

平成 20 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 (1 2 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 1 2 題の問題から 1 0 題を選択して答えること。

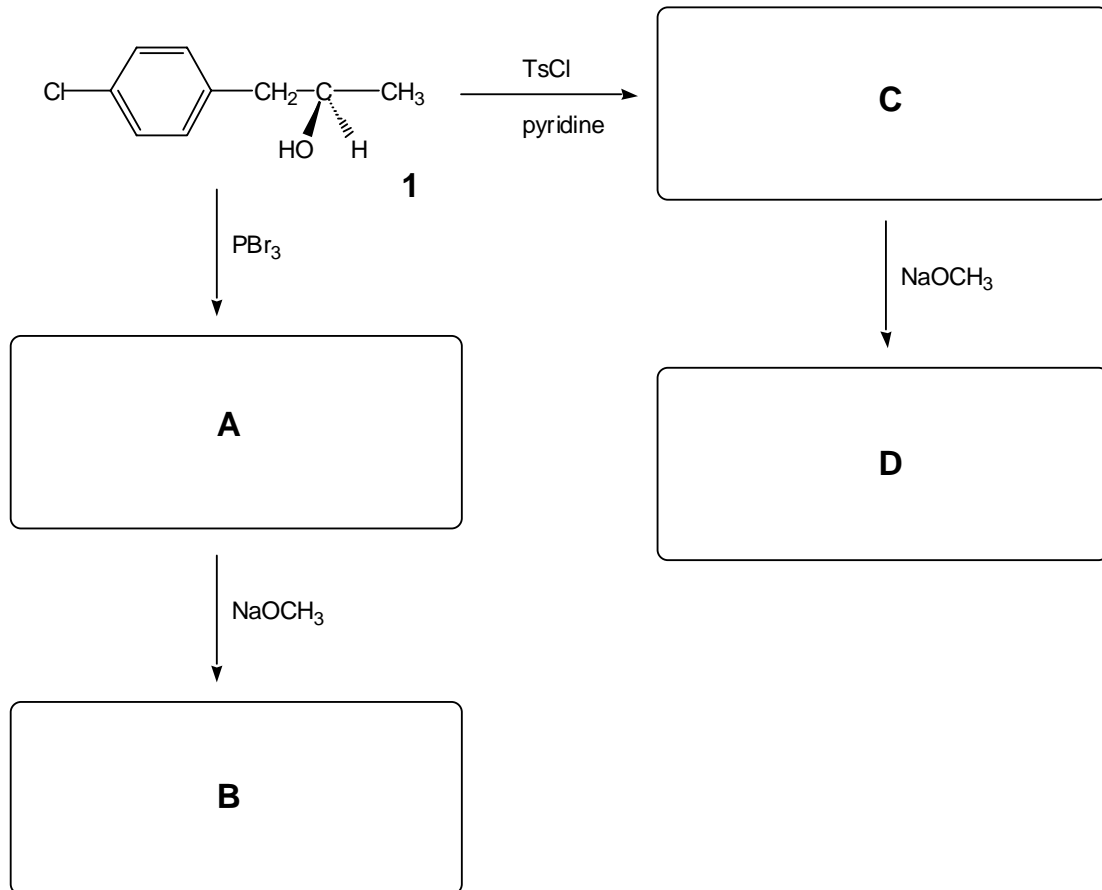
有機化学	4 題	[1 - 4]
物理化学	4 題	[5 - 8]
無機化学	2 題	[9, 10]
生物化学	2 題	[11, 12]

- (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 (R)-1-(4-chlorophenyl)-2-propanol (**1**)を用いて、一連の実験を行った。以下の問いに答えよ。



- (1) 化合物 A-D の構造を立体構造を含めて書き、キラル中心の配置(*R*, *S*)を帰属せよ。
- (2) 化合物 A の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル(ケミカルシフト、スピン結合)を予想し、そのチャートを描け。
- (3) 化合物 **1** から一段階で化合物 **B** を合成する方法を示せ。この方法と化合物 **A** を経由する方法と、どちらが良いか。その理由とともに記せ。

2 以下の A または B のどちらかの問題を選択し、解答用紙の 2A または 2B に解答せよ。

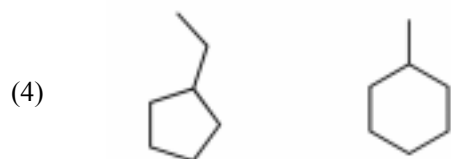
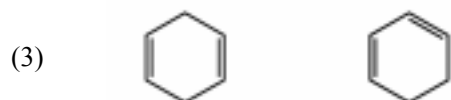
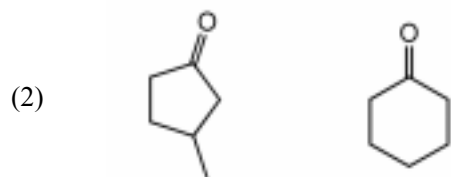
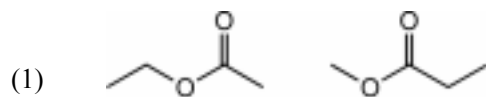
A. ブタンのゴーシュ配座はアンチ配座より 3.8 kJ/mol だけエネルギーが高い。以下の設問に答えよ。

(1) このエネルギー差の原因は何か。簡潔に記せ。

(2) メチルシクロヘキサンについて、メチル基がエクアトリアルとアキシアルの二つのいす形配座を書き、どちらの配座が何 kJ/mol 安定かを答えよ。

(3) *trans*-デカリンにおけるゴーシュ相互作用がアキシアルのメチルシクロヘキサンのそれと同じと見積もるとき、*cis*-デカリンと *trans*-デカリンの構造を書き、どちらが何 kJ/mol 安定かを答えよ。

B. MS, IR, $^1\text{H-NMR}$, UV の 4 種類の機器分析法を用いて、次の(1)~(4)各組の両異性体を識別したい。用いる分析法と、そこから得られるどのような情報をもとに各異性体を識別するかを述べよ。但し、どの方法も一回しか使えないものとする。



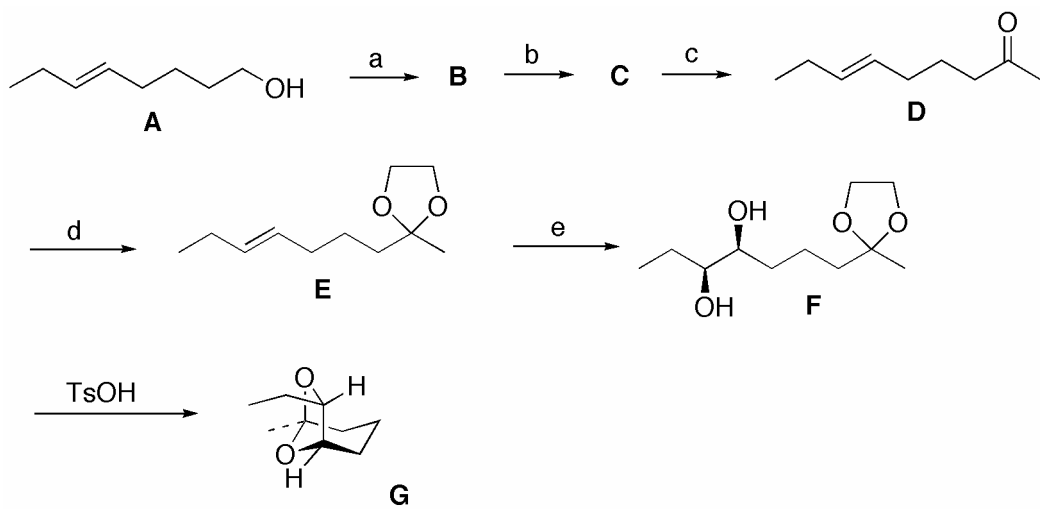
3 芳香核スルホン化は濃硫酸や発煙硫酸などを用いて行われる。以下の問いに答えよ。

- (1) 芳香核スルホン化の求電子体は何であるか。その求電子体の名称と化学式を示せ。
- (2) ブロモベンゼンのパラ位のスルホン化では速度論的な同位体効果($k_H/k_D = 1.43$)が観測される。この結果を考慮して、芳香核スルホン化の反応エネルギー図を描き、反応機構を説明せよ。
- (3) ナフタレンのスルホン化を 40、80、110、165 の各温度で行うと、 α -ナフタレンスルホン酸と β -ナフタレンスルホン酸の生成比は下記の表のようになった。

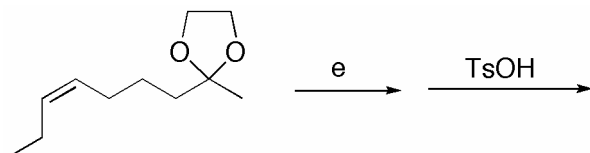
反応温度 ()	40	80	110	165
α -ナフタレンスルホン酸(%)	96	95	73	15
β -ナフタレンスルホン酸(%)	4	5	27	85

- (a) α -および β -ナフタレンスルホン酸の構造式をそれぞれ書け。また、いずれのスルホン酸が熱力学的に安定か、簡単な理由と共に記せ。
- (b) 80 以下の反応温度では、 α -ナフタレンスルホン酸がほぼ選択的に生成する。しかし、110 以上の反応温度では、温度の上昇と共に β -ナフタレンスルホン酸の生成量が増大する。その理由を簡単に説明せよ。

4 下に環状化合物(G)の合成経路を示す。以下の問いに答えよ。



- (1) 試薬 a, b, c, d, e を示せ。
- (2) 化合物 B, C の構造式を書け。
- (3) 二種の炭素ユニットを結合させて D を合成する他の方法を示せ。
- (4) F → G の反応機構を説明せよ。
- (5) 下に示したシス体を用いた場合、得られる最終生成物を構造式で示せ。



物理化学

5 一電子系（水素類似原子）に対する Schrödinger 方程式の解は厳密に求めることができる。得られたエネルギーは、主量子数 n のみに依存し、

$$E_n = -R_H \frac{Z^2}{n^2} \quad R_H = 13.6 \text{ [eV]}, \quad Z = \text{核電荷}$$

で与えられる。

(1) 水素原子について、以下の問いに答えよ。

(1 a) この系の Hamiltonian (ハミルトン演算子) を書け。ただし、運動エネルギー部分には直交座標 (x, y, z) を、ポテンシャルエネルギー部分には極座標 (r, θ, ϕ) を用いて表せ。なお、用いた各記号が何を表すのか明確に記すこと。

(1 b) 水素原子が発する輝線スペクトル(発光スペクトル)のエネルギーを表す式を導出せよ。また、基底状態への発光過程に対応するものをライマン系列と呼ぶが、その中で最も小さなエネルギーを有する輝線スペクトルのエネルギーを求めよ。

(2) ヘリウム原子について、以下の問いに答えよ。

(2 a) 上記のエネルギー式がヘリウム原子にも適用できると仮定したときの(第1)イオン化エネルギーの値を求めよ。実際には、ヘリウム原子の(第1)イオン化エネルギーが 24.58 eV と観測されている。計算値と観測値が異なる理由を述べよ。

(2 b) ヘリウム原子の Hamiltonian を運動エネルギー部分とポテンシャルエネルギー部分に分けて書き、水素類似原子と異なる点を述べよ。ただし、原子核と電子 1、2 との距離を r_1 、 r_2 とし、電子間距離を r_{12} とせよ。

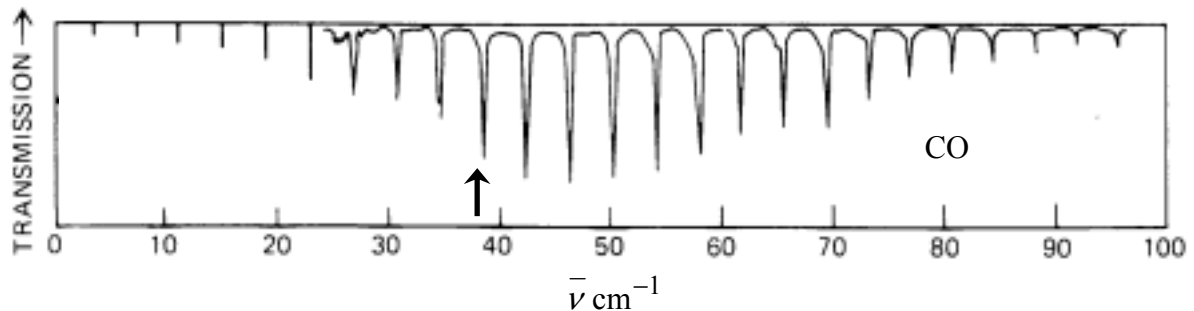
(2 c) 摂動法を用いてヘリウム原子の電子状態を近似的に解く場合の戦略を述べよ。

(3) 水素分子イオン H_2^+ について、以下の問いに答えよ。

(3 a) 水素分子イオンの Hamiltonian について、水素類似原子と異なる点を述べよ。ただし、2つの原子核を A、B にて区別し、核間距離を R 、電子と原子核の距離を r_A 、 r_B とせよ。

(3 b) 一電子系に対して得られた最安定電子状態の波動関数を $\psi(A)$ および $\psi(B)$ とすると、それらの線形結合 $C_A \psi(A) + C_B \psi(B)$ を用いて水素分子の電子状態を表すことができる。このとき、係数 C_A 、 C_B は変分法を用いて決定することができる。この方法の概略を説明せよ。

6 下図は、一酸化炭素 CO について測定した遠赤外吸収スペクトルである。問(1)～(6)に答えよ。答えは有効数字2桁で記し、必ず単位を添えること。各種定数は下に示した近似値を用い、また、必要ならば下に示した式を参考にせよ。炭素 C と酸素 O の原子量はそれぞれ 12 と 16 として用いよ。



- (1) 図の横軸右端の 100 cm^{-1} をジュール単位(J)でのエネルギーとして求めよ。
- (2) 矢印で示した 10 本目のピーク (38 cm^{-1}) は、どの回転状態からどの回転状態への励起かを回転量子数 (J) を使って記せ。
- (3) 波数単位(cm^{-1})での回転定数の値をスペクトルから求めよ。
- (4) 回転定数の値を用いて慣性モーメントの値を求めよ。
- (5) CO 分子の換算質量を求めよ。また、(4) で求めた慣性モーメントと換算質量を用いて CO 分子の核間距離の二乗を求めよ。
- (6) CO と同様な測定を行っても回転励起スペクトルが観測されない 2 原子分子の例を 1 つ挙げよ。また、その場合にどのようなスペクトルの測定を行うと回転定数が求まるかを述べよ。

【各種物理定数と式】

Avogadro 定数 $N_A = 6.0 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 電気素量 $e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$

Planck 定数 $h = 6.6 \times 10^{-34} \text{ J s}$ 真空中の光速 $c = 3.0 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$

Boltzmann 定数 $k_B = 1.4 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ 円周率 $\pi = 3.0$

原子質量単位 $m_u = 1.7 \times 10^{-27} \text{ kg}$ 真空中の透磁率 $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ N s}^2 \text{ C}^{-2}$

$$E = \frac{n^2 h^2}{8ma^2}, \quad E = \frac{3}{2} k_B T, \quad E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu}, \quad E = (v+1) \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}},$$

$$E = BJ(J+1) = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) = \frac{h^2}{8\pi^2 \mu r^2} J(J+1), \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

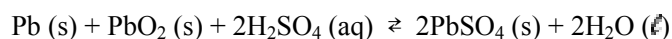
7 問(1)～(4)に答えよ。ただし、気体定数を R とする。

- (1) 一定温度 (T K) で、理想気体 1 mol が体積 V_1 から V_2 へ可逆的に膨張するときの仕事 (w あるいは ΔU_{mech}) を求めよ。
- (2) 一定温度 (T K) で、理想気体 1 mol が体積 V_1 から V_2 へ可逆的に膨張するとき、系のエントロピー変化 (ΔS) を求めよ。エントロピーの定義から出発して解答せよ。
- (3) 図のように仕切られた、同じ圧力 (P)、同じ体積 (V)、同じ温度 (T) の 2 種の理想気体 A、B それぞれ 1 mol が、仕切りをとると自発的に混合することを、(2) の結果を参考にして、系、周囲、全体のエントロピー変化から説明せよ。

A: 1 mol P, V, T	B: 1 mol P, V, T
------------------------------	------------------------------

- (4) (3) と同じく、2 種の理想気体 A、B それぞれ 1 mol が自発的に混合することを、ギブスの自由エネルギー変化 (ΔG) から説明せよ。

8 鉛蓄電池は次の反応式で示される。以下の(1)から(5)の問いに答えよ。



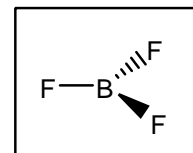
ここで 25 °C における標準電極電位 (E°) は、 $E^\circ(\text{Pb(s)}|\text{PbSO}_4\text{(s)}|\text{SO}_4^{2-}) = -0.42 \text{ V}$ 、 $E^\circ(\text{PbO}_2\text{(s)}|\text{PbSO}_4\text{(s)}|\text{H}_2\text{SO}_4\text{(aq)}) = +1.68 \text{ V}$ 、 $1 F \approx 96500 \text{ C mol}^{-1}$ 、25 °C における $\frac{RT}{F} \ln(x) = 0.060 \text{ V} \log(x)$ 、 $\log 4 = 0.60$ とせよ。なお、 $\ln(x) = \log_e(x)$ 、 $\log(x) = \log_{10}(x)$ である。

- (1) この電池の 25 °C における標準状態の起電力 (E°) を求めよ。また、この電池の反応の 25 °C における標準自由エネルギー変化 (G°) を求め、反応がどちら向きに自発的に進行するか説明せよ。
- (2) この電池の反応が自発的に進行するときの、各電極での半反応式を示せ。
- (3) この電池についてのネルンスト式 (起電力 (E) と活量 (a) の関係式) を書け。各成分の活量は、例えば $a(\text{H}_2\text{O(l)})$ のように記せ。
- (4) 25 °C において、鉛蓄電池に用いられている希硫酸溶液の pH から電池の起電力 (E) を求める式を導き、この電池を使い続けると起電力がどのように変化するか説明せよ。電極の Pb および PbO_2 は充分存在し、不足することは無いとして考えよ。なお、活量は $a(\text{H}_2\text{O(l)}) = a(\text{Pb(s)}) = a(\text{PbO}_2\text{(s)}) = a(\text{PbSO}_4\text{(s)}) = 1$ 、 $a(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{1}{2}a(\text{H}^+)$ とせよ。
- (5) この電池を充電するには、どのように外部電源を接続すればよいか。外部電源の +、- の極性を付記し、充電時の電池の模式図を示せ。また、必要な外部電源の電圧の条件を述べよ。

無機化学

9 平面構造を有する分子である BF_3 (右図) について、以下の問いに答えよ。

- 1) BF_3 中のホウ素-フッ素結合は多重結合性を有することが実験により明らかにされている。この事実は以下の および の考え方により、各々どのように理解することができるかを記せ。



分子軌道の考え方

共鳴の考え方

- 2) BF_3 は典型的な Lewis 酸としての性質を示すことが観測されている。 BF_3 が Lewis 酸として機能する例を化学反応式で示せ。次いで、 BF_3 がなぜ Lewis 酸としての性質を有するのかを、1)をふまえて説明せよ。

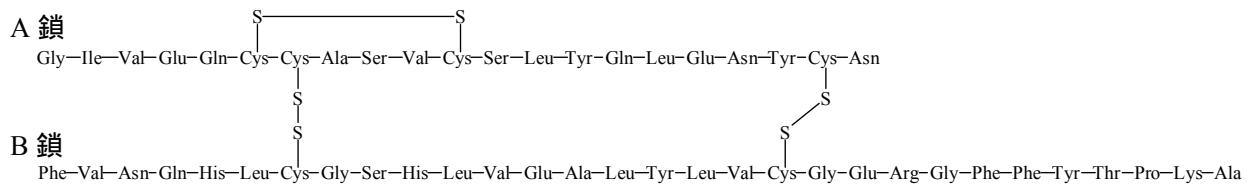
10 遷移金属錯体に関する以下の問いに答えよ。結論にいたるまでの考え方の筋道を明快に記すよう特に留意すること。

1) 八面体型構造を有する遷移金属錯体 $M(\text{NH}_3)_6$ において、中心金属の d 軌道由来の軌道のエネルギーが分裂する現象を、分子軌道（配位子場）の考え方に基づき説明せよ。

2) 1)をふまえ、 NH_3 と PR_3 との分光化学系列における序列を予想し、根拠と共に記せ。

生物化学

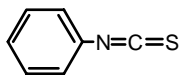
11 ウシインスリンは2種類のペプチド鎖，A鎖とB鎖よりなるアミノ酸残基数51個のペプチドホルモンである(下図)。以下の(1)～(5)の問に答えよ。



(1) 通常，20種類の α -アミノ酸がタンパク質中に見出される。ウシインスリンには含まれていないアミノ酸の名称を記せ。

(2) ジスルフィド結合の還元カルボキシメチル化により，A鎖，B鎖由来のペプチドRAとRBを得た。使用した2種類の試薬とジスルフィド結合(-CH₂-S-S-CH₂-)の変化を反応式で示せ。また，カルボキシメチルシステイン残基をCmcと表記して，RAの構造を記せ。

(3) RBのEdman分解を行った。8回目の分解で得られるフェニルチオヒダントイン誘導体の構造式を記せ。フェニルイソチオシアネートの構造式は下図に示す。

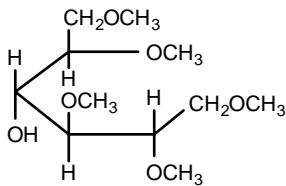


(4) RAに，特定のペプチド結合を加水分解する酵素エンドペプチダーゼV8を作用させると，3種類のペプチドが生成した。そのうちの2種類のアミノ酸分析の結果はそれぞれ，Glx(1)，Gly(1)，Ile(1)，Val(1)とAsx(2)，Cmc(1)，Tyr(1)であった。GlxはGlnまたはGlu，またAsxはAsnまたはAspを表し，()内の数値はモル比を示す。この酵素をRBに作用させて生成するペプチドで最も短い(アミノ酸残基数の少ない)ペプチドのアミノ酸配列を記せ。

(5) RBのヒドラジン分解を行った。N末端，N末端より9番目およびC末端アミノ酸残基由来の生成物の構造式を記せ。

12 ヒト乳中に存在する二糖 S の構造を調べるため、実験 1-3 を行った。次の (1)-(3) の間に答えよ。

- (実験 1) S を緩衝液に溶かし、加水分解酵素の β -ガラクトシダーゼを作用させると D-アルドヘキソースの A と B が生成した。A は B と C4 の立体化学が異なっていた。
- (実験 2) S に NaBH_4 を作用させ、生成物 RS を塩酸で加水分解すると A と C が生成した。
- (実験 3) RS を $\text{CH}_3\text{I}-\text{Ag}_2\text{O}$ で完全メチル化して、生成物 PMRS を得た。PMRS を $\text{HCl}-\text{CH}_3\text{OH}$ で加熱処理すると D と E が生成した。E の構造式は下に示す。



- (1) 実験 1 は S の構造について、何を明らかにするために行ったか。
- (2) 実験 3 は S の構造について、何を明らかにするために行ったか。
- (3) A, B, C, D, S, RS, PMRS の構造式を記せ。