。
- 図 1 のラティマー図と (b) で求めた標準還元電位を用いて、塩素に関するフロスト図を作成せよ。図の直線や目盛りの間隔は定規を使って厳密に描く必要はないが、プロットした点の値を分かりやすく書き込むこと。
- 最も安定な状態にある化学種の酸化数を答えよ。
- $\text{HClO}_2$  は酸化数 V と I の化学種に不均化する。 $\text{HClO}_2$  の不均化の反応式を示し、標準状態でのギブスエネルギー変化を求め、有効数字 3 桁で答えよ。ただし、ファラデー定数 ( $F$ ) は、 $96500 \text{ C mol}^{-1}$  とする。
- 酸性水溶液中 (pH = 1),  $[\text{MnO}_4]^-$  は  $\text{Cl}^-$  を酸化して  $\text{Cl}_2$  を与えるが、この反応は中性水溶液中 (pH = 7) では進行しない。式 (i) の値を参考にして、この理由を簡潔に説明せよ。



なお、酸化還元平衡 (i) に対応するネルンストの式は、式 (ii) で与えられるものとする。

$$E = 1.51 + 0.012 \log \left( \frac{[\text{MnO}_4^-] (\text{aq}) [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+} (\text{aq})]} \right) \quad (\text{ii})$$

## 問題 4 (無機・分析化学)

- A. 金属イオン  $M^{n+}$  と配位子 L を溶液中で混合したところ、1:1 錯体  $[ML]^{n+}$  および 1:2 錯体  $[ML_2]^{n+}$  が生成した。 $[ML_2]^{n+}$  は可視部に吸収を持ち、500 nm におけるモル吸光係数は、 $\epsilon_{ML_2} = 1.0 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  であった。この溶液の可視吸収スペクトルを測定 (光路長 1.0 cm) したところ、500 nm における吸光度は  $A = 0.20$  であった。また、配位子 L の平衡濃度は  $1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$  であった。この溶液に関する以下の設問に答えよ。
- $[ML_2]^{n+}$  の濃度を求めよ。ただし、 $[ML_2]^{n+}$  以外の化学種は 500 nm に吸収を持たないものとする。
  - 金属イオン  $M^{n+}$  を含む化学種の全濃度  $C_M$  に対する、配位子 L を持たない金属イオン  $M^{n+}$  の濃度  $[M^{n+}]$  の割合 ( $[M^{n+}] / C_M$ ) を求めよ。金属イオン  $M^{n+}$  と配位子 L から  $[ML_2]^{n+}$  が生成する反応の逐次錯生成定数は、一段階目が  $K_{L1} = 100$ 、二段階目が  $K_{L2} = 50$  である。
  - $C_M$  を求めよ。
  - L と異なる配位子 Y を、Y の全濃度が  $1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$  となるよう、この溶液に加えた。金属イオン  $M^{n+}$  と Y が錯生成定数  $K_Y = 500$  で 1:1 錯体  $[MY]^{n+}$  を形成するとき、平衡状態における金属イオン  $M^{n+}$  の濃度  $[M^{n+}]$  を求めよ。
- B. 六配位の遷移金属錯体に関する以下の設問に答えよ。
- $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ ,  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ ,  $[Ir(NH_3)_6]^{3+}$ ,  $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$  の d 軌道分裂と電子配置を図示せよ。これら四種類の錯体を、水との配位子置換反応が速い順に並べ、その理由を簡単に説明せよ。
  - 鉄錯体  $[FeF_6]^{3-}$  の溶液の色は薄く、吸収スペクトルで観測される d-d 遷移の吸収強度は非常に弱い。その主な原因を二つ挙げて簡単に説明せよ。
  - クロム錯体  $[CrF_6]^{3-}$ ,  $[Cr(NH_3)_5Cl]^{2+}$ ,  $[Cr(CN)_6]^{3-}$  の色は、淡黄色、緑色、赤紫色のいずれかである。これらの錯体と色を一対一で対応させ、対応させた理由を簡単に説明せよ。

## 問題 5 (物理化学)

下記(a)–(g)の記述それぞれについて、文中の下線部の正誤を答えよ。また、誤っている下線部については修正し、その修正の根拠を述べよ。

- (a) 完全気体の断熱自由膨張におけるエントロピー変化 $\Delta S$ はゼロである。
- (b) 一般的なサイクル過程において、温度  $T_h$  の熱浴 1 から温度  $T_c$  の熱浴 2 へと熱が移動し、その過程で外部へ仕事をしたとする。ただし、 $T_h > T_c$  とし熱浴 1 から流れ出した熱を  $q_h$ 、熱浴 2 に流入した熱を  $q_c$  とする。この際、 $q_h/T_h - q_c/T_c \geq 0$  が成り立つ。
- (c) 化学ポテンシャルの挙動に着目した相転移の分類は、エーレンフェストの分類法として知られている。これに従うと、水の沸騰は2次相転移に分類される。
- (d) 純粋な水に対してギブズの相律を適用すると、 $F = 3 - P$  が得られる。ただし、 $F$  および  $P$  は可変度および相の数である。
- (e) アルゴン原子は誘起双極子-誘起双極子相互作用(ロンドン相互作用)によって互いに引きつけあっている。このロンドン相互作用の強さは、アルゴン原子間の距離には依存するが温度には依存しない。
- (f) 中間体 I を経由した A から P への逐次反応( $A \rightarrow I \rightarrow P$ )を考える。この逐次反応に定常状態の近似を適用すると、P は時間  $t$  の関数として  $[P] = (1 - \exp(-2k_a t))[A]_0$  と表せる。ただし、 $A \rightarrow I$  および  $I \rightarrow P$  はそれぞれ反応速度定数を  $k_a$  および  $k_b$  とする 1 次反応とし、時間  $t = 0$  における A および P の濃度をそれぞれ  $[A]_0$  およびゼロとする。
- (g) ある分子のエネルギー  $\varepsilon$  が、 $\varepsilon = \varepsilon_T + \varepsilon_R + \varepsilon_V + \varepsilon_E$  のように並進、回転、振動、電子の寄与の和で書けるとする。この場合、分子分配関数(ミクロカノニカル分配関数)  $q$  もそれぞれの寄与を用いて  $q = q_T + q_R + q_V + q_E$  と表される。

## 問題 6 (物理化学) (第 1 ページ)

xy 平面上の円周 (半径  $R$ ) 上を自由に運動する粒子 (質量  $m$ ) を考える (図 1)。x と y 方向の運動量をそれぞれ  $p_x$  および  $p_y$  とすると, z 方向には  $l_z = xp_y - yp_x$  の角運動量が生じる。図中の  $\theta$  を用いてこれを演算子化すると

$$\hat{l}_z \equiv -i\hbar \frac{d}{d\theta} \quad (1)$$

となる。ただし,  $\hbar = h/2\pi$  ( $h$  はプランク定数) である。また全角運動量は  $\hat{l}^2 \equiv \hat{l}_z^2$  によって表せるが,  $\hat{l}_z$  と  $\hat{l}^2$  は可換な演算子であり, 以下の固有関数を共有する。

$$\psi_n(\theta) = C \exp(in\theta) \quad (2)$$

この関数が  境界条件である  $\psi_n(\theta) = \psi_n(\theta + 2\pi)$  を満たすためには,

$$n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (3)$$

が必要となる。また, 図 1 の粒子のエネルギーに対応するハミルトン演算子は,

$$\hat{H} \equiv \frac{1}{2mR^2} \hat{l}^2 \quad (4)$$

となるので, この固有関数と量子数もそれぞれ式(2)と式(3)で表される。

この円環モデルを, ポルフィリンの環状  $\pi$  共役系 (図 2) に適用してみよう。この  $\pi$  共役系が図中の太線上の 18 電子から形成されるとすると, 基底状態では  $n =$   の状態 (HOMO) まで電子で占有される。式(5)は  モーメントと呼ばれる物理量で, 光吸収や放出による  $n_1 \rightarrow n_2$  間の  確率を知ることができる。

$$\mu_{12} = \int_0^{2\pi} \psi_{n_1}^*(\theta) \hat{\mu}_x \psi_{n_2}(\theta) d\theta \quad (5)$$

ただし,

$$\hat{\mu}_x \equiv \mu_0 \cos \theta \equiv \frac{\mu_0}{2} \{ \exp(i\theta) + \exp(-i\theta) \} \quad (6)$$

である。ポルフィリンの場合, HOMO  $\rightarrow$  LUMO の励起に相当する Soret バンドと呼ばれる強い吸収がある。

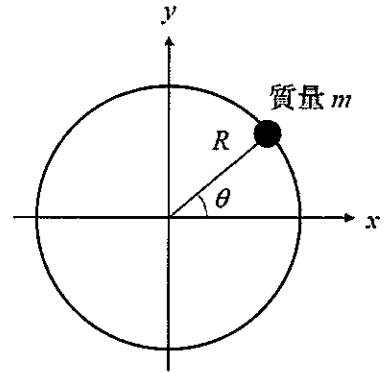


図 1

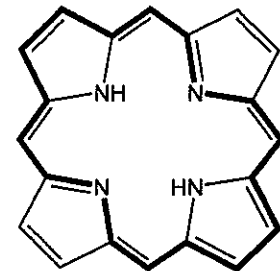


図 2

## 問題 6 (物理化学) (第 2 ページ)

- (a) 空欄ア～ウに該当する語句や数字を記せ。  
(b) 演算子(1)を導出せよ。ただし、以下の関係を用いてもよい。

$$\frac{\partial \theta}{\partial x} = -\frac{\sin \theta}{R} \quad \text{および} \quad \frac{\partial \theta}{\partial y} = \frac{\cos \theta}{R}$$

- (c) 下線部①について、 $\hat{l}_z$  と  $\hat{l}^2$  が満たすべき関係式を記せ。  
(d) 一般に、可換な演算子  $\hat{\alpha}$  と  $\hat{\beta}$  が固有関数を共有することを証明せよ。ただし、 $\hat{\alpha}$  と  $\hat{\beta}$  の固有値には縮重がないと仮定してよい。  
(e) 波動関数(2)の規格化定数  $C$  を求めよ。  
(f) ハミルトン演算子(4)のエネルギー固有値を求めよ。  
(g)  $n = -2$  の状態について、 $l_z$  の期待値を求めよ。  
(h)  $\mu_{12} \neq 0$  のためには、 $m_2 = m_1 \pm 1$  であることを示せ。  
(i) ポルフィリンの  $\pi$  電子系を図 1 の円環モデルで近似する。円の半径  $R$  を、Soret バンドの吸収波長  $\lambda$  で表せ。ただし、光速度を  $c$ 、電子の質量を  $m_e$  とせよ。



## 問題 7 (生物化学) (第 1 ページ)

次の文章を読み、以下の設問に答えよ。

① DNA は **ア** によって複製される。DNA を正確に複製するために **ア** は **イ** 活性を用いて校正を行う。

大腸菌の翻訳反応では、**ウ** が mRNA 配列に基づいてアミノ酸をつなげてタンパク質を合成する。翻訳開始段階では、**ウ** の小サブユニットが mRNA 上のシャイン・ダルガノ配列を認識する。続いて、アミノ酸修飾体の **エ** を担持する tRNA が開始コドンを認識する。さらに、**ウ** の大サブユニットが mRNA に結合し開始複合体を形成する。伸長段階では、アミノ酸と tRNA が結合した **オ** が **ウ** 内の A 部位に結合する。次にペプチジル tRNA のペプチド鎖が **オ** に転位し、一残基伸長したペプチジル tRNA が生成する。続いて、**ニ** 延長因子 (EF-G) が A 部位に結合して、ペプチジル tRNA を P 部位に移動させる。

上記のようにタンパク質は、mRNA 配列に基づいて合成される。そこで、図 1 に示した配列をもつ mRNA を用いて大腸菌抽出液中でタンパク質を発現させた。このタンパク質の **ニ** SDS-PAGE の結果を図 2 に示した。

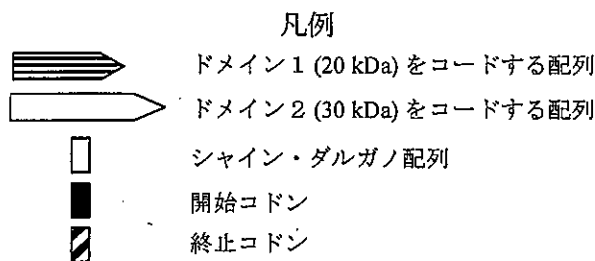
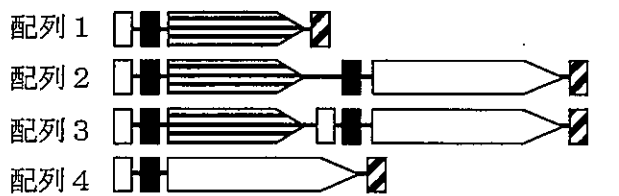


図 1

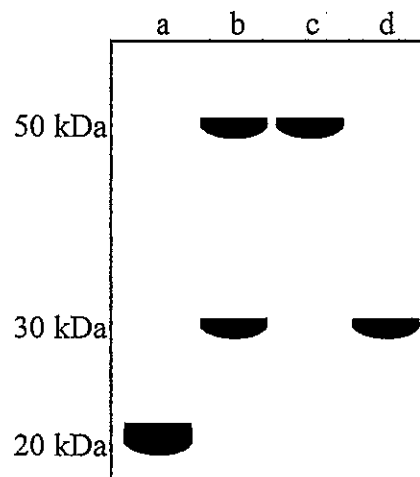


図 2

## 問題 7 (生物化学) (第 2 ページ)

- (a) 空欄ア～オに入る適切な語句を答えよ。
- (b) 下線部①に関して、DNA は複製されるたびにその末端部分が短くなる。この分子機構を説明せよ。
- (c) 図 3 に示したジデオキシシチジンは細胞毒性を示す。その作用機序を説明せよ。
- (d) 下線部②の延長因子 (EF-G) の機能は分子擬態に基づいている。EF-G の作用機序を説明せよ。
- (e) 下線部③の SDS-PAGE では、ドデシル硫酸ナトリウム (SDS) をタンパク質溶液に加える。SDS の二つの役割を説明せよ。
- (f) 図 1 に示した配列 1～4 がそれぞれ図 2 の SDS-PAGE の a～d のどの列に対応するかを答えよ。
- (g) 図 4 は、あるタンパク質の SDS-PAGE の結果である。このタンパク質を発現する mRNA 配列を図 1 を参考に図示せよ。

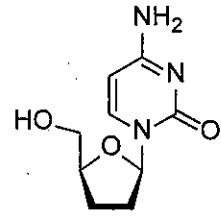


図 3

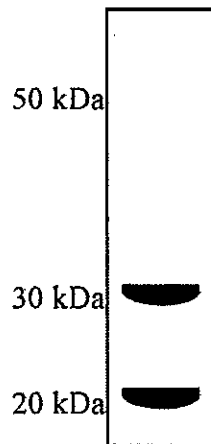


図 4

## 問題 8 (生物化学)

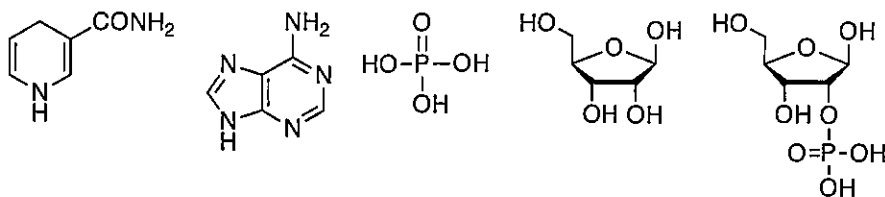
A. 以下の設問に答えよ。

- (a) 糖代謝に関する記述である。下線部について正しいものには○、誤っていれば下線部を修正せよ。
- (i) グルコースからピルビン酸への分解反応はミトコンドリアでおこる。
  - (ii) ヘキソキナーゼは、糖新生系を調節する酵素の一つである。
  - (iii) アセチル CoA は、ピルビン酸と反応してクエン酸回路に入る。
  - (iv) ホスホフルクトキナーゼによるフルクトース 6-リン酸のリン酸化は不可逆反応である。
- (b) Peter Mitchell が提唱した化学浸透説を「電子伝達」「電気化学的 H<sup>+</sup>濃度勾配」「ATP」の三つの語句を用いて簡潔に説明せよ。
- (c) ミトコンドリア内膜の内側と外側の pH をそれぞれ pH<sub>in</sub> および pH<sub>out</sub> とする。1 mol のプロトンを実内側から外側へ移す際に蓄積される自由エネルギー変化 ΔG を気体定数 R、温度 T、ファラデー定数 F、ミトコンドリア内膜の膜電位 ΔE (= E<sub>out</sub> - E<sub>in</sub>) を用いて表せ。ただし、ln x = 2.3 log x とする。

B. 次の文章を読んで以下の設問に答えよ。

光合成では ATP 合成酵素によって ATP が合成される。光合成系 II に存在する①酸素発生複合体にて  が酸化される過程では、四つのプロトンがチラコイド内膜で生成される。酸素発生複合体で取り出された電子は、可動性電子伝達の  やプラスチシアニンにより伝達され、②光合成系 I で電子供与体の  の生成に利用される。

- (a) 空欄ア、イに入る適切な語句を答えよ。
- (b) 空欄ウの分子は光合成で働く補酵素の還元体である。この分子の構造式を記せ。ただし、以下に示す構造式を参考にしてもよい。



- (c) 下線部①の酸素発生複合体は、金属クラスターを活性中心として有する。金属クラスターを構成する遷移金属イオンを答えよ。
- (d) 下線部②に関連し、補酵素の還元反応はチラコイド内腔とストロマのどちらで起こると考えられるか、ATP 合成の観点から理由とともに答えよ。