

平成25年度東北大学大学院理学研究科化学専攻

博士課程前期2年の課程入学試験

化 学

平成24年8月23日(木) 14:30 ~ 17:00

注意事項

1. 試験開始の合図まで問題冊子を開かないこと。
2. 本試験問題は次の各問題群よりなる。**4つの問題群のうちから3つを選択して解答せよ。**
4 (4 A、 4 B)
5 (5 A、 5 B)
6 (6 A、 6 B)
7 (7 A、 7 B)
3. 各問題の解答は、それぞれ指定した解答用紙を用い、解答用紙のおもて左上の問題番号をそれぞれ○で囲むこと。○印のない答案は採点しないことがあるので注意すること。また、別紙の選択届(黄色用紙)に選択した解答群を明記し、解答用紙とともに提出すること。
4. 試験開始後、全ての問題用紙が揃っているかどうかを確認すること。なお、本冊子に落丁、乱丁、印刷不鮮明の箇所などがある場合は申し出ること。
5. 問題冊子は持ち帰ってよい。

4 A (解答用紙) 4 A に解答せよ

金属錯体に関する次の問1から問4に答えよ。

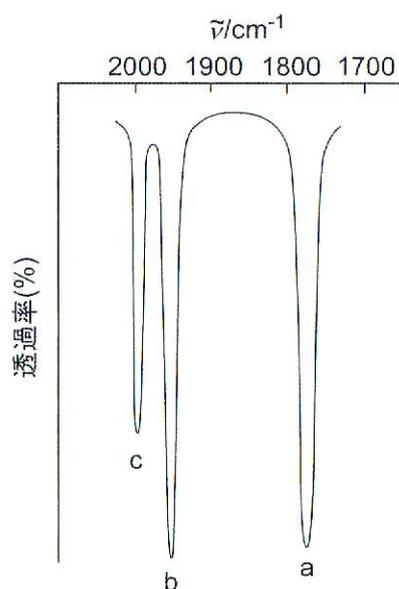
問1 $[\text{Co}(\text{CN})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ と $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ との酸性水溶液中での反応の初期には、 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ と共に CN 配位子を含む錯体 **A** が生成する。錯体 **A** は生成した後、より安定な錯体 **B** に異性化する。この反応に関する次の問い(1)~(4)に答えよ。

- (1) この電子移動反応の遷移状態の構造を描け。
- (2) この電子移動反応の反応機構の名称を記せ。
- (3) この反応により、コバルト上の配位子は全てアクア配位子に置換される。その理由を説明せよ。
- (4) 錯体 **A** および **B** の構造を、違いが明確にわかるように描け。

問2 様々な+2 価の遷移金属水和イオンについて、水溶液中での配位水と溶媒水との水分子交換反応の速度を比較すると、 Cr^{2+} および Cu^{2+} の場合の反応速度が著しく速い。その理由を、錯体の d 電子配置、立体構造等を考慮して説明せよ。

問3 $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ を求核試薬 PhLi と反応させ (中間生成物を化合物 **C** とする)、次いで化合物 **C** を強い求電子試薬である $\text{Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$ と反応させると、フィッシャー型カルベン錯体 (化合物 **D**) が生成する。この反応の化学反応式を化合物 **C** および **D** の構造を含めて書け。その際、第一および第二段階で求核試薬および求電子試薬がそれぞれ錯体のどの位置を攻撃するかを明記し、その理由を記せ。

問4 化学式 $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_4]$ ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) で表される鉄二核錯体は、溶液中で二つの異性体の平衡混合物として存在している。右図は、その溶液の IR スペクトルの中で、カルボニル配位子の CO 伸縮振動に起因する部分を抜き出し、模式的に描いたものである。三つの吸収帯のうち吸収帯 **a** は両方の異性体の吸収帯が重なったものである。また、NMR スペクトルでは、各異性体について同一分子内の二つの Cp 配位子は等価に現れる。以上の分光学的知見に基づいて、次の問い(1), (2)に答えよ。



- (1) 吸収帯 **a**, **b**, **c** はそれぞれどのような配位様式のカルボニル配位子に帰属できるか。配位様式の名称で答えよ。
- (2) この鉄二核錯体は 18 電子則に従うものとして、二つの異性体の構造式を立体構造が分かるように描け。また、構造をそのように推定した根拠を述べよ。

4 B (解答用紙 4 B に解答せよ)

問1 図1に剛体球層を重ね合わせるにより形成される2種類の最密充填構造を示す。これらについて以下の問いに答えよ。

- (1) AとBの最密充填構造の名称をそれぞれ示せ。
- (2) AとBの構造において紙面に垂直に m 回回転軸が存在する。それぞれについて m の値を示せ。
- (3) 紙面に垂直な方向に不純物が移動する時, A, Bどちらの構造の方が移動しやすいと考えられるか。70字程度で理由を付して答えよ。
- (4) 剛体球により形成される間隙, ア, イ, ウ, エの配位数を, それぞれ記せ。
- (5) ケイ素単体の結晶構造の構築にはア, イ, ウ, エの間隙の中で, どの間隙に剛体球が入れば良いか答えよ。また, 複数の間隙の中で何%の間隙が剛体球により占められるか答えよ。
- (6) ある不純物を含むn型ケイ素半導体の伝導帯に存在する電子の密度(n)と温度(T)の関係を図2に示す。それぞれの領域は温度上昇に伴い, (a)不純物がイオン化し電子を伝導帯に放出する領域, (b)伝導帯の電子が増加するメカニズムが存在しない領域, (c)価電子帯から伝導帯へ電子を放出する領域を示す。不純物量は、 1×10^{16} 個 cm^{-3} である。ここで不純物の物質と量を次のように新しく変えると(a), (b), (c)の領域はどのように変化するか。それぞれの変化について30字以内で答えよ。新しい不純物はより浅いエネルギー準位(伝導帯とのエネルギー差が小さい)を持ち、その量は、 2×10^{16} 個 cm^{-3} である。

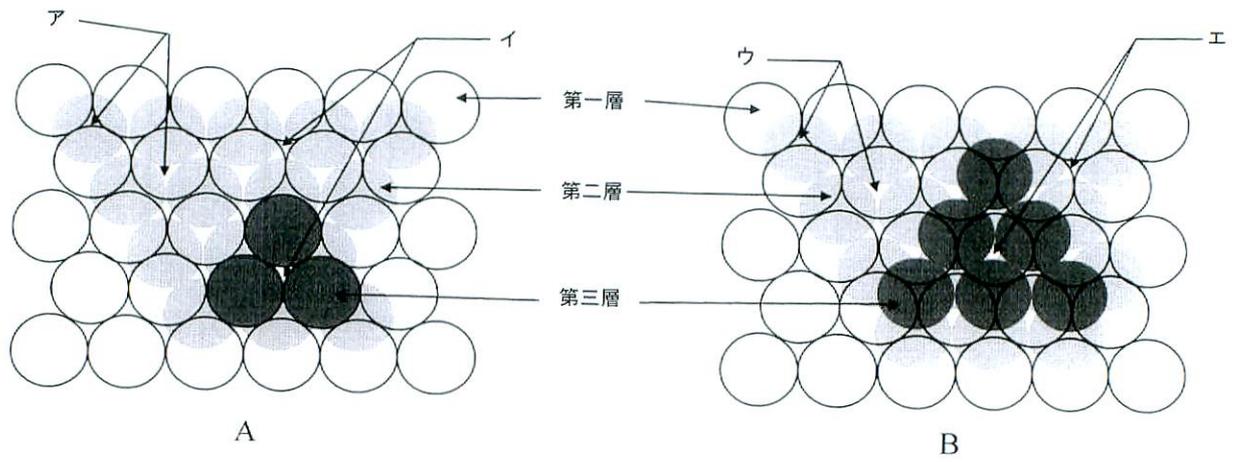


図1 剛体球層の重なりによる最密充填構造

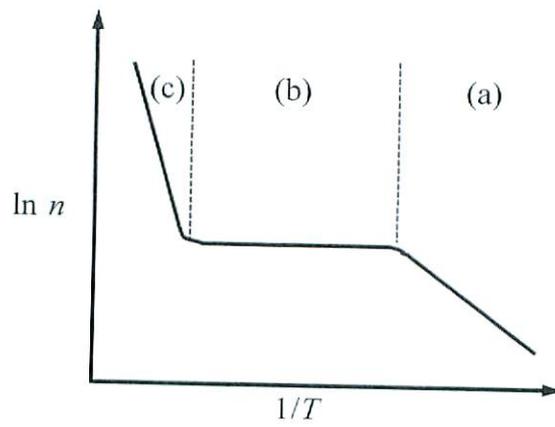


図2 伝導帯に存在する電子の密度 (n) と温度 (T) の関係

問 2 次の文章を読み、以下の問いに答えよ。必要ならば下記の数値を用い、計算値は有効数字 3 桁で与えよ。

^{14}N の原子質量 : 14.003074 u

陽子の質量 : 1.007277 u

電子の質量 : 0.000549 u

^{14}C の原子質量 : 14.003242 u

中性子の質量 : 1.008665 u

1 u (原子質量単位) : 931.5 MeV

高エネルギー宇宙線は常に地球に降り注いでおり、高層大気中においては、窒素や酸素などの (a)原子核と衝突して激しい核反応を起こし、その原子核を破壊する。この際に生じた陽子、中性子などがさらに窒素、酸素などと反応し、種々の放射性核種を生成する。 ^{14}C (半減期 5730 年) はこのような過程で生成する代表的な核種で、 ^{14}N の (A , p) 反応によって生成する。生成した ^{14}C は通常の炭素に混じって大気中を拡散するので、樹木などの生物体中にも取り込まれる。樹木が枯死すればそれ以降は大気中から ^{14}C を取り込まなくなる。したがって、(b)枯死した樹木中では ^{14}C 量は壊変により減少していくので、 ^{14}C の比放射能の値は徐々に小さくなっていく。この原理を利用して年代測定を行うことができる。

- (1) 下線部 (a) の原子核反応の名称を記せ。
- (2) 空欄 A に適当な記号を入れよ。
- (3) ^{14}C は β^- 壊変により ^{14}N を生成する。この壊変で発生するエネルギー (MeV) はいくらか、答えよ。また、放出される β^- 線のエネルギーは連続分布になるが、この理由を簡潔に記せ。
- (4) 下線部 (b) で、地層中に埋没していた樹木の年輪 (最後に成長した部分) の ^{14}C と ^{12}C の原子数比 ($^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$) を測定したところ、現代の標準試料における原子数比の 25% であることがわかった。この樹木が枯死したのは何年前か、答えよ。ただし、大気中における ^{14}C 濃度の年代変化はなく一定であったとし、また樹木が枯死した後、大気とは遮断されていたとする。

5 A (解答用紙 5 A に解答せよ)

電磁波分光法の原理に関する以下の文章 I, II, III を読んで問 1 から問 7 に答えよ。 h はプランク定数を表す。

I. 電磁波は、振動電場と振動磁場を伴って進行する。

問 1 電磁波として振動数 10 GHz (1 GHz = 10^9 Hz) のマイクロ波を考えた場合の波長を求めよ。ただし、光速は 30 万 km/s とする。

問 2 さらにその電場と磁場の波形を与えられた軸上に示せ。ただし、電磁波は直線偏光しており、 z 軸方向に進行するものとする。

II. 電磁波が持つ電場を利用した赤外吸収分光法では、分子の双極子モーメントと電場の間に働く相互作用による光の吸収を観測する。2 原子分子の赤外吸収を、調和振動子モデルを用いて量子論的に考える。

問 3 振動量子数 $n = 0, 1, 2$ のエネルギー準位を、解答用紙の調和振動子のポテンシャル曲線上に直線で描け。

問 4 電荷 $-q$ をもつ原子と電荷 $+q$ をもつ原子からなる 2 原子分子の核間距離が平衡核間距離 r_0 を用いて $r_0 + x$ と表わされるとする。このときの 2 原子分子の双極子モーメント μ_E の大きさ $\mu_E = |\mu_E|$ を求めよ。

問 5 振動を励起する際の遷移の選択則を調べるために、遷移モーメント $\langle \varphi_n | \mu_E | \varphi_m \rangle = \int \varphi_n^* \mu_E \varphi_m dx$ がゼロ以外の数値となる条件を示せ。調和振動子の n 準位固有関数 φ_n は、実関数であるエルミート多項式 $H_n(x)$ を用いて $\varphi_n = a_n H_n(x) \exp\{-(1/2)x^2\}$ と表わされる。 a_n は φ_n の規格化定数である。以下の式を用いてよい。

$$xH_n(x) = nH_{n-1}(x) + (1/2)H_{n+1}(x) \quad (1)$$

$$\int H_n(x)H_m(x)\exp(-x^2)dx = 0 \quad (n \neq m \text{ のとき}) \quad (2)$$

$$\int H_n(x)H_m(x)\exp(-x^2)dx \neq 0 \quad (n = m \text{ のとき}) \quad (3)$$

III. 電磁波が持つ磁場を利用した核磁気共鳴 (NMR) や電子スピン共鳴 (ESR) では、スピン準位間のエネルギーに対応する電磁波の吸収を観測する。

問6 z 方向を向いた大きさ B_0 の磁場 \mathbf{B}_0 中の 1 スピン系のハミルトニアン \hat{H} は、次のように磁気モーメント μ_M と磁場 \mathbf{B}_0 の内積で表される。

$$\hat{H} = -\mu_M \cdot \mathbf{B}_0 = (g\mu_B/\hbar)\mathbf{S} \cdot \mathbf{B}_0 \quad (4)$$

μ_B はボーア磁子, g は g 因子, \hbar は $h/(2\pi)$, \mathbf{S} はスピン角運動量である。この系では 2 つのスピン準位 $|\alpha\rangle$ と $|\beta\rangle$ が生じ、次の関係式が成り立つ。

$$S_z|\alpha\rangle = (\hbar/2)|\alpha\rangle, \quad S_z|\beta\rangle = -(\hbar/2)|\beta\rangle \quad (5)$$

\mathbf{B}_0 が z 軸方向であることを考慮して、2 つのスピン準位のエネルギーを計算し、解答欄のグラフ上に示せ。

問7 NMR や ESR においては、検出用の電磁波の磁場 \mathbf{B}_1 と μ_M の間に働く相互作用 $(g\mu_B/\hbar)S_x B_1$ によって原子核や電子のスピンが反転(励起)する。このことを確かめるために、その遷移モーメントがスピン準位 $|\alpha\rangle$ と $|\beta\rangle$ の間でゼロでないことを示せ。ただし、次の関係式を用いてよい。

$$S_x|\alpha\rangle = (\hbar/2)|\beta\rangle, \quad S_x|\beta\rangle = (\hbar/2)|\alpha\rangle \quad (6)$$

5 B (解答用紙 5 B に解答せよ)

温度一定の条件下で理想気体が Pt 固体表面に接触し、吸着や化学反応することを考えよう。以下の文章 I, II, III を読んで、問 1 から問 6 に答えよ。なお、分子が吸着できる表面サイトはすべて等価である。

I. CO 分子が Pt 表面に単独で吸着・脱離する過程を考える。吸着可能な（占有されていない）表面サイトを Pt(s)，吸着種を Pt-CO と表す。この過程は次の素過程で与えられるとする。



それぞれの化学種の数密度を $[\text{Pt(s)}]$ ， $[\text{CO}]$ ， $[\text{Pt-CO}]$ で表す。CO が吸着サイトを占める割合は被覆率 θ_{CO} ($0 \leq \theta_{\text{CO}} \leq 1$) とよばれ、全吸着サイトの数密度 σ を使えば $\theta_{\text{CO}} = [\text{Pt-CO}]/\sigma$ で表される。 θ_{CO} を用いれば $[\text{Pt(s)}] = \boxed{\text{ア}}$ ， $[\text{Pt-CO}] = \theta_{\text{CO}} \sigma$ と表せる。

吸着速度は吸着可能な表面サイトと CO 分子の両方の数密度に比例すると仮定する。また、脱離の速度は吸着種の数密度に比例すると仮定する。吸着・脱離の速度定数をそれぞれ k_a ， k_d とすれば

$$\text{吸着速度 } v_a = k_a \times \boxed{\text{イ}} \times \boxed{\text{ウ}}, \text{ 脱離速度 } v_d = k_d \times \boxed{\text{エ}} \quad (2)$$

を得る。(1) 式の平衡においては $v_a = v_d$ であるから、平衡定数を K_1 として、数密度で表したラングミュアの等温吸着式を得る。

$$\frac{1}{\theta_{\text{CO}}} = 1 + \frac{1}{K_1 [\text{CO}]} \quad (3)$$

問 1 空欄 $\boxed{\text{ア}}$ から $\boxed{\text{エ}}$ にあてはまる式または記号を、 $[\text{CO}]$ ， θ_{CO} ， σ を用いて表せ。

問 2 (3) 式の平衡定数 K_1 を速度定数 k_a ， k_d を用いて表せ。

II. 次に、 O_2 分子が単独で Pt 表面に解離吸着・脱離する過程を考える。次の素過程で表されるとする。ここで吸着種を Pt-O と表す。



解離した O 原子が吸着サイトを占める割合（被覆率）を $\theta_0 = [Pt-O]/\sigma$ ($0 \leq \theta_0 \leq 1$)、平衡定数を K_2 とすれば、先ほどと同様にして以下の関係が導ける。

$$\frac{1}{\theta_0} = 1 + \frac{1}{\sqrt{K_2 [O_2]}} \quad (5)$$

問 3 (4)式で表わされる吸着および脱離の反応速度を、それぞれ $[O_2]$, θ_0 , σ , 吸着・脱離の速度定数 k_a^O , k_d^O を用いて表せ。

問 4 (5)式の平衡定数 K_2 を速度定数 k_a^O , k_d^O を用いて表せ。導出過程も示せ。

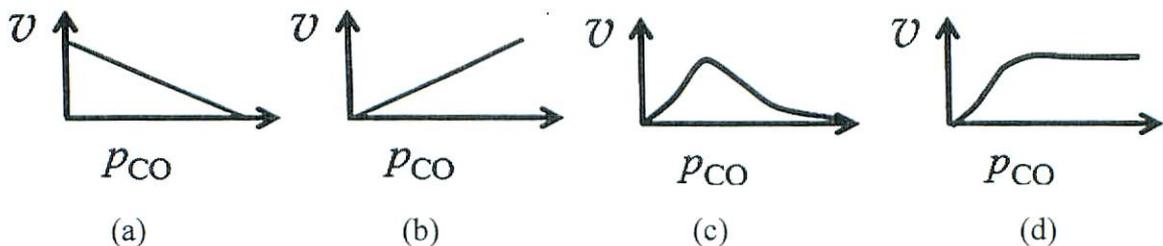
III. ラングミュア・ヒンシェルウッド機構に基づき Pt 表面上での O_2 による CO の酸化反応速度 v を考える。律速段階は次式で表される。



すなわち、Pt 表面に吸着した CO 分子と解離吸着した O 原子との間で反応が起こって、 CO_2 分子が生成し、すぐに Pt 表面から脱離する。

問 5 (6)式が律速過程であるとした場合、酸化反応速度 v を速度定数 k , σ および被覆率 θ_{CO} と θ_0 を用いて表せ。

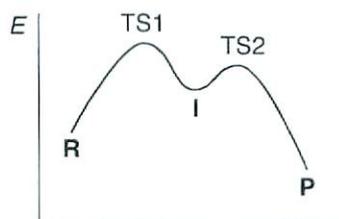
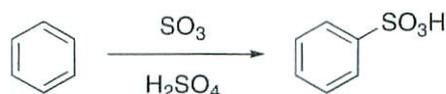
問 6 O_2 分圧 (p_{O_2}) が一定のとき、反応速度 v の CO 分圧 (p_{CO}) 依存性を考える。 $p_{CO} \ll p_{O_2}$ から $p_{CO} \gg p_{O_2}$ の範囲において v の変化を最もよく表しているグラフを記号(a)~(d)から選び理由を答えよ。



6A (解答用紙**6A**に解答せよ)

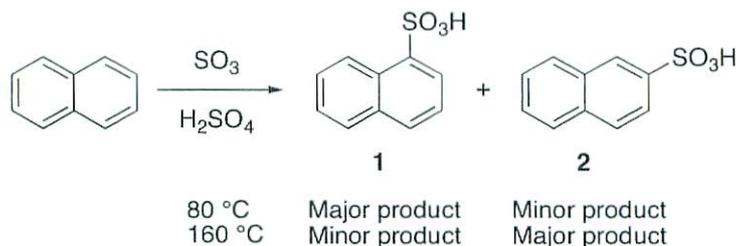
芳香族置換反応に関連する以下の問いに答えよ。

- 問1 下記にはベンゼンのスルホン化反応と、その反応でのエネルギー変化図が示してある。反応機構を電子の流れの矢印を用いて示せ。なお、解答の反応式中では、反応物、中間体、生成物に当たる構造を明示せよ。生成物中の置換基の構造は $-\text{SO}_3\text{H}$ と省略せず、形式電荷を含めた極限構造の一つを示すこと。



R: 反応物, **I:** 中間体, **P:** 生成物, **TS:** 遷移状態

- 問2 問1の反応で、反応基質をトルエンとした場合、生成すると予測される化合物を書け。置換基の構造は $-\text{SO}_3\text{H}$ と省略して書いて良い。
- 問3 ナフタレンのスルホン化では、下式の事実が知られている。化合物 **1, 2** に至る中間体をそれぞれ示し、両者のうち、より安定な中間体を○で囲め。また、その安定性を決定した理由を簡潔に述べよ。置換基の構造は $-\text{SO}_3\text{H}$ と省略して書いて良い。



- 問4 問3の反応の高温条件下で **2** が主生成物となる理由を簡潔に述べよ。解答に必要な場合、問1のようなエネルギー変化図を併用しても良い。

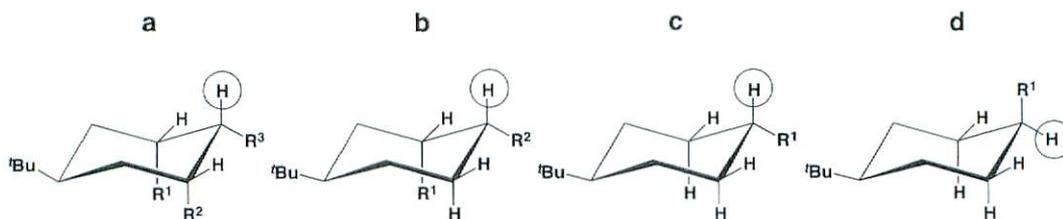
6 B (解答用紙 6 B に解答せよ)

問1 置換シクロヘキサン環上のプロトンの NMR シグナルは、隣接プロトンとのカップリングにより特徴的なスピン-スピン結合パターンを示す。これを利用して、シクロヘキサン環上の置換基の立体化学を推定することが出来る。以下の問いに答えよ。

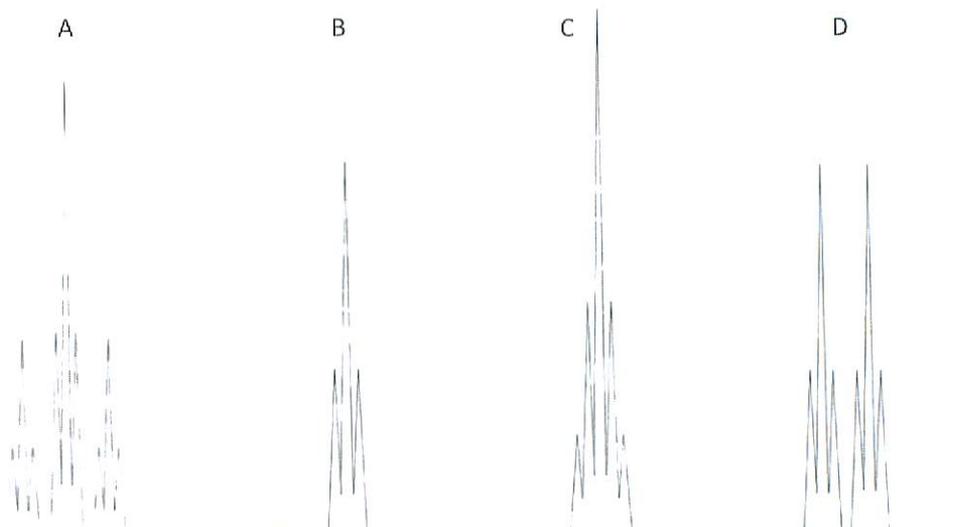
- 1) 下に、各種の置換様式をもつ置換シクロヘキサン環 a から d を示した。構造式中の丸で囲んだプロトンの NMR シグナルが示すスピン-スピン結合パターンとして、もっとも適当なものを A から D の中から選び答えよ。なお、置換基 R^1 から R^3 中の水素とのスピン-スピン結合は無いものとする。

【解答例：a-A】

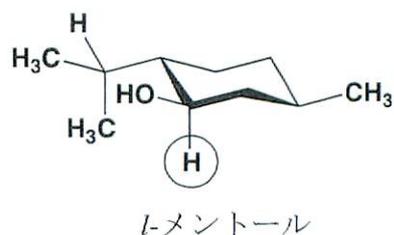
・置換シクロヘキサン環



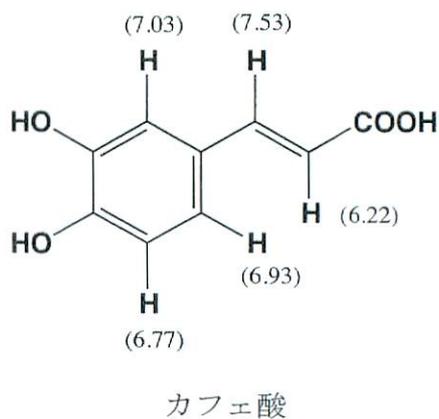
・スピン-スピン結合パターン



2) 1)を参考に、*l*-メントール（右）中の丸で囲んだプロトンの NMR シグナルの模式図を書け。解答に当たっては、1)のスピンスピン結合パターン A から D との違いが明確に分かるように注意すること。なお、ヒドロキシ基のプロトンは、重水素交換処理によってスペクトルには現れないものとする。



問 2 右にカフェ酸の構造式を示した。構造式中の 5 つのプロトンについては、 ^1H NMR スペクトルにおける化学シフト値を括弧内に併記した。これを参考に、カフェ酸の ^1H NMR スペクトルの概略図を書け。遠隔カップリングやシグナルの変形が予想される場合には、これらも出来るだけ正確に書くこと。ただし、 4J 以上の遠隔カップリングは考慮しなくて良い。なお、ヒドロキシ基、カルボキシ基のプロトンは、重水素交換処理によってスペクトルには現れないものとする。



7 A (解答用紙 7 Aに解答せよ)

問1 以下の問いに答えよ。

- (1) 疎水性相互作用を説明する分子機構の一つとして、非極性分子の周囲に水分子がかご状に整列する可能性 (図 1A) が挙げられる。この効果がなぜ疎水性相互作用を引き起こすのか、図 1A と B を用いて説明せよ。

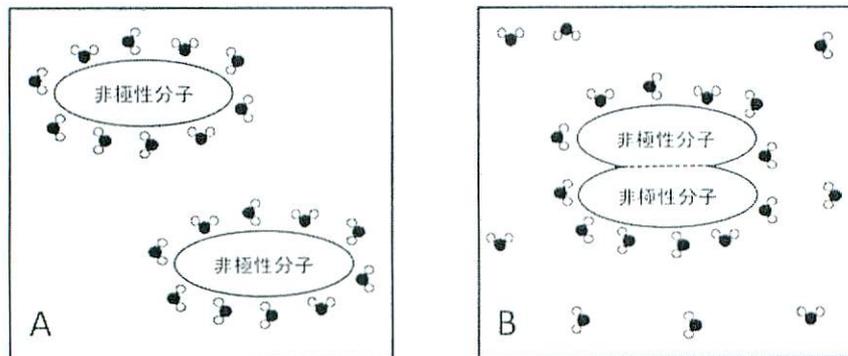


図1: 非極性分子の周囲の水の構造モデル

- (2) アミノ酸残基の疎水性度を表す指標として、アミノ酸をオクタノール相から水相に移行させる際に必要な自由エネルギー変化を使うことができる。この値が正のアミノ酸残基は疎水的か親水的かを、理由とともに述べよ。
- (3) 以下の二つのアミノ酸配列 I と II は、球状タンパク質と膜貫通タンパク質の α ヘリックスを含む領域に対応する。配列 I と II のどちらが球状タンパク質で、どちらが膜貫通タンパク質に対応するかを理由とともに述べよ。
- 配列 I : Val·Leu·Ser·Glu·Gly·Glu·Trp·Gln·Leu·Val·Leu·His·Val·Trp·Ala·Lys·Val·Glu·Ala·Asp·Val·Ala
- 配列 II : Pro·Glu·Trp·Ile·Trp·Leu·Ala·Leu·Gly·Thr·Ala·Leu·Met·Gly·Leu·Gly·Thr·Leu·Tyr·Phe·Leu·Val
- (4) 細菌の外膜に存在するポリンは β バレル構造を持ち、極性小分子を外膜を通して取り込む機能を持つ。ポリンのアミノ酸配列では、親水性残基と疎水性残基が一残基ごとに交互に現れる。この理由を説明せよ。

7 B (解答用紙 7 Bに解答せよ)

問1 次の文章を読み、以下の問いに答えよ。

がん細胞は、通常の細胞とは異なるエネルギー生産を行うことが知られている。Christofkらは、解糖系の酵素であるピルビン酸キナーゼが、通常の細胞では M1 型のアイソザイム (PKM1) として発現しているのに対して、がん細胞では M2 型のアイソザイム (PKM2) として発現することに気づき、アイソザイムの差が細胞のエネルギー生産に与える効果を調べる実験を行った(Christofk *et al. Nature* (2008))。

始めに、PKM2 を発現しているがん由来の培養細胞 (がん細胞) と、特殊な手法で PKM2 の代わりに PKM1 を発現させた培養細胞 (PKM1 発現がん細胞) について、酸素消費量を測定した。その結果、がん細胞に比べ、PKM1 発現がん細胞では酸素の消費量が顕著に増加していた (結果 1)。

次に、がん細胞と PKM1 発現がん細胞について、乳酸の生成量を調べた。その結果、がん細胞に比べ、PKM1 発現がん細胞では乳酸の生成量が減少していた (結果 2)。

さらに、それぞれの細胞内における ATP および ADP 濃度を測定したところ、両細胞の間で大きな差は見られなかった (結果 3)。

- (1) ピルビン酸キナーゼが触媒する反応を記述せよ。
- (2) 細胞における酸素消費を行う酵素の名称を述べ、酸素消費量が多い場合に、細胞における ATP 生産がどのように行われるかを説明せよ。
- (3) 細胞において、ピルビン酸から乳酸を合成する酵素の名称を述べよ。この酵素活性による経路以外の、ピルビン酸の代謝経路を説明せよ。
- (4) 結果 1～3 を統合して考えることで、がん細胞と PKM1 発現がん細胞におけるエネルギー生産の違いを説明せよ。

問2 次の文章を読み、以下の問いに答えよ。

1957年 Arthur Kornbergは大腸菌から DNA 合成を触媒する酵素を発見した。酵素活性は ^{14}C で標識したアの放射活性を DNA に取り込ませる能力で調べた。これが現在の DNA ポリメラーゼ I(Pol I)といわれる酵素で 928 残基の

単一ポリペプチドである。Pol IはDNAポリメラーゼ活性のほかに、3'→5'エキソヌクレアーゼと の2種の加水分解活性をもつ。Pol Iは最初に発見されたDNAポリメラーゼだが、複製の主役ではなかった。

- (1) , に当てはまる適切な語句を答えよ。
- (2) を酵素活性測定の基質に使った理由を述べよ。
- (3) 3'→5'エキソヌクレアーゼ活性はPol Iにどのような能力を付加したか、答えよ。
- (4) 大腸菌のDNA複製におけるPol Iの機能は何か、答えよ。
- (5) 大腸菌のDNA複製における主要なDNAポリメラーゼの名称を答えよ。