平成１７年度　理学系研究科博士前期課程　入学試験問題

（分子科学専攻・秋募集）

専門科目

試験時間　：　13:00～16:30

配点　　：　300 点（各問 30 点）

【注意】

（１）　問題冊子（１部)、解答用紙（１３枚）を配布する。
各解答用紙には、あらかじめ解答すべき問題番号が記されている。
手元に上記のすべてが所定の枚数配布されていることを確認すること。
過不足がある場合には速やかに申し出ること。

（２）　以下の１２題の問題から１０題を選択して答えること。

有機化学　４題　［１－４］
物理化学　４題　［５－８］
無機化学　２題　［９，１０］
生物化学　２題　［１１,１２］

（３）　すべての解答用紙の各々に受験番号と氏名とを必ず記入すること。

（４）　解答は問題番号毎にそれぞれ指定された解答用紙に記入すること。
なお、解答用紙の表面だけで書ききれない場合には裏面を使用すること。

有機化学

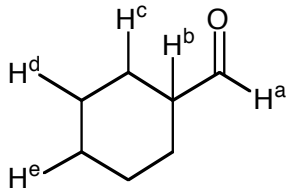
1．カルボニル化合物に関する以下の各設問に答えよ。

(1) アセトンのエノール型構造を構造式で示せ。

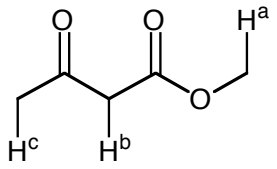
(2) アセチルアセトン（2,4-ペンタンジオン）において最も安定と考えられるエノール型構造を構造式で示せ。

(3) 次の各化合物が有する水素で最も酸性度が強いと思われる水素はどれか。

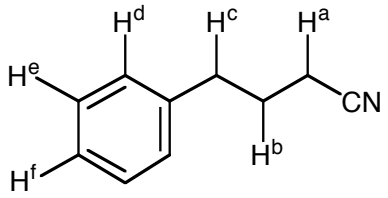
(a)



(b)

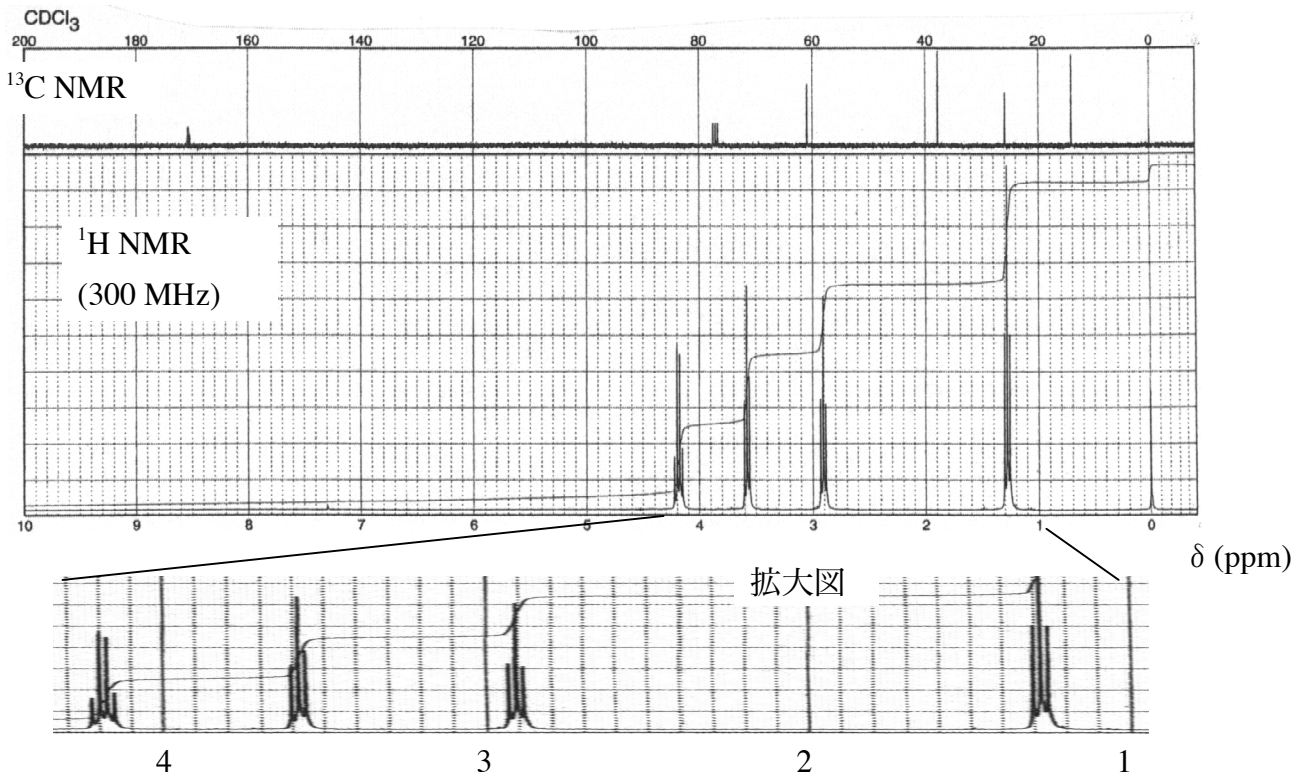


(c)



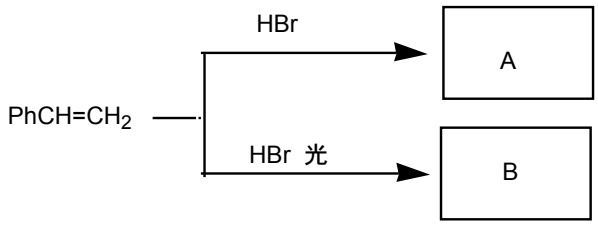
(4) シクロヘキサノンとリチウムジイソプロピルアミドとの反応で生成するイオンを構造式で示せ。このイオンは一般に何と称されるか。 このイオンにヨウ化メチル加えたときに生成する化合物を構造式で示せ。

(5) 分子式が $C_5H_9BrO_2$ で表される化合物の ^1H および ^{13}C NMR スペクトル（測定溶媒：$CDCl_3$，標準物質 Me_4Si）を下に示す。この化合物を構造式で示せ。

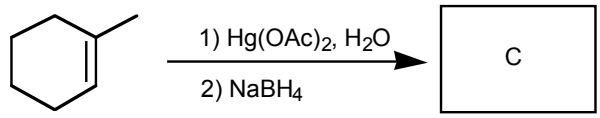


2. 以下の(1)から(10)までの各反応式を完成させるために空欄を埋めよ。

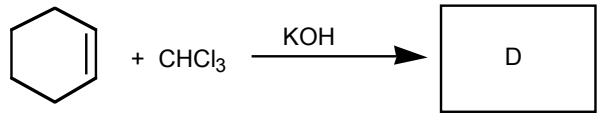
(1)



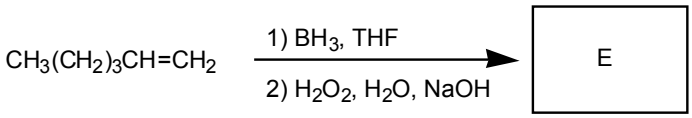
(2)



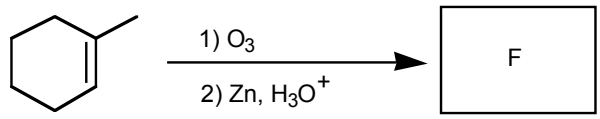
(3)



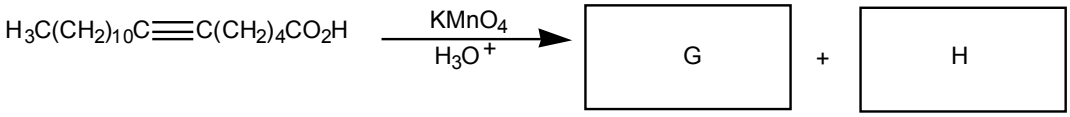
(4)



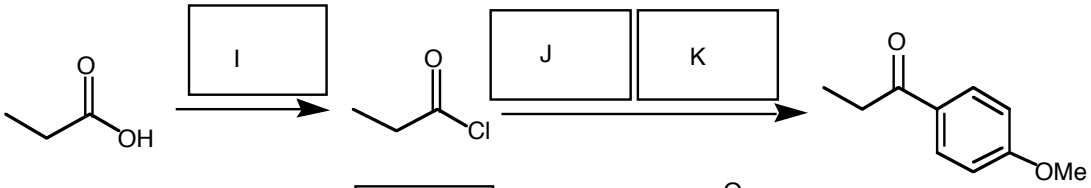
(5)



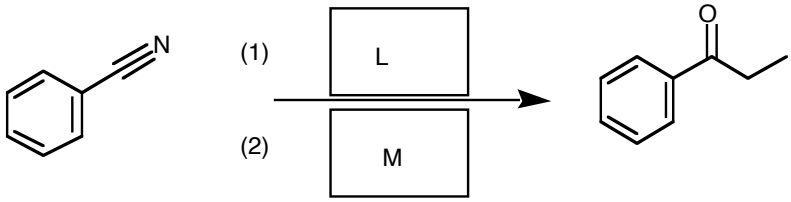
(6)



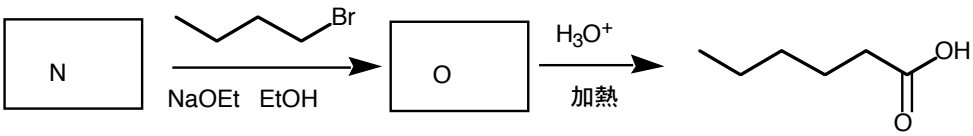
(7)



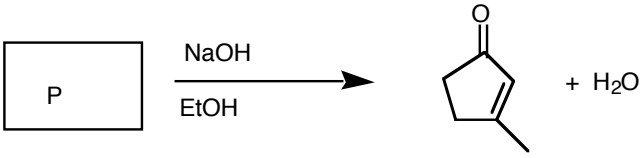
(8)



(9)



(10)



3． ＡとＢのどちらか片方の問題を選んで解答せよ。解答をしない方の解答用紙には斜線を入れること。

Ａ． アルカンとシクロアルカンの立体化学に関する以下の(1)と(2)の問いに答えよ。

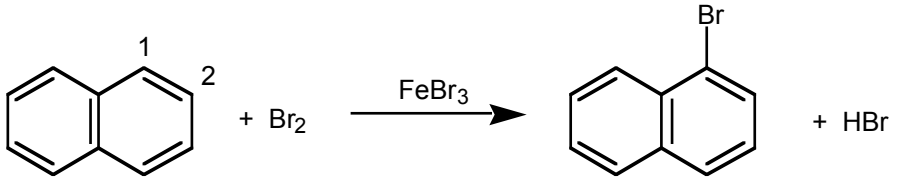
(1) ブタンは中心の C－C 結合周りで回転している。1 回転したときのポテンシャルエネルギーのグラフを図示せよ。また、エネルギーが最も高い時と、最も低い時の立体配座をそれぞれ示せ。（解答は所定の空欄内に記入のこと）

(2) 1-クロロ-2-メチルシクロヘキサンにはシスとトランスの二つの異性体があり、さらに各々の異性体にはそれぞれ二つの立体配座が存在する。四つの立体配座を示し、エネルギーが高い順番に並べよ。なお、H…Cl および H…CH_3 の 1,3－ジアキシアル相互作用のひずみエネルギーは、それぞれ 1.0 kJ/mol（0.25 kcal/mol）、3.8 kJ/mol（0.9 kcal/mol）である。（解答は所定の空欄内に記入のこと）

Ｂ． 次の(1)と(2)の問いに答えよ。

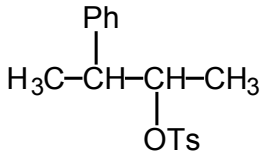
(1) エチレン、アセチレンの pKa(＝ －log Ka； Ka ＝ 酸性度定数)はそれぞれ 44 と 25 である。どちらがより強い酸か。また、その理由を 150 字以内で記せ。

(2) $Br_2/FeBr_3$ によるナフタレンの臭素化は、C2 位よりも C1 位で起こる。中間体であるカルボカチオンの共鳴構造を示して、その理由を述べよ。



4． Ａと Ｂのどちらか片方の問題を選んで解答せよ。解答欄の四角内にはＡまたはＢのいずれか選んだ方を記すこと。

Ａ． (2*R*,3*S*)-3-フェニル-2-ブタノールのトシラート（化合物 I）をナトリウムエトキシドで処理すると、E2 脱離が起こり、化合物 II が得られた。この事に関連して、以下の(1)から(3)の問いに答えよ。



化合物 I（Tsはトシル基を示す）

(1) 化合物 I の構造を Fischer 投影式で記せ。
(2) 化合物 II の構造式を記せ。
(3) Newman 投影式を用いて上記反応の立体化学を説明せよ。

Ｂ． アセトンとヒドロキシルアミンの反応を水溶液中で行うと、対応するオキシムが生成する。このとき、水溶液の pH を低くすると反応は遅くなる。また、pH を高くしても反応は遅くなる。なぜ、このような pH 依存性になるのか。反応のメカニズムを示して説明せよ。

物理化学

5． 以下の（1）と（2）の問いに答えよ。

（1）1 atm で、0℃の水 1 mol が可逆的に凝固して 0℃の氷となるとき、エンタルピー変化（ΔH）、エントロピー変化（ΔS）、自由エネルギー変化（ΔG）の値を有効数字２桁で求めよ。ただし、氷の融解熱は 6.0 $kJmol^{-1}$ とする。

（2）ある化学反応が十分な時間が経って平衡に達したら、もはや変化は見られない。この時の平衡定数 K は温度に依存して変化する。もし、標準反応エンタルピー（ΔH°）も標準反応エントロピー（ΔS°）も温度によらず一定であるとすると、いくつかの異なった温度で K を測定することにより、ΔH°、ΔS° を決定できることを示せ。

6． 以下の（１）と（２）の問いに答えよ。答は有効数字２桁で記せ。

（１）H_2分子が長さ 10 cm の仮想的な一次元の線の領域に閉じこめられているとき、下から２番目のエネルギーを求めよ。

（２）3.22 × 10^{-20} J のエネルギー間隔をもつ、縮退度が 1 の二つの状態について Boltzmann 分布が成り立っているとき、T = 250 K での二つの状態の分子数の比を計算せよ。必要ならば、$e^{(-A)} = 10^{(-A/2.3)}$ の関係式を用いよ。

（１）、（２）の計算に必要なときは、以下の値、式を参考にせよ。

Avogadro 数 N_A＝ 6.0×10^{23} mol^{-1}　　Plank 定数 h ＝ 6.6×10^{-34} Js

気体定数 R ＝8.3 JK^{-1} mol^{-1}　　原子質量単位 m_u＝ 1.7×10^{-27} kg

光速度 $c = 3.0\times10^{8}$ ms^{-1}　　Boltzmann 定数 k ＝ 1.4×10^{-23} JK^{-1}

円周率 π = 3.14　　原子量： H: 1.0

$$E = n(n+1)\frac{h^2}{8\pi^2 I} \qquad E = \frac{n^2h^2}{8ma^2} \qquad E = -\frac{1}{n^2}\frac{h^2}{8\pi^2 m a_0^2}$$

7. 以下の一次反応の速度定数を k として、（1）～（3）の問いに答えよ.

$$X \rightarrow 2Y$$

（1）X についての反応速度式をたて、X の濃度 x と時間 t の関係式を導け.
X の初濃度を x_0 とする.

（2）Y の濃度 y と t の関係式を導け.

（3）300 K での k の値が 0.090 s^{-1}，活性化エネルギー（E_a）が 24.9 $kJmol^{-1}$ のとき、頻度因子（A）および 333K での k の値を有効数字２桁で記せ。
ただし，気体定数 R = 8.3 J $K^{-1}mol^{-1}$ とする．必要ならば、$e^{-8} = 3.3\times10^{-4}$、$e^{-9} = 1.2\times10^{-4}$、$e^{-10} = 4.5\times10^{-5}$ を用いよ。

8． AとBのどちらか片方の問題を選んで解答せよ。解答欄の四角内にはAまたはBのいずれか選んだ方を記すこと。

A． 調和振動子について、（1）～（4）の問いに答えよ．

調和振動子の基底状態（最低振動状態）の波動関数は，$\psi_0(x) = Ae^{-\alpha x^2}$であることが知られている．ただし，A は規格化定数であり，αは正の定数である．また、力の定数は、$k = \mu\omega^2$（μは換算質量，$\hbar = 2\pi\hbar$であり，ωは振動数）と表される．

（1）k を用いてポテンシャルエネルギーを書け。運動エネルギー演算子、ポテンシャルエネルギー演算子、波動関数$\psi_0(x)$、基底状態の全エネルギーE_0を用いて Schrödinger 方程式を書け．

（2）Schrödinger 方程式に基底状態の波動関数$\psi_0(x) = Ae^{-\alpha x^2}$を代入して微分を実行せよ．ただし，導出過程も記せ．

（3）（2）で求めた方程式の中で，波動関数以外の部分は座標に依存しないとして，ωをμおよびωを用いて表せ．

（4）基底状態の全エネルギーE_0を求め，その意味するところを簡単に述べよ．

B． 次の反応について、（1）～（5）の問いに答えよ。

$$Fe(s) + 2H^+(aq) + (1/2)O_2(g) \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq) + H_2O(l)$$

ただし、$E^0_{(H^+,O_2,H_2O)} = +1.20\,\mathrm{V}$、$E^0_{(Fe^{2+},Fe)} = -0.60\,\mathrm{V}$、

$(RT/F)\ \ln(x) = 60\ \mathrm{mV}\ \log(x)$ とする。

（1）この反応を二つの還元半反応（半電池反応）の組み合わせで表現せよ。

（2）それら二つの半反応に対応するネルンスト式を書け。

（3）それらの二つの半反応に相当する二つの電極を持つ電池の模型図を描け。二つの電極に＋、－の符号を付記し、極性を示せ。

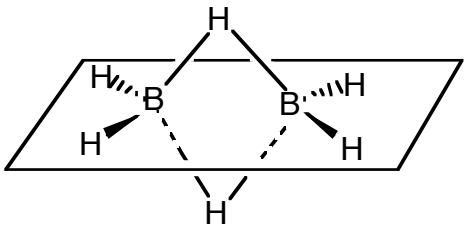
（4）この反応の平衡定数 K を求める際には、この電池の発生電圧が何 V となった時を考えればよいか答えよ。

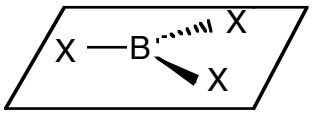
（5）K を求めよ。その値から、この反応は右方向あるいは左方向のどちらに片寄っているか答えよ。

無機化学

9. 次の(1)と(2)の問いに答えよ。

(1) ホウ素の水素化物であるボラン BH_3 とホウ素のハロゲン化物 BX_3 とはいずれも典型的なルイス酸であるが、それらの構造は下に示すように大きく異なる。ボランは通常は２量化してジボラン$(BH_3)_2$ を形成しているのに対し、ホウ素のハロゲン化物 BX_3(X ＝ F, Cl, Br)は平面３角形型構造の単量体であることが明らかにされている。以下の(a)と(b)の問いに答えよ。

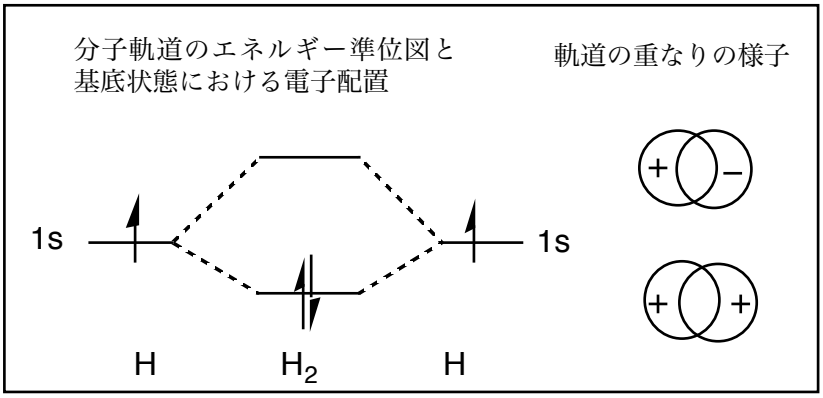




(a) ジボランにおけるホウ素と架橋水素との間の結合、および BF_3 におけるホウ素とフッ素との間の結合について、例にならって以下の①～③を模式的に示せ。

① 定性的なエネルギー準位図
② 基底状態における電子配置
③ 軌道の重なりの様子

（例）



(b) 実験的に観測された BF_3、BCl_3、BBr_3 のルイス酸としての相対的な強さの順番は、ハロゲン元素の電気陰性度から予想される相対的な強さの順番と全く逆になる。この事実はどのように理解することができるか。

(2) つぎの塩を充分に高い濃度で水に溶かしたら、着色溶液を生じるか、無色溶液となるか区別せよ。[　　]内に無色または有色と記入せよ。水溶液とするためにこれらの塩は、必要に応じて結晶水を含むものを使用するものとする。

1. [　　]$Cd(NO_3)_2$	2. [　　] $ZnCl_2$	3. [　　] $CuSO_4$
4. [　　] $AgNO_3$	5. [　　] $CaCl_2$	6. [　　] $K_4[Fe(CN)_6]$
7. [　　] NH_4SCN	8. [　　] K_2CrO_4	9. [　　] NH_4Cl
10. [　　] $Na(CH_3COO)$	11. [　　] $Pb(CH_3COO)_2$	12. [　　] Na_3PO_4
13. [　　] $Ca(OH)_2$	14. [　　] $NiSO_4$	15. [　　] KCN
16. [　　] KI	17. [　　] $KMnO_4$	18. [　　] $Hg(NO_3)_2$
19. [　　] LiCl	20. [　　] $Cr(NO_3)_3$	

１０. 以下の（１）と（２）の問いに答えよ。

（１） ６配位８面体構造を有する金属錯体 ML_6 において d 軌道のエネルギー準位が分裂する事実を、結晶場の考え方と分子軌道の考え方の各々により説明せよ。

（２）以下の(a)～(d)の問いに答えよ。

(a) ハロゲン族原子４種をあげ、それらの最外殻電子配置を示せ。

(b) アルカリ金属原子４種をあげ、それらの最外殻電子配置を示せ。

(c) ハロゲン族原子もアルカリ金属原子も水溶液中ではイオンとして存在する。その時の電子配置を示し、イオンが周囲の水分子とどのような相互作用を行なって水溶液中に存在するか述べよ。

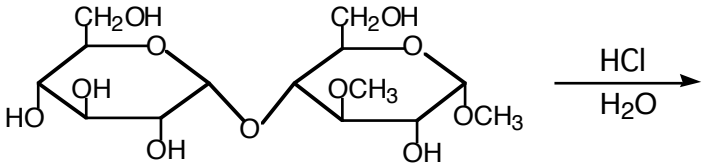
(d) ハロゲン族原子とアルカリ金属原子から塩結晶を生成する際のボルンハーバーサイクルを描け。

生物化学

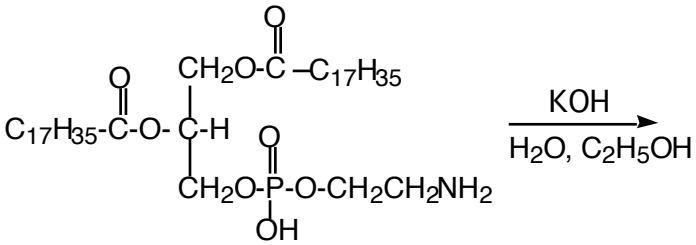
11. 以下の（1）と（2）の問に答えよ。

（1）つぎの物質を酸またはアルカリで加水分解した。生成物を構造式で記せ。

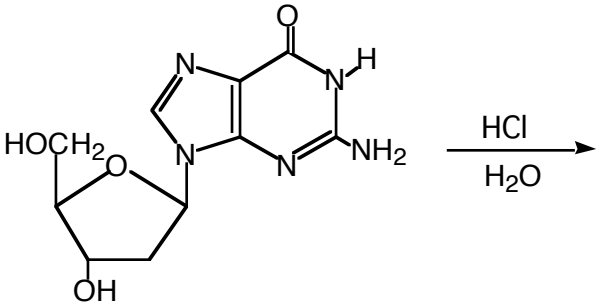
(a)



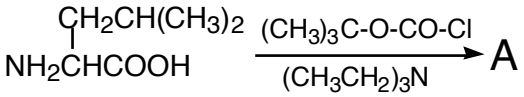
(b)

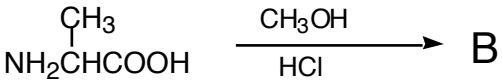


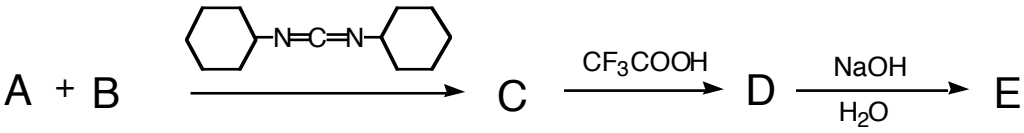
(c)



（2）A—E に相当する化合物の構造式を記せ。





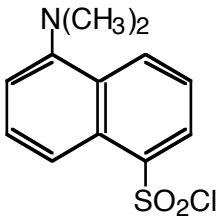


１２．アミノ酸２８個よりなるペプチド Q （アミノ酸配列は Gly-Ile-Cys-Pro-Arg-Ile-Trp-Met-Glu-Cys-Lys-Arg-Asp-Ser-Asp-Cys-Met-Ala-Gln-Cys-Ile-Cys-Val-Asp-Gly-His-Cys-Gly） について、以下の(1)から(5)の問いに答えよ。

（1） ペプチド Q にβ-メルカプトエタノール（ $HSCH_2CH_2OH$ ）を作用させてジスルフィド結合(-S-S-)を還元し、モノヨード酢酸（ ICH_2COOH ）でアルキル化し、RCm-Q とした。ジスルフィド結合の還元アルキル化を２段階の反応式で示せ。

R–S–S–R’ → →

（2） N-末端アミノ酸残基を確認するために、RCm-Q にダンシルクロリド（下図）を作用させ、そのあと、酸で加水分解した。N-末端アミノ酸のダンシル誘導体の構造式を記せ。



（3） RCm-Q をブロモシアン(BrCN) 分解した。生成するペプチドのうち、Q の C-末端を含むペプチドを記せ。還元アルキル化されたシステイン残基を CmC とせよ。

（4） RCm-Q をトリプシンで消化した。最も分子量の小さい生成物の名称または構造を記せ。

（5） RCm-Q をヒドラジン(NH_2NH_2)分解した。生成物の構造式を記せ（ヒドラジドは除く）。