

# 試験問題 (2020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)

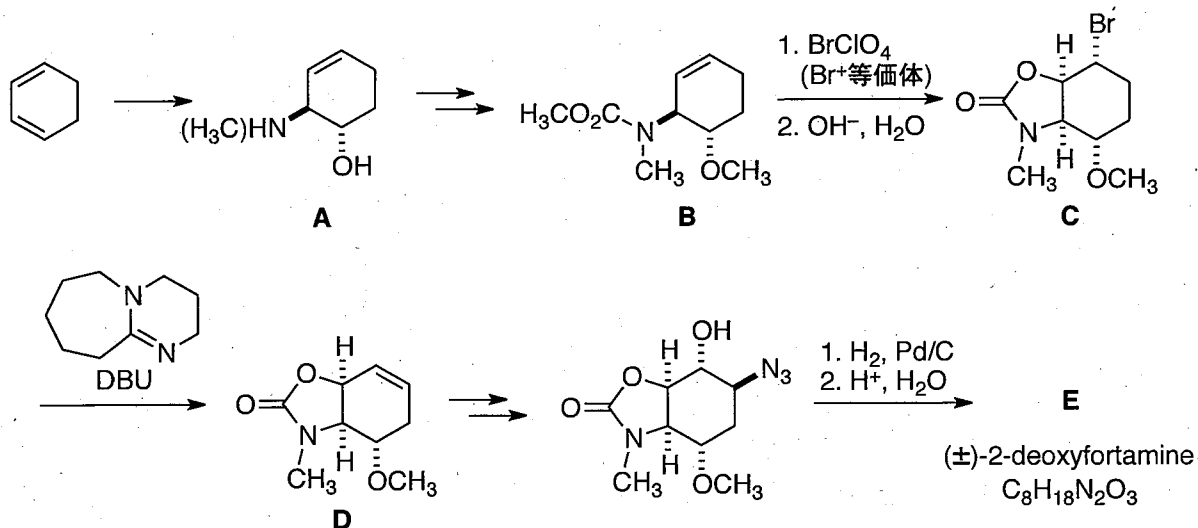
試験開始の合図までこの問題冊子を開いてはいけない。  
試験開始までに、以下の注意事項をよく読むこと。

#### 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。一つの問題が複数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。

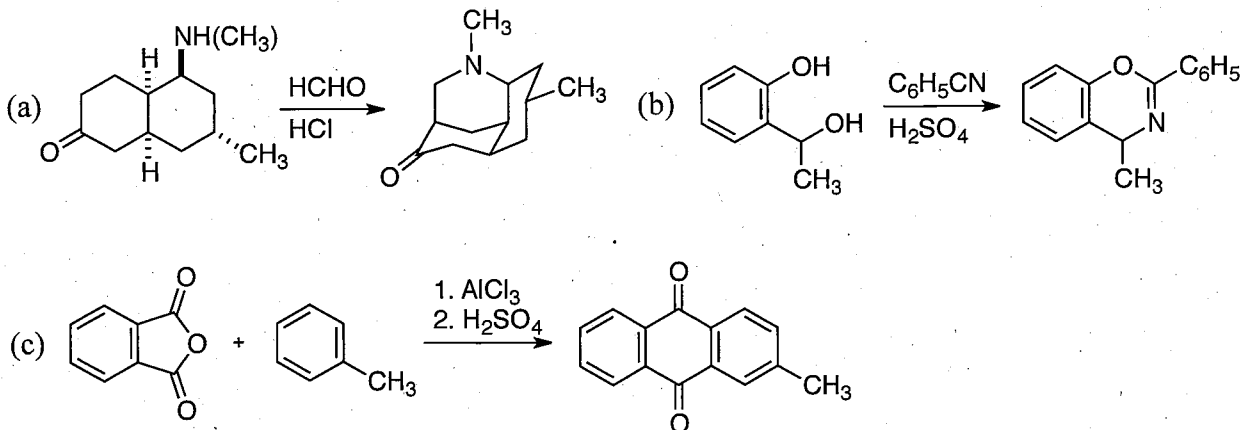
# 問題 1 (有機化学)

A. (±)-2-deoxyfortamine の合成に関する以下の設問に答えよ。



- 1,3-cyclohexadiene から A へ効率よく変換する方法を記せ。ただし、一段階とは限らない。また、A はラセミ体として得られればよいものとする。
- 化合物 B から C への反応の機構を記せ。ただし、中間体の立体化学がわかるように書くこと。
- 化合物 C と DBU の反応では、D が単一の生成物として得られる。C の立体配座を示し、反応が選択的に進行する理由を記せ。
- 化合物 E の構造式を立体化学がわかるように記せ。
- 上記の経路で合成した(±)-2-deoxyfortamine を再結晶により精製したところ、光学的に純粋な 2-deoxyfortamine の 4 分の 1 の大きさの旋光度を示すエナンチオマー混合物が得られた。この試料に含まれるエナンチオマーの割合を整数比で答えよ。

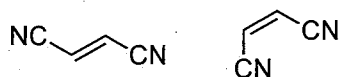
B. 以下に示す反応の機構を記せ。



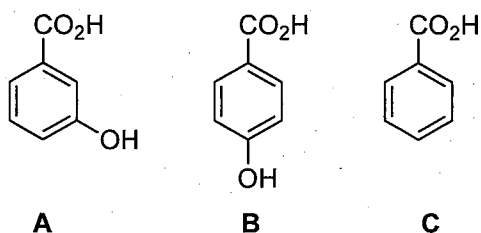
## 問題 2 (有機化学)

A. 以下の設問に答えよ。

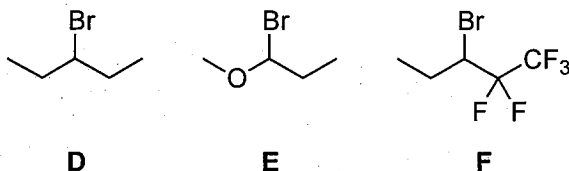
(a) 次のどちらの化合物の沸点がより高いか、理由とともに記せ。



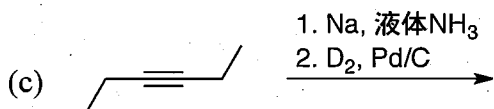
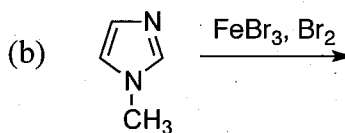
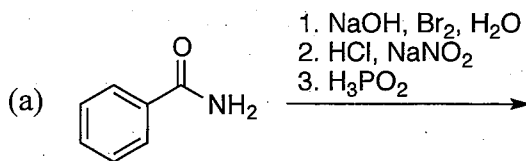
(b) 次の化合物 A~C を酸性度の高い順に並べ、その理由を述べよ。



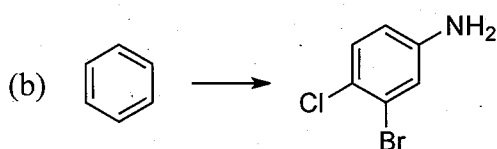
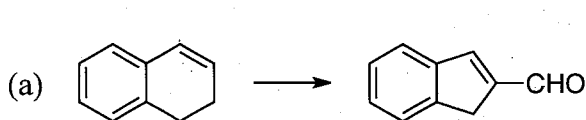
(c) 次の化合物 D~F を、エタノール中での加溶媒分解が速い順に並べ、その理由を述べよ。



B. 以下の反応の主生成物の構造式を記せ。必要であれば、立体化学を明示すること。



C. 以下の変換を効率よくおこなう方法を記せ。ただし、一段階とは限らない。



### 問題 3 (無機・分析化学)

1 bar, 25 °Cにおける水中での元素 M の電位  $E$ -pH 図 (図 1) をもとに, 以下の設問に答えよ。 $M^{2+}$ ,  $M^{3+}$ の活量は 1.00 とする。必要ならば, 以下の数値や式を用いよ。気体定数  $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , ファラデー定数  $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ , 水の自己解離定数  $K_w = 1.00 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$ ,  $\ln x = 2.30 \times \log_{10} x$ 。

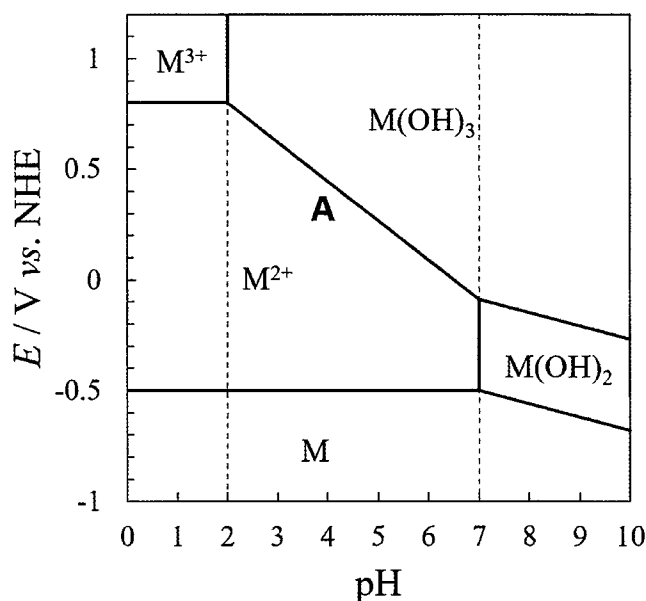


図 1 水中での元素 M の電位  $E$ -pH 図。

- $M^{3+}$ イオンを M に還元する反応の標準還元電位を求めよ。
- 難溶性塩である  $M(OH)_2$  の溶解度積  $K_{sp}$  を求めよ。
- 酸性条件, 塩基性条件における M の 2 価化合物に対する 3 価化合物の安定性について説明せよ。
- 図 1 の直線 A 付近で進行する反応の反応式を記せ。また, ネルンスト式を用いて, 直線 A を表す式 ( $E$  と pH の関係式) を導け。
- pH=4 における, 横軸を M の形式酸化数, 縦軸を  $-\Delta G^\circ/F$  とした M のフロスト図を作成し, 図中に各点の座標を有効数字 2 桁で記せ。また, pH = 4 において, 熱力学的に最安定となる化学種を答えよ。
- ペルオキシ二硫酸イオンの 2 電子還元反応の標準還元電位は, + 2.01 V である。
  - ペルオキシ二硫酸イオンの構造式を記せ。
  - $1.00 \text{ mol L}^{-1}$  のペルオキシ二硫酸イオン水溶液を用いて M を酸化する際に, 熱力学的に有利な反応の反応式を記し, そのように考えた理由を答えよ。

## 問題 4 (無機・分析化学)

金属錯体に関する以下の設問に答えよ。

- $\text{Fe}(\text{CO})_5$  のアキシアル位とエクアトリアル位の配位子が入れ替わる動的過程を何とよぶか答えよ。また、配位子が入れ替わる過程を図示して説明せよ。
- $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  と  $[\text{Ti}(\text{CN})_7]^{4-}$  の構造式を立体化学が分かるように記せ。また、それぞれのイオンが属する点群を答えよ。
- $[\text{NiCl}_4]^{2-}$  と  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  の  $d$  軌道分裂パターンと電子配置を図 1 の八面体錯体の例にならって図示し、これらの錯体が常磁性か反磁性かを答えよ。錯体の座標軸は、図 2 のように定義する。
- 四面体錯体が高スピン状態をとりやすい理由を説明せよ。
- $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$  と  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  の結晶場安定化エネルギーを、八面体錯体の配位子場分裂パラメーター  $\Delta_{\text{oct}}$  を用いて表せ。必要であれば、電子対形成エネルギー  $P$  を用いよ。
- $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  の水交換反応速度は、 $[\text{V}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  よりも大きく、 $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  よりも小さくなる理由をそれぞれ説明せよ。

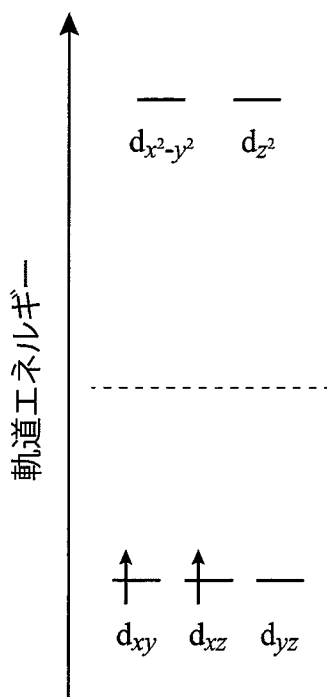


図 1

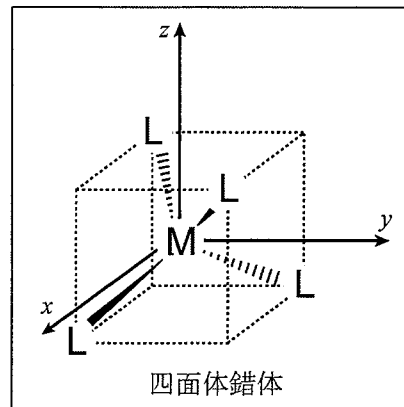
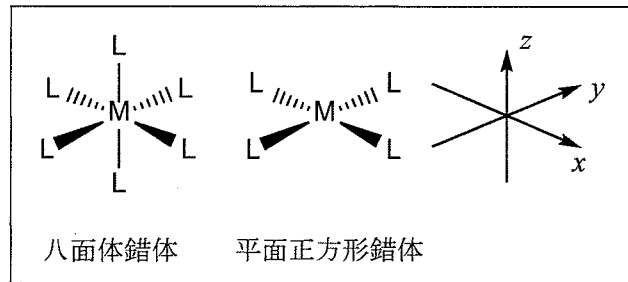


図 2

## 問題 5 (物理化学)

以下の文章それぞれについて、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するとともに、その修正の根拠を述べよ。

- (a) ある系の内部エネルギー、エントロピーおよび体積をそれぞれ  $U$ ,  $S$  および  $V$  とするとき、 $(\partial S/\partial V)_U < 0$  が成立する。
- (b) 二種類の完全気体の混合を考える。この場合、混合に伴うエントロピーの変化 ( $\Delta_{\text{mix}}S$ ) はゼロである。
- (c) 水の沸騰に伴う蒸発エンタルピー変化  $\Delta_{\text{vap}}H$  が  $4 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}$  であり、体積変化  $\Delta_{\text{vap}}V$  が  $3 \times 10^4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  であるとする。これらの数値とクラペイロンの式を用いると、0.8 bar の山上での水の沸点を 70 °C と見積もることができる。
- (d) 水素 ( $\text{H}_2$ ) ガスの熱容量を考える。高温から温度を下げていくとき、並進、回転、振動運動のうち、もっとも低温まで熱容量に寄与し続けるのは並進運動である。
- (e) 縮退のない二準位系を考える。温度  $T$  を  $T \rightarrow \infty$  とすると、この系における励起状態の占有率  $p_{\text{ex}}$  は  $p_{\text{ex}} \rightarrow 1$  となる。
- (f)  $A \rightarrow P$  の 1 次反応を考える。この反応の速度定数を  $k_a$  とすると、原料 A の濃度が  $1/e$  に減少するのに要する時間 (時定数  $\tau$ ) は、A の初期濃度に依存せず  $\tau = k_a^{-1}$  となる。
- (g) 双方向の反応速度が 1 次で記述される  $A \rightleftharpoons B$  の化学平衡を考える。ここで瞬間的に温度を  $T_1$  から  $T_2$  へと変化させると、系は新しい平衡状態へ向かって時定数  $\tau = (k_a - k_b)^{-1}$  で緩和する。なお、 $k_a$  および  $k_b$  はそれぞれ温度  $T_2$  における  $A \rightarrow B$  および  $B \rightarrow A$  の反応の速度定数である。

## 問題 6 (物理化学) (第 1 ページ)

- A. 三次元直交座標系における位置  $\mathbf{r} = (x, y, z)$ , 運動量演算子  $\hat{\mathbf{p}} = (\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z)$  および, 角運動量演算子  $\hat{\mathbf{l}} (= \mathbf{r} \times \hat{\mathbf{p}})$  に関して, 以下の設問に答えよ。ただし,  $\hat{p}_m = -i\hbar \frac{\partial}{\partial m}$ , ( $m = x, y, z$ ) と与えられる。また,  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$  ( $h$ : プランク定数) である。
- (a)  $[z, \hat{p}_z]$  は恒等演算子であり, 定数で表される。 $\hbar$ を用いて, その定数を答えよ。
- (b)  $\hat{l}^2$ と $\hat{l}_z$ が可換であることを示せ。ただし,  $[\hat{l}_x, \hat{l}_y] = i\hbar \hat{l}_z$ ,  $[\hat{l}_y, \hat{l}_z] = i\hbar \hat{l}_x$  および,  $[\hat{l}_z, \hat{l}_x] = i\hbar \hat{l}_y$  の関係式を用いてよい。
- (c) 水素原子を座標系の原点に置いた場合, その原子軌道は $\hat{l}^2$ と $\hat{l}_z$ 両方の固有関数となる。2s 軌道および 2p<sub>z</sub> 軌道について,  $\hat{l}^2$ と $\hat{l}_z$ に対する固有値を示せ。
- B. ある二原子分子の核間距離  $r$  に対するポテンシャルエネルギーが, 以下の式(1)の関数  $U(r)$  で精度良く記述できた。ただし,  $D, \beta$  および  $r_0$  は正数とする。

$$U(r) = D(1 - e^{-\beta(r-r_0)})^2 \quad (1)$$

以下の空欄  ~  に入る適当な語句, 数値や数式を答えよ。

ポテンシャル関数  $U(r)$  の一次微分  $\left(\frac{dU}{dr}\right)_{r=r_0} =$   から,  $r_0$  はこの分子の  距離であることがわかる。ただし,  $\frac{dU}{dr}$  の表式は  である。また,  $U(r_0) =$   および,  $U(\infty) =$   であることから, この分子の  エネルギーは  $D$  と求まる。 $r_0$  のまわりで  $U(r)$  をテイラー展開した表式は,

$$U(r) = U(r_0) + \left(\frac{dU}{dr}\right)_{r=r_0} \text{  } + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_{r=r_0} \text{  } + \frac{1}{3!} \left(\frac{d^3U}{dr^3}\right)_{r=r_0} \text{  } + \dots$$

である。この展開での三次以上の項を無視したポテンシャルは,  振動子のポテンシャルに相当する。それに対して, 三次以上の高次項は総じて  項とよばれる。また, 量子力学での  振動子の基底状態のエネルギーは,  エネルギーとよばれ, 絶対零度においても分子中の原子が  原理のために静止せずに振動するエネルギーを示す。

## 問題6 (物理化学) (第2ページ)

- C. 下図は三原子水素化物  $AH_2$  型分子の結合角  $\angle HAH$  の関数として軌道エネルギー準位をプロットしたものであり、ウォルシュ相関図とよばれる。この図の軌道準位では、A 原子に対して  $2s$  と  $2p$  軌道, H 原子に対して  $1s$  軌道から構成される分子軌道が考慮されている。以下の設問に答えよ。

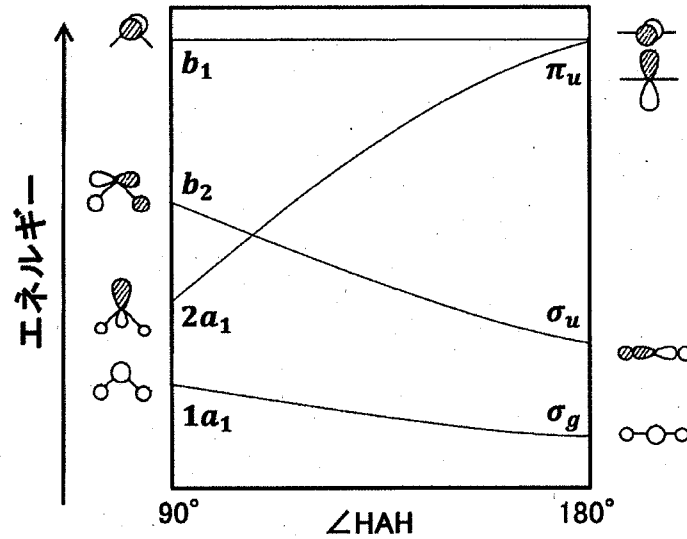


図1: ウォルシュ相関図

- (a) 水素化ベリリウム分子  $BeH_2$  は直線分子, すなわち結合角  $180^\circ$  の分子である。安定状態の  $BeH_2$  分子において, 図1中の分子軌道  $\sigma_g$ ,  $\sigma_u$ ,  $\pi_u$  のうち, 二つの電子に占有されている軌道(二重占有軌道)はどれか, すべて記せ。
- (b) 水分子  $H_2O$  は折れ曲がった構造が安定構造である。図1中の  $1a_1$ ,  $2a_1$ ,  $b_1$ ,  $b_2$  のうち, 二重占有軌道であるものをすべて記せ。
- (c) 図1を用いて, 水分子が折れ曲がった分子であることを説明せよ。



## 問題 7 (生物化学) (第 1 ページ)

A. 次の文章を読んで、以下の設問に答えよ。

イソクエン酸リアーゼはグリオキシル酸回路に含まれる酵素であり、図 1 に示す反応経路に従って、イソクエン酸をコハク酸とグリオキシル酸へと分解する。イタリアカサマツ (*Pinus pinea*, **P**) と白花ルピナス (*Lupinus alba*, **L**) から単離されたそれぞれのイソクエン酸リアーゼの反応について解析したところ、表 1 に示す速度定数が得られた。

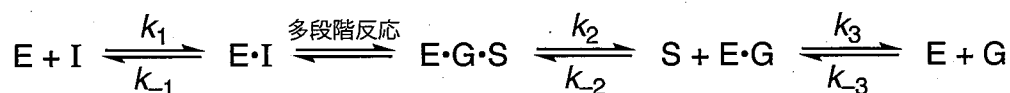


図 1 イソクエン酸リアーゼによるイソクエン酸の分解反応  
(E: イソクエン酸リアーゼ, I: イソクエン酸, S: コハク酸, G: グリオキシル酸)

表 1

	<i>Pinus pinea</i> (P)	<i>Lupinus alba</i> (L)
$k_1$	$3.94 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$7.25 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$k_{-1}$	$89 \text{ s}^{-1}$	$15 \text{ s}^{-1}$
$k_2$	$60 \text{ s}^{-1}$	$101 \text{ s}^{-1}$
$k_{-2}$	$2.77 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$1.92 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$k_3$	$197 \text{ s}^{-1}$	$12 \text{ s}^{-1}$
$k_{-3}$	$9.86 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$1.45 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$K_m$	0.08 mM	0.03 mM
$V_{\max} / [E]_t$	$46 \text{ s}^{-1}$	$10 \text{ s}^{-1}$

[E]<sub>t</sub>: 全酵素濃度

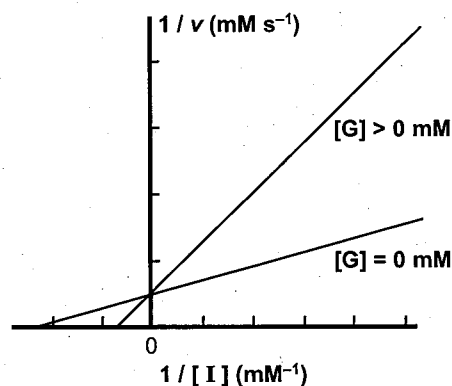


図 2

- イソクエン酸とより速く結合するのは **P** と **L** のどちらの酵素か。
- イソクエン酸とより強く結合するのは **P** と **L** のどちらの酵素か。
- イソクエン酸リアーゼによる酵素反応は Michaelis-Menten の式に従う。表 1 に示す結果から、イソクエン酸の濃度が  $K_m$  に比べて十分に低いとき、触媒効率が高いのは **P** と **L** のどちらの酵素か。その判断理由とともに述べよ。
- 最終生成物であるグリオキシル酸は、イソクエン酸リアーゼの酵素活性を阻害する。酵素反応溶液にグリオキシル酸を添加したところ、Lineweaver-Burk プロットは図 2 のようになった。
  - この阻害形式の名称を答えよ。
  - グリオキシル酸の阻害効果がより大きいのは **P** と **L** のどちらの酵素か、判断理由とともに述べよ。



## 問題 8 (生物化学) (第 1 ページ)

次の文章を読んで、以下の設問に答えよ。

生命活動に必要なタンパク質は 20 種類のアミノ酸が連結した高分子である。アミノ酸は共通の化学構造をもっており、ア 結合によって連結しタンパク質の主鎖となる。一方、側鎖部分の構造が①タンパク質の特性を決定する。20 種類のうち イ を除く 19 種類は不斉炭素原子をもっている。アミノ酸の  $pK_a$  は側鎖によって異なり、タンパク質の正味の電荷がちょうど 0 となる pH を ウ とよぶ。ウ はタンパク質によって異なるため、②これを利用することでタンパク質の同定や精製を行うことができる。タンパク質の合成には方向性があり、リボソームにおいて エ 末端から オ 末端にかけてタンパク質が合成される。③タンパク質のアミノ酸配列は DNA の転写によって得られる mRNA にコードされている。mRNA の 4 種類の核酸塩基で 20 種類のアミノ酸を指定するためには、計算上一つのアミノ酸の指定に カ 個の塩基が必要であり、この カ 個の塩基の組を キ とよぶ。アミノ酸と結合した ク が、対応する キ と対形成することで mRNA の配列をタンパク質の配列へと翻訳する。④mRNA を鋳型として DNA を合成し配列解析することは容易であるが、タンパク質を mRNA へと変換し配列解析することは不可能である。このため⑤タンパク質のアミノ酸配列を直接分析する手法がいくつか開発されており、今日の生命科学研究の分野において不可欠な技術となっている。

- (a) 空欄ア〜クに入る適切な語句や英数字を答えよ。
- (b) 下線部①に関して、ある種のタンパク質は 280 nm 付近に吸収を有する。これは主に側鎖に芳香族基をもつアミノ酸に由来する。このアミノ酸を二つ挙げよ。
- (c) 下線部②に関して、あるタンパク質をイオン交換樹脂に吸着させ精製することを考える。目的タンパク質の ウ が 9.3 の時、適切な緩衝液とイオン交換樹脂の組み合わせを以下から選び記号で答えよ。
- (I) pH 6.5 Tris-HCl 緩衝液—陰イオン交換樹脂
  - (II) pH 7.5 HEPES-KOH 緩衝液—陽イオン交換樹脂
  - (III) pH 10 CHES-KOH 緩衝液—陽イオン交換樹脂
  - (IV) pH 8.5 CAPS-NaOH 緩衝液—陰イオン交換樹脂
- (d) 下線部③に関して、真核生物では DNA パッキングタンパク質であるヒストンの翻訳後修飾によって転写が制御されている。ヒストンアセチル化酵素が行う反応は、転写を促進するか抑制するかを理由とともに簡潔に答えよ。
- (e) 下線部④に関して、mRNA を鋳型として DNA を合成する酵素の名前を答えよ。

## 問題 8 (生物化学) (第 2 ページ)

- (f) 下線部⑤に関して、直接配列を求める方法の一つとしてトリプシン消化と質量分析を組み合わせた手法がある。以下の配列をもつタンパク質をトリプシン消化したときに、得られる複数のペプチド断片の分子量として適切なものを (I) ~ (VI) から選択せよ。なお各アミノ酸の分子量は表 1 を参考にせよ。また塩基性側鎖をもつアミノ酸のカルボキシ基側の ア 結合をトリプシンが加水分解する点に留意せよ。

表 1

N 末端-Met-Lys-Trp-Ala-Trp-Lys-Met-Ala-C 末端

アミノ酸	分子量 /g mol <sup>-1</sup>
Ala	89.09
Trp	204.2
Met	149.2
Lys	146.2

- (I) (275.3, 277.4, 534.7)
- (II) (149.2, 348.5, 589.7)
- (III) (275.3, 348.5, 463.6)
- (IV) (220.3, 277.4, 589.7)
- (V) (238.3, 295.4, 643.7)
- (VI) (149.2, 348.5, 643.7)