

平成30年4月および平成29年10月入学者

化学専攻博士前期（修士）課程入学試験問題

化 学

平成 29 年 8 月 28 日 14 : 50 ~ 17 : 20

【注意】

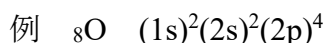
- (1) 化学 [1-1] ~ [3-2] は、全問題に解答すること。
- (2) 化学 [4] ~ [8] は、5題の中から1題を選んで解答すること。
- (3) 解答用紙は8枚配布する。そのうちの1枚は下書き用紙とする。化学[1-1]、[1-2]、[2-1]、[2-2]、[3-1]、[3-2]、および化学[4] ~ [8] の問題番号ごとに解答用紙を別にして解答すること。
- (4) 解答用紙の所定の欄に、問題番号、受験番号および氏名を記入すること。下書き用紙には、問題番号欄に下書きと記入し、受験番号と氏名を記入すること。
- (5) 解答用紙は裏面を使用してもよい。その場合は、下部の裏に解答(あり)に○をつけること。
- (6) 解答の有無にかかわらず、すべての解答用紙と下書き用紙を提出すること。
- (7) 試験開始後30分までは退出を禁止する。
- (8) 問題冊子は、持ち帰ってよい。
- (9) 辞書、計測または記憶機能を有する時計、および下敷きの使用は禁止する。
- (10) 携帯電話の電源を切ること。携帯電話を机の上に置かないこと。
- (11) 電卓を貸与するので、使用してよい。

化学 [1-1] (必須問題)

【注意：化学 [1-1] と [1-2] は、別々の解答用紙に解答すること】

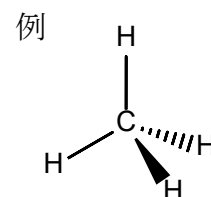
問1 原子や分子に関する次の問に答えよ。

- (1) 原子番号 19 番、23 番、29 番、35 番の元素記号と原子の基底状態の電子配置を下記の例にならって書け。



- (2) 分子式が BH_6N で表される化合物はエタンと等電子構造である。この化合物のルイス構造を図示せよ。つぎに、分子式が $\text{B}_3\text{H}_6\text{N}_3$ で表される化合物のルイス構造を図示せよ。なお、各々の構造においてホウ素と窒素の各原子の形式電荷もすべて記入せよ。

問2 分子やイオンなどの構造や化学的性質に関する次の問に答えよ。以下、化学種の構造を図示する場合は、右の例にならって立体構造を示すこと。ただし、中心となる原子に孤立電子対があればそれも示せ。



- (1) 以下の6つの化学種、 NO_2^+ 、 NO_3^- 、 NH_3 、 PH_3 、 H_2S 、 ICl_2^- について答えよ。
- (a) NH_3 と PH_3 のうち、どちらが強い塩基であるかを電気陰性度で説明せよ。
- (b) ICl_2^- の構造を図示せよ。
- (c) 上に挙げた6つの化学種のなかから、結合角が最大と最小となる分子の構造をそれぞれ図示せよ。ただし、直線型の構造を持つものを除くこと。
- (2) 塩化ベリリウムは高温の気相では単量体であるが、温度の低下とともに二量体となり、固体では鎖状構造となる。これら三種の構造を図示せよ。また各々の構造におけるベリリウムの混成軌道の名称を記せ。

化学 [1-2] (必須問題)

【注意：化学 [1-1] と [1-2] は、別々の解答用紙に解答すること】

硫酸 H_2SO_4 は、2 つの H^+ を放出できる二プロトン酸である。水中で、1 段目は完全に酸解離するが、2 段目は完全には解離しない。2 段目の酸解離定数 K_{a2} は $10^{-1.89} \text{ mol L}^{-1}$ である。

次の問 1 ~ 4 に答えよ。計算過程も示すこと。溶液の温度は 25°C とする。

問 1 初濃度 1.0 mol L^{-1} の硫酸水溶液の H^+ 濃度を計算せよ。

問 2 ある初濃度の硫酸水溶液を調製したところ、その水溶液中の HSO_4^- と SO_4^{2-} の濃度が同じになった。この硫酸の初濃度を求めよ。

問 3 塩酸 1.0 mol L^{-1} 水溶液に対する硫酸カルシウム CaSO_4 の溶解度をモル濃度単位で求めよ。ただし、硫酸カルシウムの溶解度積は $1.2 \times 10^{-6} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$ である。

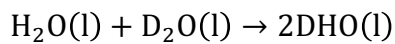
問 4 Ca^{2+} とモル比 1:1 で錯体を生成する配位子 A がある。この A の初濃度が 1.0 mol L^{-1} になるように調製した水溶液 (pH 7) に、固体の硫酸カルシウムを過剰量加えたところ、水溶液中の SO_4^{2-} の濃度が $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ になった。この結果から、 Ca^{2+} と A の錯生成定数 β の値を求めよ。

化学 [2-1] (必須問題)

【注意：化学 [2-1] と [2-2] は、別々の解答用紙に解答すること】

298 K における軽水と重水の平衡に関して、以下の問に答えよ。

問1 表1のデータを用いて、均一化反応



の標準反応エンタルピー $\Delta_r H^\ominus$ を求めよ。

表1 標準生成エンタルピー

	$\Delta_f H^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-285.83
$\text{DHO}(\text{l})$	-289.89
$\text{D}_2\text{O}(\text{l})$	-294.60

問2 この反応の平衡定数は

$$K = \frac{x_{\text{DHO}}^2}{x_{\text{H}_2\text{O}} x_{\text{D}_2\text{O}}} = 3.85$$

である。ここで、 $x_{\text{H}_2\text{O}}$ 、 $x_{\text{D}_2\text{O}}$ 、 x_{DHO} はそれぞれ H_2O 、 D_2O 、 DHO のモル分率を表す。軽水 0.90 mol と重水 0.10 mol を定温のもとで混合したときの平衡組成をモル分率で求めよ。

問3 軽水-重水混合物のモル熱容量が重水素化率 x_{D} に比例変化する、すなわち、

$$C_{p,m} = \{9.33 x_{\text{D}} + 75.34\} \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

と仮定して、問2の混合過程が断熱的に行われた場合の、混合前と混合後の平衡状態間の温度差を計算せよ。

なお、このわずかな温度変化は平衡定数に影響を与えないと考え、試料の重水素化率は $x_{\text{D}} = x_{\text{D}_2\text{O}} + \frac{1}{2}x_{\text{DHO}}$ の関係で与えられるとする。

問4 軽水 0.10 mol と重水 0.90 mol を混合したときの反応熱の値を、新たに計算することなく推測し、理由とともに答えよ。

化学[2-2] (必須問題)

【注意：化学[2-1]と[2-2]は、別々の解答用紙に解答すること】

ベンゼンやフタロシアニンなど環状の π 電子系を円環内に束縛された電子で近似することを考える。

半径 a の円周上を運動する質量 m の粒子に対するシュレディンガー方程式は、

$$-\frac{\hbar^2}{2I} \frac{d^2\psi(\theta)}{d\theta^2} = E\psi(\theta) \quad (1)$$

で示される。ここで、 $I = ma^2$ は慣性モーメント、 θ は円周上の位置を記述する角度である。次の問に答えよ。以下の数値および式を用いてよい。

電子の静止質量, 9.109×10^{-31} kg; 原子質量単位, 1.661×10^{-27} kg;

真空中の光速, 2.998×10^8 m s $^{-1}$; プランク定数, $\hbar = 1.055 \times 10^{-34}$ Js;

$1 \text{ J} = 5.034 \times 10^{22} \text{ cm}^{-1}$; $e^{ix} = \cos(x) + i \cdot \sin(x)$

問1 下記の関数

$$\psi(\theta) = Ae^{in\theta} \quad (2)$$

がシュレディンガー方程式(1)の解であることを示し、エネルギー固有値 E を求めよ。

問2 安定な解を与える境界条件が $\psi(\theta) = \psi(\theta + 2\pi)$ であることから、 n に許される条件を求めよ。

問3 縮重度に注意してエネルギー準位を図示し、 π 電子が6個の場合の基底状態での電子配置を記せ。電子スピンを \downarrow と \uparrow で区別せよ。

問4 ベンゼン環を半径 0.140 nm の円環として、最低空準位と最高被占準位のエネルギー差を波数単位で計算せよ。

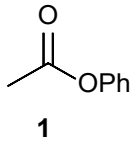
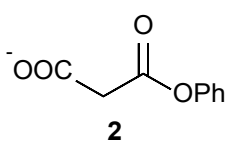
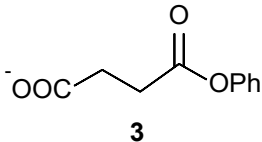
問5 円環内の電子と一次元の箱の中の電子のゼロ点エネルギーの差異を定性的に説明せよ。

化学 [3-1] (必修問題)

【注意：化学[3-1]と[3-2]は、別々の解答用紙に解答すること】

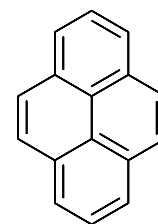
- 問1 表1に示したエステル **1** を塩基により加水分解する反応機構を電子対の移動を表す矢印を用いて示せ。
- 問2 表1に示したエステル **1**~**3** は弱塩基性条件下、反応速度で加水分解される。エステル **1**、**2**、**3** の順に反応速度が増大する理由を記せ。

表1. エステルの加水分解の相対速度

エステル			
	1	2	3
反応速度の 相対値	1	50	23000

入門酵素と補酵素の化学 (著者 T.D. H.Bugg; 訳者井上國世) より転載

- 問3 ピレン (右図) に臭素で臭素化をおこなった後、精製を行うと、2置換体 **A** が得られた。さらに、**A** に対して臭素化をおこなうと4置換体 **B** が得られた。それぞれの ^1H NMR シグナルは以下の通りであった。**A**、**B** の構造を記せ。



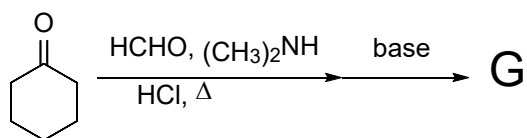
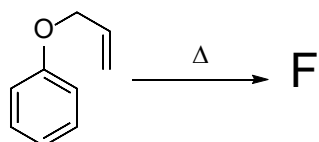
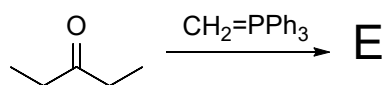
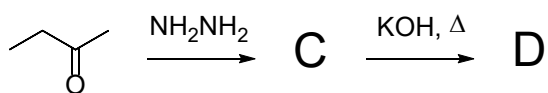
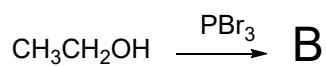
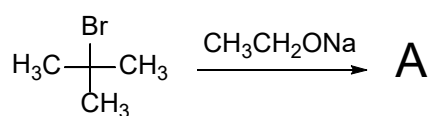
A: ^1H NMR 8.43 ppm (d, 2H, $J=9.0$ Hz), 8.24 ppm (d, 2H, $J=8.0$ Hz),
 δ_{H} (TMS 基準) 8.08 ppm (d, 2H, $J=9.0$ Hz), 8.02 ppm (d, 2H, $J=8.0$ Hz)

B: ^1H NMR 8.44 ppm (s, 2H), 8.42 ppm (s, 4H)

d と **s** は、それぞれ NMR シグナルがダブルットとシングレットとして観測されたことを示す。

化学 [3-2] (必須問題)

問 次の反応で得られる主生成物 A ~ G の構造を示せ。ただし、立体配置を示す必要はない。



化学[4] (選択問題:[4]~[8]の中から1題を選ぶこと)

鉄に関する以下の問に答えよ。鉄の原子量は55.85である。

問1 磁鉄鉱(Fe_3O_4)中の2価の鉄は六配位八面体構造、3価の鉄の半分は四配位四面体構造、残りの半分は六配位八面体構造をとっている。なお、磁鉄鉱中の3種類のサイトの鉄イオンは[ア]をとっている。

- (1) [ア]について、高スピン状態または低スピン状態のいずれかを選べ。
- (2) 3種類のサイトの鉄イオン種について、d軌道の分裂と電子配置を図示せよ。
- (3) 六配位八面体構造の3価の鉄について、高スピンおよび低スピン状態における磁気モーメントの計算値をスピンオンリーの式を用いてボーア磁子単位でそれぞれ求めよ。

問2 磁鉄鉱中の鉄の重量を酸化還元滴定によって定量するために、まず、a) 相当量の磁鉄鉱を硫酸に溶かした。次に全ての鉄イオンを Fe^{2+} に還元した後、還元剤を除去した。この溶液に対して、 0.100 mol L^{-1} の Ce^{4+} 水溶液を用いて 25°C で滴定した。 Ce^{4+} 滴下量に対する電位の変化を図4-1に示す。 Ce^{4+} 溶液を 120.0 mL 滴下したところで当量となった。 Ce^{4+} 溶液を 60.0 mL および 240.0 mL 滴下した際の電位は、それぞれ 0.771 V 、 1.61 V であった。なお、全ての電位は、標準水素電極の電極電位を基準にした値である。 25°C における $\text{Ox} + n\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Red}$ 反応の Nernst の式は

$$E = E^\ominus - \frac{0.0591}{n} \log \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]} \text{ (V)}$$

である。[Red]と[Ox]は、それぞれ還元体および酸化体の濃度を示している。

- (1) 下線 a)の状態における電位を求めよ。
- (2) 当量点の電位を求めよ。導出の過程も記せ。
- (3) 下線 a)で用いた磁鉄鉱中の鉄のうち、3価の鉄の重量を求めよ。計算の過程も記せ。
- (4) 濃度が等しい K^+ 、 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 各水溶液について、pHが低い順に挙げ、その根拠を述べよ。なお、溶液には、沈殿は存在しないものとする。

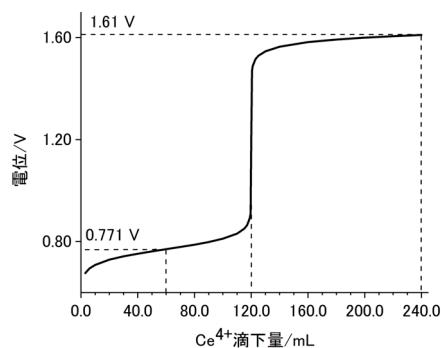


図4-1

化学 [5] (選択問題：[4]～[8]の中から1題を選ぶこと)

酵素は生物学的な均一触媒であり、活性部位を有するタンパク質あるいは核酸である。酵素の活性部位では、基質をとらえて化学的処理を行い、生成物に変換する。生成物が酵素を離れた後は、酵素は反応前の元の状態に戻る。最も簡単な酵素反応モデルは、図 5-1 に示したミカエリス-メンテン機構で記述される。ここで S は基質、E は酵素である。この機構によれば、第一ステップで酵素-基質の複合体が形成され、第二ステップで基質 S は酵素活性部位で変化を受けて生成物 P になる。

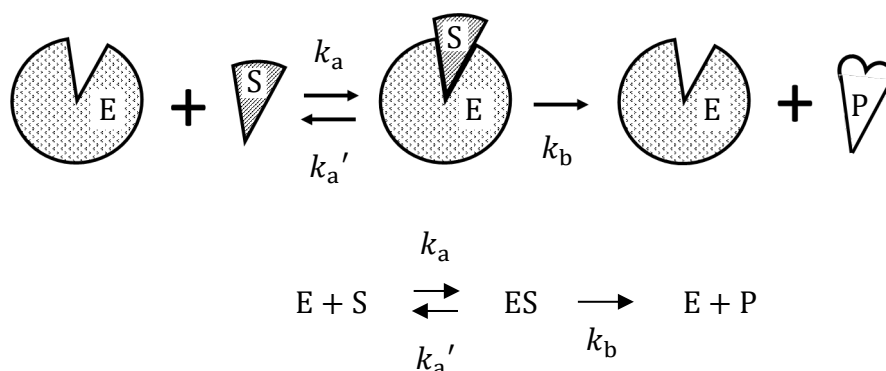


図 5-1 ミカエリス-メンテン機構による酵素触媒反応モデル。

k_a, k_a', k_b はそれぞれ、速度定数である。

以下の問に答えよ。答えには計算過程も示せ。

問1 P の生成速度 v を、E の初濃度 $[E]_0$ 、S の初濃度 $[S]_0$ 、ミカエリス定数 K_M 、反応速度定数 k_b で表せ。ただし、 $K_M = (k_a' + k_b)/k_a$ である。また、基質は酵素に比べて大過剰にあるので、その濃度は一定とみなせる。

問2 v の最大値 V_{\max} を求め、そのときの条件を示せ。

問3 横軸を $[S]_0$ 、縦軸を v として、 $[S]_0$ と v の関係を図示せよ。図中に V_{\max} の位置および $v = V_{\max}/2$ となる $[S]_0$ の値を示せ。

酵素反応における反応阻害機構として、拮抗阻害と反拮抗阻害が知られている。拮抗阻害は図 5-2 に示したように、酵素活性部位で阻害剤 I が基質 S と競合することにより起こる。反拮抗阻害は、図 5-3 に示したように、阻害剤 J が酵素-基質複合体に付着することによる酵素の機能低下により起こる。阻害剤 I、J は、それぞれ酵素、酵素-基質複合体と次の平衡状態にある。

(次頁に続く)

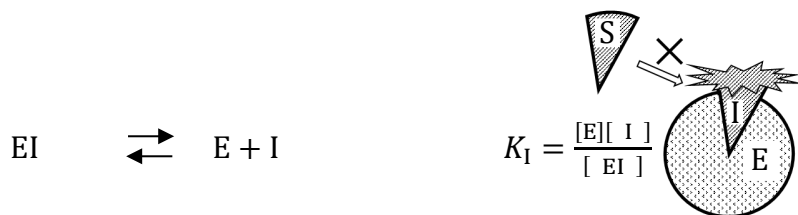


図 5-2 拮抗阻害

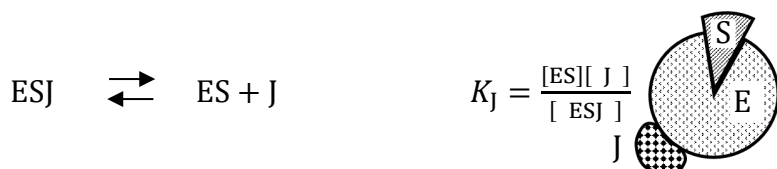


図 5-3 反拮抗阻害

以下の問に答えよ。答えには計算過程も示せ。

- 問 4 拮抗阻害剤 I の存在下における P の生成速度を $[E]_0$ 、 $[S]_0$ 、 $[I]$ 、 K_M などで表せ。ただし、I は大過剰に存在し、反応中に $[I]$ は変化しないものとする。
- 問 5 反拮抗阻害剤 J の存在下における P の生成速度を、 $[E]_0$ 、 $[S]_0$ 、 $[J]$ 、 K_M などで表せ。ただし、J は大過剰に存在し、反応中に $[J]$ は変化しないものとする。
- 問 6 拮抗阻害剤 I、反拮抗阻害剤 J の存在下における $[S]_0$ と v の関係を、それぞれ破線 - - - -、一点鎖線 - · - · - で問 3 のグラフに書き加えよ。このとき、阻害剤存在下における v の最大値 V_{max}^I 、 V_{max}^J 、および $v = V_{max}^I/2$ となる $[S]_0$ の値を示せ。

化学 [6] (選択問題 : [4] ~ [8] の中から 1 題を選ぶこと)

天然の放射性元素である 92 番元素ウランには、 ^{234}U 、 ^{235}U 、および ^{238}U の 3 種類の放射性同位体が存在する。現在、それらの同位体存在度は、それぞれ 0.0055%、0.7200%、および 99.2745%である。以下の問に答えよ。ただし、 ^{234}U 、 ^{235}U 、および ^{238}U の半減期は、それぞれ 2.46×10^5 年、 7.04×10^8 年、および 4.47×10^9 年とする。

問1 天然に存在する放射性核種は以下の 4 種類に分類されるが、ウランの 3 種類の同位体はそれぞれ 4 種類のどれに当たるか記号で答え、それぞれについて簡単に説明せよ。

(a)一次放射性核種、 (b)二次放射性核種、 (c)誘導放射性核種、 (d)消滅放射性核種

問2 ^{235}U は系列を作る放射性核種であり最終的に原子番号 82 番の ^{207}Pb になる。 ^{235}U のみからなる試料が放射平衡になった場合を考える。100 Bq の ^{235}U を含む試料からは、全ての娘核種からの放出も含めて、1 秒間にアルファ線とベータ線はそれぞれ何個放出されると考えられるか。ベータ線の種類も併せて答えよ。

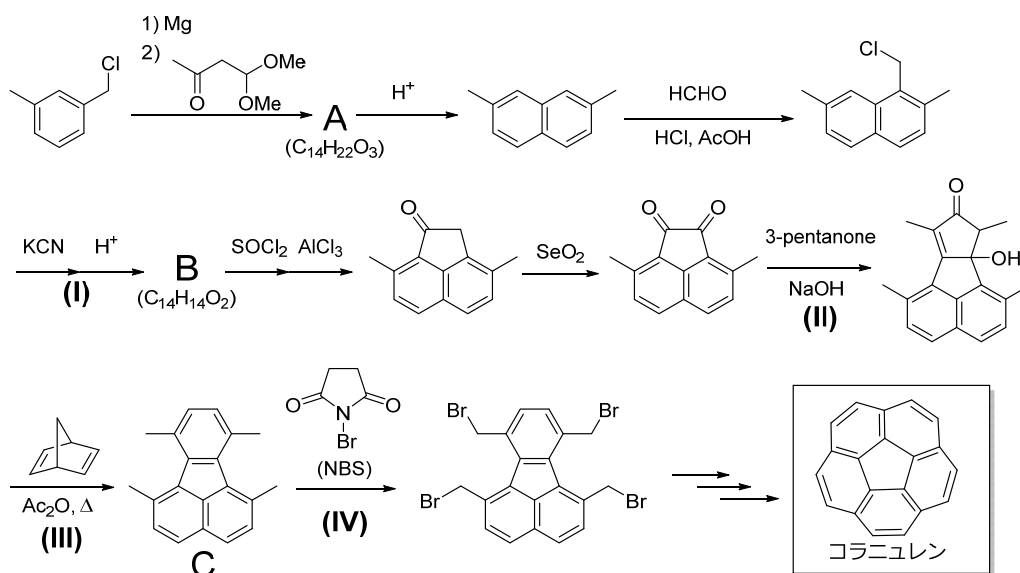
問3 問2 の条件で、 ^{235}U の質量は何グラムあるか。

問4 ウランが宇宙で核合成された際に、これらの同位体が原子数で同量生成されていたと仮定した場合、ウランの核合成は何年前に起こったと推定されるか。

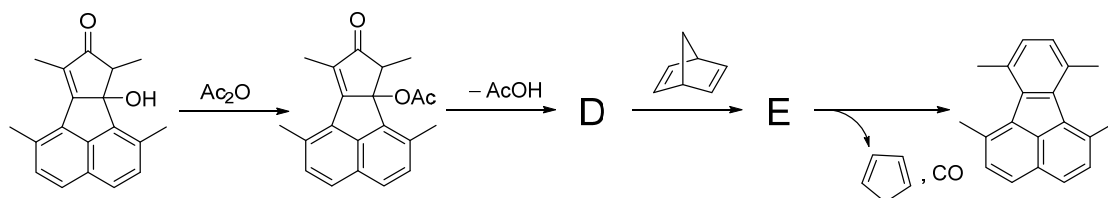
問5 実際の天然にあるウラン試料 (鉱石など) では、Pb までの系列核種の中で放射平衡の状態にない核種がある場合が多い。その理由を述べよ。

化学 [7] (選択問題: [4]~[8]の中から1題を選ぶこと)

コラニュレンはフラレン C_{60} の部分構造を有する化合物である。これまでに様々な合成経路が報告されているが、その中の一つを下に示す (参考文献: *Org. Process Res. Dev.* **2012**, *16*, 664–676)。以下の問 1 ~ 6 に答えよ。



- 問 1 化合物 A および B の構造を示せ。
- 問 2 化合物 B の合成に関して、反応 (I) とは異なる (CN^- を使用しない) 合成経路を示せ。
- 問 3 反応 (II) で、最初の C-C 結合形成反応の機構を電子対の移動を表す矢印を用いて示せ。
- 問 4 反応 (III) では、下に示す通り複数の反応が連続して進行している。中間体 D および E の構造を示せ (立体配置を示す必要はない)。また、D から E の反応名を示せ。(英語、日本語どちらでも可)

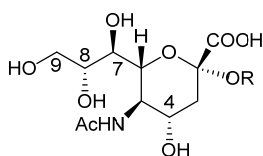


- 問 5 反応 (IV) は NBS だけでは進行しない。反応を効率よく進行させるための条件を示せ。
- 問 6 コラニュレンの 1H NMR、 ^{13}C NMR で観測されるべきシグナルの本数を示せ。 1H NMR に関しては例に従い多重線ごとに分類せよ。

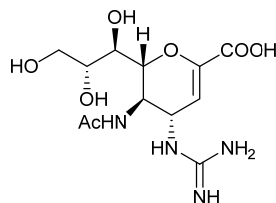
例 シングレット 3本, トリプレット 2本

化学 [8] (選択問題: [4]~[8]の中から1題を選ぶこと)

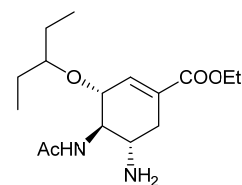
インフルエンザウイルスは、表面に発現するノイラミニダーゼ(NA)を使って宿主細胞膜糖鎖のシアル酸残基(1)を認識し、そのグリコシド結合を加水分解することで細胞から脱出し、感染を広げる。そのためNAを阻害する化合物が、インフルエンザウイルスの有効な治療薬になっている。シアル酸残基は椅子型の立体配座をとり、カルボキシ基はアキシアル方向に向いている(配座A)。NAはこの配座を変形させることでグリコシド結合の加水分解を容易にすると考えられた。このような反応機構をもとに、ジヒドロピラン環やシクロヘキセン環を持ったNAの阻害剤が開発され、現在、インフルエンザの治療薬として使われている。前者を主骨格にした阻害剤がzanamivir (2)[商品名: リレンザ]であり、後者を主骨格にした阻害剤がoseltamivir (3) [商品名: タミフル]である。以下の問1~問5に答えよ。



シアル酸残基(1)

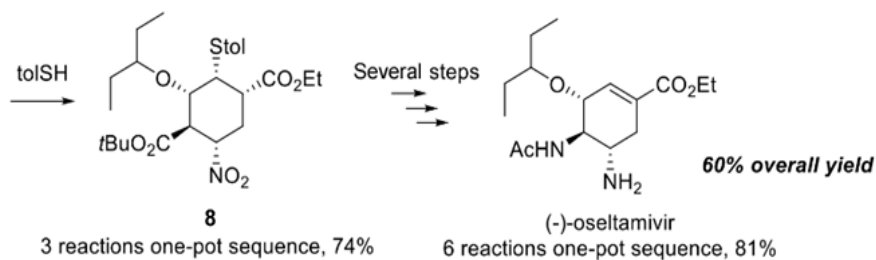
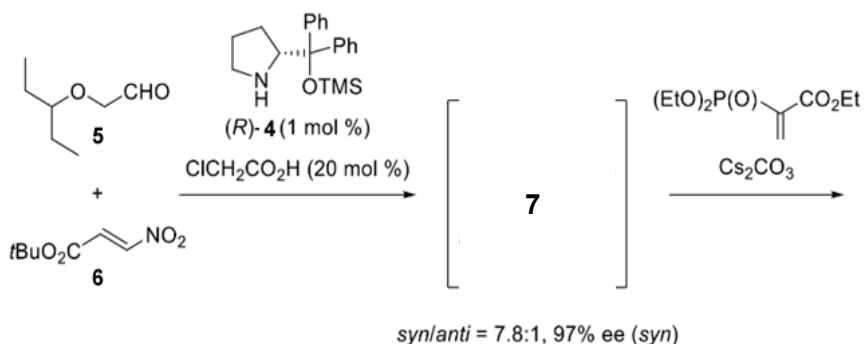


Zanamivir (2)



Oseltamivir (3)

- 問1 シアル酸残基(1)に対する本文中の記述を参考にして、配座Aを図示せよ(C7~C9の立体配座は記す必要はない)。
- 問2 下線の状況をもとに、zanamivir (2) および oseltamivir (3) がNA阻害剤となる理由を50~100字程度で説明せよ。



Hayashi et al. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 17789

シクロヘキセン環を主骨格として採用した阻害剤である (-)-oseltamivir のワンポット合成が達成されている。これに対して次の問3～問5に答えよ。

- 問3 化合物 **7** の構造を示せ。化合物 **5** と **6** から **7** を得る反応は一般的にはどのように呼ばれるか。反応名を記せ。
- 問4 化合物 **7** は *syn/anti* 体の混合物として得られた。*syn/anti* 体の生成比と主生成物の *syn* 体の光学純度を決定する手法を示せ。
- 問5 有機触媒 **4** の鏡像体である (*S*) 体を用いると、化合物 **8** の立体異性体が主生成物として得られる。その立体配置を化合物 **8** に習って示せ。