平成18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(15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. 以下の **A** から **O** の空欄に構造式を入れよ。

(1)
$$\begin{array}{c|c} \hline & & \\ \hline & & \\$$

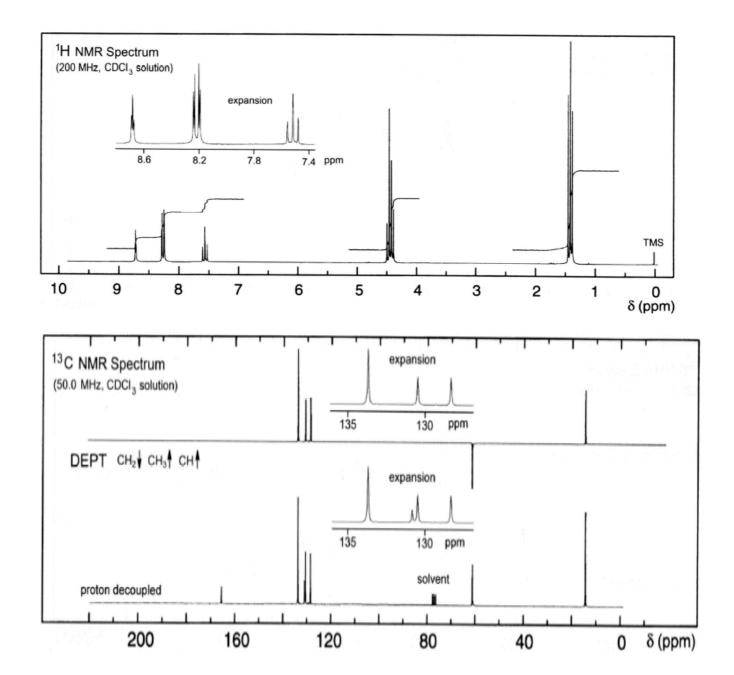
(立体化学を記すこと)

(8)
$$+ \text{ MeNO}_2 \xrightarrow{1) \text{ NaOEt, EtOH}}$$

$$(9) \qquad \xrightarrow{Br_2} \qquad \qquad M \qquad \qquad \stackrel{N}{\longrightarrow} \qquad N$$

(10)
$$O$$
 OEt O NaOEt, EtOH O OEt O OET

- **2.** 分子式 $C_{12}H_{14}O_4$ の化合物 **A** は,IR スペクトルにおいて 1725 と 1255 cm⁻¹ に特徴的な吸収がみられた。また、 1H および ^{13}C NMR スペクトルはそれぞれ下図のとおりである。以下の設問 (1) \sim (4) に答えよ。
- (1) 化合物 A の不飽和度(水素不足指数)を求めよ。
- (2) 化合物 A が有する酸素を含む官能基を記せ。
- (3) 化合物 A の構造式を書き、¹H NMR スペクトルに対応するすべての水素を帰属せよ。
- (4) 化合物 $\bf A$ を LiAlD₄ と反応させ H_2O で後処理して生成する化合物 $\bf B$ の構造式を書け。

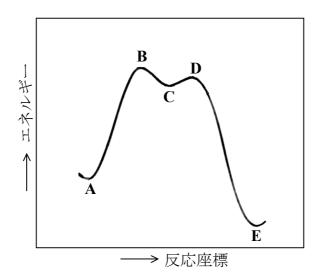


- **3.** A と B どちらか片方の問題を選んで解答せよ。解答をしない方の解答用紙には斜線を入れること。
- **A.** 下の合成ルートに関する設問 (1) \sim (6) に答えよ。

- (1) 化合物 2 の構造式を書け。
- (2) 化合物 1 と 2 から加熱により化合物 3 が得られる反応は、人名反応として知られている。その名称を書け。
- (3) Wolff-Kishner 反応に用いる二つの試薬の化学式を書け。
- (4) A にあてはまる試薬を化学式で書け。
- (5) **B** にあてはまる二つの試薬を化学式で書け。
- (6) **B** の反応条件でアルデヒド RCHO がアセタール RCH(OMe)₂ に変換される反応機構を書け。
- **B.** 下の合成ルートに関する設問 (1) \sim (6) に答えよ。

- (1) 化合物 1 から 2 が得られる反応は、人名反応として知られている。その名称を書け。
- (2) 化合物 1 から 2 への変換の反応機構を書け。
- (3) Wolff-Kishner 反応に用いる二つの試薬の化学式を書け。
- (4) A にあてはまる二つの試薬を化学式で書け。
- (5) **B** にあてはまる試薬を化学式で書け。
- (6) C にあてはまる試薬を化学式で書け。

- **4. 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.** アニリンのブロモ化に関する以下の問いに答えよ。
 - (1) アニリンを水中で臭素と反応させるとトリブロモ化生成物 A が得られる。A の構造式を書け。
 - (2) アニリンのモノブロモ化を例にとって、アミノ基の配向性を中間体の安定性から論じよ。
 - (3) アニリンから p-ブロモアニリンを合成するにはどうすればよいか。合成経路を示せ。
 - (4) A を用いると他の方法では困難なトリブロモベンゼン B を合成することが出来る。B の構造式と、その合成経路を示せ。
- B. 下に示したエチレンと HBr の反応の全反応エネルギー図について、以下の問いに答えよ。



- (1) 最終生成物の位置は $A \sim E$ のどれか。また、その構造式を書け。
- (2) この反応の出発物と最終生成物のエネルギー差(ΔG)は正か負か。その ΔG を図中に示せ。
- (3) この反応は何段階の反応か。
- (4) どの段階が速いか。
- (5) 遷移状態はいくつあるか。また、その位置は $A \sim E$ のどれか。
- (6) 反応の活性化エネルギー (ΔG^{\dagger}) を図中に示せ。
- (7) この反応の中間体の位置は $A \sim E$ のどれか。また、その構造式を書け。

物理化学

- 5. 原子AとBからなる電気的に中性な異核二原子分子について、次の設問に答えよ。
- (1)原子 A と原子 B の規格直交化された原子軌道をそれぞれ φ_A , φ_B とおくとき、Hückel 分子軌道法を用いて計算すると、結合性分子軌道 ψ_1 と反結合性分子軌道 ψ_2 はそれぞれ

$$\psi_1 = C_A \varphi_A + C_B \varphi_B$$

 $\psi_2 = C_B \varphi_A - C_A \varphi_B$
と求めることができる。ここで、

$$C_A = \sqrt{\frac{1}{2}(1-Q)}$$

である。係数 C_R を求めよ。ただし、 $0 \le Q \le 1$ で C_R は正の値とする。

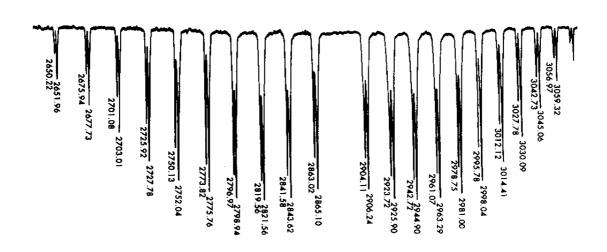
- (2) 分子軌道 ψ において原子 A に属する電子の割合はその原子軌道 φ_A の係数の二乗に比例する。原子 A と B が 1 個づつ電子を出しあって共有結合を作っているならば、基底状態における核電荷を含めた各原子の正味の電荷はそれぞれいくらになるか。
- (3) この分子を一電子励起させたとき、結合次数と分子の双極子モーメントはどのような変化をするか説明せよ。
- (4) 結合性軌道と反結合性軌道のエネルギーを計算せよ。途中の過程を記すこと。原子 A のクーロン積分の値を α_A ,原子 B のクーロン積分の値を α_B ,また原子 A と原子 B の共鳴積分の値を β とおくこと。なお、これらの値は定数 δ を用いて

$$\alpha_B = \alpha_A + \delta \beta$$

の関係で結ばれている。

(5) δ をQをつかって表せ。

- 6. 下記の図は気相の塩化水素について測定した振動-回転の吸収スペクトルである。図中の数値はそれぞれの吸収ピークの波数単位でのエネルギー値である。図を参考にして以下の質問に答えよ。解答において、πは記号のまま用いて2桁の精度で求めればよい。
- (1) 気相で振動-回転の吸収が起こらない 2 原子分子の例をあげよ。また、その理由を述べよ。
- (2) 2906.24 cm⁻¹ の吸収は、どの分子のどの振動回転状態からどの振動回転状態への遷移かを同位体の質量と量子数で記せ。また、この吸収は、振動-回転スペクトルにおいて何ブランチと呼ばれるか。
- (3) 1 H 35 Cl 分子のv=0, J=0 からv=1, J=0 への遷移に相当する波数を求めよ。 また その振動数はいくらか。換算質量を μ (kg) として HCl の力の定数 k を求めよ。単位も 書くこと。
- (4) 2906.24 cm⁻¹ と 2843.62 cm⁻¹ の値を用いて v = 0 の時の回転定数 B_0 を cm⁻¹ 単位と Joule 単位の両方で求めよ。この値を用いて、この分子の慣性モーメント I_0 を求めよ。



参考となる値と式

Plank 定数 h= $6.6 \times 10^{-34} \, \text{J·s}$ 原子質量単位 $m_u = 1.7 \times 10^{-27} \, \text{kg}$ 円周率 $\pi = 3.14$ Avogadro 定数 $N_A = 6.0 \times 10^{23} \, \text{mol}^{-1}$

$$E = \frac{n^2 h^2}{8ma^2}, \quad E = J(J+1) \frac{h^2}{8\pi^2 I}, \quad v_{vib} = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k}{\mu}\right)^{1/2}, \quad E = (v+1) \frac{h}{2\pi} \left(\frac{k}{\mu}\right)^{1/2}$$

$$\overset{\text{````}}{\leftarrow} C_2 H_4(g) + H_2(g) \quad \overset{\textstyle \longrightarrow}{\leftarrow} \quad C_2 H_6\left(g\right)$$

- (1) この反応の標準状態での反応熱(Q)を求めよ。
- (2)この反応が進行する方向は、系と周囲を含めた全体のエントロピー変化によって決定される。標準状態での $\Delta S_{\rm K}$ 、 $\Delta S_{\rm BM}$ 、 $\Delta S_{\rm CM}$ を求め、反応が進行する方向について述べよ。
- (3) 反応が進行する方向は系の自由エネルギー変化からも決定される。標準状態での自由エネルギー変化(ΔG°)を求め、反応が進行する方向について述べよ。
- (4) 温度が高くなると、この化学平衡は左右どちらの方向に移動するか。
- (5) $1050 \, \mathrm{K}$ 付近で ΔG° は 0 となる。この温度で平衡に達したとき、 $C_2H_4(g)$ と $H_2(g)$ の分圧が共に 2 bar だったとすると $C_2H_6(g)$ の分圧はいくらか。気体はすべて理想 気体とする。

表. 標準状態 (1 bar, 25°C) での熱力学量

	$\Delta \mathrm{H_f}^{\circ}$ /kJ mol ⁻¹	S° /J K ⁻¹ mol ⁻¹
$H_{2}\left(g\right)$	0	130
$C_2H_4(g)$	52	220
$C_2H_6(g)$	-85	230

- **8. 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。
- $A.(1) \sim (4)$ の問いに答えよ。
- (1) 弱酸 (HA) の酸解離定数 (K_a) は 5×10^6 である。 HA の 0.2 mol/l 水溶液の pH を求めよ。解離度が小さいとして計算せよ。
- (2) Aの塩基解離定数を K_b とするとき、 K_a と K_b の間の関係式を導け。 また、 K_b の値を求めよ。
- (3) HA と強塩基との塩を BA とする。 BA の 0.05 mol/l 水溶液の pH を求めよ。解離度が小さいとして計算せよ。
- (4) 0.1 mol/l の HA と 0.1 mol/l の BA を 2:1 の割合で混合した溶液の pH を求めよ。

 ${\bf B}$. 水素類似原子の Schrödinger 方程式を解いたときに得られた最も低い状態(1s 状態)の波動関数は Slater 型関数 $\psi_s=\sqrt{\frac{Z^3}{\pi}}\cdot \exp[-Z
ho]$ (原子単位)で与えられる.この状態のエネルギーは ${\bf E}_s=-\frac{Z^2}{2}$ である.これについて以下の問いに答えよ.必要なら次の公式を用いよ.

公式 1.
$$\int_{0}^{\infty}x^{n}\exp[-ax]dx = \frac{n!}{a^{n+1}} \qquad (n \ \text{は正の整数})$$
 公式 2.
$$\int_{0}^{\infty}x^{2n}\exp[-ax^{2}]dx = \frac{1\cdot 3\cdot 5L}{2^{n+1}a^{n}}\sqrt{\frac{\pi}{a}} \qquad (n \ \text{は零または正の整数})$$
 公式 3.
$$\int_{0}^{\infty}x^{2n+1}\exp[-ax^{2}]dx = \frac{n!}{2a^{n+1}} \qquad (n \ \text{は零または正の整数})$$

- (1) 近年の量子化学計算では、Slater 型関数の代わりに Gauss 型関数がよく用いられている。 では、1s 状態をガウス型関数 $\psi_G = B \cdot exp \left[-\alpha \rho^2 \right]$ により近似したとき、規格化定数 B は α を用いてどのように表わされるか?
- (2) 1s 状態の波動関数 ψ_G に対応するエネルギー E_G を求めよ、ただし、Hamiltonian 演算子は原子単位で次のように与えられる。

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \frac{1}{\rho^2} \left[\frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho^2 \frac{\partial}{\partial \rho} \right) - \left\{ \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin^2 \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right\} \right] - \frac{Z}{\rho}$$

- (3) エネルギー \mathbf{E}_{G} が極小になるように定数 α を決定する近似法は何と呼ばれているか. また, エネルギー \mathbf{E}_{G} が極小になるときの定数 α とエネルギー \mathbf{E}_{G} を求めよ.
- (4)このガウス型関数を用いたときに電子を見いだす確率が最も大きくなる球面の半径 ρ_{max} を求めよ.
- (5)水素類似原子の Schrödinger 方程式の解である 1 s 状態と 2 s 状態の最も重要な特徴的相違(定性的な相違)は何か? 横軸に原子核と電子の距離,縦軸に波動関数または電子の存在確率を取り,図説せよ.
- (6) ガウス型関数を用いて2s状態を表すにはどうすればよいか?また, それはなぜか理由を簡単に述べよ.

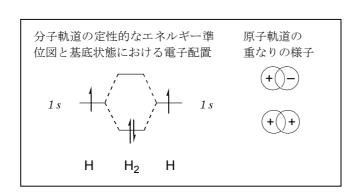
無機化学

- 9. 表1を参照して以下の問いに答えよ。
 - (1) O_2 分子は基底状態において常磁性を示すことが実験により明らかにされている。 O_2 分子について、以下の① \sim ③を例にならって模式的に示せ。
 - ① 分子軌道の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 原子軌道の重なりの様子

表 1 原子軌道のエネルギー (単位:eV)

Element	E_{2s}	E_{2p}
Li	-5.34	
Be	-8.42	
В	-13.46	-8.43
C	-19.20	-11.79
N	-25.72	-15.45
O	-33.86	-17.20
F	-42.79	-19.87
Ne	-52.53	-23.14

(例)



- (2) O_2^- 、 O_2 、 O_2^+ について、結合エネルギーの相対的な大きさの順序を予想し、根拠とともに記せ。
- (3) O_2 分子の励起状態の電子配置を最もエネルギーの低いものから 2 種類示せ。 ただし、 2 種類の電子配置のどちらがよりエネルギーが低いかは示さなくてよい。
- (4) 第2周期元素から成る等核2原子分子の中から O_2 分子以外に常磁性を示す分子を1つあげ、(1)と同様に \mathbb{I} 0~③を例にならって模式的に示せ。

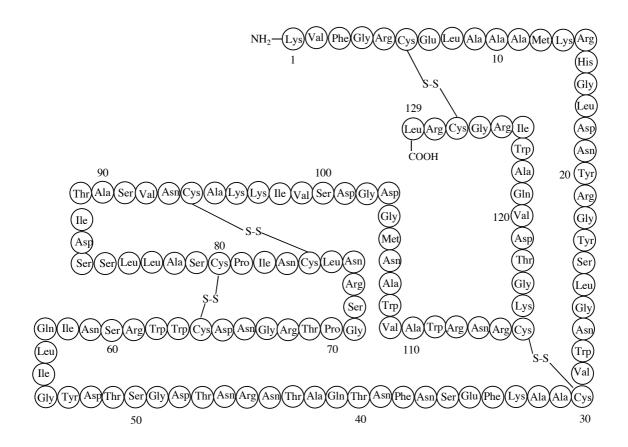
10. 遷移金属錯体に関する以下の問に答えよ。

- (1) 真空中における気体状態の遷移金属イオンの 3d 軌道は5重に縮退しているが、 分子やイオンなどが配位することによりこの縮退は一部解ける。以下の5種類の 金属錯体における軌道の分裂を図示し、それぞれの軌道を帰属せよ。
 - (a) 六配位八面体型錯体
 - (b) 正方に歪んだ六配位八面体型錯体(6個の配位子のうちの2つ(互いにトランス位)が残りの4個よりもやや金属イオンから遠ざかった形の錯体)
 - (c) 平面四配位型錯体
 - (d) 正四面体型
- (2) 八面体型錯体が基底状態において低スピン状態と高スピン状態の両方をとることが可能な d 電子数をすべてあげよ。ついで、その各々の場合について、低スピン状態と高スピン状態の電子配置を示せ。
- (3) $[NiCl_4]^2$ は常磁性を示すが $[Ni(CN)_4]^2$ は反磁性を示す。いずれも四配位型 Ni(II) d^8 錯イオンでありながらこのような差が現れる現象はどのように理解することが出来るかを記せ。

生物化学

- 11. 次の6問から5問を選択して解答せよ。選択した問の番号(解答用紙)を○で囲め。
- 問1 アラニンのカルボキシル基と α -アミノ基の pKa 値はそれぞれ 2.34, 9.69 である。pH = 2.0, pH = 6.0, pH = 10 においてアラニンがとっているおもな構造を記せ。
- 問2 ヒスチジン, セリン, グルタミン酸の等電点はそれぞれ 7.59, 5.68, 3.22 である。これらの混合物から電気泳動でそれぞれを分離したい。適当なpHを述べよ。
- 問3 球状タンパク質 A, B, C の混合物を pH 8.0 の緩衝液で平衡化したジエチルアミノエチル-セルロースカラム[陰イオン交換体 $ROCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$]に吸着させた。同緩衝液で洗浄した後,溶離液のイオン強度を直線的に上げ,それぞれを溶出した。溶出の順番を記せ。ただし,A, B, C の等電点はそれぞれ 4.6, 5.8, 7.8 である。
- 問 4 β-**D**-グルコピラノースは八つのアルドへキソースの中で最も安定な構造である。**D**-マンノースは**D**-グルコースと **C2** の立体構造が異なる。β-**D**-マンノピラノースの構造を記せ。
- 問5 L-グロースを水素化ホウ素ナトリウムで還元すると、D-グルコースを還元したのと同じアルジトールが生成する。L-グロースの構造を Fischer 投影式で記せ。
- 問6 酸加水分解により D-グルコースを生じる非還元性の二糖がある。可能な構造を記せ。

12. 次の図はニワトリ卵白リゾチーム(HEL)のアミノ酸配列である。以下の各間に答えよ。



問1 HEL にフェニルイソチオシアネートを作用させエドマン分解を行った。第1回目,第 2回目,第3回目に生成するPTH-アミノ酸の名称を記せ。

問2 HEL のヒドラジン分解を行ったところ、アミノ酸ヒドラジドとアミノ酸が生成した。 このアミノ酸の名称を記せ。

問3 HEL を 2-メルカプトエタノールで処理したあと,モノヨード酢酸を作用させ,還元アルキル化リゾチーム(RCM-HEL)とした。RCM-HEL に BrCN を作用させ、ブロモシアン分解を行った。反応混合物をゲルろ過して,分子サイズの大きな順に A,B,C の 3 種のペプチドを得た。

- (1) A は何個のアミノ酸残基で構成されているか。
- (2) 中性 pH で電気泳動を行うと、B はどちらの極に泳動するか。
- (3) Cのカルボキシル末端のアミノ酸残基の名称を記せ。
- (4) A をトリプシンで消化した。リシン、アルギニンと数種類のペプチドが生成した。最もアミノ酸残基数の少ないペプチドのアミノ酸配列を記せ。