

24 大修

専門科目 1
生物プロセス専攻

時間 9時30分～11時00分

注意事項

- (1) 本科目の配点は200点とする。
- (2) 全問解答せよ。
- (3) 解答は1題ごとに別の答案用紙を用いること。各答案用紙には1枚ごとに必ず受験番号を記入せよ。
- (4) 答案用紙の最初2行をあげ、3行目から解答することとし、冒頭に問題番号を記入せよ。答案用紙の裏面には解答しないこと。
- (5) 空欄を埋める形式の問題を解答する場合には、答案用紙に空欄の記号または番号を対応する解答とともに記入せよ。

1. 以下の問に答えよ。

[1] 次の化合物の構造式を示せ。

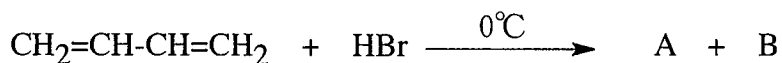
- (1) 2,5-ジメチルヘプタン
- (2) 5-エチル-2,6-ジメチル-4-(1-メチルエチル)オクタン
- (3) *cis*-3-クロロシクロブタノール
- (4) (2*R*)-2,3-ジヒドロキシプロパナール
- (5) (2*S*)-2-アミノ-3-メチルブタン酸

[2] 次の ^1H NMR データに適する化合物の構造式を示せ。

- (1) $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ 1.30 ppm (9H, s) 7.30 ppm (5H, m)
- (2) $\text{C}_4\text{H}_7\text{BrO}$ 2.11 ppm (3H, s) 3.52 ppm (2H, t) 4.40 ppm (2H, t)
- (3) $\text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_2$ 2.18 ppm (3H, s) 4.16 ppm (2H, d) 5.71 ppm (1H, t)

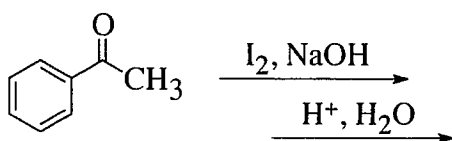
2. 以下の間に答えよ。

[1] 1,3-ブタジエンへの臭化水素化反応では、反応を 0°C で行うと2種類の生成物(AとB)が得られる。以下の間に答えよ。

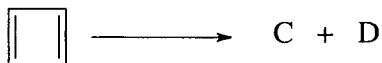


- (1) 生成する2種類の物質(AとB)の構造を図示せよ。
- (2) 同じ反応を 40°C で行うと2種類の生成物の生成比が逆転することが知られている。生成比の逆転は、これらの反応温度での反応形式が熱力学支配と速度論支配の相違であることが知られている。熱力学支配と速度論支配について説明し、その相違が生じる要因について、中間体やエネルギー相関図を使用して説明せよ。(5行程度)

[2] 図示した化合物を用いて、ヨードホルム反応の反応機構について反応式を示して説明せよ。(3行程度)



[3] 図示した1,3-シクロブタジエンは低温でも二量化し、2種類の生成物を生じる。生成物の立体構造を図示し、生成物を与える反応機構を軌道対称の保存則に基づいて説明せよ。(5行程度)



3. 以下の問に答えよ。

[1] 次の文を読み、以下の問に答えよ。

物質のエンタルピー H は加熱すると増加する。エンタルピーの増加と温度の関係は条件（たとえば定圧とか定容）によって変わる。エンタルピーを定圧で温度に対してプロットしたグラフの勾配を定圧熱容量 C_p とよび、①式のように書ける。

$$C_p = (\text{ア}) \quad \text{①}$$

定圧熱容量を使えば、エンタルピー変化と温度変化を結びつけることができる。温度の無限小変化に対して

$$dH = (\text{イ}) \quad \text{②}$$

と書ける。 T_1 から T_2 に温度が変化した際、 $H(T_1)$ が $H(T_2)$ になったとし、式を変形すると、

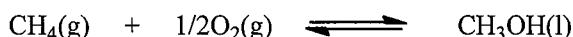
$$H(T_2) - H(T_1) = (\text{ウ}) \quad \text{③}$$

となる。反応中の各物質について③式が成り立つことから、標準反応エンタルピー($\Delta_r H^\ominus$)の温度変化は、

$$\Delta_r H^\ominus(T_2) - \Delta_r H^\ominus(T_1) = (\text{エ}) \quad \text{④}$$

と書くことができる。この式はKirchhoffの法則として知られている。

- (1) (ア) ~ (エ) に入る適切な数式をそれぞれ示せ。
- (2) 以下に示すメタンの酸化反応の1.00 bar、298 Kにおける標準生成エンタルピーおよび定圧モル熱容量は表の通りである。



	ΔH_f^\ominus (kJ mol ⁻¹)	$C_{p,m}^\ominus$ (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
CH ₄ (g)	-74.8	35.3
O ₂ (g)	0	29.4
CH ₃ OH(l)	-238	81.6

298 K および 373 K における標準反応エンタルピー $\Delta_r H^\ominus(298 \text{ K})$ 、 $\Delta_r H^\ominus(373 \text{ K})$ を求めよ。ただし、熱容量は温度に依存しないと仮定せよ。

[2] 以下の語句を説明せよ。(それぞれ3行程度)

- (1) Pauli の排他律
- (2) Zeeman 効果
- (3) d-d 遷移
- (4) Dexter 機構
- (5) 再配向エネルギー

4. 以下の間に答えよ。

[1] 以下の (ア) ~ (キ) にあてはまる数値を計算せよ。必要なら次の物理定数を利用してよい。

Faraday 定数	$9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$	電気素量	$1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$
気体定数	$8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	Planck 定数	$6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}$
光の速度	$3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$	真空の誘電率	$8.85 \times 10^{-12} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}$
Boltzmann 定数	$1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$	Avogadro 数	$6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

- (1) 1.0 eV は (ア) J である。
- (2) 1.0 cm^{-1} の光のエネルギーは (イ) J である。
- (3) 光合成において、水の酸化反応と NADP^+ の還元反応の標準酸化還元電位は、それぞれ $+0.93 \text{ V}$ 、 -0.33 V である。したがって、この反応の電位差は (ウ) V となる。明反応では、光のエネルギーにより、この電位差に逆らって反応が進行する。この反応は (エ) 電子反応であるから、光により (オ) eV 蓄積される。また、1 回の明反応で ATP が 3 分子合成されることから、(カ) eV を ATP として蓄積したことになる。なお、ATP 生成の反応 Gibbs エネルギーは 31.0 kJ mol^{-1} である。以上のことから、1 回の明反応によって蓄積される総エネルギーは (キ) eV である。

[2] 光の散乱について以下の間に答えよ

- (1) 電場 $E = E_0 \sin 2\pi\nu t$ の光が分子 A に照射されたとき、分子 A の分極率を α とすると、誘起双極子モーメント $E_1 = \alpha E_0 \sin 2\pi\nu t$ を生じる。この振動の加速度を示せ。
- (2) 分子 A の中心を原点 O とし、O 点から十分はなれた距離 r にある R 点の振動エネルギー i を求めよ。なお、誘起双極子モーメントの電場ベクトルと直線 OR のなす角度を φ 、電磁波の空間伝播速度を c (光速) とする。ただし、単振動する点電荷 q が振動方向に直交する平面上の十分離れた距離 r につくる電場 e は次のように近似する。

$$e = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 c^2 r} \frac{d^2 x}{dt^2} \quad (x = \sin 2\pi\nu t, \epsilon_0 : \text{真空の誘電率})$$

- (3) i/I_0 を光の波長 λ を用いて示せ。ここで、 I_0 は照射光のエネルギーである。