

平成 10 年度

九州大学大学院理学研究科化学専攻
入試問題

基礎化学

(13 : 30 ~ 16 : 00)

注意事項

- 1) 6 科目の中から 5 科目を選択し解答すること。
- 2) 解答用紙の各欄に受験科目名、問題番号、受験番号および氏名を記入すること。採点時に点線の箇所で切り離すので、科目名および問題番号は必ず 2 カ所記入すること。科目名は基礎無機化学、基礎有機化学などとする。
記入しない場合、採点できず 0 点になることもある。
- 3) 整理番号欄には記入しないこと。
- 4) 基礎無機化学、基礎有機化学、基礎物理化学、基礎分析化学および基礎生物化学は解答用紙は 2 枚。問題 1、2 を別の用紙に解答すること。
基礎構造化学の解答用紙は 1 枚。
- 5) 配布された解答用紙 10 枚を白紙も含めてすべて提出すること。
- 6) 解答用紙の裏には何も書かないこと。

基礎無機化学

1. 窒素、酸素、フッ素の電子構造をそれぞれ分子軌道のエネルギー準位図を書いて示し、これらの分子の結合と反応性について分子軌道論的観点から説明せよ。
2. 次のそれぞれについて例を挙げて説明せよ。
 - (a) 擬ハロゲン化物
 - (b) 共有結合性結晶と分子性結晶
 - (c) 金属クラスター化合物

基礎有機化学

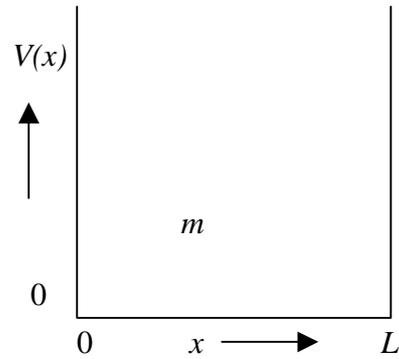
1. 酸については、ブレンステッド (Brønsted) 酸およびルイス (Lewis) 酸の二種類の定義がある。
適切な有機反応の例を挙げ、それぞれの酸の定義を説明せよ。
2. 代表的なカルボン酸誘導体四種の一般的名称および構造式を例にならって書け。また、酢酸の四種の誘導体を例にとり、加水分解の起こり易さの順序を示し、その理由を説明せよ。

例： 一般的名称 構造式
 エーテル R O R'

基礎構造化学

1. 下のようなポテンシャル $V(x)$ によって表される 1 次元の箱に閉じ込められた質量 m の粒子について、次の問に答えよ。

$$V(x) = \begin{cases} 0 & 0 < x < L \\ \infty & x < 0 \text{ または } x > L \end{cases}$$



- 箱の内部においてこの粒子が満足しなければならない時間に依存しないシュレーディンガーの方程式を記せ。
- 固有関数（実関数、規格化しなくて良い）及びエネルギー固有値の一般式を求めよ。
- エネルギーの最も低いものから 3 つ選び、エネルギー準位と固有関数を図示せよ（ポテンシャルのグラフを描き、その中に図示すること）。

基礎物理化学

1. 質量 w のベンゼンをボンベ熱量計中の容積が変化しない金属製の容器内において温度 298.15 K (T) で完全に燃焼させたところ、熱量計の温度が ΔT 上昇した。この熱量計で同じ温度上昇を起こすのに一定電流 i を抵抗 r の電熱線に流したところ時間 t を要した。気体は完全気体(理想気体)とし、反応物のベンゼンと生成物の水は液体であり液体の体積変化はないものとして以下の問に答えよ。(a), (c), (d)および(e)は記号を使って式で表し、(b)は数値で答えよ。ベンゼンの分子量は M とし、必要ならば気体定数 R を用いよ。

- 燃焼時に発生した熱量 q はいくらか。
- このベンゼンの燃焼反応に伴う気体の物質量的変化 Δn_g はベンゼン 1 mol 当たりいくらか。
- この燃焼反応の内部エネルギー変化 ΔU はベンゼン 1 mol 当たりいくらか。
- 温度 T におけるこの燃焼反応のエンタルピー変化 ΔH はベンゼン 1 mol 当たりいくらか。
- 反応のヘルムホルツ(自由)エネルギー変化 ΔA は系のヘルムホルツ(自由)エネルギー A と反応進(行)度 ξ によってどのように表されるか。

2. 以下の問に答えよ。

(a) $A + B \rightarrow C$ の不可逆二次反応において、 A, B, C の初期濃度をそれぞれ $0.500, 0.500, 0\text{ mol dm}^{-3}$ とする。反応速度定数 k を $0.100\text{ mol}^{-1}\text{ dm}^3\text{ s}^{-1}$ とし、 50.0 秒後の反応速度はいくらか。有効数字 3 桁まで求めよ。

(b) 可逆電池 $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+} \quad \text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$ の起電力 $E(\text{V})$ の温度変化を測定したところ $E/\text{V} = 1.100 + 2.012 \times 10^{-4} [(\text{ / }) - 25.0]$ が得られた。ここで (/) は摂氏温度である。 25.0 におけるこの電池反応のギブズ(自由)エネルギー変化 ΔG とエントロピー変化 ΔS はいくらか。有効数字 3 桁まで求めよ。ただし、ファラデー定数 F を $9.65 \times 10^4\text{ C mol}^{-1}$ とする。

基礎分析化学

1. 標線は明瞭であるが、体積（容量）の表示が消えたホールピペットがある。ホールピペットの体積を重量法と容量法で測定したい。比較的精度がよく、操作が簡単な方法を各一例示せ。

重量法：

容量法：

2. 以下に示す(1)、(2)のそれぞれの滴定において、当量点で残存する被滴定成分 (Cl^- および NH_3) の容量モル濃度を有効数字2桁で示せ。ただし、滴定を行っている条件での AgCl の溶解度積は $1.0 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ 、アンモニアの塩基解離定数 ($K_B = [\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]/[\text{NH}_3]$) は $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ 、水のイオン積は $1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ 、すべての溶存種の活量係数は1とする。

	被滴定溶液	滴定溶液
(1)	0.10 mol dm^{-3} NaCl	0.10 mol dm^{-3} AgNO ₃
(2)	$0.020 \text{ mol dm}^{-3}$ NH ₃	$0.020 \text{ mol dm}^{-3}$ HCl

基礎生物化学

1. 水素結合は生体高分子化合物において、それぞれに特有な立体構造を構築する構造要因として重要な役割をもっている。次の生体高分子について、以下の設問に答えよ。

(a) タンパク質 (b) セルロース (c) DNA

(1) 構成単位の名称を記せ。

(2) 特有の規則的な立体構造の形状を述べ、これらの規則構造において水素結合はどのように形成されているか、簡潔に説明せよ。

2. 基質 **S** の濃度を変化させて、酵素 **E** による生成物の合成における初速度 (v) を測定し、結果を表に示してある。以下の設問に答えよ。なお、解答にあたっては、グラフ用紙を印刷した専用の解答用紙を用いよ。

(a) グラフを用いてこの反応のミカエリス定数 K_m および最大速度 V_{max} を求めよ。

[S] (mM)	v (nmol · min ⁻¹)
0	0
0.125	2.00
0.250	3.33
0.500	5.00
1.00	6.67
2.00	8.00

- (b) 上の反応系に一定量の阻害剤 **Q** を加えて測定したところ、 V_{max} は (a) の値と変わらず、 K_m は大きくなった。一方、別の阻害剤 **R** を一定量加えると、(a) の値に対し V_{max} は減少し、 K_m は変わらなかった。それぞれの阻害剤はどのような様式で酵素反応を阻害しているか、その名称を書き、それぞれにおける酵素、基質、阻害剤間の相互作用について、パラメータ変化と関連付けて説明せよ。

平成 10 年度

九州大学大学院理学研究科化学専攻
入試問題

専門化学

(9:30 ~ 12:30)

注意事項

- 1) 6 科目の中から入学願書に記入した 3 科目を選択し解答すること。
- 2) 解答用紙の各欄に受験科目名、問題番号、受験番号および氏名を記入すること。採点時に点線の箇所ですり離すので、科目名および問題番号は必ず 2 カ所記入すること。科目名は無機化学、有機化学などとする。
記入しない場合、採点できず 0 点になることもある。
- 3) 整理番号欄には記入しないこと。
- 4) 無機化学、構造化学、物理化学および生物化学は解答用紙は 2 枚。問題 1、2 を別の用紙に解答すること。
有機化学および分析化学は解答用紙は 3 枚。問題 1、2、3 を別の用紙に解答すること。
- 5) 配布された解答用紙 8 枚を白紙の場合も含めてすべて提出すること。
- 6) 解答用紙の裏には何も書かないこと。
- 7) 構造化学の問題用紙は 2 枚、生物化学の問題用紙は 3 枚である。

無機化学

1. 以下の問に簡潔に答えよ。

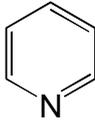
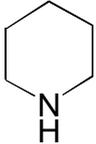
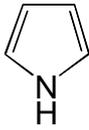
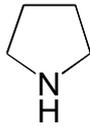
- (a) ランタニド収縮とはどのような現象か説明し、その原因について考察せよ。
- (b) 2族元素のフッ化物と塩化物について、水に対する溶解性の傾向を述べ、そのような傾向が現れる原因について考察せよ。
- (c) 窒素とリンの化学の違いの原因を二つ挙げ、それらが際立っている例を示せ。
- (d) O_2^{2-} , O_2^- , O_2^+ の名称は何か。それらを含む化合物をそれぞれ一つ選び、化学式を示せ。

2. 次の問に答えよ。

- (a) $[Co(NH_3)_2(gly)_2]^+$ (gly = glycinate) の可能な異性体をすべて図示せよ。
- (b) $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ を NH_3 で置換するときの逐次安定度定数 (生成定数) の対数値は $\log K_1 = 2.80$, $\log K_2 = 2.24$, $\log K_3 = 1.73$, $\log K_4 = 1.19$, $\log K_5 = 0.75$, $\log K_6 = 0.03$ である。このときの $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ の全安定度定数 $\log \beta_6$ を求めよ。
- (c) 次の錯体分子またはイオンについて不対電子の数を示せ。
 $[V(acac)_3]$ (acac⁻ = acetylacetonate) $[Fe(bip)_3]^{2+}$ (bip = 2,2'-bipyridyl) $[Ni(CO)_4]$
 $[Mn(CN)_6]^{3-}$ $[CoF_6]^{3-}$ $[Fe(C_5H_5)_2]$ ($C_5H_5^-$ = cyclopentadienide) $[PtCl_4]^{2-}$
 $[NiCl_4]^{2-}$
- (d) $[CoCl(H_2O)_5]^{2+}$ と $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ を水中で反応させたときの最終的な生成物を示せ。
- (e) 鉄アンモニウムミョウバン中の $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ は淡紫色であるが、これを水に溶かすと褐色を呈する。この理由を説明せよ。

有機化学

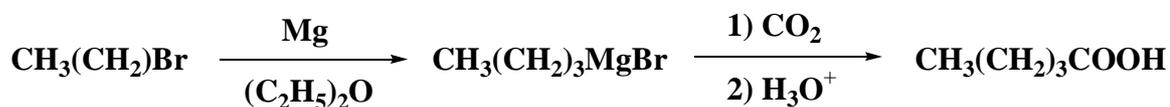
- シクロヘキセンから経路 A、B によりそれぞれ異なる 2 種の 1,2-ジオール I および II を得た。 I は光学分割が可能であったが II は光学分割不可能であった。
 - 立体化学を含めて I、II の構造式を書け。
 - II が光学分割できない理由を説明せよ。
 - 経路 A、B について反応試薬を挙げて説明せよ。
- ピリジン、ピロールは共に芳香族性をもつ環状の窒素化合物である。下表は極性と塩基性について構造が類似した飽和アミンと比較したものである。以下の設問に答えよ。

	ピリジン	ピペリジン	ピロール	ピロリジン
				
双極子モーメント / Debye	2.20	1.17	1.80	1.57
共役酸の pKa 値	5.5	11.2	- 3.8	11.1

- 双極子モーメントはピリジンとピペリジンでは同じ向きであるのに反し、ピロールとピロリジンでは逆向きであることを説明せよ。
 - ピリジン、ピロールおよび飽和アミンがそれぞれ異なる塩基性を示す理由を述べよ。
- 例にならって合成法の概略を示せ。

問題例 1-ブロモブタンからペンタン酸

解答例



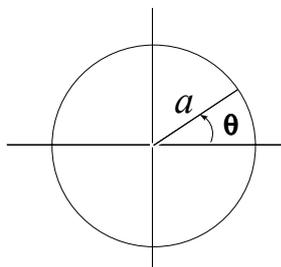
- プロペンから 3-ヒドロキシペンタン酸エチル
- クロロベンゼンから *p*-メトキシベンゾニトリル
- シクロヘキサノンからビスシクロ [4.4.0] デカン-3-オン
- ナフタレンから 2-アミノ安息香酸
- シクロヘキサノンから 1-メトキシ-2-メチルシクロヘキサン

構造化学

1. 原点を中心とする一定半径 a の環の上を運動する質量 m の 1 粒子の時間に依らないシュレーディンガー方程式は、極座標 (a, θ) により

$$(-\hbar^2/2ma^2)(d^2\psi(\theta)/d\theta^2) = E\psi(\theta)$$

と書くことができる。



- (a) この粒子の波動関数 $\psi(\theta)$ は

$$\psi(\theta + 2\pi) = \psi(\theta)$$

を満たすことを考慮して、エネルギー E と規格化された波動関数を求めよ。

- (b) この粒子は、ベンゼン環上の互いに相互作用していない 6 個の 電子の模型になる。電子スピンとパウリの排他原理を考慮して、ベンゼンの 6 個の 電子系の、基底状態と第一励起状態の電子配置を書け（ヘリウムの基底状態と第一励起状態の電子配置が、それぞれ、 $(1s)^2$ と $1s2s$ と書けるように）。

構造化学

2. O_2 分子の MO (分子軌道) は、エネルギーの低いものから順に $1\sigma_g, 1\sigma_u, 2\sigma_g, 2\sigma_u, 3\sigma_g, 1\pi_u, 1\pi_g, 3\sigma_u, \dots$ のように表される。但し数字は同じ対称種に属する MO を区別するためにつけられたものである。次の問に答えよ。
- (a) O 原子の基底電子配置は $(1s)^2(2s)^2(2p)^4$ のように表すことができる。但し $1s, 2s, 2p$ は AO (原子軌道) である。このやり方にならって O_2 分子の基底電子配置を表せ。
- (b) 上記の MO を結合性 MO、反結合性 MO、非結合性 MO に分類せよ。
- (c) O 原子の $2s$ AO の一次結合で近似される MO はどれか。また $2p$ AO の一次結合で近似される MO はどれか。すべて列挙せよ。
- (d) O_2 分子の基底電子状態は、 ${}^3\Sigma_g^-$ 状態である。この記号の $3, \Sigma, g, -$ はそれぞれ何を意味するか。
- (e) O_2^+ イオンの基底電子配置を記せ。また基底電子状態はどのような記号で表されるか。
- (f) ${}^{16}O_2, {}^{16}O_2^+, {}^{18}O_2, {}^{18}O_2^+$ の調和振動の波数 (ω_e) 及び平衡回転定数 (B_e) を下表に示す。A, B, C, D はそれぞれ ${}^{16}O_2, {}^{16}O_2^+, {}^{18}O_2, {}^{18}O_2^+$ のいずれか (理由を述べる必要はない)。

調和振動の波数と平衡回転定数 (cm^{-1})

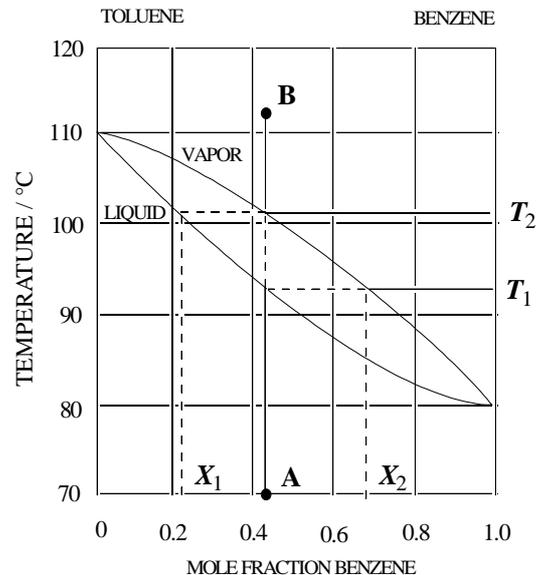
	A	B	C	D
ω_e	1490	1580	1769	1876
B_e	1.285	1.446	1.486	1.672

物理化学

必要なときには、ボルツマン定数 k を用いよ。

1. 次の問に答えよ。

- 熱力学系の自由度 (F) について説明せよ。
- 自由度を決める相律の式 ($F = C - P + 2$) を導け。ただし、 C は成分の数、 P は相の数とし、かつ成分間に化学平衡は存在せず、成分は非電解質とする。
- 右の図はベンゼンとトルエンの気液平衡に関する相図である。相図上の点 A から点 B に温度を上昇させるとき、系の状態変化を相図と相律を用いて説明せよ。



2. 体積 V の中に同種の粒子を N 個含む系を考える。この系の任意のひとつの微視的状态 i のエネルギー E_i を求めることは原理的には可能である。この微視的状态の相対的な実現確率 p_i については、基本的な仮定をすることが必要となる。

- この仮定を何と呼ぶか。
- 系のエネルギー E が一定に保たれている場合を考える。このとき、この系の微視的状态の総数を $\Omega(E, V, N)$ とする。(a)の基本的仮定を用いて、ひとつの微視的状态 i の規格化された実現確率 p_i を求めよ。
- このように系の 粒子数 N 、体積 V 、エネルギー E が一定な統計集団を何と呼ぶか。
- この系のエントロピー S を与える式を記せ。
- この系の温度 T を求めよ。
次にこの系が恒温槽と接しており、その温度が T に保たれている場合を考えよう。
- このように系の 温度 T 、体積 V 、粒子数 N が一定な統計集団を何と呼ぶか。
- この場合に、ひとつの微視的状态 i (エネルギー E_i) の相対的な実現確率 p_i を求めよ (規格化は不要)。
- 系の内部エネルギー U を求めよ。
- この実現確率 p_i の和を $Q(T, V, N)$ とする。 Q を何と呼ぶか。日本語および英語で答えよ。
- この系のヘルムホルツ (自由) エネルギー A を Q で表せ。

分析化学

1. 酢酸とアンモニアの混合溶液のような弱酸 HA (全濃度 $C_A \text{ mol dm}^{-3}$) と弱塩基 B (全濃度 $C_B \text{ mol dm}^{-3}$) の混合溶液を考える。ただし、HA に対して平衡定数 $K_A = [A^-][H^+]/[HA]$ が、また B に対して $K_B = [BH^+][OH^-]/[B]$ が成立するものとする。また、水のイオン積を K_w とする。以下の問に答えよ。

- (a) この溶液中の平衡を考える上で必要な 3 種類の濃度バランスを具体的に示し、その意味を簡単に説明せよ。
- (b) $[A^-]$ を C_A および $[H^+]$ を含む式で表せ。
- (c) 溶液中の $[H^+]$ 濃度は、 $[H^+]$ に関する 4 次式を解くことで求められる。この式中で、 $[H^+]$ を含まない定数項を記せ。

2. 以下の問に答えよ。

- (a) 吸光光度法は定量法として用いられる。この原理を下記の用語を使って、簡単に説明せよ。

モル吸光係数 (ϵ)、透過率 (T)、吸光度 (A)、容量モル濃度 (C)

- (b) 原子吸光光度法をはじめとする定量分析においては検量線法および標準添加法がよく用いられる。この二つの方法について違いを明らかにしながら説明せよ。

3. 次の (a)~(e) から 4 項目を選び、それぞれ 100~200 字にまとめて説明せよ。

- (a) 原子を放射化する手法を使った分析法
- (b) 線の最大エネルギーの測定法
- (c) 沈殿生成における共通イオン効果
- (d) 金属イオンのキレート抽出法
- (e) 原子吸光分析の原理と特徴

生物化学

1. 次の文章を呼んで、下の設問に答えよ。

多くのポリペプチド性抗生物質は、mRNA を必要とせずに1群の酵素によって生合成される。例えば、*Bacillus brevis* が生産する抗生物質・環状デカペプチドの生合成においては、2種類の酵素(タンパク質Iおよびタンパク質II)が働き、ペプチド D-Phe-Pro-Val-Orn-Leu が2回繰り返された環状2量体構造を作りあげる。このような酵素による生合成系において、ペプチドに結合されていくアミノ酸はまず特異的な酵素上でATPと反応して、アミノアシルアデニル酸になる。このとき、アミノ酸は〔ア〕エステルとなっている。このエステルはさらに、その酵素の構成アミノ酸の〔イ〕残基と反応してチオエステルとなる。両方のエステルとも、アミノ酸は反応性に富む活性化された状態になっている。

Bacillus brevis におけるタンパク質Iは5種のタンパク質の複合体で、そのうち4種のタンパク質はプロリン、バリン、オルニチン、ロイシン、をそれぞれ特異的にATPと反応させ、チオエステルに活性化する酵素である。各タンパク質のアミノ酸チオエステルの〔ウ〕基は、他のアミノ酸、あるいはペプチドのチオエステルを求核的に攻撃してペプチド結合を形成する。このペプチドの伸長には別のタンパク質が介在する。これがタンパク質Iのもう1種類のタンパク質であり、セリン残基に結合した4'-ホスホパンテテインを補因子として含む。このタンパク質は、各酵素に結合したアミノ酸を順次に集める働きをもつ。すなわち、4'-ホスホパンテテインの末端チオールはペプチドチオエステルと反応し(ペプチド転移)、この新しく生成されたペプチドチオエステルが上記のアミノ酸チオエステルと反応し(チオール転移)、ペプチドが伸長される。こうして、ペプチド鎖の伸長は〔エ〕末端に向かって進む。

Bacillus brevis が生産する環状デカペプチドに含まれるフェニルアラニンはD型である。このため、タンパク質IIはフェニルアラニンを〔オ〕化するラセマーゼ活性とチオエステルに活性化する2つの酵素活性をもつ。

- (a) 文中〔ア〕~〔オ〕の空欄に適切な語句を記入せよ。
- (b) バリンのチオエステルの構造を示せ。ただし、タンパク質Iのうちバリンを活性化する酵素をP(Val)-SHで表記せよ。
- (c) L- およびD-フェニルアラニンをそれぞれFischerの投影法で表記せよ。
- (d) mRNAを鋳型とする生合成系ではタンパク質に結合されていくアミノ酸はどのように活性化されるか、簡潔に説明せよ。
- (e) mRNAを鋳型とする生合成系において、4'-ホスホパンテテインを含むタンパク質成分と同様の働きが行われる細胞オルガネラは何か。また、その構造の成り立ちを述べ、mRNAを鋳型とする生合成の過程を簡潔に説明せよ。
- (f) アミノ酸20以下のポリペプチド性抗生物質の多くが、一般的に*Bacillus brevis* が生産する環状デカペプチドと同様の構造的な特徴をもつ。これら抗生ペプチドが、mRNA鋳型とする生合成系ではなく、酵素によって合成される理由を上記の文章より考察して簡潔に述べよ。

生物化学

2. 膵臓ランゲルハンス島細胞（以下 細胞）は血中グルコース濃度の上昇を感知してインシュリンを分泌する。この細胞の特徴を酵素レベルで調べてみた。用いた細胞は細胞と対照細胞である。以下の設問に答えよ。

- (a) グルコースからグルコース-6-リン酸への変換はグルコース分解の始発段階であるとともに、調節段階のひとつでもある。この反応を触媒する酵素にはヘキソキナーゼとグルコキナーゼとがあり、前者が約 0.1 mM の K_m を示すのに対し、後者は約 10 mM の K_m を示す。グルコースからグルコース-6-リン酸の生成の初速度を細胞の破碎液で比較し、この結果を表に示してある。それぞれの細胞ではどちらの酵素が優先的に働いているか。また、なぜそう考えたか理由を述べよ。

細胞	グルコース-6-リン酸の生成速度	
	[S] = 0.5 mM	[S] = 40 mM
	(nmol · min ⁻¹ · mg protein ⁻¹)	
細胞	0.54	4.5
対照細胞	39.4	51.9

- (b) 細胞はグルコースの酸化効率（TCA 回路での酸化/グルコースの消費）が他の細胞と比べ極めて高い。また、他の細胞で見られるようなパスツール効果（嫌気的条件下では解糖系が亢進する）が観察されないという特徴もある。一般に、グルコース消費速度は細胞内のエネルギー状態（ATP / ADP 比）や酸化・還元状態（ NAD^+ / NADH 比）により、グルコース酸化効率は前駆体の TCA 回路への供給量によって調節されている。細胞のグルコース分解の特質がなにによってなされるかを明らかにするため、グルコース（11.2mM）の細胞による消費速度、乳酸脱水素酵素（LDH）およびミトコンドリア型グリセロール-3-リン酸脱水素酵素（mGPDH）の活性を測定した。なお、mGPDH は、細胞質由来のグリセロール-3-リン酸を用いて、細胞質でできた NADH の還元力をミトコンドリアに取り込んでいる。

(1) LDH が触媒する反応を示せ。

(2) 次の表はグルコースの酸化効率と LDH 活性および mGPDH 活性との関係を示している。細胞では対照細胞に比べてグルコースの酸化効率が高い理由を考察せよ。

生物化学

細胞	グルコース酸化効率	LDH	mGPDH
	(%)	(nmol · min ⁻¹ · mg protein ⁻¹)	
細胞	73	15.7	13.0
対照細胞	9	3049	4.0

(3) 電子伝達系の阻害剤であるアンチマイシン A を添加したところ、TCA 回路が抑えられた。この理由を酸化還元状態の観点から考察せよ。

(4)(3) のとき、細胞ではグルコース消費が大幅に低下した。この細胞において、TCA 回路の抑制がグルコース消費を抑えた理由を酸化還元状態と TCA 回路前駆体の動きの観点から考察せよ。

(c) インシュリンの主要な生理機能を答えよ。