

平成 19 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)

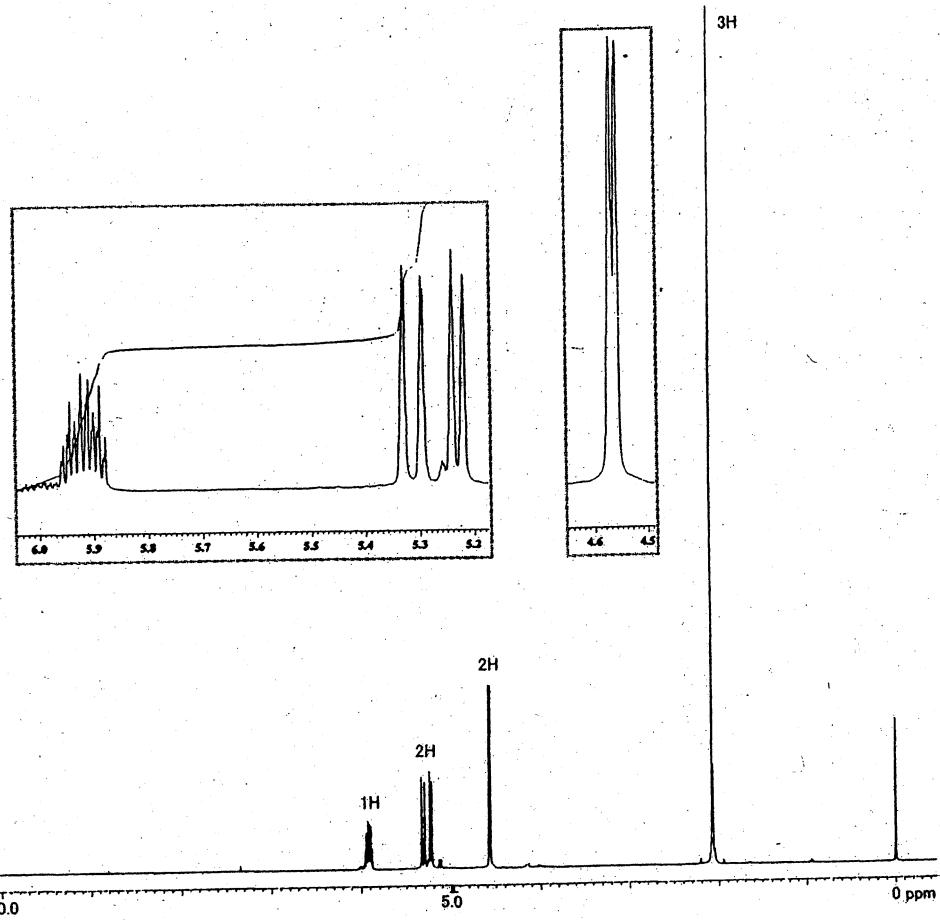
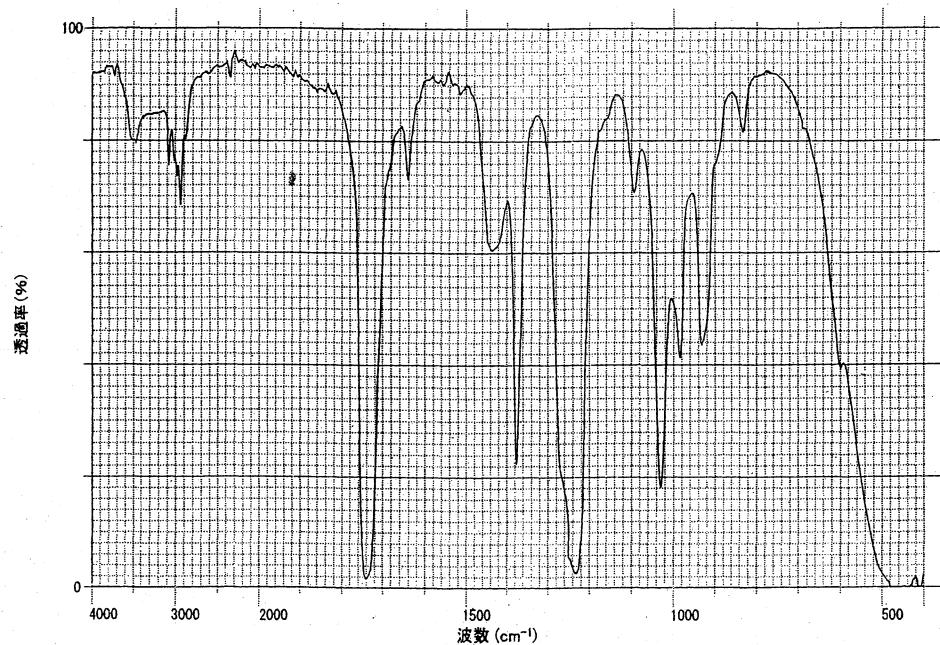
【注意】

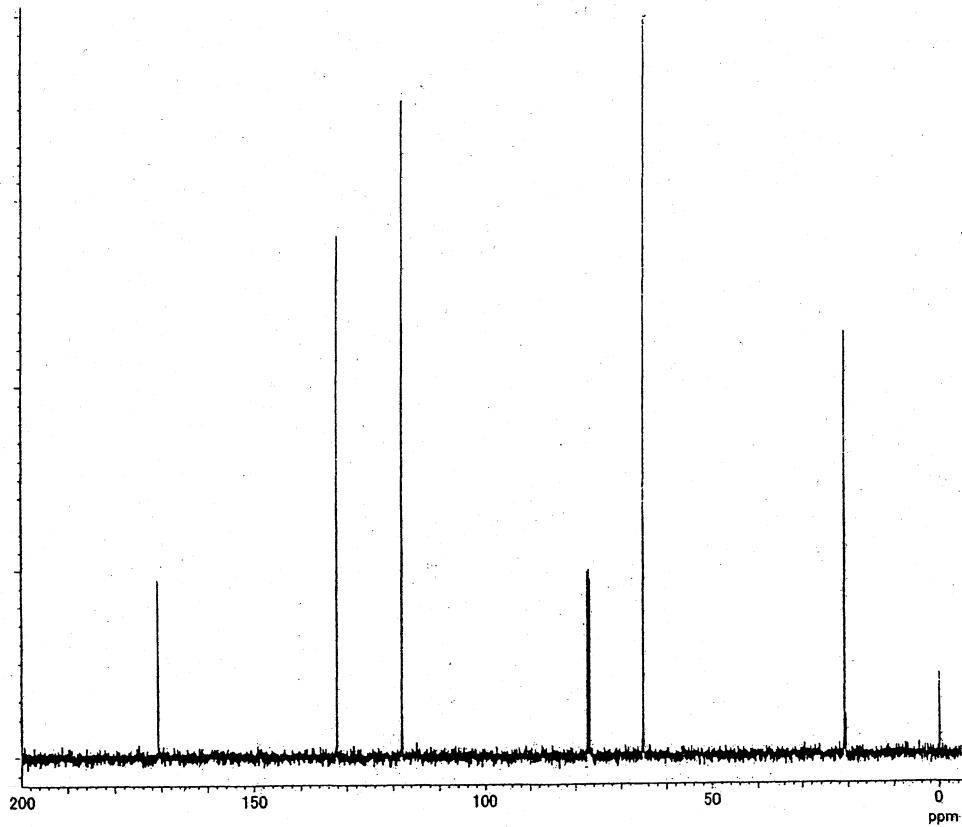
- (1) 問題冊子 (1 部), 解答用紙 (13 枚) を配布する。
各解答用紙には, あらかじめ解答すべき問題番号が記されている。
手元に上記のすべてが所定の枚数配布されていることを確認すること。
過不足がある場合には速やかに申し出ること。
- (2) 以下の 12 題の問題から 10 題を選択して答えること。

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。

有機化学

- 1 ある有機化合物Xについて各スペクトルを測定した。以下の設問に答えよ。
- (1) IRスペクトルより、化合物Xにはどのような官能基の存在が考えられるか？
 - (2) 質量分析を行った結果、この化合物Xの分子量は100であることがわかった。
以下のIR、¹Hおよび¹³C NMRスペクトル（測定溶媒：CDCl₃、標準物質 Me₄Si）を解析し、化合物Xの構造を決定し、構造式で示せ。またその根拠も述べよ。



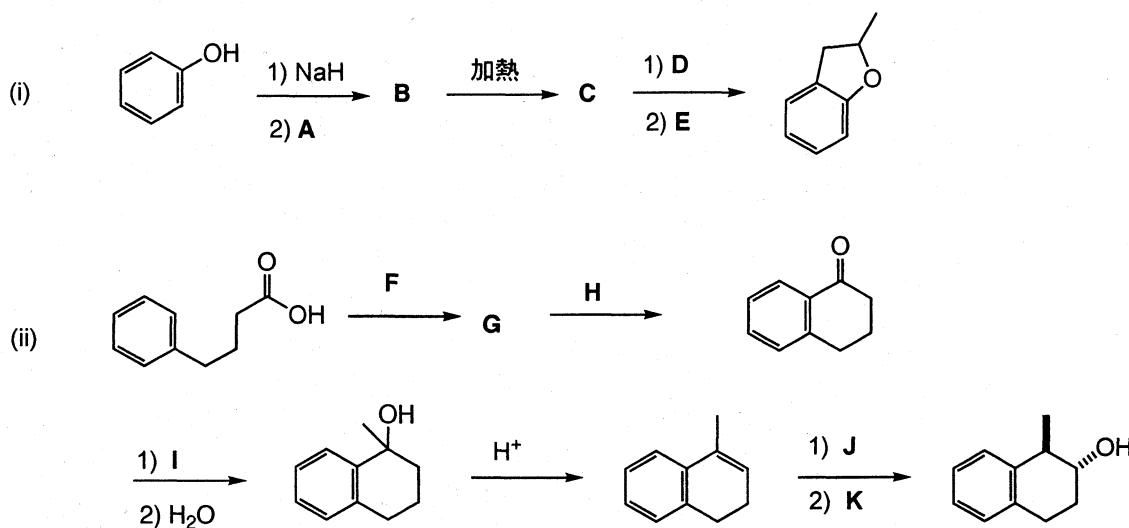


2 D. J. Cram らは、1-クロロ-1,2-ジフェニルプロパンを用いてある分子変換反応における反応機構の証明を行った。以下の設問に答えよ。

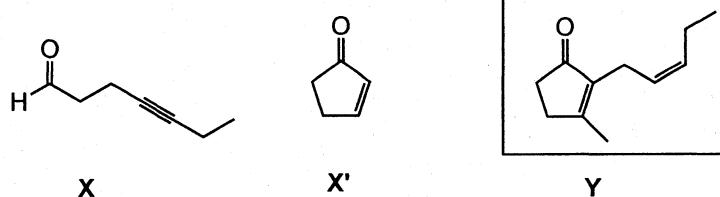
- (1) 1-クロロ-1,2-ジフェニルプロパンには、2種類のジアステレオマーが存在する。それぞれのジアステレオマーをニューマン投影式により示せ。
- (2) 1-クロロ-1,2-ジフェニルプロパンにおける、これら2種類のジスレテオマーに対して、エタノール溶媒中でナトリウムエトキシドを作用させた場合、それぞれのジアステレオマーからどのような生成物が得られることが予想されるか構造式を用いて示せ。
- (3) 実際の実験結果と反応機構をもとに予想した生成物とが完全に一致したことによって、証明された反応機構とはどのようなものであるかを簡潔に説明せよ。

3 以下の各設問に答えよ。

(1) 以下の A から K は何か。A, B, C, G は構造式で示すこと。



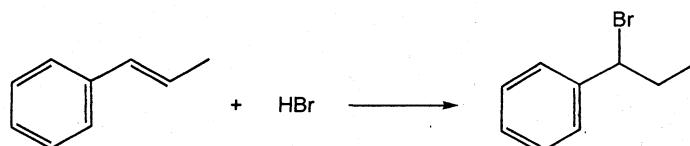
(2) 以下に示した Y はデヒドロジャスモンと呼ばれる香料である。出発基質として X または X' のどちらかを選択し、Y を合成するルートを提案せよ。



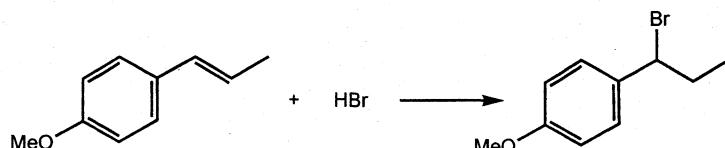
4 以下の A または B のどちらかの問題を選択し解答せよ。なお、解答用紙の空欄には選んだ A または B を記入せよ。

A 以下の設間に答えよ。

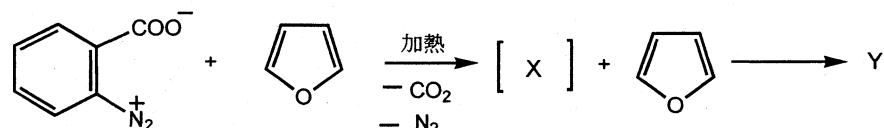
- (1) 1-フェニルプロパンに対して HBr の付加反応を行うと (1-ブロモプロピル) ベンゼンが得られた。この反応の反応機構を示し、なぜ他の位置異性体が生成しないのかを共鳴構造を書いて説明せよ。



- (2) つぎに *p*-位をメトキシ基で置換した基質を用いて HBr と反応させた。この場合付加反応は速くなるか遅くなるかを予測するとともに、共鳴構造を書いてその理由を説明せよ。



- (3) フラン存在下、ベンゼンジアゾニウムカルボキシラートを加熱すると、中間体 X が生成し、これとフランとの反応が起き、生成物として Y が得られる。中間体 X の名称と構造式、生成物 Y の構造式をそれぞれ示せ。またこの反応の一般名称を答えよ。



B 以下の設間に答えよ。

- (1) アセトンの pKa は 19.3 である。アセトンと次の 2 種の塩基との反応を検討した。それぞれ、どのような結果が得られるかについて予測せよ。ただしアセチレンとメタノールの pKa 値はそれぞれ 25 および 15.6 である。

a. Na C≡CH

b. NaOCH₃

- (2) 塩基存在下にアセトンとベンズアルデヒドとを反応させた。この場合に予想される生成物の構造を示すと共に反応過程について説明せよ。

物理化学

5. シュレーディンガー方程式を解けば、量子化された系のエネルギー固有値を知ることができます。また、任意の物理量に対応する演算子を量子系の状態を表す波動関数に作用させると、その状態での目的の物理量の期待値を得ることができる。

いま、 x 軸にそった長さ a の一次元の井戸型ポテンシャルに質量 m の粒子が存在するときのシュレーディンガー方程式を考える。井戸型ポテンシャル V は、

$$V = \infty \quad (x < 0, \quad a < x)$$

$$V = 0 \quad (0 \leq x \leq a)$$

であるとする。(1) ~ (3) の設問に答えよ。

(1) 波動関数を ψ とするとき、その境界条件を書け。

(2) 一次元の自由粒子のシュレーディンガー方程式を書け。ただし、運動量 p の演算子は

$$\hat{p} = -i\hbar \frac{d}{dx}, \text{ エネルギーを } \varepsilon \text{ とする。}$$

(3) 考えられる井戸型ポテンシャルのシュレーディンガー方程式の解は

$$\varphi = A \sin \frac{n\pi x}{a} \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \text{ である。対応するエネルギー固有値を求めよ。}$$

次に、水素様原子のある状態を表す波動関数が、

$$\Psi = R\Theta\Phi$$

$$R = \sqrt{\frac{1}{3}} \left(\frac{Z}{2a_0} \right)^{3/2} \sigma \exp(-\sigma/2), \quad \Theta\Phi = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \cos\theta$$

であるとする。ここで、 Z は核荷電、 a_0 は Bohr 半径、 $\sigma = Zr/a_0$ 、 r は原子核からの距離、 θ は極座標系の極角すなわち Z 軸とのなす角である。(4) ~ (6) の設問に答えよ。

(4) この状態の角運動量はいくらか。ただし、角運動量の二乗の演算子 \hat{L}^2 は、

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

とする。ここで、 ϕ は極座標系の方位角、 $\hbar = h/2\pi$ 、 h はプランク定数である。

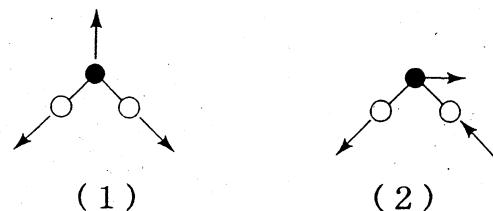
(5) この状態の方位量子数 l はいくらか。

(6) この状態のエネルギーを求めよ。ただし、水素様原子の動径方程式は次の通りである。

m は電子の質量、 ε はエネルギーとした。

6. 水分子(H_2O)は酸素が真ん中にある折れ曲がった構造の3原子分子である。水分子の運動に関する以下の設問に解答せよ。必要なら、下記の物理定数を用いよ。

- (1) 並進、回転、振動の各運動の自由度はそれぞれいくらか。
- (2) 水分子についてのすべての対称操作と水分子が属する点群を記せ。
- (3) 下の表の値を用いて、それぞれの対称操作の可約表現の指標を求めよ。
- (4) 下にある指標表を用いて分子の運動を既約表現に分けよ。即ち、どの対称種がいくつあるかを記せ。
- (5) 水分子の振動に関して、対称種とその数を記せ。
- (6) 右に示した水分子の振動 (1)、
(2) はそれぞれ何と呼ばれるか、その
名称を記せ。また、その対称種を記し、
その運動が赤外活性かどうかを記せ。
- (7) (1)の振動の波数は 3600 cm^{-1} である。
この振動モードの1分子当たりの零点
エネルギーをジュール単位(J)で求め、有効数字2桁で記せ。



物理定数

$$\text{Planck 定数 } h = 6.6 \times 10^{-34} \text{ J s}$$

$$\text{Boltzmann 定数 } k = 1.4 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

$$\text{真空の誘電率 } \epsilon_0 = 8.9 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$$

$$\text{真空中の光速度 } c = 3.0 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$$

表 動かない原子上の三つのデカルト座標による指標への寄与

操作	指標への寄与	操作	指標への寄与
E	3	C_4	1
σ	1	S_3	-2
i	-3	S_4	-1
C_2	-1	S_6	0
C_3	0		

指標表 指標表のなかの A_g 、 A_u 、 B_g 、 B_u 等の記号を対称種という。

C_1	E	i				
A_g	1	1	R_x , R_y , R_z	x^2 , y^2 , z^2	xy , xz , yz	
A_u	1	-1	x , y , z			

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_v'			
A_1	1	1	1	1	z	x^2 , y^2 , z^2	
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy	
B_1	1	-1	1	-1	x , R_y	xz	
B_2	1	-1	-1	1	y , R_x	yz	

D_{2d}	E	$S_i^2 = C_2$	$2S_4$	$2C'_2$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2$, z^2
A_2	1	1	1	-1	-1		$x^2 - y^2$
B_1	1	1	-1	1	-1	z	xy
B_2	1	1	-1	-1	1	(x, y) (R_x, R_y)	(xz, yz)
E	2	-2	0	0	0		

7. 次の(I)～(III)の3過程を考えて、1 atm, 0°Cの氷 1 mol が 1 atm, 100°C の水蒸気に変化する時の熱力学量の変化について、(1)～(3)の設問に答えよ。

- (I) 1 atm で 0°C の氷が 0°C の水になる。
- (II) 1 atm で 0°C の水が 100°C の水になる。
- (III) 1 atm で 100°C の水が 100°C の水蒸気になる。

但し、氷の融解熱は 1 atm, 0°Cにおいて 6.0 kJ mol^{-1} 、水の蒸発熱は 1 atm, 100°Cにおいて 40 kJ mol^{-1} とし、水の定圧モル熱容量(C_p)はすべての温度で $75 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ とする。必要ならば、次の数値を用いよ。

$$\begin{array}{lll} \ln(373/273) = 0.31 & (6 \times 10^3)/273 = 22 & (40 \times 10^3)/273 = 146 \\ (6 \times 10^3)/373 = 16 & (40 \times 10^3)/373 = 107 & 273 \times 64 = 17 \times 10^3 \\ 273 \times 87 = 24 \times 10^3 & 373 \times 64 = 24 \times 10^3 & 373 \times 87 = 32 \times 10^3 \end{array}$$

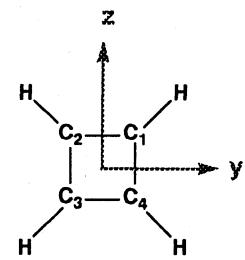
設問

- (1) 系の全エンタルピー変化 (ΔH) を求めよ。
- (2) 系の全エントロピー変化 (ΔS) を求めよ。
- (3) 1 atm で 0°C の水のエントロピーは $S = 64 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ である。系の全自由エネルギー変化 (ΔG) を求めよ。

8. A と B のどちらか一つの問題を選んで解答せよ。解答しない問題の解答用紙には斜線を入れること。

A. シクロブタジエン(cyclobutadiene, C₄H₄: 右図参照)について以下の設問に答えよ。

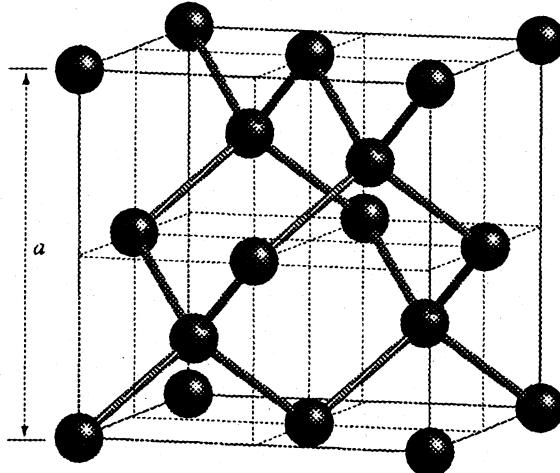
- (1) 右図に示すように座標軸(面外方向をx軸とする)を定義する。この分子の対称性としてD_{2h}対称を用いたとき、各炭素原子上のπ軌道(χ_i ($i=1 \sim 4$)とする)はそれぞれの対称操作によりどのように変化するか。指標表の下の空欄を埋めよ。



D _{2h}	E	C ₂ (z)	C ₂ (y)	C ₂ (x)	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
A _g	1	1	1	1	1	1	1	1
B _{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
B _{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
B _{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1
A _u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
B _{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1
B _{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1
B _{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1
χ_1								
χ_2								
χ_3								
χ_4								

- (2) これをもとにπ電子の分子軌道を求めたときに、分子軌道(ϕ_i ($i=1 \sim 4$))が属する既約表現をそれぞれ記せ。ただし、導出過程も示せ。
 (3) 1および2の結果をもとに、分子軌道(ϕ_i ($i=1 \sim 4$))をすべて求めよ。
 (4) 各分子軌道に対応する軌道エネルギーを求めよ。ただし、クーロン積分を α 、共鳴積分を β とせよ。
 (5) 縦軸にエネルギーをとり、各分子軌道のエネルギー準位と分子軌道図(略図)を描け。

B. ダイヤモンドの結晶構造は立方晶系に属し、単位胞の一辺の長さは $a = 0.357 \text{ nm}$ ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) である。下記の図に示すように、二つの面心立方格子が組み合わさってダイヤモンド構造を構築している。各々の炭素原子は sp^3 混成軌道により正四面体構造を形成している。以下の（1）から（5）の設問に答えよ。



- (1) 単位胞中の炭素原子の数はいくつか。
- (2) 結晶の密度を求めよ。単位は g/cm^3 で、有効数字 2 桁で記せ。
- (3) 炭素一炭素結合距離を求めよ。単位は nm で、有効数字 3 桁で記せ。
- (4) この結晶の (3 1 1) 面の面間距離を求めよ。単位は nm で、有効数字 3 桁で記せ。
- (5) この結晶の (3 1 1) 面からのX線回折像は $\theta = 16.7^\circ$ の位置に観測される。このX線回折測定に用いたX線の波長を求めよ。単位は nm で、有効数字 3 桁で記せ。

参考となる値と式

$$\text{Avogadro 定数 } N_A = 6.0 \times 10^{23} \quad \text{炭素の原子量 : 12}$$

$$(0.357)^3 = 0.0455 \quad \sin(16.7^\circ) = 0.287$$

n	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
\sqrt{n}	1.41	1.73	2	2.24	2.45	2.65	2.83	3	3.16	3.32	3.46	3.61

無機化学

9 第1周期元素からなる2原子分子に関する以下の設問に答えよ。

(1) H_2 は常温、常圧下では熱的に安定な分子として存在する。一方、 He_2 は同様の条件下ではきわめて不安定であり、速やかに He 原子へと解離してしまう。これら2種類の分子の安定性が著しく異なるという実験事実は、分子軌道の観点からどのように理解することができるだろうか。 H_2 と He_2 の各々について、以下の①～③を示したうえで記せ。

- 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

(2) He 原子が光を吸収して $(1s)^1(2s)^1$ の電子配置の状態（ここでは He^* と表すことにする）に励起されると、他の He 原子との間に弱い結合を形成して $HeHe^*$ という2原子分子が生成する。この実験事実は分子軌道の観点からどのように理解することができるだろうか。 $HeHe^*$ について上記①～③を示したうえで記せ。

10 遷移金属錯体に関する以下の設問に答えよ。

- (1) 遷移金属錯体の構造や性質を理解するための基礎理論として提案されたものの中で、今日でもその有用性を認められているものに結晶場理論がある。結晶場理論とはどのような考え方であるかを簡潔に記せ。
- (2) 結晶場理論に基づいて以下の4種類の金属錯体におけるd軌道のエネルギー準位の分裂の様子を模式的に示し、それぞれの軌道を帰属せよ。結論に至る考え方の筋道とともに、a)～c)の各構造における分裂パターンや分裂幅の特徴がわかりやすく伝わるよう留意せよ。
- a) 正8面体型錯体
 - b) 正方に歪んだ8面体型錯体
 - c) 平面4配位型錯体
- (3) 過マンガン酸カリウム KMnO_4 の赤紫色水溶液にアセチルアセトン $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ (acacH) をゆっくりと加え、生じた溶液を加熱後に冰冷すると、アセチルアセトナートイオン (acac^-) を配位子とする d^4 金属錯体 $\text{Mn}(\text{acac})_3$ (A) が濃褐色の結晶として析出する。
- a) (A)の構造として考えられるものを図示せよ。
 - b) 基底状態における(A)のd電子配置の候補として考えられるものを2通り記せ。
 - c) 別途に行なった実験の結果、(A)の基底状態における電子配置は高スピン型であることが判明した。この事実から(A)の構造に関してどのようなことが期待されるか。判断の根拠とともに記せ。

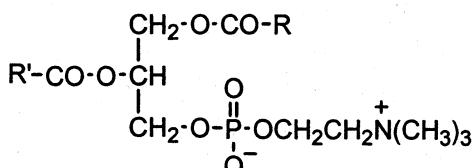
生物化学

11 次の6問から4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。

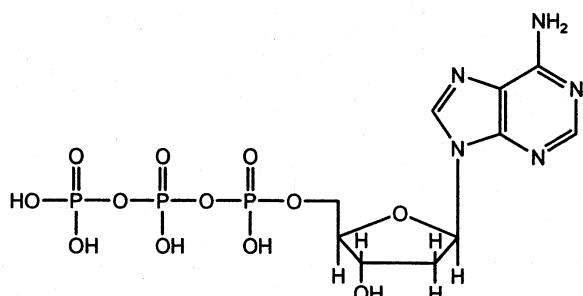
問1 グルタミン酸のpK_a値は2.19、4.25、9.67、アラニンは2.34、9.69である。各アミノ酸の等電点を記せ。

問2 ヒト血清のゲルろ過クロマトグラフィーを行い、アルブミン、グリシンおよびインスリンを含む3画分を得た。それぞれ画分の溶出順を述べよ。

問3 リン脂質のレシチン（下図）をアルカリで加水分解した。中和した後、陰イオン交換樹脂（OH⁻型）のカラムを通した。溶出される有機物質の構造を記せ。



問4 DNAポリメラーゼはDNAの複製に関与する酵素の一つであり、4つのデオキシリボヌクレオシド三リン酸（下図はそのうちの一つ）を基質とする。複製を阻害する基質類似体の構造を一つ記せ。

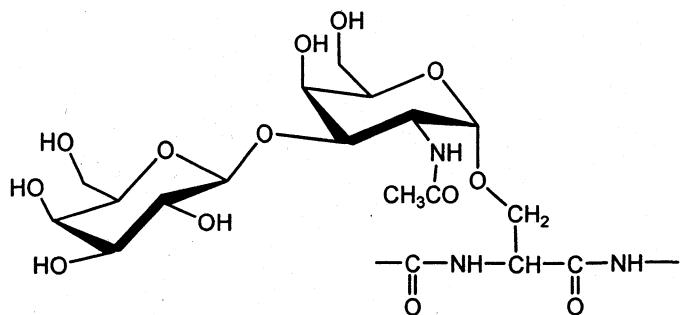


問5 微量の二本鎖DNAをポリメラーゼ連鎖反応（PCR）で増やした。10サイクル終了時で理論的には何倍に増加しているか。

問6 ほとんどの制限エンドヌクレアーゼ（制限酵素）は鋳型鎖とセンス鎖の塩基配列が同じである配列を認識する。つぎの塩基配列のうち制限酵素Pst Iに認識される配列を記せ。

CCAACC, ACGGGT, CTGCAG, ACGGCA, ACACGT

12 下図は二糖がタンパク質に結合した、糖タンパク質 GP の部分構造である。以下の間に答えよ。



問1 二糖が結合しているアミノ酸残基の名称を記せ。

問2 GP を熱変性させ、ついでトリプシン消化を行った。種々のペプチドおよび糖ペプチド（糖を含むペプチド）GP-X が生じた。それらの C 末端として予測されるアミノ酸残基の名称を記せ。

問3 糖部分の構造を確かめるために、糖ペプチド GP-X に、加水分解酵素 β -ガラクトシダーゼを作用させた。反応式を用いて GP-X の構造変化を示せ。

問4 糖ペプチド GP-X を NaBH_4 存在下、温和な条件で NaOH 处理を行い、 β -脱離反応で糖部分をペプチド部分より切り離すと同時に、還元して糖アルコールとした。
(a) 糖アルコールの構造を記せ。
(b) 糖が結合していたアミノ酸残基はどのように変化したか。構造を記せ。

問5 問4の糖アルコールの構造を確認するために、 $\text{CH}_3\text{I}\cdot\text{Ag}_2\text{O}$ で完全メチル化反応を行い、ついで酸で加水分解した。反応式で示せ。