

平成30年度千葉大学大学院融合理工学府博士前期課程

入学試験学力検査問題

(理学領域 化学コース)

平成29年8月17日

【 専 門 科 目 】

検査時間 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、解答用紙の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。ここで、気体は理想気体としてふるまうものとする。必要であれば、気体定数  $8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $\ln(2) = 0.693$ ,  $\ln(3) = 1.10$ ,  $\ln(5) = 1.61$  を用いてもよい。

問1 1,3-ブタジエンは直鎖の共役炭化水素であり、 $\pi$  電子が非局在化している。

- (1)  $\pi$  電子の全てのエネルギー準位の確率密度を図示せよ。
- (2) 量子論と古典論でのエネルギーのとり方を簡単に説明せよ。

問2 420 K に保たれた体積可変容器を  $100 \text{ dm}^3$  にセットしたときに窒素を  $1000 \text{ Pa}$  導入した。この容器を  $10.0 \text{ dm}^3$  まで等温可逆的に圧縮した。このときに要する仕事を求めよ。計算過程を示し、有効数字3桁で求めよ。

問3 密閉容器の中に水が入っており、長時間 360 K に保たれた状態にある。

このとき、密閉容器の中には液体の水と水蒸気がある。ここで、液体の水と水蒸気の転移エンタルピー  $\Delta_{tr,s}\bar{H}$  は  $40 \text{ kJ mol}^{-1}$  であり、温度や圧力に依存しないものとする。

- (1) 液体の水と水蒸気の化学ポテンシャル  $\mu$  の大きさの関係を等号・不等号で表せ。
- (2)  $G = H - TS$ ,  $H = U + PV$  の関係式を用いて、次の関係式が成り立つことを証明せよ。

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{tr,s}\bar{H}}{T\Delta_{tr,s}\bar{V}}$$

- (3) 温度が 10 K 上昇したとき、飽和蒸気圧はどの程度上昇するか、 $\Delta \ln P$  の形で求めよ。計算過程を示し、有効数字2桁で求めよ。

## 化学 - 2

次の文章を読み、以下の設問 (問1~4) に答えよ。

エチレン分子の $\pi$ 電子軌道を考える。 $\pi$ 電子軌道は1電子方程式

$$h\psi = \varepsilon\psi$$

に従うとする。 $h$ は1電子演算子でエルミート、 $\varepsilon$ は軌道エネルギーである。この $\pi$ 電子軌道を2つの炭素原子の $2p_z$ 軌道 $\varphi_1(\mathbf{r})$ ,  $\varphi_2(\mathbf{r})$ の線形結合

$$\psi_{\text{LCAO}}(\mathbf{r}) = c_1\varphi_1(\mathbf{r}) + c_2\varphi_2(\mathbf{r})$$

で近似する。 $\mathbf{r} = (x, y, z)$  は電子の空間座標,  $c_1, c_2$ は実数の係数である。エチレン分子のC=C 結合距離を $d$ , 2つの炭素原子核の位置を $\mathbf{R}_1 = (-d/2, 0, 0)$ ,  $\mathbf{R}_2 = (d/2, 0, 0)$ とし, 4つの水素原子核は平面 $z = 0$ 上にあるとすると,  $\varphi_1(\mathbf{r})$ ,  $\varphi_2(\mathbf{r})$ は

$$\varphi_1(\mathbf{r}) = \varphi_{2p_z}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1), \varphi_2(\mathbf{r}) = \varphi_{2p_z}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_2)$$

と表せる。 $\varphi_{2p_z}$ は炭素原子の $2p_z$ 軌道

$$\varphi_{2p_z}(\mathbf{r}) = R_{2p}(r) \cdot \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r}$$

である ( $r = |\mathbf{r}| = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ ,  $R_{2p}(r)$ は炭素原子 $2p$ 動径波動関数)。以下では,

$$\int \varphi_1^* \varphi_1 d\mathbf{r} = \int \varphi_2^* \varphi_2 d\mathbf{r} = 1$$

$$\int \varphi_1^* \varphi_2 d\mathbf{r} = \int \varphi_2^* \varphi_1 d\mathbf{r} = S$$

$$\int \varphi_1^* h \varphi_1 d\mathbf{r} = \int \varphi_2^* h \varphi_2 d\mathbf{r} = \alpha$$

$$\int \varphi_1^* h \varphi_2 d\mathbf{r} = \int \varphi_2^* h \varphi_1 d\mathbf{r} = \beta$$

とする。 $S, \alpha, \beta$ は実数で,  $0 < S \ll 1$ ,  $\alpha < 0, \beta < 0$  である。

(次頁に続く)

問1  $\psi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2$  に対する1電子エネルギーの期待値

$$\varepsilon(c_1, c_2) = \frac{\int \psi^* h \psi d\mathbf{r}}{\int \psi^* \psi d\mathbf{r}}$$

を  $c_1, c_2, S, \alpha, \beta$  で表せ。

問2  $c_1, c_2$  を変分パラメータとして,

$$\frac{\partial \varepsilon(c_1, c_2)}{\partial c_1} = \frac{\partial \varepsilon(c_1, c_2)}{\partial c_2} = 0$$

から、永年方程式

$$\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta - S\varepsilon \\ \beta - S\varepsilon & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

を導け。

問3 この近似での結合性 $\pi$ 電子軌道および反結合性 $\pi$ 電子軌道のそれぞれについて、軌道エネルギーと波動関数を求めよ( $S, \alpha, \beta, \varphi_1, \varphi_2$ を用いて表せ)。波動関数は規格化して答えよ。

問4 エチレン分子の結合性 $\pi$ 電子軌道および反結合性 $\pi$ 電子軌道のそれぞれについて、以下の(a)~(d)の記述の正誤を答えよ。

- (a) 分子を構成するすべての原子の原子核を含む平面を節面とする (値がゼロ)
- (b) 炭素原子核を結ぶ線分の垂直2等分面を節面とする (値がゼロ)
- (c) gerade対称性  $\psi(-\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r})$  をもつ
- (d) ungerade対称性  $\psi(-\mathbf{r}) = -\psi(\mathbf{r})$  をもつ

## 化学-3

次の化合物 (a) ～ (j) に関する以下の設問(問1～5)に答えよ。

- (a)  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , (b)  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , (c)  $\text{KMnO}_4$ , (d)  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , (e)  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  
 (f)  $\text{NaCl}$ , (g)  $\text{CaF}_2$ , (h)  $\text{CaTiO}_3$ , (i)  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , (j)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

問1 (a) ～ (e) の化合物の名称と、下線部の元素の酸化数(例: +5)を記せ。

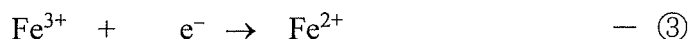
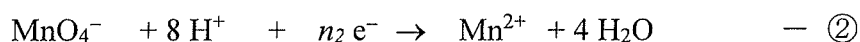
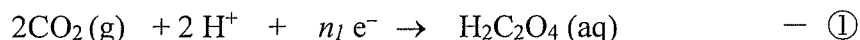
問2 (f) ～ (j) の化学組成をもつ、常温常圧で安定相の鉱物の名称を記せ。

問3  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  と  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の結晶構造は同じであるが、陽イオンの価数と配位サイトの組み合わせにより、さらに異なる結晶構造に分類される。それぞれの結晶構造の名称と、四面体位置と八面体位置への陽イオンの分布を示せ。

問4  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の水溶液に含まれる鉄イオンの濃度を定量するために、次の滴定を行った。

滴定 I  $2.5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  水溶液(硫酸酸性)  $15.0 \text{ cm}^3$  を三角フラスコにとり、 $\text{KMnO}_4$  水溶液を用いて  $70^\circ\text{C}$  で滴定したところ、 $7.5 \text{ cm}^3$  を要した。

滴定 II この  $\text{KMnO}_4$  水溶液で、 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  水溶液(硫酸酸性)  $10.0 \text{ cm}^3$  を三角フラスコにとり、 $70^\circ\text{C}$  で滴定したところ、 $25.0 \text{ cm}^3$  を要した。



- (1) 上記の式の  $n_1$  と  $n_2$  に入る数字と、当量点での三角フラスコ内の液の色の変化を記せ。
- (2)  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  水溶液に含まれる鉄イオンの濃度を計算せよ。
- (3) 滴定 II の前に滴定 I を行った理由について説明せよ。

問5  $\text{NaCl}$  に含まれる塩化物イオンの濃度を硝酸銀水溶液による沈殿滴定で求めた。

このとき指示薬として  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  の水溶液を用いた。

- (1) この終点指示法の名称を記せ。
- (2) 当量点における色の変化と、その発色を示す化学種を記せ。
- (3)  $\text{NaCl}$  の常温常圧での結晶の単位格子を図示せよ。その際、陽イオンと陰イオンが区別できるように留意すること。また、このブラベー格子の名称を記せ。
- (4) この単位格子には陽イオンと陰イオンがそれぞれ何個含まれるか、答えよ。

## 化学－4

次の設問（問 1～5）に答えよ。

- 問 1 「イオン半径」に関する文章について、次の（イ）～（ハ）に当てはまる適切な語句を下の語群の中から選び、答えよ。また、（A）に当てはまる適切なイオン式を一つ示せ。

イオン半径とは、イオンを（イ）と見なした場合の半径をいう。①多くの化合物の結晶構造から求められるイオン間距離をイオン半径の（ロ）と見なし、別に求めた（A）などのイオン半径を基準とし他のイオン半径を求める。しかし、すべてのイオンのイオン半径を矛盾なく決定するには、イオン周りの（ハ）やイオンの電子スピン状態、結合の共有性などを考慮する必要がある。

【語群】 水和エネルギー，格子エネルギー，幾何平均，第一イオン化エネルギー，電子親和力，分子間力，算術平均，球体，正方平面，立方体，和，差，積，配位数，反応次数，量子数，活性化

- 問 2 問 1 の下線部①の仮定について、次の表の数値を比較し具体的に説明せよ。

表 NaX や KX 結晶中の正一負イオン間の最短距離  $d$  (Å 単位) \*

| X =              | F    | Cl   | Br   | I    |
|------------------|------|------|------|------|
| $d_{\text{NaX}}$ | 1.93 | 2.36 | 2.50 | 2.71 |
| $d_{\text{KX}}$  | 2.17 | 2.67 | 2.82 | 3.04 |

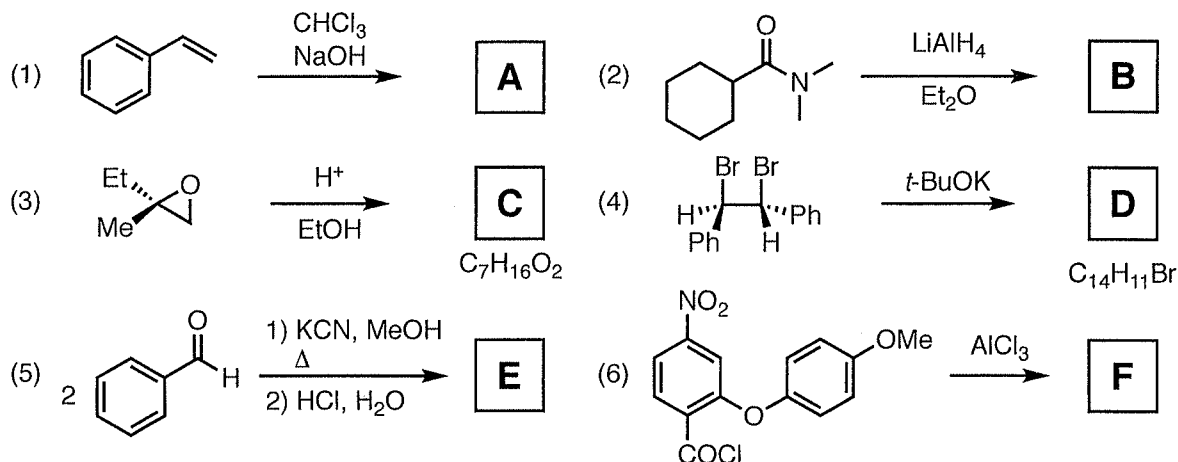
\*日本化学会編，化学便覧基礎編（2005）参照。

- 問 3 問 2 では NaX と CsX 結晶中の数値間ではなく，NaX と KX の結晶中の数値間で比較している。その理由を簡潔に述べよ。
- 問 4 Zn(II)と Cd(II)のハロゲノ錯体について，安定度定数（例えば  $K_1$ ）の大小は次のようになる。Zn(II)錯体：F > Cl > Br > I；Cd(II)錯体：F < Cl < Br < I。このような順序になるのはなぜか。中心金属イオンとハロゲン化物イオンの酸・塩基特性から簡潔に説明せよ。ただし，6 配位のイオン半径は Zn(II)で 0.88 Å，Cd(II)で 1.09 Å である。
- 問 5 Frank-Wen の水和モデルに基づき，水溶液中の (1)  $\text{Ca}^{2+}$ ，(2)  $\text{Ni}^{2+}$ ，(3)  $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$  イオンの溶存状態を，それぞれ簡潔に説明せよ。

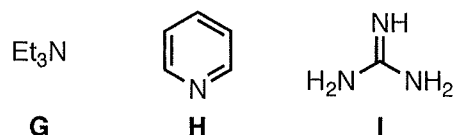
## 化学 - 5

次の設問（問 1～5）に答えよ。

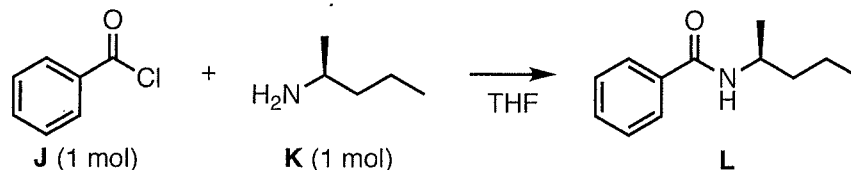
問1 次の各反応における主生成物 **A**～**F** の構造式をかけ。必要に応じて、立体化学がわかるように示せ。



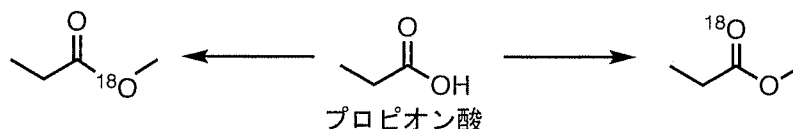
問2 トリエチルアミン (**G**)、ピリジン (**H**)、及びグアニジン (**I**) を、塩基性の強い順に不等式で示し、その理由を説明せよ。



問3 酸塩化物 (**J**) (1 mol) とアミン (**K**) (1 mol) を用いて、無水 THF 中で反応を行ってみたところ、アミド (**L**) は中程度の収率しか得られなかった。この理由について答えよ。また、**J** (1 mol) と **K** (1 mol) を用いて、**L** を高収率で得るためには、どのようにすればよいかを考察せよ。



問4 原料のプロピオン酸（中央）から左右の <sup>18</sup>O を含む生成物をそれぞれ合成する方法をかけ。なお、同位体標識化合物として Me<sup>18</sup>OH や H<sub>2</sub><sup>18</sup>O を適宜用い、必要な試薬も明記すること。



問5 ベンゼン環を有し、分子式が C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O で示される化合物 **M** は以下に示す機器分析データを有する。この化合物の構造式をかき、赤外吸収スペクトル (IR) と核磁気共鳴スペクトル (<sup>1</sup>H-NMR) の下線部の値をすべて帰属せよ（遠隔カップリングは記載していない）。

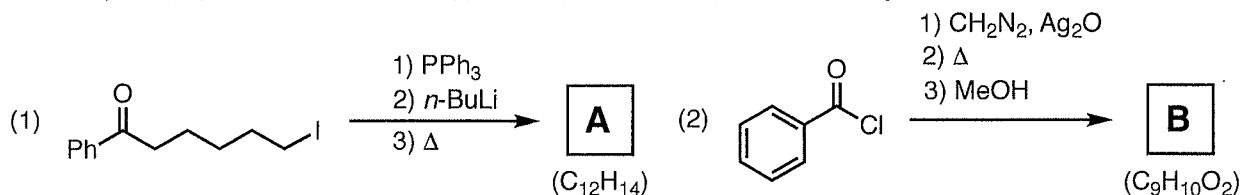
IR: 2120, 1246 cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 1.98 (s, 1H), 2.24 (s, 6H), 2.44 (t, J = 7.0 Hz, 2H), 2.72 (t, J = 7.0 Hz, 2H), 3.78 (s, 3H), 6.85 (s, 2H).

## 化学 - 6

次の設問（問1～5）に答えよ。

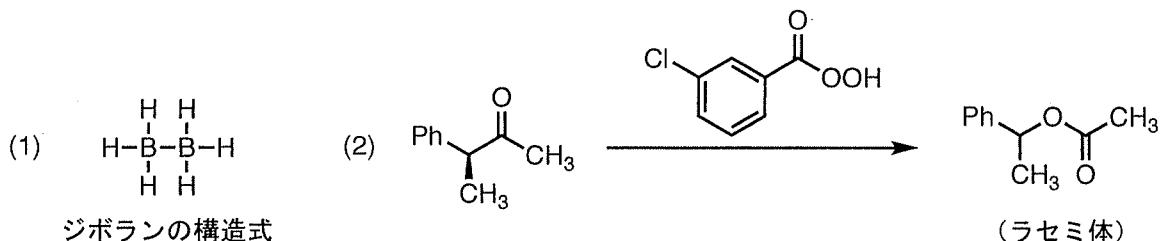
問1 次の各反応における主生成物 **A** 及び **B** の構造式をかけ。



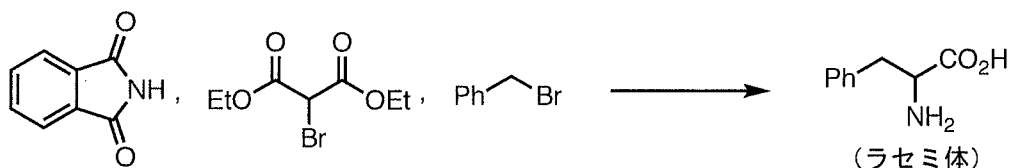
問2 次の表に示した化合物 **C**～**E** の加メタノール分解速度に違いが生じる理由を説明せよ。

| 化合物                                                                                | 反応速度比             |
|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|
| PhSCH <sub>2</sub> Cl ( <b>C</b> )                                                 | $3.3 \times 10^4$ |
| PhSCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl ( <b>D</b> )                 | 1                 |
| PhSCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl ( <b>E</b> ) | $1.5 \times 10^2$ |

問3 次に示す(1) の構造式や (2) の生成物には間違いがある。それぞれの間違いを正し、理由を示せ。



問4 次に示す原料を用いて、フェニルアラニン（ラセミ体）を合成する方法をかけ。なお、必要な試薬も明記すること。



問5 次に示す反応は、*p*-メチルアニソールから化合物 **F** を経由した化合物 **G** の合成である。以下の問い (1), (2) に答えよ。



[化合物 **G** の機器分析データ]

赤外吸収スペクトル (IR) = 3344, 1741, 1173 cm<sup>-1</sup>

核磁気共鳴スペクトル (<sup>1</sup>H-NMR) (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 1.65 (s, 3H), 2.15 (t, *J* = 7.1 Hz, 2H), 2.92 (d, *J* = 6.2 Hz, 2H), 3.57 (t, *J* = 7.1 Hz, 2H), 3.66 (s, 3H), 4.24 (brd-s, 1H), 5.44 (t, *J* = 6.2 Hz, 1H).

(1) 化合物 **F** の構造式をかけ。

(2) 化合物 **G** の構造式をかき、赤外吸収スペクトル (IR) の下線部の値と核磁気共鳴スペクトル (<sup>1</sup>H-NMR) を帰属せよ（遠隔カップリングは記載していない）。

## 化学－ 7

次の設問（問 1 ～ 5）に答えよ。

問 1 タンパク質の折りたたみの熱力学について以下の式とすべての語句を用いて説明せよ。

$$\text{式: } \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

語句: ギブスの自由エネルギー ( $G$ ), エンタルピー ( $H$ ), エントロピー ( $S$ ), コンフォメーション, 電荷-電荷相互作用, 分子内水素結合, ファンデルワールス力, 疎水効果

問 2  $A \rightarrow B$  という生化学反応のエンタルピー変化は  $-7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , エントロピー変化は  $-25 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  であるとき,  $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$  において自発的な反応は起こらない。この生化学反応を自発的に進めるには温度を少なくとも何  $^{\circ}\text{C}$  にする必要があるか。計算過程を示し, 理由とともに答えよ。ただし, 反応速度は考えないこととする。

問 3 エドマン分解法と質量分析法を用いたタンパク質の一次構造決定法の概略をそれぞれ説明せよ。また, エドマン分解法よりも質量分析法が優れている点を二つ挙げ説明せよ。

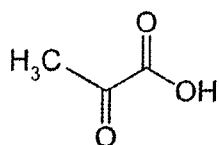
問 4 脂肪酸に関する次の設問に答えよ。

(a) ステアリン酸 ( $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ ), オレイン酸 ( $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ ), リノール酸 ( $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$ ) は同じ炭素数からなる脂肪酸であるが, 融点がそれぞれ  $71 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $13 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $-5 \text{ }^{\circ}\text{C}$  と大きく異なる理由を説明せよ。

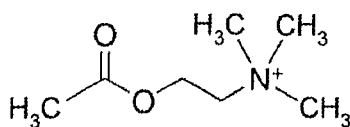
(b) オレイン酸 (シス型) の融点 ( $13 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) よりも, そのトランス異性体の融点 ( $45 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) が高くなるのはなぜか。その理由を説明せよ。

問 5 以下に示した 3 種類の生体物質の名称と生体内での役割を答えよ。

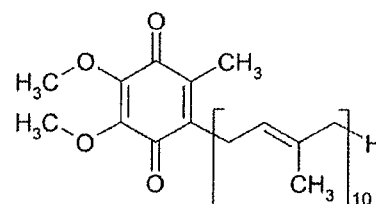
(1)



(2)



(3)



## 化学-8

次の文章を読み、以下の設問（問1～8）に答えよ。

末尾の遺伝暗号表に示されるように 64 種類のコドンがあり、そのうち 61 種類のコドンはアミノ酸を規定する。そのため一つのアミノ酸が複数のコドンで規定される場合があり、例えば Ser は（ ア ）個の同義コドンで規定される。このことを、遺伝暗号は（ イ ）している、と表現する。コドンの 3 番目の塩基（遺伝暗号表の 3' 塩基）が変化しても規定するアミノ酸が変わらないことが多く、特に 3 番目の塩基が（ ウ ）から（ エ ）に変化した場合は規定するアミノ酸は全く変化しない。一方、コドンの（ オ ）番目の塩基がウラシルのとき、規定するアミノ酸は非極性側鎖を持つが、このウラシルが（ カ ）や（ キ ）に変異すると、規定するアミノ酸は極性電荷側鎖を持つものになる場合が多い。①このアミノ酸の変化はタンパク質の三次構造に大きな影響を与える可能性がある。

真核生物では、核内ゲノム DNA を鋳型として合成された②mRNA 前駆体はいろいろな転写後修飾を受け成熟 mRNA となる。成熟 mRNA を鋳型とし、試験管内で（ ク ）反応を行うことにより cDNA を得ることができる。動物組織から精製したタンパク質の全アミノ酸配列を知りたい場合は、このタンパク質をコードする cDNA を単離し塩基配列を決定することにより導くことができる。cDNA を利用してこのタンパク質を遺伝子組換え技術により大腸菌や真核細胞などで合成させることができる。しかし、③機能を有するタンパク質が得られるとは限らない。

問1 文章中の（ ア ）～（ ク ）に入る適切な語句あるいは数字を答えよ。

問2 翻訳のときにコドンを読み取る tRNA 分子は 61 種類よりも少ない。どのような仕組みで 61 種類よりも少ない tRNA で 61 種類のコドンを認識できるのかを説明せよ。

問3 同義コドンがあるためアミノ酸配列からそれをコードする mRNA の塩基配列を一通りに導くことはできない。Cys-Met-Thr-Leu-Glu-Arg のペプチドをコードする mRNA の塩基配列は何通りあるか答えよ。

（次頁に続く）

問4 下線部①について、タンパク質の三次構造に与えると予想される影響を述べよ。

問5 下線部②の転写後修飾について、mRNA 前駆体の多くが選択的スプライシングを受けることがわかっている。次の問(1), (2)に答えよ。

(1) 選択的スプライシングについて、意義も含め簡潔に説明せよ。

(2) あるタンパク質の遺伝子は1個であることがわかっている。このタンパク質をコードする mRNA 前駆体が組織特異的な選択的スプライシングを受けているかどうかを検討したい。どのような実験を行ったらよいか概略を述べよ。

問6 真核細胞から成熟 mRNA を単離する方法を簡潔に説明せよ。

問7 cDNA の塩基配列決定のためにジデオキシ法がよく用いられている。この方法におけるジデオキシヌクレオチドの役割を述べよ。

問8 下線部③について、大腸菌で合成させたタンパク質が機能を示さなかった場合、考えられる理由を一つ挙げ、それに対する解決法を述べよ。

遺 伝 暗 号 表

| 5'塩基 | 中央塩基    |         |         |         | 3'塩基 |
|------|---------|---------|---------|---------|------|
|      | U       | C       | A       | G       |      |
| U    | UUU Phe | UCU Ser | UAU Tyr | UGU Cys | U    |
|      | UUC Phe | UCC Ser | UAC Tyr | UGC Cys | C    |
|      | UUA Leu | UCA Ser | UAA 終止* | UGA 終止* | A    |
|      | UUG Leu | UCG Ser | UAG 終止* | UGG Trp | G    |
| C    | CUU Leu | CCU Pro | CAU His | CGU Arg | U    |
|      | CUC Leu | CCC Pro | CAC His | CGC Arg | C    |
|      | CUA Leu | CCA Pro | CAA Gln | CGA Arg | A    |
|      | CUG Leu | CCG Pro | CAG Gln | CGG Arg | G    |
| A    | AUU Ile | ACU Thr | AAU Asn | AGU Ser | U    |
|      | AUC Ile | ACC Thr | AAC Asn | AGC Ser | C    |
|      | AUA Ile | ACA Thr | AAA Lys | AGA Arg | A    |
|      | AUG Met | ACG Thr | AAG Lys | AGG Arg | G    |
| G    | GUU Val | GCU Ala | GAU Asp | GGU Gly | U    |
|      | GUC Val | GCC Ala | GAC Asp | GGC Gly | C    |
|      | GUA Val | GCA Ala | GAA Glu | GGA Gly | A    |
|      | GUG Val | GCG Ala | GAG Glu | GGG Gly | G    |

\* 終止コドンは何のアミノ酸も指定しない。