

平成31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

(先進理化学専攻 化学コース)

平成30年8月16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11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。

補 足

4 ページ

化学一 3

問 4 鉄に関する 2 つの半電池反応式とそれらの標準電極電位 E^0 (25 °C) の値を以下に示す。これにもとづいて、以下の問い(1), (2)に答えよ。必要ならば次の数値を用いても良い：気体定数 $8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, 25°Cの絶対温度 298 K, ファラデー定数 $9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$, $\ln 10 = 2.30$

化学-1

次の設問（問1～3）に答えよ。

問1 温度 T 、圧力 P 、体積 V で規定できる系における Gibbs エネルギー G と Helmholtz エネルギー A について、以下の設問に答えよ。

- (1) G と A について、それらの違いが分かるようにそれぞれ簡潔に説明せよ。
- (2) G と A の定義式について、次の選択肢から正しいものをそれぞれ選択せよ。ここで、 U は内部エネルギー、 H はエンタルピー、 S はエントロピー、 Q は熱量、 W は仕事である。
(i) $G = U + PV$, (ii) $G = H - TS$, (iii) $G = U - TS$, (iv) $G = Q + W$,
(v) $A = U + PV$, (vi) $A = H - TS$, (vii) $A = U - TS$, (viii) $A = Q + W$
- (3) G と A の関係について、物理因子 (T, P, V) を適宜用いて示せ。
- (4) 理想気体が一定温度において可逆的に膨張する時、Gibbs エネルギー変化 dG と Helmholtz エネルギー変化 dA の間の関係を示せ。但し、ここでは体積変化の仕事のみを考える。

問2 一次元の箱 ($0 \leq x \leq a$) の中にある質量 m の粒子を考える。この領域のポテンシャルエネルギーは 0、それ以外の範囲では無限大であり、波動関数 ψ の境界条件は $\psi(0) = \psi(a) = 0$ である。このポテンシャルの定常状態での Schrödinger 方程式は $\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{8\pi^2mE}{h^2}\psi$, ($0 \leq x \leq a$) で表される。ここで E はエネルギー、 h は Planck 定数である。

- (1) 規格化定数を含めた波動関数 ψ を求めよ。導出過程も示せ。
- (2) エネルギー固有値を求めよ。導出過程も示せ。
- (3) 波動関数の節の数とエネルギー固有値との間にはどのような関係があるか答えよ。

問3 二次反応



において、速度定数を k 、 A 、 B および C の濃度をそれぞれ $[A]$ 、 $[B]$ 、 $[C]$ 、時間を t としたとき、 C の生成速度は $d[C]/dt = k[A][B]$ と表される。二次反応において、ある条件では擬一次反応とよばれる反応になる。

- (1) 擬一次反応は二次反応においてどのような条件でみられるのか答えよ。
- (2) 擬一次反応の半減期 $t_{1/2}$ について k を用いて近似的に表せ。必要であれば、反応物の初期濃度 ($[A]_0, [B]_0$) も用いよ。導出過程も示せ。
- (3) 単純な反応系では、温度が高い条件で反応速度は速くなる。一方で、一般的な酵素反応の温度依存性は特徴的である。酵素反応の速度の温度依存性はどのようなになるか説明せよ。

化学 - 2

次の設問（問1～4）に答えよ。

- 問1 CO_2 の分子内振動における基準振動について、図1の H_2O の例にならい、縮退したものも含め、名称を付してすべて図示し答えよ。また、 CO_2 の基準振動の中で赤外活性のものはどれか、描いた図を囲むことで示しすべて答えよ。

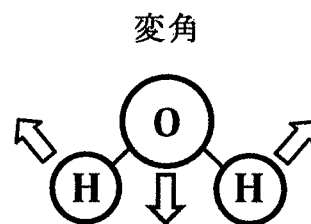


図1

- 問2 系と外界全体のエントロピー変化を ΔS_{total} とし、系の Gibbs エネルギー変化を ΔG とする。ここで、外界は十分に大きく熱平衡を保っており温度 T と圧力 P は一定で、また、系の最初と最後の状態で T と P は変わらず、系および外界が孤立した状態を考える。

- (1) 外界のエントロピー変化を ΔS_{sur} 、外界が受け取る熱量を Q とすると $\Delta S_{\text{sur}} = Q/T$ と表せる。 ΔG を ΔS_{total} と T で表せ。
- (2) (1)で導いた関係式と熱力学第二法則から、系の自発変化において系の ΔG が負となることを簡潔に説明せよ。

- 問3 Boltzmann 分布は、 N_i をエネルギー E_i にある分子数、 N を全分子数、 k を Boltzmann 定数、 T を絶対温度、 Z を分配関数 ($Z = \sum_i e^{-E_i/kT}$) とすると、以下のとおり表される。

$$N_i = \frac{N e^{-E_i/kT}}{Z} \quad (\text{i})$$

分子間相互作用のエネルギーは無視できるものとして、 N 分子からなる系の全エネルギー E を N, k, T , および Z を用いて表せ。計算過程も示せ。なお、微分の形は含んでもよい。

(次頁に続く)

問4 水素原子の基底状態 (1s 軌道) に対する規格化された波動関数 ψ_{1s} は, 以下のとおり表される。

$$\psi_{1s} = \left(\frac{1}{\pi a_0^3}\right)^{1/2} e^{-\frac{r}{a_0}} \quad (\text{ii})$$

ここで, a_0 は Bohr 半径 (52.9 pm), r は原子中心からの距離である。

- (1) 波動関数の物理的意味を, Born の解釈に基づいて簡潔に説明せよ。
- (2) 微小体積中に電子を見出す確率が, その最大値の 25% となる位置は, 原子中心からいくらの距離であるか答えよ。計算過程も示せ。なお, 微小体積はある点を中心とし, 微小体積中の電子の存在確率は一定であるものとする。また, 必要ならば $\ln(2) \approx 0.693$ や $\ln(3) \approx 1.10$ を用いてもよい。

化学－3

次の設問（問1～4）に答えよ。

問1 Al_2O_3 は塩基性水溶液中では $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ として溶解するが、 La_2O_3 は塩基性水溶液にほとんど溶けない。同じ3価金属の酸化物でありながらこのような違いが生じる理由を説明せよ。

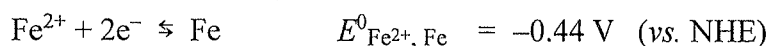
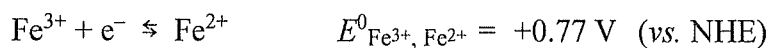
問2 (a) NO_2 , (b) NO_2^- , (c) NO_2^+ について、以下の問い(1), (2)に答えよ。

(1) 不対電子を持つものを (a)～(c) の記号で答えよ。

(2) 電子対反発則に基づいて、結合角 $\angle \text{ONO}$ の大きさが $(b) < (a) < (c)$ となることを説明せよ。

問3 ヘキサン/水間でのベンゼンの分配定数を K_D とする。分液漏斗に濃度 $C_0 \text{ mol dm}^{-3}$ のベンゼン水溶液 $V_W \text{ cm}^3$ とクロロホルム $V_{CF} \text{ cm}^3$ を入れ、よく振り混ぜてベンゼンの抽出を行った。静置後、クロロホルム相のみを完全に除き、新たなクロロホルムを $V_{CF} \text{ cm}^3$ 加えてから、再び振り混ぜて抽出を行った。この操作を繰り返して合計 n 回の抽出を行った後では、水相中のベンゼンの濃度 C_n は何 mol dm^{-3} になるか。 C_0 , V_W , V_{CF} , K_D , n を用いて表せ。導出過程も示せ。ただし、各回の抽出は平衡に達しているものとする。

問4 鉄に関する2つの半電池反応式とそれらの標準電極電位 E^0 (25 °C) の値を以下に示す。これにもとづいて、以下の問い(1), (2)に答えよ。



(1) 標準状態の Fe^{3+} 水溶液に単体の鉄を浸したときに起こる変化を化学反応式で示せ。

(2) (1)の反応について、25 °Cの希薄溶液における平衡定数 K の常用対数值 ($\log K$) を求めよ。計算過程も示せ。

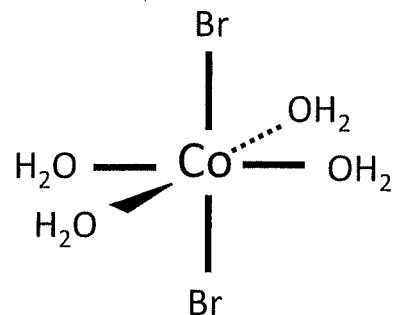
化学-4

次の設問 (問 1~4) に答えよ。

問1 錯体の構造に関する次の問い(1), (2)に答えよ。

- (1) $[\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_3]$ のすべての幾何異性体について
例にならって立体構造を図示し、
幾何異性体の名称を答えよ。

例



trans-ジブロモテトラアクアコバルト(II)

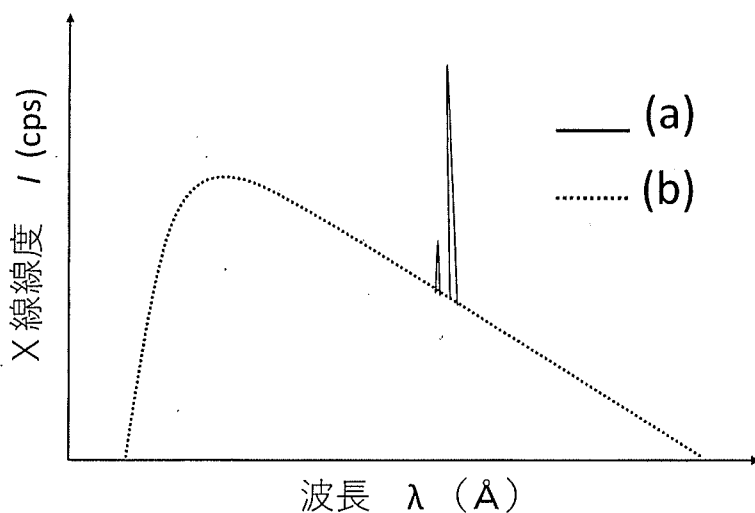
- (2) $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ には、鏡像異性体が存在する。(en:エチレンジアミン)
鏡像異性体の関係がわかるように、その構造を図示せよ。

問2 次の(1), (2)の操作でどのような反応が起こるか。HSAB の原理を用いて予測せよ。

- (1) Ca^{2+} と Ag^+ を含む溶液にフッ化物イオンおよびヨウ化物イオンの溶液を加える。
(2) Cd^{2+} と Zn^{2+} を含む塩酸酸性の溶液に硫化水素を通じる。

問3 下図は X 線管球から発生する X 線スペクトルを示したものである
次の問い(1), (2)に答えよ。

- (1) (a)の X 線の名称を答えよ。また、その発生原理と特徴を簡潔に述べよ。
(2) (b)の X 線の名称を答えよ。また、その発生原理と特徴を簡潔に述べよ。

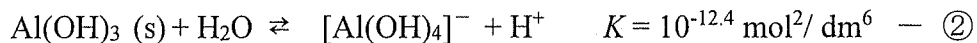


(次頁に続く)

問4 Al^{3+} の溶液に塩基を加えると、 Al^{3+} は①式のように水酸化物として沈殿する。



さらに塩基を加えると、②式の反応が進行し、水酸化物沈殿は再溶解する。



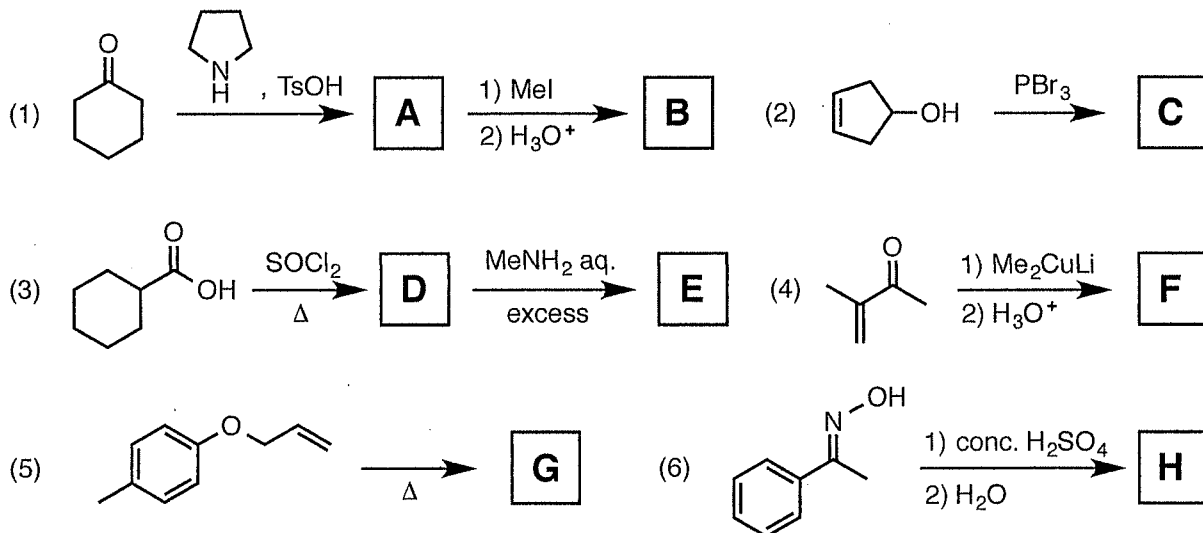
以下の問い(1)～(3)に答えよ。ただし、 $K_{\text{w}} = 10^{-14.0} \text{ mol}^2 / \text{dm}^6$ とする。

- (1) ①式および②式に含まれる化学種の濃度を用いて、
可溶性アルミニウムの全濃度 $[\text{Al}]^{\text{t}}$ を表せ。
- (2) $[\text{Al}]^{\text{t}}$ を K_{sp} , K , K_{w} および 水素イオン濃度の関数で表せ。
- (3) (2)で得た式を水素イオン濃度で微分して、 $[\text{Al}]^{\text{t}}$ が最小となる pH を求めよ。
必要であれば、 $\log_{10} 2 = 0.30$, $\log_{10} 3 = 0.48$, $\log_{10} 7 = 0.85$ を用いよ。

化学 - 5

次の設問 (問 1~4) に答えよ。

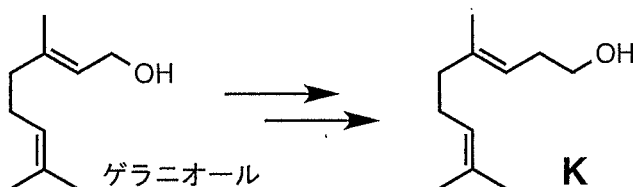
問1 次の各反応における主生成物 **A**~**H** の構造式をかけ。



問2 以下に示す二つの化合物の構造は似ているが、下線で示した水素の pK_a は **J** よりも **I** の方が小さい。その理由を述べよ。



問3 植物に含まれるゲラニオールを出発原料として、右のアルコール **K** を合成したい。合成経路を考え、合成中間体と各反応に必要な試薬をかけ。



問4 分子式が $C_{13}H_{19}NO$ で示される化合物 **L** の機器分析データは以下のとおりである。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 (1H -NMR, ^{13}C -NMR) の下線部の値をすべて帰属せよ (ただし、①同士と②同士は区別しなくてよい)。

IR: 1624 cm^{-1} .

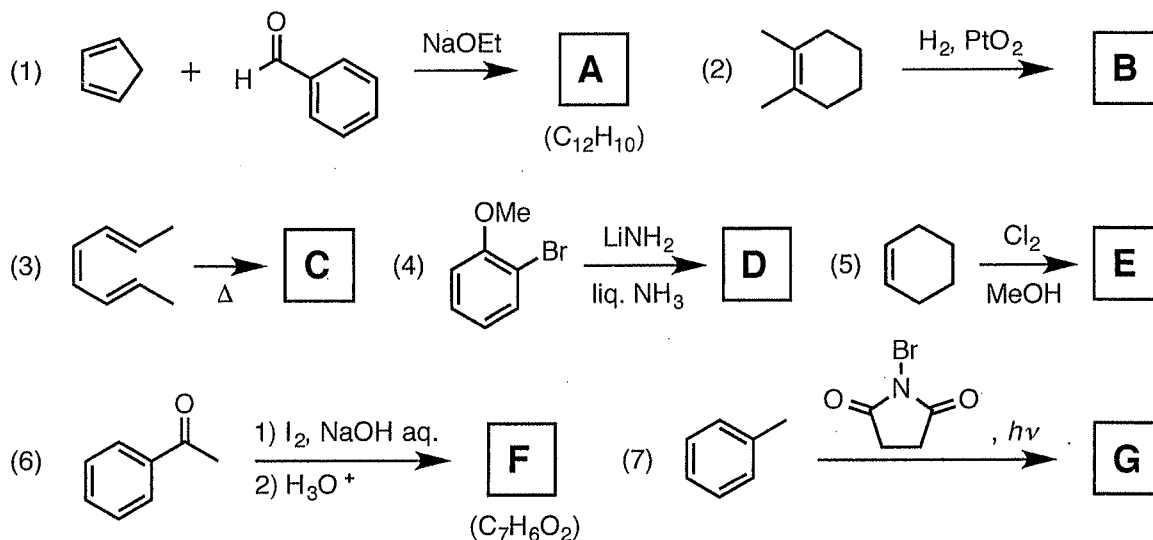
1H -NMR ($CDCl_3$): δ (ppm) 1.30 (s, 9H), 3.00 (s, 3H)①, 3.02 (s, 3H)①,
7.33 (d, $J = 8.5\text{ Hz}$, 2H)②, 7.38 (d, $J = 8.5\text{ Hz}$, 2H)②.

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ (ppm) 31.2, 34.7, 35.3, 39.6, 125.1, 126.9, 133.4, 152.7, 171.7.

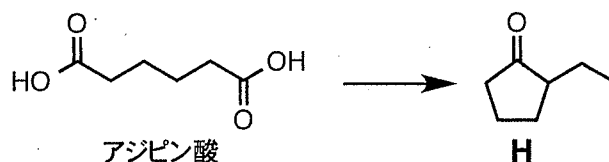
化学 - 6

次の設問 (問 1~3) に答えよ。

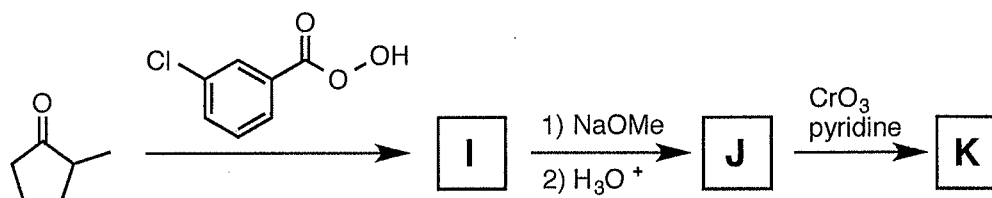
問1 次の各反応における主生成物 **A**~**G** の構造式をかけ。必要に応じて、相対立体配置がわかるように示せ。



問2 アジピン酸を出発原料として、右のケトン **H** を合成したい。合成経路を考え、合成中間体と各反応に必要な試薬をかけ。



問3 以下の反応によって合成される化合物 **I**~**K** について、(1)~(3) の問いに答えよ。



[化合物 **K** の機器分析データ]

IR: 1734, 1716 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) 1.90 (tt, $J = 7.2, 7.6$ Hz, 2H), 2.15 (s, 3H), 2.35 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 2.53 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H), 3.68 (s, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) 19.8, 29.3, 32.6, 42.0, 51.0, 173.1, 207.3.

(1) 化合物 **I** の構造をかけ。また、2-メチルシクロペンタノンから **I** が生成する反応について、巻矢印を用いて反応機構をかけ。

(2) 化合物 **J** の構造をかけ。

(3) 化合物 **K** 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 ($^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$) における下線部の値をすべて帰属せよ。

化学-7

次の文章を読み、下の設問（問1～5）に答えよ。

今回、酵素活性を持つタンパク質 X をコードするメッセンジャーRNAの相補的 DNA (cDNA) をマウス脳から得ることを計画した。マウス脳からメッセンジャーRNA を調製し、逆転写酵素により cDNA を合成した。さらに、タンパク質 X 遺伝子に特異的なプライマーを用いたポリメラーゼ連鎖反応 (PCR) により、cDNA 断片を得た。そして、以下の間に含まれる操作を行った。

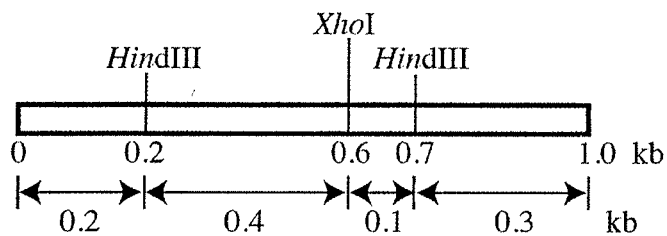
問1 得られたタンパク質 X をコードすると考えられる cDNA 断片(全長 2.0 キロベース (kb)) が、予想される制限酵素地図と一致するか否か検討した。*Hind*III, *Xho*I, および両者を組み合わせて消化したところ、以下に示した断片が得られた。下の例にならって制限酵素地図を完成させよ。

*Hind*III のみ : 0.3, 0.5, 1.2 kb

*Xho*I のみ : 0.5, 0.7, 0.8 kb

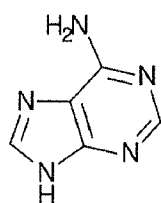
*Hind*III と *Xho*I : 0.1, 0.3, 0.4, 0.5, 0.7 kb

例

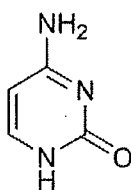


(次頁に続く)

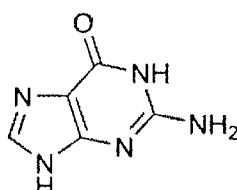
問2 制限酵素地図が予想されたものと一致したので、得られた cDNA 断片がタンパク質 X をコードしていることをさらに確認するために、サンガー法を用いて塩基配列を決定しようと考えた。サンガー法を行うために 2 本鎖 DNA の鎖間の水素結合を切断して 1 本鎖に分離した。2 本鎖 DNA は A, C, G, T のどの塩基間で水素結合を形成しているかを答えよ。また、それぞれの相補的塩基対で形成される水素結合を下図を参考にして示せ。なお、水素結合は点線を用いて表せ。



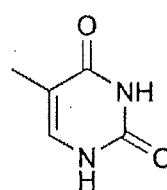
アデニン (A)



シトシン (C)



グアニン (G)



チミン (T)

問3 サンガー法を行う際、間違ってジデオキシ ATP (ddATP) を適正量の 10 分の 1 しか入れていなかった。このことにより、どのような結果になってしまうか予想して、理由と共に述べよ。

問4 正しい手法で再度サンガー法を行ったところ、この cDNA 断片はタンパク質 X の全長をコードしていることが分かったが、この cDNA 配列とゲノム DNA 中のタンパク質 X 遺伝子の配列には違いがあった。どのような違いがあると考えられるか答えよ。また、その違いにどのような生理的意義があるかを述べよ。なお、一連の遺伝子工学的操作で塩基配列に変異は生じなかったものとする。

問5 この cDNA を哺乳類細胞用の発現ベクターに組み込み哺乳類細胞でタンパク質 X の発現を行った。そして、ウェスタンブロット法によって発現を確かめたところ、予想される分子量より大きな位置にタンパク質 X のバンドが検出された。この結果について考えられる理由を一つ挙げ、また、そのことによってもたらされるタンパク質 X の予想される生理的変化を述べよ。なお、一連の遺伝子工学的操作で塩基配列に変異は生じなかったものとする。

化学-8

次の文章を読み、下の設問(問1～6)に答えよ。

あるタンパク質 Y を動物組織から精製した。タンパク質 Y のアミノ酸配列を決定するため種々の実験を行い以下の結果を得た。

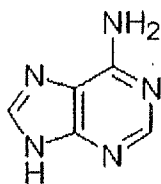
- (1) タンパク質 Y を還元および S-アルキル化したところ、2 本のポリペプチド鎖に分離した。それらをそれぞれ Y1 鎖、Y2 鎖と呼ぶことにする。
- (2) Y1 鎖をトリプシンあるいはキモトリプシンで切断したところ、次のアミノ酸配列のペプチド断片を得た。ただし、(ア)～(カ)にはトリプシン消化断片とキモトリプシン消化断片の両者が含まれており、S-アルキル化は示していない。
- | | |
|-------------------------------------|-------------------------------------|
| (ア) Gln-Cys-Asn-Ser-Glu | (イ) Glu-Cys-Leu-Glu-Ser-Trp-Met-Arg |
| (ウ) Ala-Ser-Cys-Met-Thr-Tyr | (エ) Ala-Lys-Glu-Cys-Leu-Glu-Ser-Trp |
| (オ) Ala-Ser-Cys-Met-Thr-Tyr-Ala-Lys | (カ) Met-Arg-Gln-Cys-Asn-Ser-Glu |
- (3) Y2 鎖のアミノ酸配列を決定したところ、次の配列が得られた。ただし、S-アルキル化は示していない。

Val-His-Glu-Ile-Phe-Met-Gly-Cys-Ala-Lys-Thr-Gly-Ser-Cys-Gln-Phe-Asp-Leu

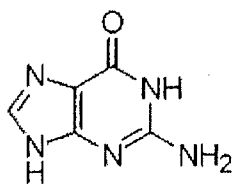
- 問1 Y1 鎖のアミノ酸配列を記せ。
- 問2 トリプシンおよびキモトリプシンの基質特異性をそれぞれ述べよ。
- 問3 動物組織から種々のカラムクロマトグラフィーを組み合わせでタンパク質 Y を精製するときに、各カラムクロマトグラフィー後のタンパク質 Y の純度を調べる方法を述べよ。
- 問4 タンパク質 Y は亜鉛イオン存在下で六量体であり、非存在下では単量体である。どのような実験を行うと、このことを示す情報が得られるか、概略を述べよ。
- 問5 Y1 鎖と Y2 鎖は少なくとも 1 本のジスルフィド結合で連結されていることが (1) からわかるが、それ以上の情報はない。その場合タンパク質 Y のジスルフィド結合の組合せが何通り考えられるかを過程も含めて答えよ。
- 問6 タンパク質 Y のジスルフィド結合が問5の組合せのうちどれなのかを決めたい。実験の概略を述べよ。

化学-8

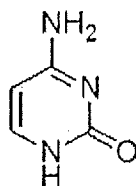
DNA と RNA に関して、下図を参考にして以下の設問（問1～7）に答えよ。



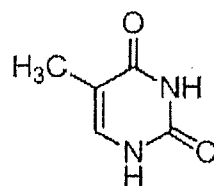
アデニン (A)



グアニン (G)



シトシン (C)



チミン (T)

- 問1 DNA の塩基配列を決定する方法（サンガー法）について、手順を含め説明せよ。
- 問2 ある生物がもつ2本鎖 DNA がシトシンを 40%含むとき、アデニンの含有百分率を計算式とともに答えよ。また、この DNA をもつ生物はどのような環境に適応できると考えられるか述べよ。
- 問3 2本鎖 DNA が1本鎖 DNA に融解したときに、260 nm の吸収はどうなるか答え、その理由を述べよ。
- 問4 水溶液中の Na^+ 濃度を増加させたときに、2本鎖 DNA の融解温度はどうなるかを答えよ。また、その理由を述べよ。
- 問5 DNA と RNA を構成するヌクレオシドの基本構造の違いを述べよ。また、RNA を構成する塩基の内、DNA を構成する塩基とは異なるものの名称と構造を記せ。
- 問6 DNA と RNA の基本構造および塩基の差異から生じる化学的・生物学的性質の違いを3つ挙げ、説明せよ。
- 問7 以下の DNA を鋳型にして RNA を合成したときの配列を答えよ。なお、RNA 配列の 5' と 3' の向きが分かるように記載せよ。

5'-ATGTCAAAACCCTCTGCGCAT-3'