

平成25年度第1次募集（平成24年10月入学を含む）
新潟大学大学院自然科学研究科博士前期課程入学者選抜試験問題

一般選抜

数理物質科学専攻
化学（A2）

専門科目（化学）

注意事項

1. この問題冊子は、試験開始の合図があるまで開いてはならない。
2. 問題は、表紙を除いて全部で7ページある。全ての問題（[1]～[3]）に解答すること。
3. 解答用紙は全部で7枚ある。解答は、問題ごとに指定された解答用紙（[1]の間1, 間2用、[1]の間3用、[2]の間1用、[2]の間2, 間3用、[2]の間4, 間5用、[3]の間1, 間2用、[3]の間3, 間4用）にそれぞれ記入すること。また、受験番号を指定された枠内にそれぞれ必ず記入すること。必要な場合、裏面を使用してもよい。
4. 解答時間は9:00～12:00の180分である。その間は退出することができない。
5. 下書きは、下書き用紙（2枚）および問題冊子の余白を使用すること。
6. 印刷不鮮明な箇所や落丁のある場合は申し出ること。
7. 問題冊子と下書き用紙（2枚）は持ち帰ること。

[1]

問1 塩化物イオンを含む試料溶液の pH を 7 付近に調整し、これに硝酸銀標準溶液を滴下していくと、塩化銀(AgCl)の沈殿が生じる。塩化物イオンの定量法であるモール(Mohr)法は、指示薬としてクロム酸カリウム溶液を試料溶液に加えておき、クロム酸銀(Ag₂CrO₄)の赤色沈殿の生成を利用して終点を判定する。モール法に関して、次の問いに答えよ。必要があれば次の値を用いよ。なお、二クロム酸イオンの生成は考えなくて良い。また、計算結果は指数形式のままでもよい。

塩化銀の溶解度積 : $\log K_{sp,AgCl} = -9.7$

クロム酸銀の溶解度積 : $\log K_{sp,Ag_2CrO_4} = -11.5$

クロム酸(H₂CrO₄)の酸解離定数 : $pK_{a1} = -0.7, pK_{a2} = 6.5$

$\log 2 = 0.30, \log 3 = 0.48, \log 5 = 0.70, 2^{1/2} = 1.4, 3^{1/2} = 1.7$

- (1) 当量点での銀イオンの濃度を求めよ。
- (2) 当量点でクロム酸銀が沈殿し始めるのに必要なクロム酸イオンの濃度を、求めよ。
- (3) クロム酸の総濃度を (2) の濃度に保ったまま、溶液の pH を 5.5 にしたときのクロム酸イオンの濃度を求めよ。
- (4) 試料の pH を中性付近(6.5~10)にして行うべきモール法を pH 5.5 で行った場合、塩化物イオンの定量値は中性で行った場合の何倍となるか。

問2 物質による種々の電磁波の吸収を利用した機器分析法のうち、主に定量分析に用いられる方法と、主に構造解析に用いられる方法をそれぞれ1つあげ、原理をそれぞれ簡潔に説明せよ。

[1]は次ページへつづく

問3 ^{99m}Tc は放射性医薬品としてよく用いられる半減期 6 時間の放射性核種である。一般には半減期 66 時間の ^{99}Mo が販売されており、 ^{99}Mo の壊変生成物として ^{99m}Tc が得られる。次の問いに答えよ。必要があれば $\ln 2 = 0.69$ 、 $\ln 11 = 2.4$ を用いよ。なお、 ^{99}Mo は 100% の確率で ^{99m}Tc に壊変するものとする。

- (1) ^{99}Mo はどのような様式で ^{99m}Tc に壊変するか。理由とともに答えよ。
- (2) もともと ^{99m}Tc は存在せず ^{99}Mo のみ存在したとして、それぞれの核種の放射能が経過時間とともにどのように変化するか、特徴がわかる簡潔なグラフを描け。
- (3) ^{99}Mo のみが存在した状態から、壊変によって成長した ^{99m}Tc の放射能が最大となるのは何時間後か。有効数字 2 桁で求めよ。
- (4) 体内に取り込まれた Tc が放射壊変を考えずに代謝により半数を排泄するのにかかる時間が 16 時間だとすると、ある時刻から体内にある ^{99m}Tc が半数となるのに何時間かかるか。有効数字 2 桁で求めよ。
- (5) Tc の原子半径は、同族の Mn および Re と比較すると Re によく似ている。その理由を説明せよ。

[2]

問1 次の問いに答えよ。

- (1) フェノール、*m*-ニトロフェノール、*p*-ニトロフェノールの pK_a はそれぞれ 10.0、8.4、7.2 である。 pK_a の違いを、ニトロ基の誘起効果と共鳴効果から説明せよ。
- (2) シクロヘキサンが二つ縮合したデカリン ($C_{10}H_{18}$) には2種類の異性体 A、B が存在する。異性体 A の 1H NMR を、重水素化クロロホルム ($CDCl_3$) 溶液中、室温で測定したところ、5種類のピーク（カップリングを除外）が観測された。一方異性体 B は3種類のピーク（カップリングを除外）が観測された。異性体 A、および B の構造式を立体化学がわかるように書け。またなぜ 1H NMR の測定結果から異性体 A、および B の構造式を決定できたのか、その理由を書け。

[2]は次ページへつづく

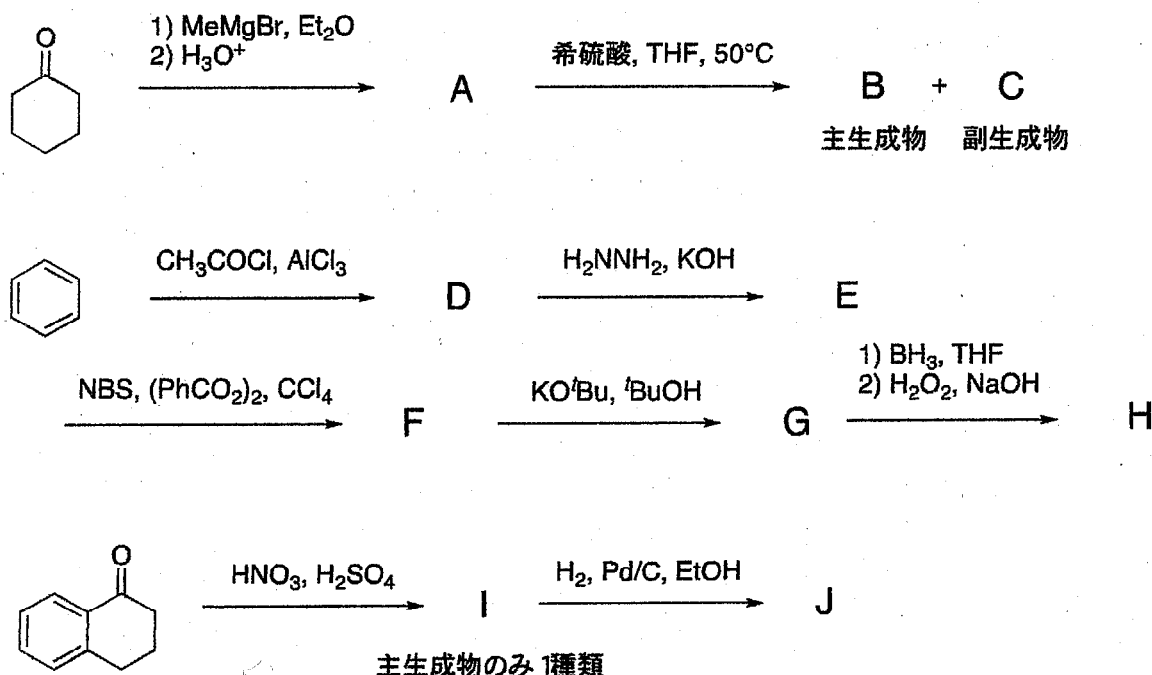
問2 次の問いに答えよ。

(1) 化合物 A、B、C、D、E は分子式 $C_9H_{11}Br$ の異性体のいずれかである。下にあげる実験事実から、それぞれに当てはまる構造式を書け。なお、絶対配置が決定している化合物は、絶対配置もわかるように書け。

- 化合物 A から D にジメチルホルムアミド (DMF) 中 NaCN を作用させると、反応は二次の速度式に従い、その相対的な反応速度は $A > B > C > D$ であった。
- 化合物 E は DMF 中 NaCN を作用させても未反応であった。
- 化合物 B、C ならびに D は光学活性であり、いずれもその立体中心は S の絶対配置をもっていた。DMF 中 NaCN による C と D の反応で得られる生成物の立体中心は R の絶対配置をもっていた。一方、化合物 B との反応で得られる生成物の立体中心は S の絶対配置をもっていた。
- ^{13}C NMR の完全デカップリングスペクトル (プロトンとのカップリングが消失したスペクトル) では、化合物 A は 5 本、B は 5 本、C は 5 本、D は 4 本、E は 4 本のピークが観測された。

(2) 化合物 A と E のエタノール溶液に $AgNO_3$ を加えたところ、化合物 A の試験管は何も変化がなかったが、化合物 E の試験管からは直ちに多量の淡黄色の固体が析出した。化合物 E の試験管内でおこった反応の反応式を書け。また化合物 E のみ変化が起きた理由を書け。

問3 次の反応の化合物 A から J の構造式を書け。



(注) NBS: *N*-ブロモスクシンイミド、THF: テトラヒドロフラン

[2] は次ページへつづく

問4 グリシンについて次の問いに答えよ。ただし、カルボキシル基およびプロトン付加したアミノ基の pK_a はそれぞれ 2.4 と 9.8 とする。

- (1) 中性水溶液中でのグリシン分子の分子構造をイオン型で示せ。またなぜそのような構造になるか説明せよ。
- (2) グリシンのみからなるトリペプチドの中性水溶液中における分子構造をイオン型で示せ。また、単一のグリシンのカルボキシル基の pK_a はグリシンのトリペプチド中のカルボキシル基の pK_a より高いか低いかわせ、理由も述べよ。
- (3) 中央にプロリン、両端にグリシンをもつトリペプチドは、グリシンのみからなるトリペプチドと、主鎖の立体構造が異なっている。プロリンがどのように影響しているか説明せよ。

問5 核酸に関する次の問いに答えよ。

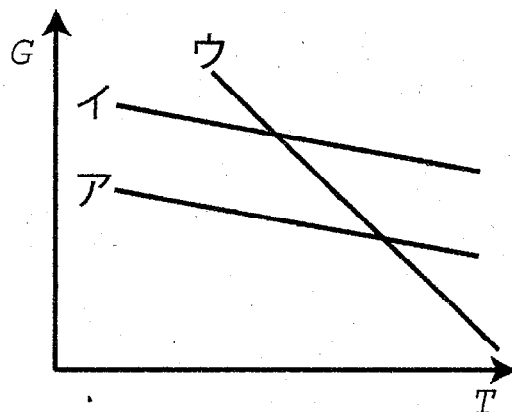
- (1) 生物の遺伝情報を子孫に伝える生体高分子と、生体高分子を構成している分子の単位の名称を書け。この分子の単位を構成する主要な3種の成分について分子の特性がわかるように説明せよ。なお、分子名は略号を用いず正式名称を用いよ。
- (2) 遺伝情報を子孫に伝える生体高分子は、生体内で数珠状の構造体を形成し、これが折りたたまれ染色体となる。数珠状の構造体の名称と、この構造を形成するために必要なタンパク質の名称を書け。
- (3) 遺伝情報によりタンパク質のアミノ酸の配列が規定される。遺伝情報を直接アミノ酸に変換する核酸分子の名称を書け。またその分子構造の特徴と機能について説明せよ。

[3]

問1 溶媒 A と溶質 B の混合溶液に関する次の問いに答えよ。

(1) 溶液において、溶媒の組成と平衡蒸気中の物質 A の分圧の関係を表すラウールの法則を説明せよ。

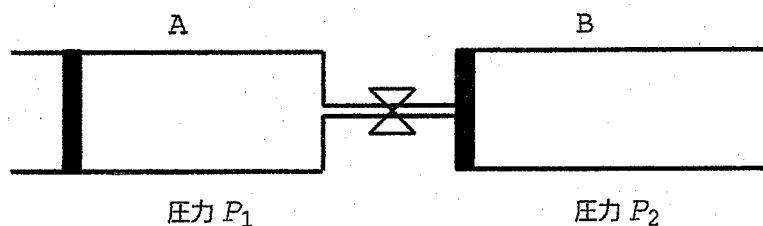
(2) 右図は、下の a) から c) の状態にある溶媒 A のモル自由エネルギー G の温度変化を模式的に描いたものである。それぞれの状態に当てはまる直線を図中の記号アからウで答えよ。また、選んだ理由を書け。



- a) 純溶媒 A
- b) ある組成の A-B 混合溶液中の A
- c) 気体状態の物質 A

問2 下の図は熱を通さない壁でできた容器 A、B をバルブでつないだものを表している。それぞれの容器にはピストンが付いている。最初、容器 A 内にのみ気体が存在し、圧力と体積は P_1 、 V_1 であった。その後ピストンを移動しすべての気体を容器 B へ移した。この時の圧力と体積は P_2 、 V_2 となった。この変化に関して次の問いに答えよ。

- (1) ピストン A および B 内の圧力が常に一定であったとき、気体をピストン A から追い出すために外部から与えた仕事 w_1 を求めよ。また、気体がピストン B 内に入るためにピストンに対して与えた仕事 w_2 を求めよ。
- (2) この変化の際の気体の内部エネルギー変化 ΔU を表す式を求めよ。
- (3) この変化の際の気体のエンタルピー変化 ΔH が $\Delta H=0$ を満たすことを示せ。



[3]は次ページに続く

問3 ブタジエン ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$) の π 軌道について、単純 Hückel 法を適用し、さらに2個のエチレンの相互作用から形成されるものとして、次の問いに答えよ。

- (1) 全ての軌道について、軌道エネルギーを図示し、分子軌道の係数も考慮して、対応する軌道の形を描け。また、電子を書き入れ、HOMO を示せ。なお、軌道エネルギーのエネルギー値を示す必要は無い。
- (2) 中央の C-C 結合の原子間距離は通常の単結合より短い。この理由を分子軌道の考えから説明せよ。

問4 反応系 $\text{A} + 3\text{B} \rightleftharpoons 2\text{C}$ について、初期濃度を $[\text{A}] = [\text{A}]_0$ 、 $[\text{B}] = 3[\text{A}]_0$ 、 $[\text{C}] = 0$ とし、温度 T と圧力 P が一定のもとで反応させ、平衡に達した。このとき、A と C の濃度がちょうど等しかった。次の問いに答えよ。

- (1) Gibbs モル自由エネルギー変化 (ΔG^0) を、平衡における成分の圧力 (P_A , P_B , P_C) で表せ。ただし、Gibbs モル自由エネルギーの圧力変化は $G = G^0 + RT \ln P$ で与えられる。
- (2) 平衡条件から、具体的に平衡定数 K_p を計算し、既約分数で表せ。