

平成28年度千葉大学大学院理学研究科博士前期課程

入学試験学力検査問題

(基盤理学専攻 化学コース)

(専 門 科 目)

試験時間 180分

<注意事項>

1. この冊子は表紙を除いて、全部で10ページあります。
2. この冊子は監督者から解答を始めるように合図があるまでは開かないこと。
3. 受験者は本冊子にある8題中から7題を自由に選択し、解答すること。
4. 解答用紙は8枚配布されるので、選択した問題の解答用紙の上部に受験番号を正確に記入して（氏名は記入しない）、8枚すべてを提出すること。ただし選択しない問題については、解答用紙右下の合計欄に大きく×を記すこと。
5. 実施上の注意は、監督者より指示があるので、それに従うこと。

化学-1

次の設問（問1～3）に答えよ。ただし、 T : 絶対温度, P : 圧力, V : 体積, U : 内部エネルギー, H : エンタルピー, G : Gibbs エネルギー, S : エントロピー, k_B : Boltzmann 定数とする。必要ならば,

$$H = U + PV, \quad G = H - TS, \quad \text{積分公式} \quad \int_0^\infty x^n \exp(-ax) dx = \frac{n!}{a^{n+1}} \quad \text{や} \quad \int_{-\infty}^\infty \exp(-ax^2) dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}},$$

$$\int_{-\infty}^\infty x^2 \exp(-ax^2) dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a^3}} \quad (a \text{ は定数, } n = 0, 1, 2, \dots) \text{ を用いてもよい。また, } \exp(x) = e^x \text{ である。}$$

問1 原子核からの距離を r として、水素原子中の電子の運動を表す Hamiltonian を原子単位で記述すると,

$$\hat{H} = -\frac{\nabla^2}{2} - \frac{1}{r} \text{ となる。極座標系で波動関数を } \psi(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi) \text{ と表し, Schrödinger 方程}$$

式に適用し, 変数分離して動径成分だけまとめると, 以下の①式になる。

$$-\frac{1}{2r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR_{nl}}{dr} \right) + \left(-\frac{1}{r} + \frac{l(l+1)}{2r^2} \right) R_{nl} = E_n R_{nl} \quad \text{①}$$

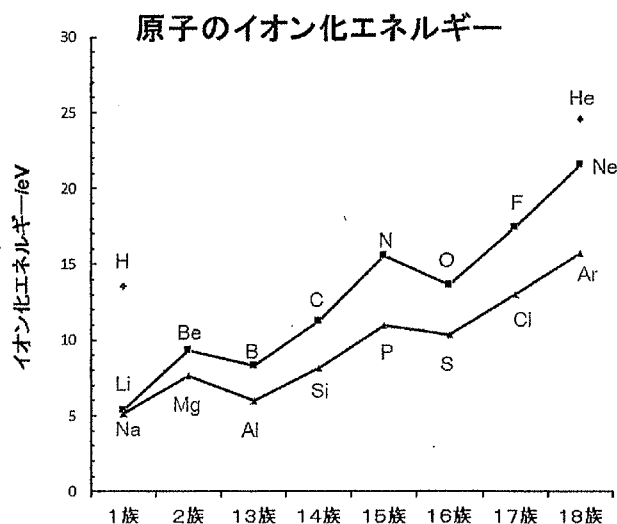
ここで $n(=1, 2, 3, \dots)$, $l(=0, 1, \dots, n-1)$, $m(=-l, -l+1, \dots, -1, 0, 1, \dots, l)$ は量子数であり,

固有値として $E_n = -\frac{1}{2n^2}$ が与えられる。

(1) $R_{1s} = 2\exp(-r)$ が①式を満たすことを示せ。ここで添え字 $1s$ は $1s$ オービタルを表す。

(2) $\phi_{1s} = R_{1s}Y_{00} = \frac{2}{\sqrt{4\pi}}\exp(-r)$ のとき, r の期待値 $\langle r \rangle_{1s}$ を求めよ。

問2 原子のイオン化エネルギーは右図のように、
 同じ周期では原子番号とともに大きくなる傾向があるが、2族から13族、および15族から16族の変化ではそれぞれ減少する。このように変化する理由を、原子オービタルのエネルギー準位と電子配置を示し、パウリの排他律およびフントの規則を使って説明せよ。



問3 温度 T の熱浴に接しているカノニカル分布が成り立つ系について考える。系がエネルギー E_n をも

つエネルギー状態にある確率 P_n は $P_n = \frac{\exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right)}{Z}$ である。ここで分配関数 $Z = \sum_n \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right)$ である。

N 個の単原子分子からなる理想気体が温度一定で熱平衡にあるとき、 $\frac{\overline{(E - \bar{E})^2}}{(\bar{E})^2} = \frac{2}{3N}$ を示せ。

必要であれば、 $\frac{d\bar{E}}{d\beta} = \overline{(E)^2} - \bar{E}^2$ を用いてもよい。ただし、 $\beta = 1/k_B T$ とする。

化学-2

次の設問（問1～3）に答えよ。なお、必要であれば、 $\ln(2)=0.693$, $\ln(3)=1.10$, $\ln(5)=1.61$, $\ln(7)=1.95$ を使っても良い。

問1 理想気体に関する以下の問いに答えよ。

- (1) van der Waals 気体と理想気体の違いを簡潔に述べよ。
- (2) 10.0 mol の理想気体を 300 K で 0.100 MPa から 0.300 MPa まで圧縮する場合の Gibbs エネルギー変化 ΔG と Helmholtz エネルギー変化 ΔA を求めよ。

問2 反応物 A の 1 次反応と 2 次反応について、以下の問いに答えよ。

- (1) 半減期 ($t_{1/2}$) とは何か、説明せよ。
- (2) 1 次反応の場合の $t_{1/2}$ を、速度定数 (k) を使って表せ。必要であれば反応物の初濃度 (C_0) も使って表せ。
- (3) 2 次反応の場合の $t_{1/2}$ を、 k を使って表せ。必要であれば反応物の C_0 も使って表せ。また、1 次反応の $t_{1/2}$ の C_0 依存性との違いについても説明せよ。

問3 二原子分子の回転に関する以下の問いに答えよ。

- (1) 二原子分子の回転を理解するために、単純化したモデルとして剛体回転子がある。剛体回転子とは何か簡潔に説明せよ。
- (2) 剛体回転子のエネルギー準位は cm^{-1} 単位で表すと
$$\tilde{E}_J = \tilde{B}J(J+1) \quad J=0, 1, 2, \dots$$
となる。ここで $\tilde{B}$ は回転定数（単位は cm^{-1} ）、 J は回転の量子数である。 $J \rightarrow J+1$ に遷移する場合の遷移エネルギー（単位は cm^{-1} ）を示せ。
- (3) 例えば $J \rightarrow J+1$ の遷移において、剛体回転子モデルで計算される遷移エネルギーと実在する二原子分子系で観測される遷移エネルギーとでは、どのように異なるか述べよ。また、実在系に近くなるように非剛体性を剛体回転子モデルに取り入れるためには、剛体回転子にどのような補正を加えればよいかについても説明せよ。

化学-3

次の設問（問1～5）に答えよ。

問1 二つの核種間で、(1)～(3)のような関係にあるものをそれぞれなんと呼ぶか、答えよ。また、それに対応する例を(a)～(c)から選び、記号で答えよ。

- | | |
|------------------|--|
| (1) 陽子の数が互いに等しい | (a) ^{40}Ar と ^{40}K |
| (2) 中性子の数が互いに等しい | (b) ^{12}C と ^{13}C |
| (3) 質量数が互いに等しい | (c) ^{13}C と ^{14}N |

問2 特性X線（固有X線）と蛍光X線についてそれぞれ説明せよ。

問3 金や白金は硝酸に溶けないが、王水には溶ける。その理由を説明せよ。

問4 Cl^- および CrO_4^{2-} をそれぞれ $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ 含む溶液に AgNO_3 を少しずつ加えていくと、 Cl^- および CrO_4^{2-} のいずれが先に沈殿を形成するか、答えよ。その理由も説明せよ。ただし塩化銀とクロム酸銀の溶解度積はそれぞれ $1.8 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ 、 $2.5 \times 10^{-12} \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9}$ とする。

問5 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ の Mn^{2+} と Pb^{2+} を含む水溶液中に硫化水素を飽和させたときに、 Mn^{2+} は沈殿せず Pb^{2+} が 99.9 % 以上沈殿するような水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ の範囲を求めよ。ただし、 Mn^{2+} と Pb^{2+} は加水分解などの副反応を起こさないものとし、溶液中の非解離の硫化水素の濃度 $[\text{H}_2\text{S}]$ は 0.10 mol dm^{-3} とする。また、硫化マンガンと硫化鉛の溶解度積はそれぞれ $8.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ と $8.0 \times 10^{-28} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ 、硫化水素の第1解離定数は $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ 、第2解離定数は $1.0 \times 10^{-15} \text{ mol dm}^{-3}$ とする。

化学-4

次の設問 (I, II) に答えよ。

I. 次の電極反応に対する標準電極電位 (1) ~ (9) のデータ (vs. NHE, 25 °C) を用い、各金属イオンの KMnO_4 水溶液との反応について、以下の問い (問 1, 2) に答えよ。

- (1) $\text{Eu}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Eu}^{2+}$: $E_1^0 = -0.43 \text{ V}$ (2) $\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{2+}$: $E_2^0 = -0.41 \text{ V}$
(3) $\text{Ti}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ti}^{2+}$: $E_3^0 = -0.37 \text{ V}$ (4) $\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+$: $E_4^0 = +0.15 \text{ V}$
(5) $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$: $E_5^0 = +0.77 \text{ V}$ (6) $\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}$: $E_6^0 = +1.70 \text{ V}$
(7) $\text{Co}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Co}^{2+}$: $E_7^0 = +1.81 \text{ V}$ (8) $\text{Ag}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}^+$: $E_8^0 = +1.98 \text{ V}$
(9) $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$: $E^0 = +1.51 \text{ V}$

問 1 電極反応 (1) ~ (8) の金属イオンについて、標準状態における KMnO_4 の酸性水溶液により酸化されない金属イオンはどれか。該当するすべての金属イオンを電極反応 (1) ~ (8) の番号で答えよ。

問 2 また、問 1 の答えの理由を具体的に説明せよ。

II. 次の問い (問 1, 2) に答えよ。

問 1 I_3^- , NO_3^- , OH_3^+ , NH_4^+ の構造として最適なものを下の (a) ~ (g) の中から選び、記号で答えよ。また、 I_3^- と NO_3^- について、その理由をそれぞれ電子対反発則により説明せよ。

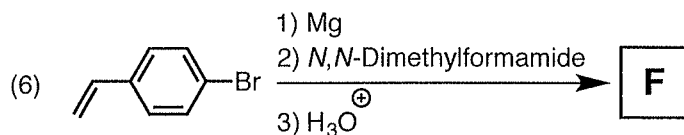
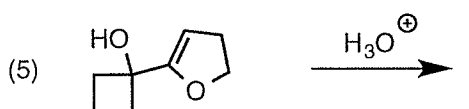
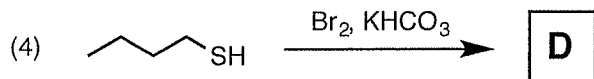
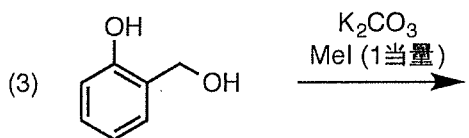
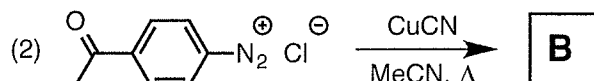
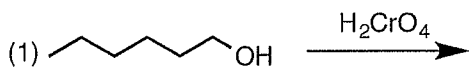
- (a) 正八面体 (b) 正四面体 (c) 直線 (d) 折れ線
(e) 三方平面 (f) 三角錐 (g) 三方両錐

問 2 次のデータを用いて、 $\text{Na(s)} + (1/2)\text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{NaCl(s)}$ の生成熱を kJ/mol 単位で求めよ。 Na(s) の昇華熱は 107.3 kJ/mol , Na(g) の第一イオン化エネルギーは 495.8 kJ/mol , NaCl(s) の格子エネルギーは 787 kJ/mol , $\text{Cl}_2(\text{g})$ の解離エネルギーは 242.6 kJ/mol , Cl(g) への電子付加エネルギー $\{ = -1 \times (\text{電子親和力}) \}$ は -349 kJ/mol である。

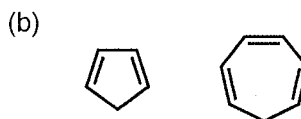
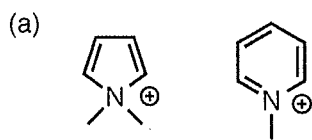
化学 - 5

次の設問（問1～5）に答えよ。

問1 次の各反応における主生成物 **A**～**F** の構造式をかけ。

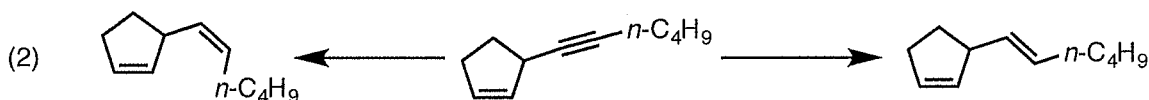
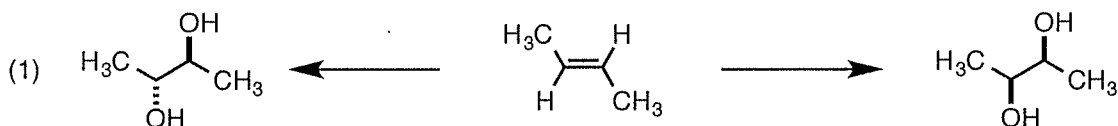


問2 下記の(a)については、より安定なものを、(b)については、より酸性度の高いものを2つの中から選び、それぞれについて理由を述べよ。



問3 (2Z, 4Z)-ヘキサジエンは Diels-Alder 反応を起こさないとされている。その理由を述べよ。

問4 以下の原料（中央）から左、右の生成物をそれぞれ合成する方法をかけ。



問5 化合物 **G** はバナナの香りがする無色の液体であり、香料として用いられている。この化合物 **G** は下に示した核磁気共鳴スペクトル ($^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$), 赤外吸収スペクトル (IR), 及び質量スペクトル (MS) の分析データを有する。この化合物の構造式をかき、下線部の値を帰属せよ。

化合物 **G** (分子式: $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) 0.92 (d, $J = 6.6$ Hz, 6H), 1.52 (q, $J = 6.9$ Hz, 2H), 1.63-1.75 (m, 1H), 2.05 (s, 3H), 4.09 (t, $J = 6.9$ Hz, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) 20.6 (2C), 22.1, 24.7, 37.0, 62.8, 170.8.

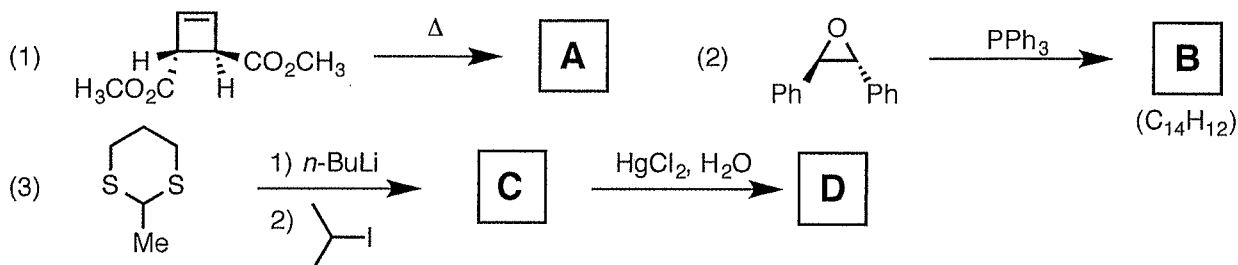
IR: 1246, 1744 cm^{-1} .

MS: 分子イオンピークの他に、 $m/e = 87$ と $m/e = 43$ のピークが現れた。

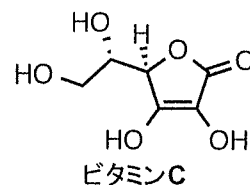
化学 - 6

次の設問（問1～5）に答えよ。

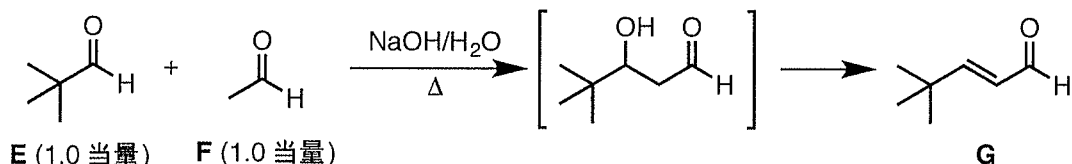
問1 次の各反応における主生成物 **A**～**D** の構造式をかけ。必要に応じて、立体化学がわかるように示せ。



問2 ビタミンC ($pK_a = 4.3$)は、カルボキシル基を持たないにもかかわらず酸性が強い。この理由を簡潔に述べよ。また、最も酸性度の高いプロトンはどれか丸をつけよ。

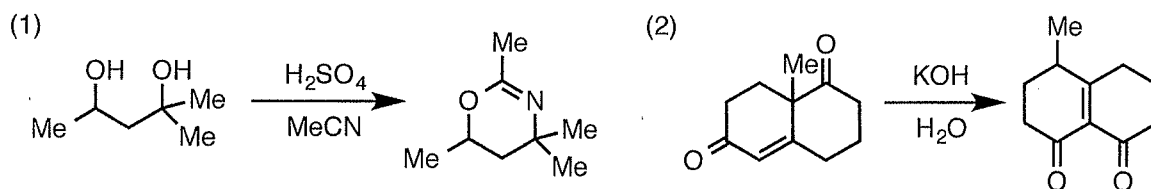


問3 交差アルドール反応を利用して **G** を合成するため、等モル量の **E** と **F** の混合物に希アルカリ水溶液を加えて加熱したところ、副反応が進行し、目的物 **G** はわずかしかなかった。



- (1) このような結果となった理由を答えよ。また、副反応で生成すると思われる化合物をかけ。
- (2) 化合物 **G** を効率的に得るための適切な実験手順を述べよ。

問4 次の(1), (2)の反応の反応機構をかけ。



問5 分子式が $C_{10}H_{10}O_2$ で示される化合物 **H** は以下に示す分析データを有する。この化合物の構造式をかき、核磁気共鳴スペクトル (1H -NMR) 及び赤外吸収スペクトル (IR) の下線部の値を帰属せよ。

[化合物 **H** の分析データ]

1H -NMR ($CDCl_3$): δ (ppm) 3.04 (s, 1H), 3.78 (s, 6H), 6.47 (s, 1H), 6.65 (s, 2H).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ (ppm) 55.8 (2C), 81.4, 82.3, 100.1, 108.7 (2C), 124.7, 161.2 (2C).

IR: 1247, 2100 cm^{-1} .

化学-7

次の設問（問1～3）に答えよ。

問1 次ページの図を参考にして、タンパク質を構成する20種類のアミノ酸から下の条件(1)～(7)に当てはまるものを一つずつ挙げよ。複数当てはまる場合は一つのみ挙げよ。また、(3)についてはリン酸化された側鎖の構造を、(4)についてはメチル化された側鎖の構造を、(7)については正に荷電した側鎖の構造をかけ。ただし、各アミノ酸は1回のみ挙げることをとする。

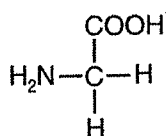
- (1) タンパク質翻訳において開始コドンに対応するアミノ酸
- (2) α ヘリックス構造を最もとりにくいアミノ酸
- (3) 細胞内シグナル伝達系の特異的リン酸化酵素により側鎖がリン酸化されるアミノ酸
- (4) ヒストン特異的なメチル基転移酵素により側鎖がメチル化されるアミノ酸
- (5) 側鎖が280nmに顕著な吸収を持つアミノ酸
- (6) 側鎖に不斉炭素原子を有するアミノ酸
- (7) 側鎖の荷電状態が中性付近で変化するアミノ酸

問2 mRNA以外の翻訳に必要な因子をすべて含んだ、大腸菌由来の無細胞翻訳系に、AとCが交互に並んだリボポリヌクレオチド(ACACAC...)を加え翻訳を行わせたところ、トレオニンとヒスチジンが交互に並んだポリペプチドが得られた。AACが繰り返されたリボポリヌクレオチド(AACAACAAC...)を加え翻訳を行わせたところアスパラギンだけからなるポリペプチド、トレオニンだけからなるポリペプチド、グルタミンだけからなるポリペプチドの混合物が得られた。これらの結果からトレオニンを指定するコドン进行を推定せよ。また、それを導いた過程を説明せよ。なお、これらのリボポリヌクレオチドには開始コドンは入っていないが、ランダムに翻訳が開始されるものとする。

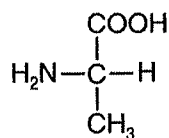
問3 生体分子の精製に用いられる種々の方法のうち次ページの三つについて、原理を解答用紙のマス目を用い100～200字で説明せよ。ただし、(3)については具体的利用例を一つ挙げ説明に含めよ。

- (1) イオン交換クロマトグラフィー
- (2) ゲルろ過クロマトグラフィー
- (3) アフィニティークロマトグラフィー

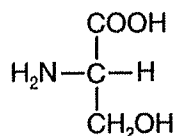
グリシン (G)



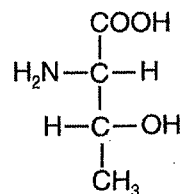
アラニン (A)



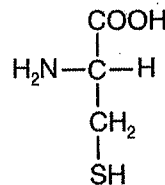
セリン (S)



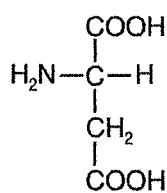
トレオニン (T)



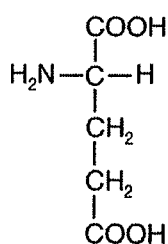
システイン (C)



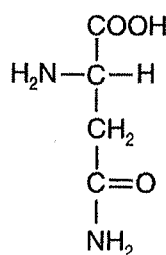
アスパラギン酸 (D)



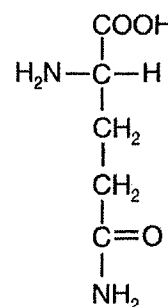
グルタミン酸 (E)



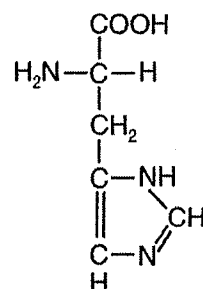
アスパラギン (N)



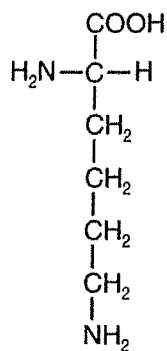
グルタミン (Q)



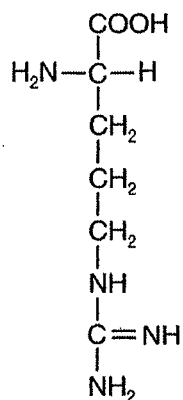
ヒスチジン (H)



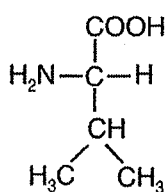
リシン (K)



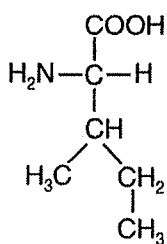
アルギニン (R)



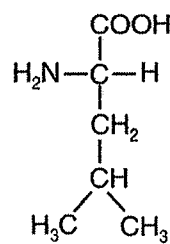
バリン (V)



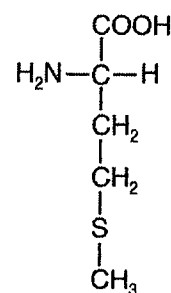
イソロイシン (I)



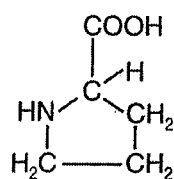
ロイシン (L)



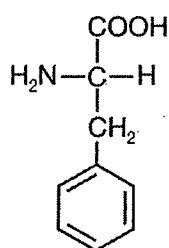
メチオニン (M)



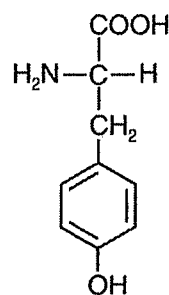
プロリン (P)



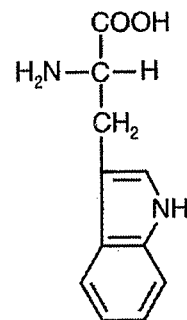
フェニルアラニン (F)



チロシン (Y)



トリプトファン (W)

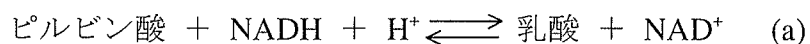


化学－8

次の設問（問1～3）に答えよ。

問1 生物の細胞膜にはエネルギー変換を行う多くの膜タンパク質が存在している。カリウムチャネルとATP合成酵素は、生物にとって極めて重要な役割を担っており、これらの研究に対してノーベル化学賞（1997年、2003年）が授与されている。この2種類の膜タンパク質の①存在場所、②構造の特徴と分子メカニズムをそれぞれ答えよ。

問2 解糖系でグルコースはピルビン酸（ $\text{CH}_3\text{COCO}_2\text{H}$ ）に変換され、嫌気的条件下では乳酸（ $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$ ）に変換される。この反応は以下の反応式（a）で示される。



NAD^+/NADH 対、すなわち半反応の還元電位（電極電位）は -0.32 V 、ピルビン酸/乳酸対の還元電位（電極電位）は -0.19 V であるとき、反応（a）のGibbsエネルギー変化（ ΔG° ）を求めよ。また計算過程も示せ。

ただし、ファラデー定数 F は $23\text{ kcal mol}^{-1}\text{ V}^{-1}$ とする。

問3 タンパク質のおりたたみにおけるレベントール（Levinthal）のパラドックスとモルトングロビュール（molten globule）状態についてそれぞれ説明せよ。