

平成 13 年度

九州大学大学院理学府化学系専攻
入学試験問題

化 学

(13:30 ~ 16:30)

注意事項

- 1) 6 科目の中から 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ので切り離すので、科目名と問題番号は必ず上下 2ヶ所の所定欄に記入すること。科目名は無機化学、有機化学、などとする。
記入もれがある場合、採点できず 0 点になることがある。
- 3) 整理番号欄には何も記入しないこと。
- 4) 無機化学、構造化学、物理化学、および分析化学の解答用紙は 3 枚である。
問題 1 ~ 3 をそれぞれ別々の用紙に解答すること。ただし、物理化学の問題 2 は指定の解答用紙を使用すること。
有機化学と生物化学の解答用紙は 4 枚である。問題 1 ~ 4 をそれぞれ別々の用紙に解答すること。
- 5) 配布された解答用紙 1 2 枚は、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。
- 7) 無機化学の問題用紙は 1 枚、有機化学、物理化学、および分析化学の問題用紙は 2 枚、構造化学と生物化学の問題用紙は 3 枚である。

無機化学

1 . (a) 次の元素に関する問いに答えよ。

ホウ素	セリウム	セシウム	ガリウム
クリプトン	スカンジウム	タングステン	キセノン

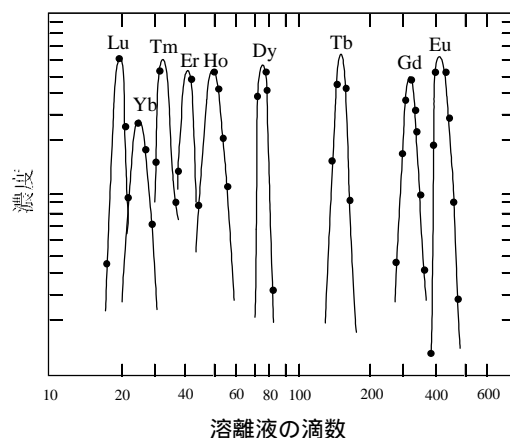
- (1) 各元素の元素記号を書け。
- (2) 単体が金属的性質を示すものをすべてあげよ。
- (3) 電気陰性度がゼロの元素を示せ。
- (4) 40 で単体が液体である元素を示せ。
- (5) 安定なオキソ酸を与えるものを1つあげて、オキソ酸の名称と化学式を書け。

(b) アルカリ金属の第一イオン化ポテンシャルは原子番号の増大にともなってどのように変化するかを述べ、その理由を説明せよ。

2 . (a) 次の問いに答えよ。

- (1) 三フッ化ホウ素の構造を示し、その構造を安定化させるための要因について説明せよ。
- (2) 三フッ化ホウ素をルイス酸としたとき、アンモニア、三フッ化窒素、三臭化窒素のルイス塩基性の強さの順序を示し、その根拠を述べよ。

(b) 右図はランタニド3価イオンを陽イオン交換樹脂カラムを用いて分離したクロマトグラムの例である。この例では Lu が最初に溶出し、Eu が最後に溶出している。なぜこのような溶出順序になるかを考察せよ。

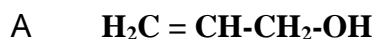


3 . 以下の問いに答えよ。

- (a) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ と $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ の結晶場安定化エネルギーを Dq 単位で示せ。
- (b) $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ 、 $[\text{Mn}(\text{en})_3]^{2+}$ および $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ ($\text{en} = \text{エチレンジアミン}$) の安定度定数の大小関係を示し、その判断理由を簡潔に述べよ。
- (c) $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ と $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ の立体配置と磁気モーメントの違いについて述べよ。
- (d) 金属カルボニル化合物における $\text{M}-\text{CO}$ 結合の特徴を説明せよ。

有機化学

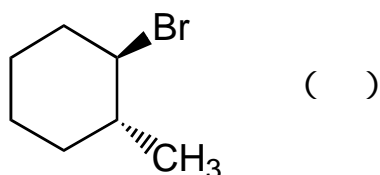
1. 次に示す化合物 A について、下の問いに答えよ。



- (a) 化合物 A の名称を記せ。
(b) 化合物 A の異性体 $\text{H}_3\text{C}-\text{CH} = \text{CH}-\text{OH}$ の様に、二重結合している炭素に OH 基がついた構造体を一般に何というか。
また、その構造体が一般に安定に存在しない理由を説明せよ。

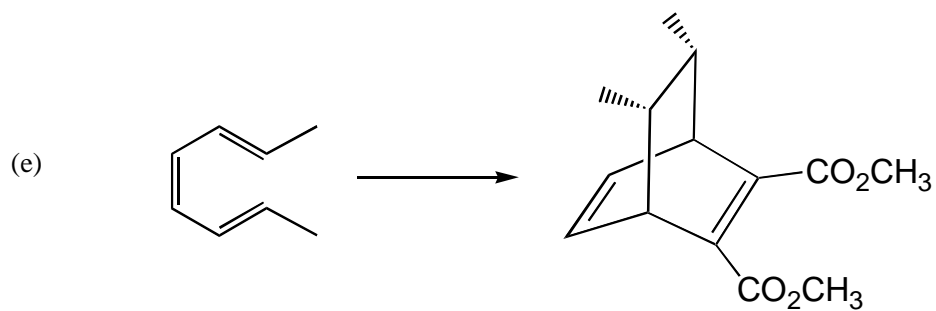
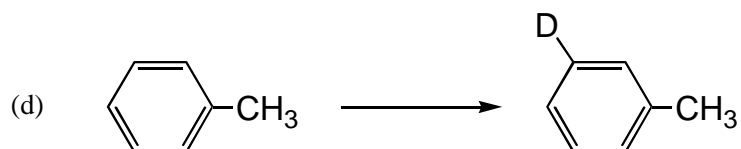
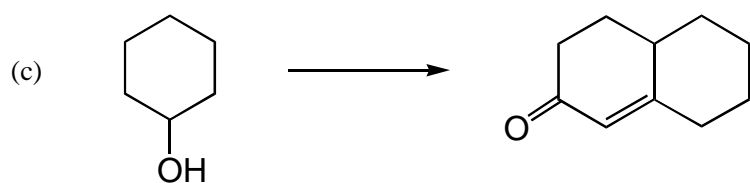
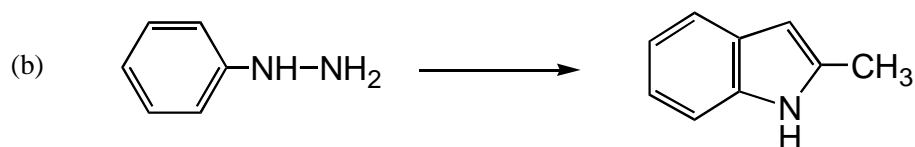
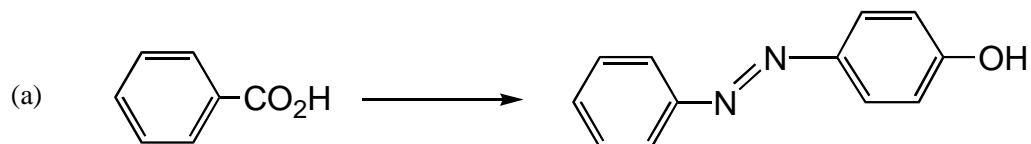
2. 分子式が C_5H_8 で共役二重結合をもつ化合物の、すべての異性体（立体配座に基づく異性体は除く）の構造をかき、それぞれに IUPAC 名を記せ。
また、分子式が C_4H_6 で共役二重結合をもつ化合物に、1 当量の臭素を付加させたときの可能な生成物の構造式をかけ。

3. 次に示す化合物 () について、下の問いに答えよ。



- (a) 化合物 () の IUPAC 名を記せ。
(b) 化合物 () の配座異性体 (A) (B) の立体構造式をかけ。
(c) (A) (B) 中の不斉炭素原子の立体配置を図中に記入せよ。(R、S 表示)。
(d) (A) (B) 間の平衡定数を $K = 49$ として、(A) (B) の存在比をモル分率で示せ。
(e) 化合物 () を強アルカリで処理すると E2 反応により生成物を与えた。
この反応の遷移状態の立体配座をかき、生成物の構造式、IUPAC 名を記せ。

4. 次の変換を行うための可能な合成経路を示せ(必要な試薬、反応条件および合成中間体の構造を示すこと)。



構造化学

1. NO 分子の振動量子数 v の振動エネルギー E_v (cm^{-1}) は次式で与えられる。

$$E_v = (v + 1/2)\omega_e - (v + 1/2)^2 \omega_e x_e \quad (1)$$

基底電子状態では、 $\omega_e = 1904 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\omega_e x_e = 14.0 \text{ cm}^{-1}$ である。

以下の問いに答えよ。

- (a) 量子数 $v = 0$ と $v = 1$ 、および $v = 60$ と $v = 61$ の振動準位間のエネルギー間隔を求めよ。
- (b) (1)式を用いて結合の解離が生じる振動量子数 v 、および $v = 0$ から測った解離エネルギー (D_0) を求めよ。
- (c) NO、NO⁺、O₂⁺ の電子配置を書け。さらに、電子配置に基づいて、NO⁺、O₂⁺ の D_0 の大きさを推定せよ。

2. 電荷 $+Ze$ をもつ原子核 (原点に固定されているものと見なす) の周りに 1 個の電子 (電荷 $-e$ 、質量 m_e) をもつ水素類似原子のハミルトニアンは

$$\hat{H}_1 = -\frac{h^2}{8\pi^2 m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{Ze^2}{4\pi \epsilon_0 r} \quad (1)$$

と書かれる。ただし、 h はプランク定数、 (x, y, z) は電子の座標、 r は原子と電子の距離、 ϵ_0 は真空の誘電率である。このハミルトニアンの規格化された固有関数で基底状態に対応するものは

$$\psi(r, Z) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{Zr}{a_0}\right) \quad (2)$$

で与えられ、エネルギー固有値

$$E_1 = -\frac{e^2 Z^2}{8\pi \epsilon_0 a_0} \quad (3)$$

をもつ。ただし a_0 はボーア半径である。次の問いに答えよ。

- (a) He^+ イオンの基底状態のエネルギーはいくらか。
- (b) He 原子中の 2 個の電子の運動を支配するハミルトニアン (\hat{H}_2 とする) を書け。
- (c) \hat{H}_2 については、次のような積分が成り立つ。ただし、 r_1 および r_2 は原子核から電子 1 および 2 までの距離、 dv_1 および dv_2 は電子 1 および 2 の体積素片を表す。

$$\iint \psi(r_1, Z) \psi(r_2, Z) \hat{H}_2 \psi(r_1, Z) \psi(r_2, Z) dv_1 dv_2 = \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 a_0} \left(Z^2 - \frac{27}{8} Z \right) \quad (4)$$

上式の右辺は Z のいかなる値において極小値をとるか。また極小値はいくらか。

- (d) 問(c) の極小値はどのような意味をもつか。
- (e) 問(c) において極小値を与える Z の値が 2 より小さいことの意味を考察せよ。

3. 次の設問に答えよ。

- (a) アルゴン液体中におけるアルゴン原子の運動量は、ボルツマンの関係

$$(1/2)mv^2 = (3/2)kT$$

により見積もることができる。ここで、 m はアルゴン原子の質量 ($= 6.64 \times 10^{-26} \text{ kg}$)、 v は速さ、 k はボルツマン定数 ($= 1.38 \times 10^{-23} \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ K}^{-1}$)、 T は絶対温度である。 $T = 80 \text{ K}$ における運動量の大きさを求めよ。(有効数字 1 桁で良い)

さらに、アルゴン原子の液体中における平均自由行程を 10^{-7} m として、液体中のアルゴン原子の運動の作用量 (= 運動量 \times 運動の代表的距離) の大きさを求めよ (有効数字 1 桁で良い)。

- (b) アルゴン原子中の電子の角運動量は、角運動量の 2 乗の演算子の固有値が

$$l(l+1)(h/2\pi)^2 \quad (l = 0, 1, 2, \dots)$$

であることに注目すれば、計算することができる。ここで h ($= 6.63 \times 10^{-34} \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-1}$) はプランク定数である。アルゴン原子中の最外殻電子の角運動量の値を求めよ。

- (c) 量子力学の半古典近似によれば、「ある物理・化学現象に關与する作用量または角運動量が、プランク定数 h と同程度の場合には量子力学により、プランク定数より非常に大きい場合には古典力学により記述することができる。」と結論される。

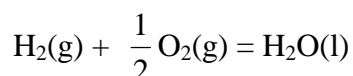
液体中のアルゴン原子の運動、およびアルゴン原子中の電子の運動を記述するためには、それぞれ古典力学と量子力学のどちらが適しているか、理由を付して答えよ。

物理化学

1. 次の問いに答えよ。

(a) 一定組成の閉鎖系における可逆過程に対し、熱力学第一法則と第二法則は一つの式にまとめられる。仕事としては体積変化の仕事のみである場合について、その内部エネルギーの微小変化 dU を状態関数（状態量）だけで表せ。また dU を表す式からギブズ（自由）エネルギー G の微小変化 dG を表す式を導け。

(b) 次の反応が全体の電池反応として進行する燃料電池について答えよ。



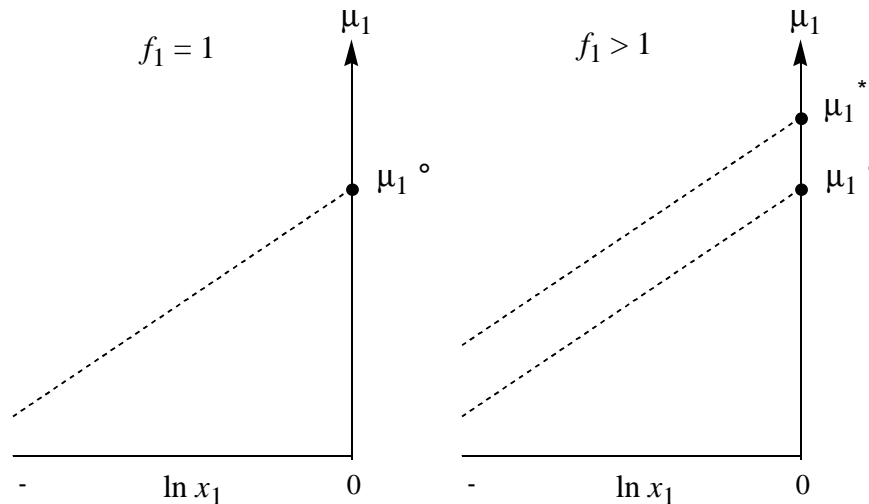
- (1) 酸性条件下でのアノードとカソードにおける半電池反応の反応式を各々示せ。
- (2) 標準状態（1 atm、25 °C）における全体の電池反応について、反応のエンタルピー変化（ ΔH° ）と反応のエントロピー変化（ ΔS° ）が各々 -286 kJ と -163 JK^{-1} であるとき、反応のギブズ（自由）エネルギー変化（ ΔG° ）を有効数字 3 桁まで求めよ。
- (3) 標準状態における電池の両極間電位差が 0.87 V あり、外部に接続された負荷に電流が流れ電気的工作がなされた。この時のエネルギー変換の効率はいくらか。この電池が可逆的に働いた時の効率を 1 とする。求める式を示したうえで、有効数字 2 桁まで求めよ。ファラデー定数を $9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ とし、 $1 \text{ J} = 1 \text{ VC}$ である。

2. 二成分からなる系の溶液の性質や気液平衡に関する以下の問いに答えよ。二つの純成分はともに液体であり、任意の割合で混ぜるとする。温度を T 、圧力を P 、気体定数を R とする。

(a) 第 1 成分の n_1 モルと第 2 成分の n_2 モルからなる溶液がある。

- (1) 第 1 成分の化学ポテンシャル μ_1 をギブズ（自由）エネルギー G の偏微分形で表せ。
- (2) μ_1 を第 1 成分のモル分率 x_1 を用いて表せ。ただし、標準化学ポテンシャルは同温同圧における純粋な第 1 成分の化学ポテンシャル μ_1° とし、活量係数は f_1 とせよ。

- (3) $f_1 = 1$ および $f_1 > 1$ の場合について μ_1 のモル分率依存性の概略を解答用紙の図に書き入れよ。図の中で、点線は傾きが RT である直線を示し、 $f_1 > 1$ の場合における μ_1^* は無限希釈溶液における μ_1 を $x_1 = 1$ へ外挿した値である。



解答用紙の図

- (b) モル分率が x_1 である二成分溶液が、それらの理想混合気体と平衡にある。
- (4) 全組成において $f_1 = 1$ および $f_2 = 1$ であるとき、ラウールの法則が成立する。平衡時には二相での各成分の化学ポテンシャルが等しいという条件からラウールの法則を導出せよ。ただし温度 T における、それぞれの成分の分圧を P_1 および P_2 、純成分の蒸気圧を P_1° および P_2° とする。
- (5) 全組成において $f_1 > 1$ および $f_2 > 1$ であるとき、蒸気圧は $f_1 = 1$ および $f_2 = 1$ である場合に比べて低くなるか、高くなるか。根拠となる式を示して答えよ。また、溶液中での同種および異種分子間相互作用の大小関係について簡潔に述べよ。

3. 体積 V を占め、温度 T にたもたれている N 個の同種分子からなる完全（理想）気体の場合、カノニカル集団の並進分配関数 Q_t は次式で与えられる。

$$Q_t = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3N/2} \left(\frac{V^N}{N!} \right)$$

この式を用いて完全（理想）気体の状態方程式は $PV = NkT$ であることを示せ。ただし、 m は分子の質量、 k はボルツマン定数、 h はプランク定数である。必要であればスターリングの公式、 $N! = N^N/e^N$ を用いよ。

分析化学

1. 以下の問いに答えよ。ただし、すべての溶存種の活量係数は1とする。

- (a) 0.10 mol dm^{-3} トリクロロ酢酸水溶液の水素イオン濃度を有効数字1桁で示せ。ただし、トリクロロ酢酸の酸解離定数は、 $K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CCl}_3\text{COO}^-]}{[\text{CCl}_3\text{COOH}]} = 0.10 \text{ mol dm}^{-3}$ である。
- (b) アンモニアとエチレンジアミン(en)の濃度がそれぞれ 0.10 mol dm^{-3} となるように混合された溶液がある。この溶液に、微量の硝酸銅()を加えた。溶液中に存在する $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ と $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ の濃度比を示せ。ただし、 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 錯体と $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ 錯体の全生成定数はそれぞれ $10^{12.9} \text{ mol}^{-4} \text{ dm}^{12}$ および $10^{20.0} \text{ mol}^{-2} \text{ dm}^6$ である。
- (c) 25 において、金属イオンが加水分解しない酸性水溶液中で 0.10 mol dm^{-3} Fe(II) 溶液 100 cm^3 を 0.10 mol dm^{-3} Ce(IV) 溶液で滴定する場合を考える。このときの酸化還元反応は



で表される。また、半電池反応 $\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ および $\text{Ce}^{4+} + e \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$ の標準電極電位はそれぞれ、 $E^\circ_{\text{Fe}} = 0.77 \text{ V}$ と $E^\circ_{\text{Ce}} = 1.61 \text{ V}$ である。ただし、

$\left(\frac{RT}{F}\right) \ln 10 = 0.060 \text{ V}$ (F : Faraday 定数、 T : 絶対温度、 R : 気体定数) とする。

また、必要なら $\log 2 = 0.30$ を用いよ。

- (1) 反応 (I) の平衡定数 K を求め、 $\log K$ の値で示せ。
- (2) 0.10 mol dm^{-3} Ce(IV) を 80 cm^3 滴下したときの電極電位を求めよ。
- (3) 当量点における電極電位を求めよ。

2. 以下の文をよんで(a)~(e)の問いに答えよ。

金属塩水溶液は、金属イオンの加水分解により酸性を示すものがある。これは金属イオンによって配位水分子が強く分極し、プロトンを解離する結果である。したがって、同じ[(ア)]ならば、価数の高い金属イオンほど加水分解しやすい。また、同じ価数であるならば、[(ア)]の小さな金属イオンほど加水分解しやすいことになる。最も単純な加水分解生成種はモノ[(イ)]錯体である。この加水分解反応は酸HAの酸解離と同じように取り扱うことができる。すなわち、酸HAの解離定数を K_a とすると、酸水溶液中のpHが $-\log K_a$ (あるいは pK_a) に等しいときに酸HAは、その半数が解離している。これと同様に、加水分解の平衡定数を *K_a とすると、pHが $-\log ^*K_a$ (あるいは p^*K_a) に等しいときに金属イオンは、その半数が加水分解している。水酸化物イオンは3つの[(ウ)]を持ち、金属イオンを[(エ)]する能力がある。この結果、中性付近の水溶液中で多核錯体を生成する金属イオンがある。また、価数が特に高い金属イオンでは、金属イオンに配位した水酸化物イオンがさらにプロトン解離し、[(オ)]錯体を生成する。

- 空欄(ア)~(オ)に適切な語句を挿入せよ。
- 金属イオン M^{m+} の加水分解反応式を書け。また、下線の $\text{pH} = -\log ^*K_a$ が成立することを示せ。
- $p^*K_a < 3$ であるような金属イオンを具体的に2つ挙げよ。
- 金属イオンの加水分解を避ける方法を記せ。
- 水酸化物イオンの結合様式を加水分解種 $\text{Pb}_4(\text{OH})_4^{4+}$ の立体構造を例に、説明せよ。

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

- 塩化ナトリウム水溶液中で、塩化ナトリウムの濃度が増すにつれて酢酸の解離定数が増加する理由
- 吸光光度法の原理、装置および特徴
- 容量分析における偶然誤差と系統誤差の発生原因
- GMカウンターの動作原理

生物化学

1. タンパク質に関する次の問いに答えよ。

- (a) ペプチド結合について、その特徴を述べよ。
- (b) タンパク質の混合物を分離しようとするとき、原理の異なる分離法を2種類あげ簡単に説明せよ。
- (c) タンパク質の高次構造は構成アミノ酸残基間の静電結合や水素結合によって安定化されているが、安定性に寄与しているこれら以外の結合を2種類あげ簡単に説明せよ。

2. アルドラーゼは解糖と糖新生において6炭糖と3炭糖の相互変換を行う酵素である。この酵素反応について次の問いに答えよ。

- (a) アルドラーゼ反応の反応式を構造式を用いて表わせ。
- (b) 0.01 Mの6炭糖基質溶液に充分量のアルドラーゼを添加し平衡になるまで反応させたとき、97%の基質が残っていた。この反応の平衡定数を求めよ。
- (c) 細胞内(6炭糖基質濃度： 10^{-5} M)では90%以上の6炭糖が3炭糖に変換される平衡関係により解糖系が進行している。(b)の場合と反応の方向が大きく異なる理由を考察せよ。

3. 次の文章をよんで、下の設問に答えよ。

デンプン(分子量 $10^6 \sim 10^8$)は2つの成分、アミロースとアミロペクチンを含み、これらは選択的沈殿によって分離することができる。すなわち、デンプンの熱水溶液に n -ブタノールを加え冷却するとアミロースが針状物として分離する。次いで、メタノールを加えると母液からアミロペクチンが沈殿する。純粋なアミロースは熱水に溶け、冷やすと結晶として分離する。一方、アミロペクチンは熱水にも冷水にも溶ける。アミロースはヨウ素により濃青色を呈するが、アミロペクチンはそれよりもかなり弱い色を呈する。

デンプンは高等植物の貯蔵多糖であるが、動物の貯蔵多糖は()と呼ばれ、ホ乳類では主に肝臓と筋肉中に存在している。この()は、出発材料を水酸化ナトリウムの熱水溶液で抽出したのち、エタノールで沈殿させて単離される。分子量は100万位であり、加水分解するとグルコースだけが得られる。構造は、デンプンの()と類似した構造である。

- (a) アミロースとアミロペクチンの構造について簡潔に説明せよ。
- (b) 下線部の選択的沈殿の原理を説明せよ。ただし、アミロースとアミロペクチンの構造および n -ブタノールとメタノールの極性を考慮すること。
- (c) 下線部における呈色の違いを説明せよ。
- (d) および に適切な語句を入れよ。

4 . グルコース-6-リン酸 (G6P) およびグルコース-6-ホスファターゼ (G6Pase) に関する次に文章を読んで、下の設問に答えよ。

ヒトの遺伝病のなかに、G6Pase 遺伝子異常により、肝臓肥大、低血糖および高脂血症を示す病気がある。この病気の治療を目的として、G6Pase 遺伝子を欠失させたマウスを作製した。この欠損マウスおよび正常マウスの血中グルコースと血中トリアシルグリセリドの値を下表に示した。

マウス	グルコース (mg / 100 ml)	トリアシルグリセリド
G6Pase 遺伝子欠損	66.6	238.2
正常	213.7	53.5

- (a) G6Pase 遺伝子を欠失させたマウスで、血中グルコースが低いのはどのような理由によると考えられるか。
- (b) G6Pase 遺伝子を欠失させたマウスで、血中トリアシルグリセリドの増加はどのような理由で引き起こされると考えられるか。この化合物が生合成される経路を考慮して答えよ。
- (c) ヒトの場合には、G6Pase タンパク質は全長が発現しているにもかかわらず、酵素活性がほとんど認められない症例がある。これはどのような理由によると考えられるか。
- (d) G6P は糖代謝における分岐点に位置する重要な化合物である。G6Pase 以外が関与する糖代謝経路を 3 つあげ、それぞれの機能を簡潔に記せ。