

平成27年度第1次募集（平成26年10月入学含む）
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

一般入試

数理物質科学専攻

化学

A2

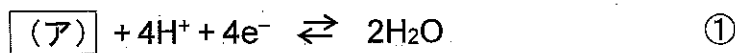
専門科目（化学）

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、全部で6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6枚ある。解答は、問題ごとに指定された解答用紙（[1]の間1、問2用、[1]の間3、問4用、[2]の間1、問2、問3用、[2]の間4、問5用、[3]の間1、問2用、[3]の間3、問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 水の酸化反応①および還元反応②について、以下の問い(1)から(5)に答えよ。ただし、気体は全て理想気体であり、全ての活量係数を1とする。また、気体定数は R 、絶対温度は T 、ファラデー定数は F を用いよ。



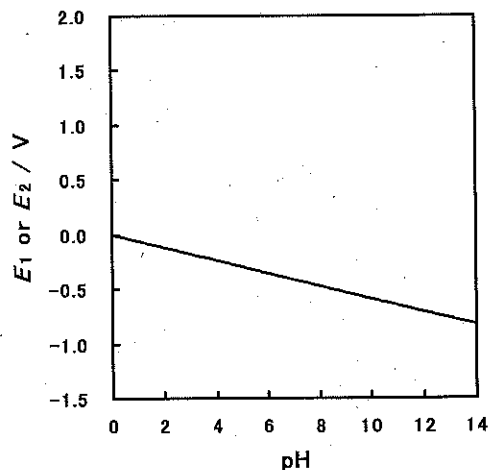
(1) 空欄(ア)および(イ)にあてはまる最も適当な化学式または数値を答えよ。

(2) ①式の電位 E_1 を pH の関数として表せ。ただし、標準酸化還元電位は E_1° 、 $\boxed{\text{(ア)}}$ の分圧は p_1 を用いよ。

(3) ②式の電位 E_2 を pH の関数として表せ。ただし、標準酸化還元電位は E_2° 、 H_2 の分圧は p_2 を用いよ。

(4) 右図は、 $p_2 = 1 \text{ atm}$ として E_2 を pH に対してプロットしたものである。右図を参考にして E_2° を求めよ。

(5) E_1 を pH に対してプロットせよ。ただし、 $p_1 = 1 \text{ atm}$ 、 $E_1^\circ = 1.2 \text{ V}$ とする。



水の酸化還元電位 vs. pH

問2 分光分析について、次の問い(1)から(3)に答えよ。

(1) 電磁波のエネルギー E を、Planck 定数 h と振動数 ν を用いて表せ。

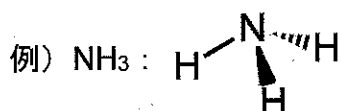
(2) Raman 散乱と赤外吸収の類似点および相違点をそれぞれ簡潔に述べよ。ただし、散乱・吸収の相違は除く。

(3) 広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) の原理と得られる情報について、概ね 150 字程度で説明せよ。

[1]は次ページへつづく

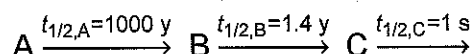
問3 水素化ホウ素類（ボラン類）に関する次の問い（1）から（3）に答えよ。

- (1) ボラン類に見られる橋かけ水素 (B-H-B) の結合に関与している電子の数を書け。また、このような結合の名称を何というか書け。
- (2) ボラン (BH_3) とジボラン (B_2H_6) の構造式を書け。例にならって立体構造が分かるようにせよ。また、それぞれの構造をとる理由を簡潔に書け。



- (3) B_3H_9 について、通常の B-H 結合と B-B 結合の総数を α 、橋かけ水素 (B-H-B) の結合の総数を β としたとき、
 - (ア) α および β と価電子の総数との関係
 - (イ) α および β と結合に関与する軌道の数との関係
 - (ウ) α および β の値
 をそれぞれ書け。

問4 核種 A, B および C は次のような放射壊変系列をつくり、半減期はそれぞれ 1000 年、1.4 年および 1 秒である。



次の問い（1）から（3）に答えよ。ただし、はじめに核種 A のみが存在し、そのときの放射能を A_0 とする。また、 $\ln 2 = 0.69$ 、 $1 \text{ y} = 3.2 \times 10^7 \text{ s}$ とし、必要があれば $\exp(x) \approx 1 + x$ ($|x| \ll 1$) の近似式を使用せよ。

- (1) 壊変により核種 A の放射能が 0.10 % だけ減少するのにかかる時間を有効数字 2 桁で求めよ。
- (2) はじめから核種 B の半減期だけ時間が経過したとき、核種 B の放射能は A_0 の何倍か、有効数字 2 桁で求めよ。
- (3) 核種 C が核種 A と永続平衡に達するのに必要な最も短い時間は次の 7 つのうちどれか、理由とともに答えよ。

1 s 10 s 1000 s 0.14 y 1.4 y 14 y 140 y

[2]

問1 AlCl_3 存在下、ベンゼンと 2-クロロ-3-メチルブタンとの Friedel-Crafts 反応はカルボカチオンの転位を伴って起こる。生成物の構造を書き、反応機構を説明せよ。

問2 *tert*-ブチルメチルエーテルは、アルコールとハロゲン化アルキルを原料とする Williamson エーテル合成で得ることができる。次の問い(1)と(2)に答えよ。

(1) 2-メチル-2-プロパノールとヨードメタンから合成する方法を書け。

(2) メタノールと 2-クロロ-2-メチルプロパンを原料とした場合、*tert*-ブチルメチルエーテルは得られず、他の化合物が主生成物として得られる。この化合物の構造を書き、生成した理由を説明せよ。

問3 単一の異性体である 2-ブテンを *m*-クロロ過安息香酸と反応させて **A** を合成し、次いで **A** を酸水溶液で処理したところジオール **B** が得られた。**B** をアセトンと 2,2-ジメトキシプロパンに溶かし、触媒量のパラトルエンスルホン酸を加えて反応させたところ **C** が得られた。**C** の ^1H NMR 測定により次のデータが得られた。 δ 1.13 (6H, d, $J = 5.9$ Hz), 1.32 (3H, s), 1.44 (3H, s), 4.22 (2H, m)。次の問い(1)から(4)に答えよ。

(1) **C** の構造を書け。立体化学も示すこと。

(2) **B** の構造を Fischer 投影式で書け。

(3) **A** の構造を書け。立体化学も示すこと。

(4) **A** から **B** が生成する反応機構を書け。

[2]は次ページへつづく

問4 タンパク質の構造と機能について、次の問い(1)から(3)に答えよ。

- (1) 生体内のタンパク質は通常20種類のアミノ酸から構成される。その中で、中性のpHで負に帯電するアミノ酸2種の名称と一文字表記を書け。また、それらのFischer投影による構造を書け。
- (2) タンパク質の2次構造として β シート構造がある。 β シート構造は平行と逆平行の2つの構造を取りうるが、どちらが安定か書け。また理由も説明せよ。
- (3) タンパク質の3次構造形成について、アミノ酸側鎖が関係する相互作用、または結合の名称を4つ示し、それらを形成するアミノ酸の組み合わせを書け。

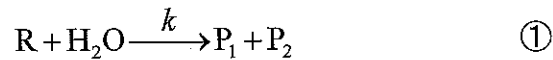
問5 下記は真核生物由来タンパク質AをコードしているDNA配列の一部である。以下の問い(1)から(3)に答えよ。

```
5' -GCGATTACGCCAAGCTCGAAATTAACCCTCACTAAAGGGAACAAAAGCTGGAGCTCCACC  
GCGGTGGCGGCCGCCACCATGGATTACAAGGACGACGACGATAAGAGCCCGGGCGGATCC  
TCCACCGCCGCTTCTATTAAAGGTTGGGCTTCGGAATCGTTTTCCGGGACGCCGGCTGG  
AGGATCCTCCACTGAAACACGGAAGGAGACAATACCGGAAGGAACCCGCGCTATCACGGC-3'
```

- (1) DNAの構成成分であるピリミジン塩基とプリン塩基の名称をすべて書け。
- (2) 上記の下線部領域をPCR (polymerase chain reaction)により増幅させる際、使用する15塩基からなる2種のプライマーの配列を例に倣って示せ。
例) プライマー1: 5'-GATCTATCCAGATCC-3'
プライマー2: 5'-TCGATTAAGACATGA-3'
- (3) RNAはDNAに比べてアルカリ性条件下では極めて不安定である。その理由を説明せよ。

[3]

問1 化合物 R の加水分解によって生成物 P₁ および P₂ が生成する化学反応とその速度式は、それぞれ①式と②式である。以下の問い (1) から (3) に答えよ。



$$-\frac{d[R]}{dt} = \frac{d[P_1]}{dt} = \frac{d[P_2]}{dt} = k[H_2O][R] \quad \text{②}$$

- (1) この反応が R の濃度に関する擬一次反応とみなせるために必要な反応条件を説明せよ。
- (2) R の濃度に関する擬一次反応のみかけの速度定数を k' とし、時刻 $t=0$ において $[R] = [R]_0$ としたときの $[R]$ の時間変化を、 $[R]_0$ 、 k' および t を用いて表せ。
- (3) 時刻 $t=0$ において $[P_1] = 0$ としたときの $[P_1]$ の時間変化を、 $[R]_0$ 、 k' および t を用いて表せ。

問2 二原子分子の核間距離 r に対するポテンシャルエネルギーの近似解として、③式で表されるモーสปテンシャルが知られている。以下の問い (1) と (2) に答えよ。

$$V(r) = D(1 - e^{-\beta(r-r_0)})^2 \quad \text{③}$$

ただし、パラメーター D 、 r_0 および β は正の数である。

- (1) V を縦軸、 r を横軸にとってモーสปテンシャルを図示し、 r_0 および D を図内に示してその物理的意味を簡潔に述べよ。
- (2) r が r_0 に近い値の領域では、③式が調和振動子のポテンシャルを表す④式

$$V(r) = \frac{1}{2}k(r-r_0)^2 \quad \text{④}$$

で近似できることを示し、 k を D および β を用いて表せ。

[3]は次ページへつづく

問3 ⑤式で示される気体のジュールトムソン係数 μ について、以下の問い(1)から(3)に答えよ。

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = \frac{V(T\alpha - 1)}{C_p} \quad \text{⑤}$$

ここで、 T は絶対温度、 P は圧力、 H はエンタルピー、 V は体積、 α は定圧熱膨張率、 C_p は定圧熱容量である。

- (1) 縦軸に絶対温度、横軸に圧力をとって、等エンタルピー線の挙動およびジュールトムソン係数の符号が変化する領域の概略を示して説明せよ。
- (2) 理想気体では $\mu=0$ となることを示せ。
- (3) 冷媒として機能するための μ の条件を示し、その理由を説明せよ。

問4 ある単原子分子のみからなる理想気体が、一辺の長さが L の立方体の容器に入っている。この気体分子の並進運動の1次元 (x 軸方向) の分子分配関数⑥式

$$q_x^T = \sum_{n=1}^{\infty} \exp \left\{ -\frac{h^2}{8mL^2 kT} (n^2 - 1) \right\} \quad \text{⑥}$$

は、室温では⑦式のように近似できることを示せ。

$$q_x^T = \frac{L}{h} \sqrt{2\pi m kT} \quad \text{⑦}$$