

平成28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27年8月19日（水）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に記入すること。選択した問題の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)

I 第一遷移系列の金属の錯体（六配位八面体型構造）は、 d^4 から d^7 電子配置の場合、高スピン状態と低スピン状態を取る可能性がある。これに関する以下の問1から問4に答えよ。

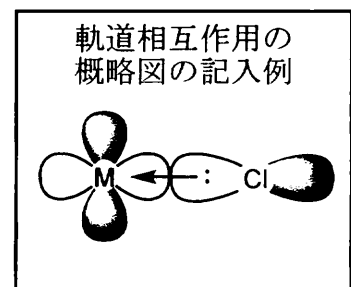
- 問1 錯体が高スピン状態と低スピン状態のどちらを取るかはどのような要因で決まるか、簡潔に説明せよ。
- 問2 錯体が温度変化によってスピントスオーバー現象（高スピン状態と低スピン状態の間の転移）を示す場合、高温と低温では、それぞれ高スピン状態と低スピン状態のどちらを取るか。一般的な場合について答えよ。
- 問3 高スピン状態と低スピン状態では、金属と配位子との距離はどちらが長いかなど答えよ。
- 問4 温度変化以外でスピントスオーバー現象を起こすには、どのような物理的刺激を加えればよいか。1例を挙げよ。

II cis -[PtCl₂(NH₃)₂]に関する以下の問5から問7に答えよ。

- 問5 この錯体の分子構造を立体構造がわかるように描け。
- 問6 この錯体の名称をIUPAC命名法に従い英語で記せ。
- 問7 この錯体は制がん剤として使われている。その作用機序を50字程度で分かりやすく説明せよ。

III σ 供与/ π 逆供与型配位子に関する以下の問8から問10に答えよ。

問8 次の4つの配位子 (a) 二水素配位子(η^2 -H₂)、(b) CO、(c) エチレン(C₂H₄)および (d) PF₃の各々について、これらが1つの遷移金属原子に配位する際に、その金属から π 逆供与を受ける配位子の主な軌道の名称を記せ。さらに右図に従って各 π 逆供与の軌道相互作用の概略図を描け。



問9 上記の (b) CO および (d) PF₃ が配位した金属錯体において、金属中心がより電子豊富になると、(b)のC-O伸縮振動および (d) のP-F伸縮振動に由来する赤外吸収帯の波数はどちら側へ移動すると予想されるか。理由と共に記せ。

問10 上記の(b)~(d)の配位子は、分光化学系列においてはいずれも大きな配位子場分裂を引き起こす配位子に分類される。正八面体型錯体を例にとり、その理由を軌道相互作用の観点から説明せよ。

4 B (解答用紙 4 B に解答せよ)

I 図1に原子 A, B, および X からなるペロブスカイト構造の物質の単位格子を示す。これについて以下の問1から問5に答えよ。

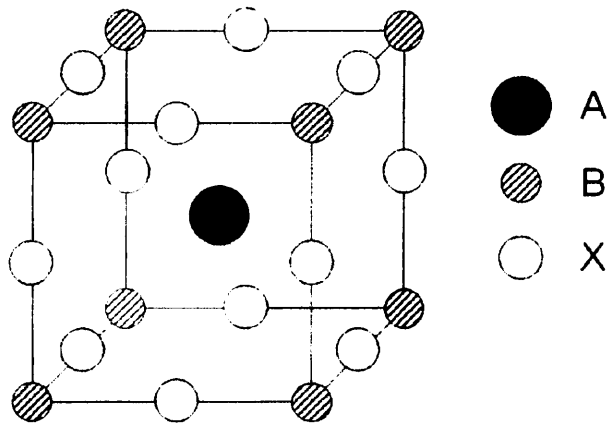


図1 ペロブスカイト構造の単位格子

問1 原子 A の配位数を記せ。

問2 原子 B の配位数を記せ。

問3 単位格子中のそれぞれの原子数から、この物質の化学式 $A_k B_l X_n$ (k, l, n は整数) を完成させて記せ。

問4 一般に、ペロブスカイト構造のマンガン酸ランタンは反強磁性を示すが、同じ構造のチタン酸ストロンチウムは反磁性を示す。チタン酸ストロンチウムのチタンの酸化数を記せ。ただし、いずれの化合物も化学量論性を満たすものとする。

問5 化学量論組成のチタン酸ストロンチウムは電気伝導性が低いですが、ドーパントを添加することで、 n 型キャリアが生成して電気伝導性が高くなる。以下の元素からドーパントとしてもっとも適切なものを選び、その理由も記せ。

[Y, Zr, Nb]

II 次の文章を読み、以下の問 6 から問 10 に答えよ。必要ならば下記の数値を用い、解答は有効数字 3 桁で示せ。

^{238}U の原子質量 : 238.0508 u ^{234}Th の原子質量 : 234.0436 u ^4He の原子質量 : 4.002603 u
陽子の質量 : 1.007277 u 中性子の質量 : 1.008665 u 電子の質量 : 0.000549 u
1 u (原子質量単位) : 931.5 MeV

放射性壊変により生成した原子は、瞬間的に大きな運動エネルギーを得ることがある。この運動エネルギーは と呼ばれ、放射線放出に伴う反作用で生じる。たとえば、天然の放射性核種 ^{238}U (半減期 4.5×10^9 年) の α 壊変では、(ア) 壊変により発生するエネルギー (E_T) が α 粒子と ^{234}Th (半減期 24.1 日) に分配される。この ^{234}Th の運動エネルギー (E_R) は数十 keV にもなるため、固体中では結晶構造に局所的な損傷を与える等の後遺効果を残し、化学状態に影響を与える。また、壊変により生成した原子がイオンになることもあり、中でも EC (Electron Capture) 壊変によって引き起こされる過程がよく知られている。たとえば K 殻電子の捕獲が起こると、生じた空孔に外殻 (L 殻や M 殻など) から電子が遷移し、(イ) その元素固有の電磁波を放出する、または (ウ) その代わりに外殻から電子を放出する。後者の電子放出過程が連鎖的に進むと、瞬間的に原子は正電荷を帯びた多価イオンになるため、このような放射性壊変を起こす同位体は、他の同位体とは異なる化学反応を起こす場合がある。以上のような放射性壊変等による影響を受けて生成した原子は と呼ばれ、それに伴って現れる化学的影響を 効果という。

問 6 空欄 A および B に入る適切な語句を記せ。

問 7 下線部 (ア) の文章内の「壊変により発生するエネルギー (E_T)」を、 ^{238}U の α 壊変の場合について計算し、MeV 単位で答えよ。

問 8 ^{238}U の α 壊変によって生じた ^{234}Th の運動エネルギー (E_R) を、以下の変数を用いて式で示せ。壊変により発生するエネルギーを E_T とし、 ^{238}U 、 ^{234}Th 、 α 粒子の質量をそれぞれ $m(\text{U})$ 、 $m(\text{Th})$ 、 $m(\alpha)$ とする。

問 9 下線部 (イ) の「その元素固有の電磁波」の名称を記せ。また「その元素」とあるが、壊変前後のどちらの核種 (親核種または娘核種) の元素の性質を示すか。簡潔に説明せよ。

問 10 下線部 (ウ) の「電子」の名称を記せ。またこの電子のエネルギー特性について簡潔に説明せよ。

5 A (解答用紙 5 A に解答せよ)

以下の文章を読み、問1から問4に答えよ。

分子Aは適当な振動数 ν の光を吸収すると、励起一重項状態 S_1 を生成する。この光吸収過程(1)と S_1 から基底状態 S_0 への失活過程(2)～(6)を考え、各過程の速度を以下のように表す。

過程	速度
(1) 光吸収	$S_0 + h\nu \rightarrow S_1$ I_A
(2) 蛍光	$S_1 \rightarrow S_0 + h\nu_F$ $k_F[S_1]$
(3) 内部変換	$S_1 \rightarrow S_0$ $k_{IC}[S_1]$
(4) 系間交差	$S_1 \rightarrow T_1$ $k_{ST}[S_1]$
(5) りん光	$T_1 \rightarrow S_0 + h\nu_P$ $k_P[T_1]$
(6) 系間交差	$T_1 \rightarrow S_0$ $k_{TS}[T_1]$

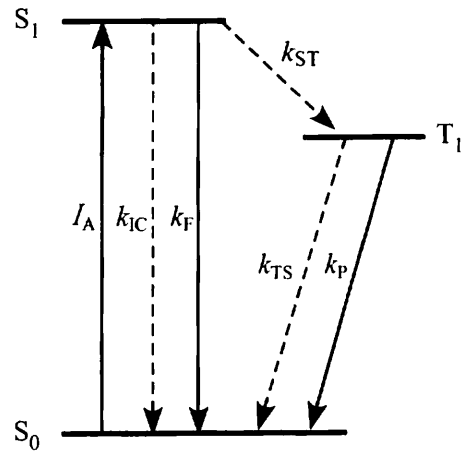


図1 分子Aのエネルギー準位図。
実線の矢印は光の吸収・放出を伴う過程、破線は無輻射過程（内部変換と系間交差）を表す。

ここで、 h はプランク定数、 ν_F と ν_P はそれぞれ蛍光とりん光の振動数であり、 k_i は各過程の速度定数である(図1参照)。 $[S_1]$ および $[T_1]$ は、それぞれ、 S_1 および励起三重項状態 T_1 にある分子Aの濃度である。

これらの定義を使うと、定常光照射下での蛍光およびりん光の量子収率は

$$\text{蛍光の量子収率: } \phi_F = \frac{(S_1 \text{からの光子の放出速度})}{(S_0 \text{による光子の吸収速度})} = \frac{k_F[S_1]}{I_A} \quad (7)$$

$$\text{りん光の量子収率: } \phi_P = \frac{(T_1 \text{からの光子の放出速度})}{(S_0 \text{による光子の吸収速度})} = \frac{k_P[T_1]}{I_A} \quad (8)$$

と表される。また、実験的に決定される蛍光寿命 τ_F およびりん光寿命 τ_P は、それぞれ、 S_1 および T_1 の寿命に等しいとして(9)式で与えられる。

$$\tau_F = \frac{1}{k_F + k_{IC} + k_{ST}} \quad \text{および} \quad \tau_P = \frac{1}{k_P + k_{TS}} \quad (9)$$

問1 図1を参照して、次式の空欄 **ア**、**イ**、**ウ** を適切な式で補い、速度式を完成させよ。

$$\frac{d[S_1]}{dt} = I_A - \boxed{\text{ア}} \quad (10)$$

$$\frac{d[T_1]}{dt} = \boxed{\text{イ}} - \boxed{\text{ウ}} \quad (11)$$

問2 定常光照射下では, $[S_1]$ および $[T_1]$ について定常状態近似が成り立つので, 蛍光およびりん光の量子収率は各過程の速度定数を用いて, (12)および(13)式のように表される。それぞれの導出過程を示せ。

$$\Phi_F = \frac{k_F}{k_F + k_{IC} + k_{ST}} \quad (12)$$

$$\Phi_P = \frac{k_{ST}}{k_F + k_{IC} + k_{ST}} \cdot \frac{k_P}{k_P + k_{TS}} \quad (13)$$

問3 分子 A の分光測定を行い下記の結果を得た。また, 系間交差速度定数 k_{ST} は $1.8 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ と決められた。

蛍光寿命	蛍光量子収率	りん光寿命	りん光量子収率
τ_F	Φ_F	τ_P	Φ_P
50 ns	0.10	2.0 s	0.18

以下の設問(a), (b)に答えよ。計算過程の概要を簡潔に記し, 有効数字 2 桁で答えよ。

- (a) 過程(2)の速度定数 k_F を求めよ。
- (b) 過程(5)の速度定数 k_P を求めよ。

問4 通常, k_F は k_P に比べて大きな値を持つ。その理由を簡潔に述べよ。

5 B (解答用紙 **5 B** に解答せよ)

図1は室温における気体の塩化水素の振動回転スペクトルである。関連する以下の問1から問7に答えよ。ただし、波数単位で表した分子の回転エネルギー $\tilde{G}(J)$ は

$$\tilde{G}(J) = \tilde{B}J(J+1) \quad (1)$$

で表されるものとする。ここで、 \tilde{B} は波数単位における回転定数、 J は回転量子数である。

また、a) 回転定数は振動準位に依存せず、すべての振動準位で同じ値を取るものとする。

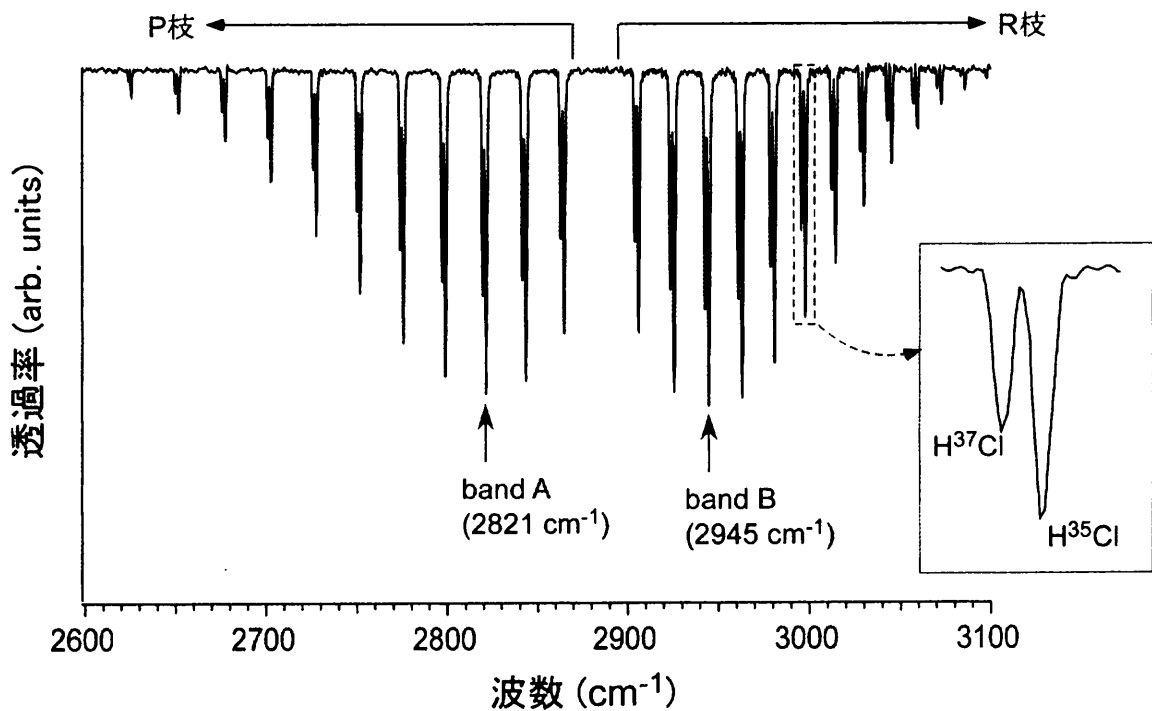


図1 塩化水素の振動回転スペクトル

問1 図1のスペクトルは振動回転遷移によるものである。この遷移が現れる光の波長領域は何と呼ばれるか。以下の選択肢の中からひとつを選んでその記号を書け。

- (a) マイクロ波, (b) 赤外, (c) 可視, (d) 紫外, (e) X線

問2 このスペクトルは、図1の囲みに示した拡大図から分かるように、二重線から構成されている。これは塩素原子の同位体 (^{35}Cl , ^{37}Cl) の存在によるものである。 H^{35}Cl による遷移が H^{37}Cl による遷移より高波数側に現れる理由を分子振動の観点から説明せよ。

問3 分子の振動回転エネルギー準位と回転線の帰属の例を図2に示す。図2を参考にして、図1の中で矢印により示された band A, band B の回転線としての帰属をそれぞれ答えよ。

問4 問3で答えた回転線の帰属を利用して、塩化水素分子 (H^{35}Cl) の分子振動の振動数を波数単位で表した $\tilde{\nu}_0$ を、有効数字4桁で求めよ。 $\tilde{\nu}_0$ の定義は図2に示した。

問5 この分子の回転準位 J の縮重度を答えよ。

問6 図1のスペクトルにおいて、回転線の強度分布は P 枝, R 枝がそれぞれ band A, band B で極大を示している。回転線の強度分布がこのような極大を示す理由を説明せよ。

問7 問題文中の下線部 a) は近似である。実際には回転定数は振動準位に依存し、2原子分子では一般に振動励起により回転定数は減少する。関連する問い(i)~(iii)に答えよ。

- (i) 振動励起により一般に回転定数が減少する理由を述べよ。
- (ii) 下線部 a) の近似が破れた場合を想定する。振動基底状態、振動励起状態における回転定数をそれぞれ \tilde{B}'' , \tilde{B}' とすると、回転線 P(J) の遷移エネルギー $\tilde{E}(J)$ は、波数単位で

$$\tilde{E}(J) = \tilde{\nu}_0 + (\boxed{\text{ア}}) J^2 - (\boxed{\text{イ}}) J \quad (2)$$

と表される。(2)式中の空欄ア, イに適切な表式を \tilde{B}'' , \tilde{B}' を用いて答えよ(式中の符号に注意せよ)。

- (iii) 図1のスペクトルから振動励起により回転定数が減少していることが確認できる。スペクトルのどの部分からそれが判断できるか、根拠と共に述べよ。

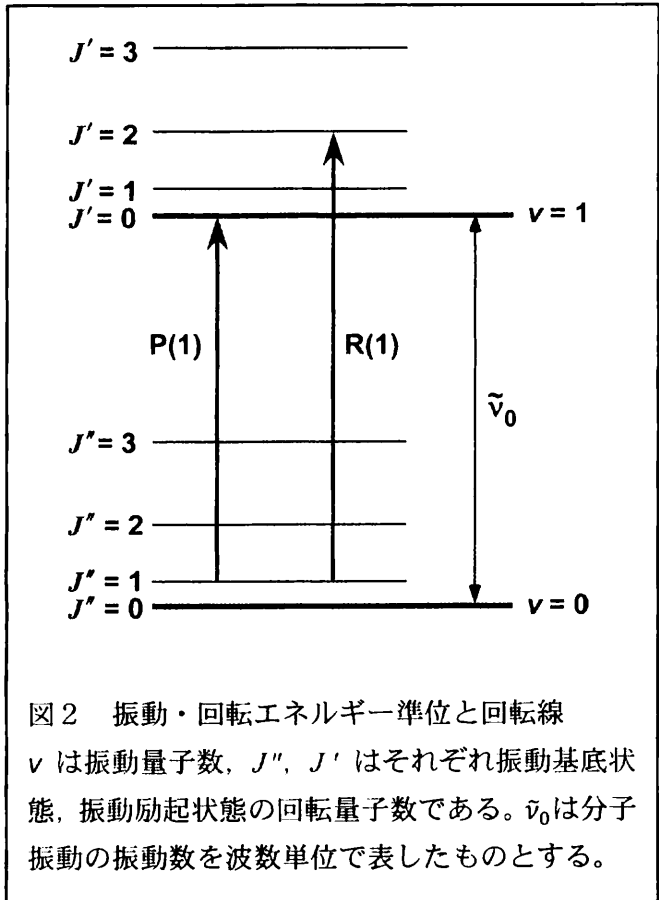
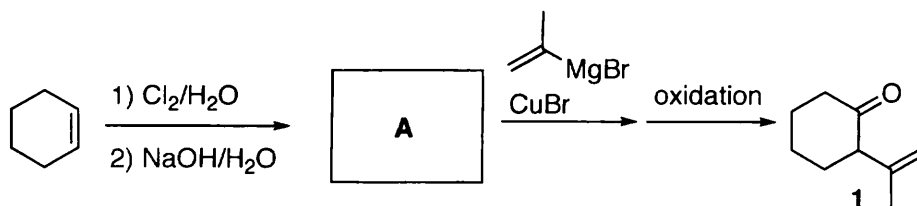


図2 振動・回転エネルギー準位と回転線 ν は振動量子数, J'' , J' はそれぞれ振動基底状態, 振動励起状態の回転量子数である。 $\tilde{\nu}_0$ は分子振動の振動数を波数単位で表したものとする。

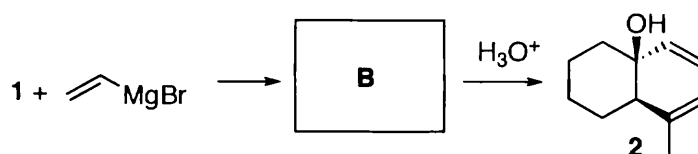
6A (解答用紙6Aに解答せよ)

シクロヘキセンからの一連の化学変換に関する以下の問1から問4に答えよ。

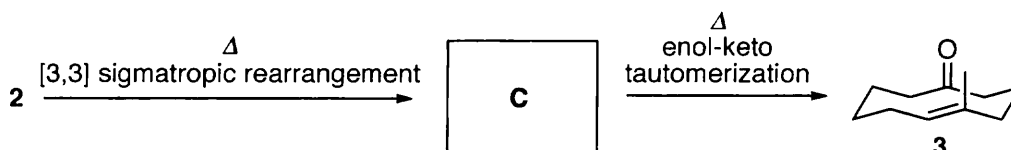
問1 下式の化合物Aの構造を記せ。



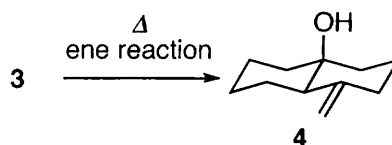
問2 下式の間mediate Bの構造を記せ。さらに化合物1からintermediate Bに至るまでの反応を電子の流れの矢印を用いて記せ。なお、立体化学は考慮しなくて良い。



問3 下式の間mediate Cの構造を記せ。さらに化合物2からintermediate Cに至るまでの反応を電子の流れの矢印を用いて記せ。なお、[3,3]シグマトロピー転位が suprafacial 型の反応経路を経ることを踏まえ、分子の立体構造を分かりやすく記すこと。

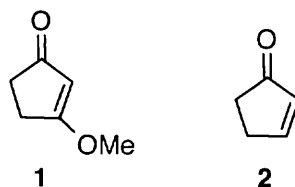


問4 化合物3をさらに加熱すると、ene反応と呼ばれる反応が進行し、化合物4が得られる。この反応もペリ環状反応の一つであり、単段階で進行する。化合物3から化合物4に至る反応を電子の流れの矢印を用いて記せ。



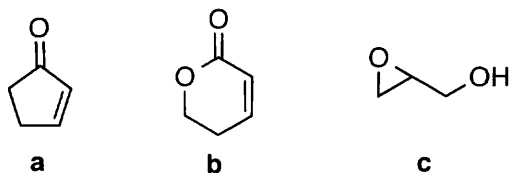
6 B (解答用紙 6 B に解答せよ)

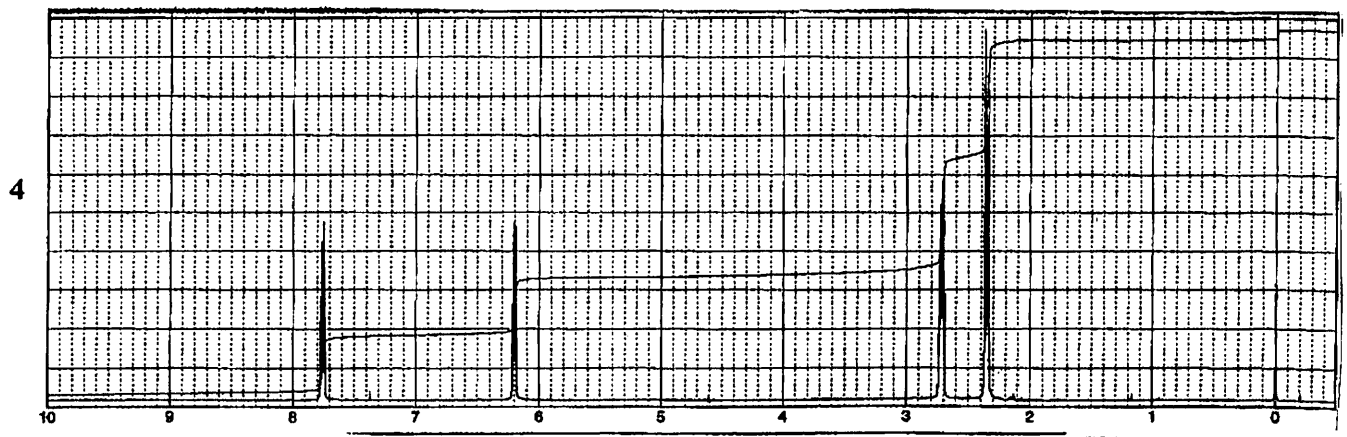
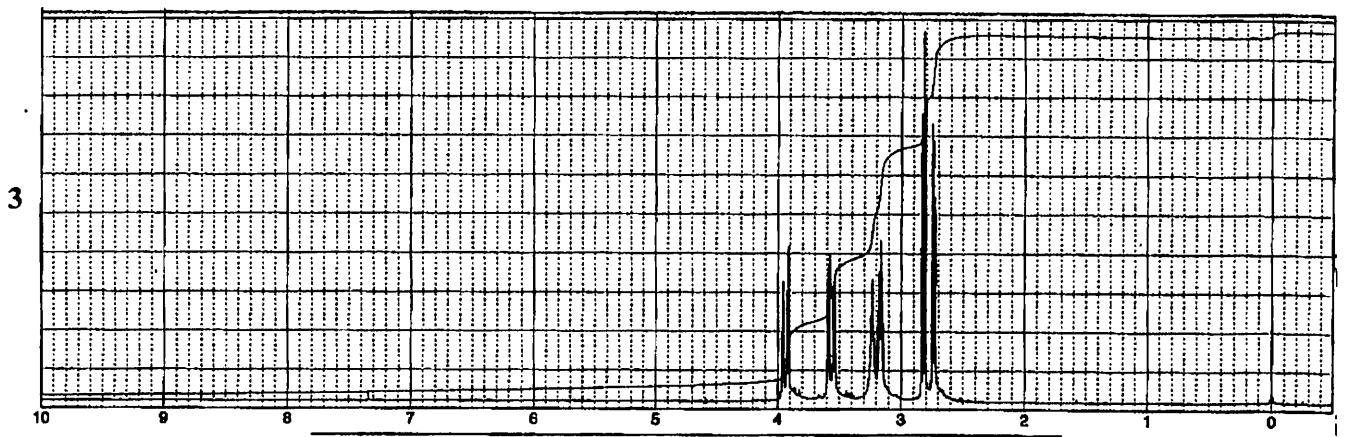
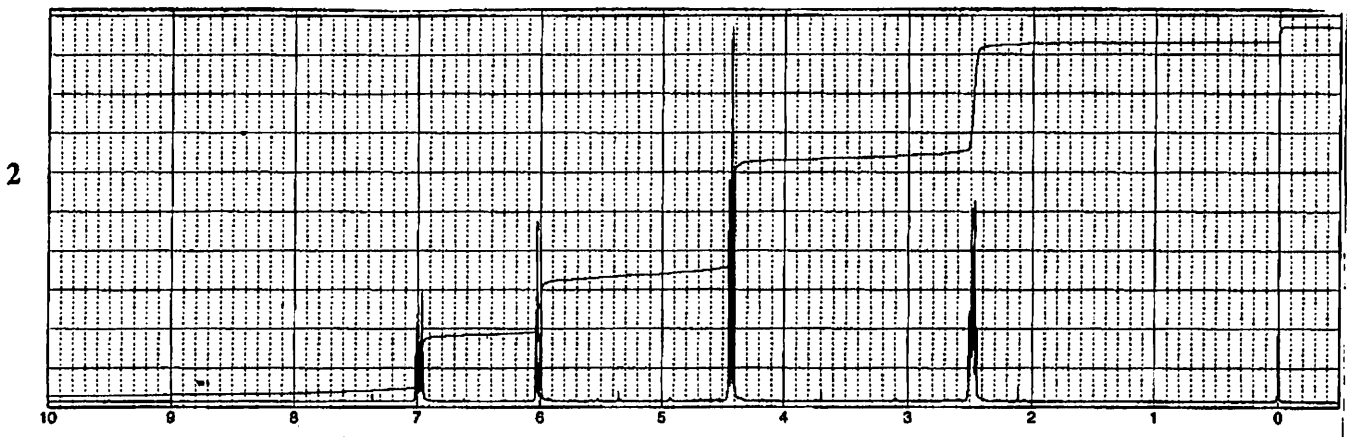
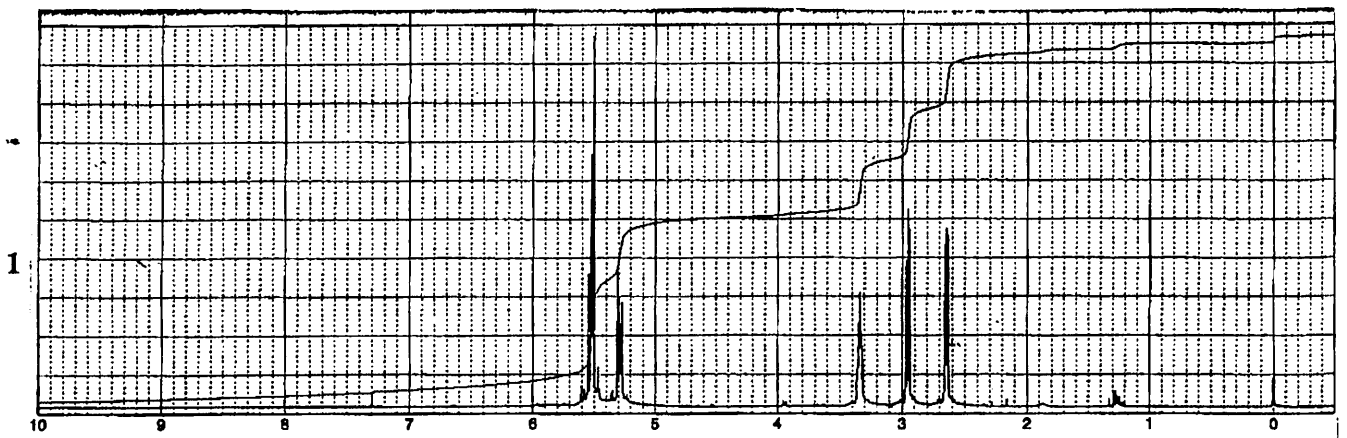
問 1 3-methoxycyclopent-2-en-1-one (1) にメタノール中で NaBH_4 を作用させた後、酸で処理すると cyclopent-2-en-1-one (2) が得られた。2 のトルエン溶液にシクロペンタジエンを加え、加熱還流すると化合物 A と B が得られた。化合物 A と B は立体異性体である。下の (1) から (3) に答えよ。



- (1) 化合物 A, B の構造式を立体化学がわかるように記せ。
- (2) 1 から 2 が生成する反応機構を記せ。
- (3) シクロペンタジエンはその 2 量体が市販されている。2 量体を $160\text{ }^\circ\text{C}$ で加熱することによりシクロペンタジエンが得られる。2 量体の構造を記し、この熱反応の反応機構を記せ。

問 2 化合物 a, b, c の CDCl_3 中の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを次ページの 1 から 4 の中から選び、それぞれの数字を記せ。なお、各化合物の同定は $^1\text{H-NMR}$ スペクトルの化学シフト値と積分値から可能である。





7A (解答用紙 7A に解答せよ)

I タンパク質構造に関する以下の問1から問3に答えよ。

問1 ポリペプチドの構造を図1に示した。このポリペプチドが α ヘリックス構造を作っているとき、Aの位置の水素が水素結合を作る相手の酸素原子を、図1のB~Gから選べ。

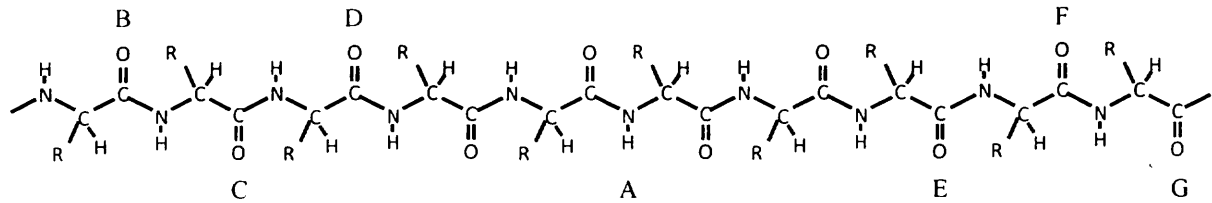


図1 ポリペプチドの構造

問2 タンパク質の構造を安定化させる相互作用を、水素結合以外に2つ挙げよ。

問3 pH5, 8 および 12 におけるヒスチジンの化学構造を記せ。

II 糖に関する以下の問4から問7に答えよ。

問4 ラクトースの系統名は、 β -D-Galactopyranosyl-(1 \rightarrow 4)- α -D-glucopyranose である (図2左)。マルトース (図2右) の系統名を記せ。

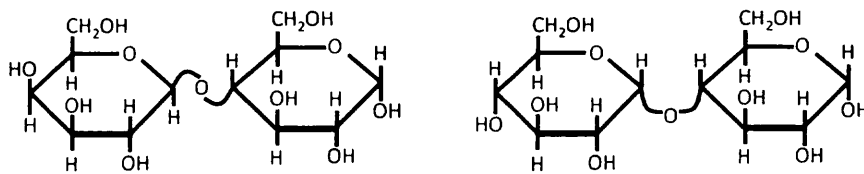


図2 ラクトース (左) とマルトース (右) の構造

問5 ラクトースを構成する単糖のグルコース部分は、フェーリング試薬などを還元する能力を持つため、還元末端とも呼ばれる。ラクトースのグルコース部分がフェーリング試薬を還元できる理由を説明せよ。

問6 グリコーゲンは、 α -(1→4)-グリコシド結合で連結したグルコースの多量体であり、8~14 残基ごとに α -(1→6)-グリコシド結合による枝分かれがある。n 個の α -(1→6)-グリコシド結合を持つグリコーゲン1分子における還元末端と非還元末端の数を答えよ。

問7 筋肉などにおいてグリコーゲンから α -D-グルコース 1-リン酸を解離させるグリコーゲンホスホリラーゼは、非還元末端から解離反応を起こす。この酵素が、還元末端ではなく非還元末端からこの反応を触媒することの生理的な意義を推定せよ。

III カルシウムポンプに関する次の文章を読み、以下の問8に答えよ。

ATP 分解に共役してカルシウムイオンを輸送する膜タンパク質を精製し、ATP 結合ドメインが外側を向くようにリポソーム中に再構成した。この系に十分な量のカルシウムイオンと ATP を足したところ、ATP の分解が短時間のみ観察され、一定量のカルシウムイオンがリポソーム内部に輸送された。次に、再構成リポソームにカルシウムイオン透過性を与えるイオノフォアを足したところ、ATP の分解が継続して観察された。

問8 イオノフォアを足すことで、ATP 分解時間が伸びた理由を説明せよ。

IV 受容体に関する次の文章を読み、以下の問9と問10に答えよ。

細胞膜貫通型のタンパク質である上皮成長因子受容体 (Epidermal Growth Factor Receptor, EGFR) は、上皮成長因子 (EGF) 非存在下では単量体であるが、細胞外の EGF 結合ドメインにおいて EGF と結合することで二量体となり、細胞内ドメインのチロシンがリン酸化される。これを引き金として、細胞の増殖などが引き起こされる。

問9 乳がんや大腸がんの患者の EGFR には変異が見つかる場合がある。ある患者の EGFR 変異体を調べたところ、EGF と結合しない状態にて二量体になりやすい特性を持っていた。この変異体が、なぜ細胞のがん化をもたらしたのかを推定せよ。

問10 EGFR の EGF 結合ドメインを使って作製したモノクローナル抗体は、抗がん作用を持つ場合がある。この理由を説明せよ。

7B (解答用紙7Bに解答せよ)

I 高等動物のグルコース代謝に関する次の文章を読み、以下の問1から問4に答えよ。

解糖系では、グルコース1分子が2分子のピルビン酸に代謝される。この過程で、2分子のATPと2分子の(ア)が産生される。激しく活動している筋肉中では酸素が欠乏する。このような嫌氣的条件下では、(a)ピルビン酸は(ア)によって還元されて、乳酸を生成する。この過程は乳酸発酵とよばれる。

一方、好氣的な条件下ではピルビン酸は(イ)へと運ばれる。ここでピルビン酸デヒドロゲナーゼ複合体によってピルビン酸が酸化的に脱炭酸され、(ウ)が形成される。この際、ピルビン酸の酸化によって得られる高エネルギーの電子を利用して、ピルビン酸1分子から1分子の(ア)が生成する。ピルビン酸デヒドロゲナーゼ複合体が解糖系とクエン酸回路をつないでいる。

クエン酸回路はオキサロ酢酸と(ウ)からクエン酸をつくる縮合反応から始まる。その後、回路に入った2個の炭素原子が連続した7つのステップの反応を経て酸化され、2分子の二酸化炭素、2種類の還元型補酵素(ア)と(エ)、およびATPが産生する。

上記2種類の補酵素に蓄えられた^(b)高エネルギーの電子は、(イ)の内膜に存在する(オ)の中を流れて、最終的には(カ)の還元に使われる。この過程で放出されるエネルギーは内膜に(キ)の濃度勾配として蓄えられる。(ク)は、この濃度勾配を利用してATPを生成する。

問1 文中の(ア)～(ク)に当てはまる語句を記せ。

問2 下線部(a)に関して、嫌氣的な条件下、継続して解糖系の反応が進行するためにはピルビン酸を乳酸に変換することによって還元型の補酵素(ア)を酸化する必要がある。その理由を述べよ。

問3 光合成の明反応では光反応中心において形成された高エネルギーの電子が、下線部(b)に類似した仕組みによって、ATPの産生に利用される。緑色植物の光合成において高エネルギーの電子を生み出す際に最も重要な役割を果たす色素の名称を述べよ。

問4 光合成の明反応の初期過程で生成した高エネルギーの電子は、最終的に補酵素の還元を利用される。その結果生成する還元型の補酵素の名称を述べよ。

II 遺伝子発現に関する次の問5から問7に答えよ。

問5 真核生物のタンパク質をコードする遺伝子の初期転写産物は、核内でスプライシング、5'キャップ構造や3'ポリ(A)尾部の付加などを経て成熟型の mRNA に変換する。スプライシングによって、初期転写産物の構造はどのように変化するかを説明せよ。

問6 成熟型の mRNA に存在する 5'キャップ構造の役割を2つ挙げよ。

問7 インスリンなどの分泌タンパク質の初期翻訳産物のアミノ末端に存在する配列の名称を述べよ。また、そのような配列の役割を真核生物の場合を例に説明せよ。