

平成30年度
九州大学大学院理学府
化学専攻
入学試験問題

化 学

(12:30 ~ 15:30)

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) 問題用紙は、各科目、以下の枚数である。
無機化学：3枚、有機化学：3枚、構造化学：5枚
物理化学：3枚、分析化学：3枚、生物化学：5枚
「はじめ」の合図の後に、問題用紙の枚数を確認すること。
- 3) 解答用紙の指定欄に、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。
採点時に太い線の箇所で切り離すので、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、構造化学、物理化学、分析化学、生物化学のいずれかを記入する。記入漏れがある場合、採点できず零点になることがあるので注意すること。
- 4) 解答用紙は、各科目、以下の枚数である。
無機化学：5枚（うち専用解答用紙4枚）、有機化学：3枚、構造化学：3枚、
物理化学：3枚、分析化学：4枚（うち専用解答用紙2枚）、生物化学：2枚
問題ごとにそれぞれ別の解答用紙に解答すること。
ただし、無機化学の問題1(a)~(d)と問題1(e)~(g)、問題3(a)~(c)と問題3(d)&(e)
および分析化学の問題1(a)と問題1(b)は、それぞれ専用の解答用紙に解答すること。
- 5) 整理番号欄には何も記入しないこと。
- 6) 配布された解答用紙15枚は、白紙も含めてすべて提出すること。
- 7) 解答用紙の裏には何も書かないこと。

無機化学

1. 二原子分子、二原子イオンなどに関する以下の設問 (a)~(g) に答えよ。

(a) O_2 分子の原子価軌道の軌道相関図を描け。

(b) O_2 分子と O 原子のイオン化エネルギーは、どちらが大きいのか、理由とともに答えよ。

(c) O_2 分子を1電子酸化して得られる化学種は常磁性か反磁性か、理由とともに答えよ。

(d) O_2 分子を1電子酸化すると結合解離エンタルピーが大きくなるのに対し、 N_2 を1電子酸化すると結合解離エンタルピーが小さくなる。この理由を説明せよ。

(e) O_2 分子の一方の O を N に換えた NO 分子の原子価軌道の軌道相関図を描け。ただし、 $2s$ 軌道と $2p$ 軌道の混合は考慮しなくてよいものと仮定して描け。

(f) NO 分子の結合次数と不対電子数を答えよ。

(g) NO 分子は二量化して $(NO)_2$ 分子を与える。どのような結合を形成して二量化するか、理由とともに答えよ。

2. 無機化合物に関する以下の設問(a)～(c)に答えよ。

(a) 次の(1)～(5)のイオンや分子の化学式を書き、立体構造を図示せよ。

(1) テトラヒドロアルミン酸イオン

(2) ジシアン

(3) 六酸化四リン

(4) オルト過ヨウ素酸

(5) 四フッ化酸化キセノン

(b) 次の(1)～(3)で起こる反応の化学反応式を書け。

(1) リチウムを窒素ガス中で加熱する。

(2) 水酸化ベリリウムを水酸化ナトリウム水溶液に溶解させる。

(3) 濃硫酸に濃硝酸を加える。

(c) アルカリ土類金属の単体の融点と沸点が同周期のアルカリ金属と比べて高い理由を説明せよ。

3. 錯体に関する以下の設問(a)~(e)に答えよ。

(a) $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS}-M)_2]$ がとり得る構造をすべて描き、それぞれについて IUPAC 命名法に基づく化合物名 (英語) を書け。ただし、phen などの略称は用いず、正式名称を用いて書け。

(b) $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS}-M)_2]$ において、二つの単座配位子は N でも S でも配位可能であると考えられるが、実際にはその一方が選択的に配位する。その理由について簡潔に述べよ。

(c) $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS}-M)_2]$ は常温で高スピン錯体であるが、温度を低下させると、150 K 付近で急激な磁氣的性質の変化を引き起こし、低スピン錯体へと転じる。常温から 150 K までの有効磁気モーメント (μ_{eff}) と 150 K 以下の有効磁気モーメントを概算すると同時に、この転移を何と呼ぶか、答えよ。

(d) 設問(c)で述べた転移は、モル磁化率 ($\chi_M / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) の温度 (T / K) に対する依存性を実測し、 $\chi_M T$ の温度依存性を図示することでよく理解できる。その様子を図示せよ。ただし、 $\chi_M T = (\mu_{\text{eff}})^2 / 8$ の関係式を用い、常温及び極低温における $\chi_M T$ の概算値も図中に書き込め。

(e) $[\text{Cr}_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_4]$ の構造を描き、Cr-Cr 間に生じる相互作用について論ぜよ。

有機化学

1. 以下の設問(a)~(e)に答えよ。

(a) 化合物 **1**~**4** の構造式を記せ。立体異性体が存在する場合は、化合物の立体化学が明確になるように記せ。

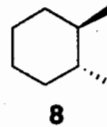
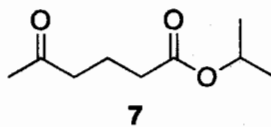
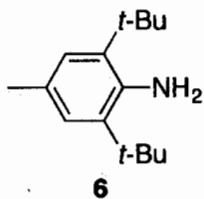
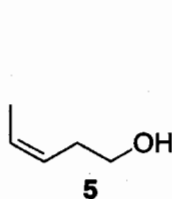
1: 5-methylhex-4-en-2-one

2: (*R*)-but-3-yn-2-amine

3: 2,5,8,11-tetraoxatridecane

4: (*Z*)-2-chlorobut-2-enal

(b) 化合物 **5**~**8** の IUPAC 名(日本語でもよい)を記せ。立体異性体が存在する場合は、化合物の立体化学が明確になるように記せ。



(c) 不安定化学種 **9**~**12** の構造式を記せ。非共有電子対や不対電子も示すこと。

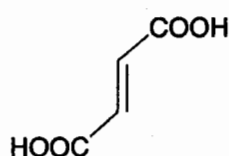
9: phenylnitrene

10: dichlorocarbene

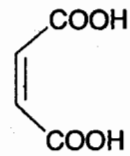
11: benzyne

12: diazomethane

(d) フマル酸とマレイン酸について、以下の設問(1)、(2)に答えよ。



フマル酸

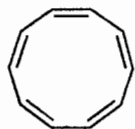


マレイン酸

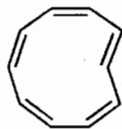
(1) 第一段階のプロトン解離の pK_a はどちらの方が小さいか。理由とともに説明せよ。

(2) 第二段階のプロトン解離の pK_a はどちらの方が小さいか。理由とともに説明せよ。

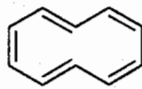
(e) Hückel 則にしたがうと[10]アヌレン **13**~**15** はすべて芳香族化合物であるはずだが、実際には非芳香族性を示す。非芳香族化合物になる理由をそれぞれについて説明せよ。



13

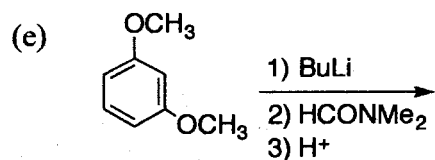
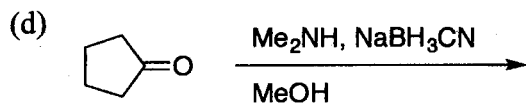
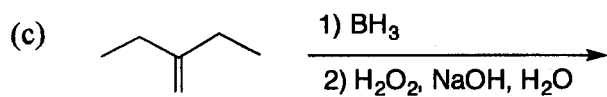
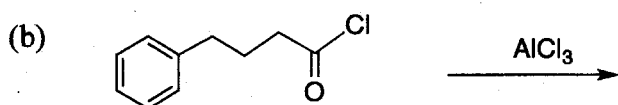
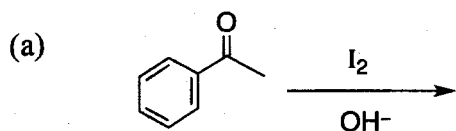


14

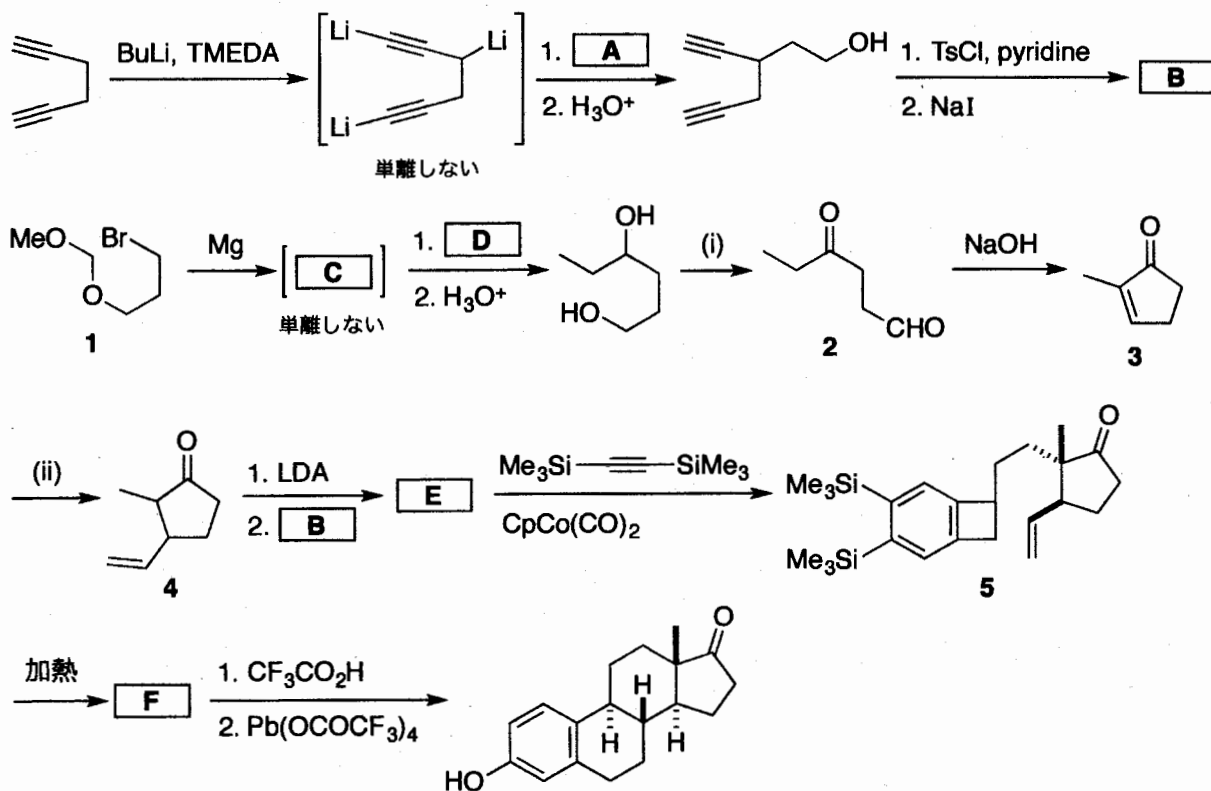


15

2. 次の反応(a)~(e)について、主生成物の構造式を記せ。また、それぞれについて反応機構を記せ。電子の動きは曲がった矢印を用いて示すこと。



3. 次の合成経路について、以下の設問(a)~(g)に答えよ。なお、合成経路中の TMEDA、Ts、LDA、Cp はそれぞれ、*N,N,N',N'*-テトラメチルエチレンジアミン、*p*-トルエンスルホニル基、リチウムジイソプロピルアミド、シクロペンタジエニル配位子を示す。



- (a) 化合物 **A**~**F** の構造式を記せ。立体選択的な反応によって生成する化合物については、立体化学を明確に示すこと。
- (b) 反応(i)、(ii)について、この反応に必要な反応剤の化学式あるいは名称を記せ。複数の化合物を示してもよい。
- (c) 化合物 **1** から **C** への反応に適した溶媒を一つ記せ。
- (d) 化合物 **1** は3-プロモプロパン-1-オールのヒドロキシ基にメキシメチル基を導入したものである。この合成におけるメキシメチル基の役割を説明せよ。
- (e) 化合物 **2** から **3** への反応の機構を記せ。電子の動きは曲がった矢印を用いて示すこと。
- (f) 化合物 **4** から **E** への反応では、**4** を LDA と反応させる際に位置選択性を制御する必要がある。**4** と LDA との反応によって生じる2種類の間体の構造式を記せ。
- (g) 化合物 **5** から **F** への反応では2種類のペリ環状反応が連続している。この反応の経路を説明せよ。

構造化学

1. ヒュッケル法に関する以下の設問(a)~(g)に答えよ。

(a) 原子軌道の組 $\{\chi_p\}$ が与えられたとき、重なり積分 S_{pq} は電子の座標を r として

$$S_{pq} = \int \chi_p \chi_q dr$$

で表される。この例にならって、クーロン積分および共鳴積分を表す式を書け。ただし、1電子ハミルトニアンを \hat{h} とする。

(b) 単純ヒュッケル法では、計算を簡略化するために、 S_{pq} について、「 $p \neq q$ のとき $S_{pq} = 0$ 」とする近似を用いる。クーロン積分および共鳴積分についての近似をあげよ。

(c) 次に等核二原子分子を考える。それぞれの原子軌道のクーロン積分が α で、二つの軌道間の共鳴積分が β ($\beta < 0$) であるとして、この分子の永年方程式を書け。ただし、軌道エネルギーを ϵ とする。

(d) (c)の永年方程式を解き、軌道エネルギーを求めよ。

(e) 次に、三つの原子軌道 χ_A 、 χ_B および χ_C を考える。それぞれのクーロン積分は α_A 、 α_B ($\alpha_A > \alpha_B$)、および α_C で与えられ、AとC、BとCの共鳴積分はそれぞれ、 β_{AC} 、 β_{BC} 、で与えられるとする。また、 χ_A 、 χ_B は互いに直交し、 $\beta_{AB} = 0$ とする。この分子の永年方程式を書け。ただし、軌道エネルギーを ϵ とする。

(f) (e)の永年方程式を展開すると、

$$(\alpha_A - \epsilon)(\alpha_B - \epsilon)(\alpha_C - \epsilon) - \beta_{AC}^2(\alpha_B - \epsilon) - \beta_{BC}^2(\alpha_A - \epsilon) = 0$$

が得られる。この式を解いて得られる3つの軌道エネルギー(高いものから順に ϵ_a 、 ϵ_m 、 ϵ_b とする)について、

$$\epsilon_a > \alpha_A > \epsilon_m > \alpha_B > \epsilon_b$$

となることを示せ。

(g) エチレンの2つ炭素の π 軌道 χ_1 、 χ_2 の軌道間相互作用は図1のように表される。ここで、 ϕ_1 、 ϕ_2 および ϵ_1 と ϵ_2 はそれぞれ、エチレンの分子軌道とそのエネルギー準位を表す。この例にならって、アリル($\text{CH}_2=\text{CH}\dot{\text{C}}\text{H}_2$)の分子軌道エネルギーと、エチレンの分子軌道 ϕ_1 、 ϕ_2 およびメチレンの π 軌道 χ_3 の軌道エネルギーの関係を示す図を描け。

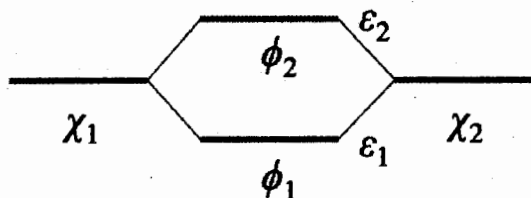


図1

2. 二原子分子の光吸収について考える。以下の設問(a)~(g)に答えよ。

(a) 基底状態および励起状態の全波動関数をそれぞれ Ψ_g および Ψ_e とする。遷移双極子モーメント μ_{eg} を与える式を記せ。ただし、電気双極子モーメント演算子を $\hat{\mu}$ とする。

(b) 光の吸収強度と μ_{eg} との関係について説明せよ。

(c) 分子の電子、振動、回転の状態を表す波動関数をそれぞれ ψ^{el} 、 ψ^{vib} 、 ψ^{rot} とする。原子核と電子の運動の時間スケールが大きく異なることを考慮すると、全波動関数 Ψ と ψ^{el} 、 ψ^{vib} 、 ψ^{rot} との間にどのような関係が近似的に成立するか答えよ。また、その近似を何と呼ぶか答えよ。

(d) 電子遷移におけるフランク-コンドン原理とは何か、簡単に説明せよ。

(e) 図2に二原子分子のポテンシャルエネルギー曲線を示す。曲線g上に1本、曲線 e_1 上に3本、曲線 e_2 上に6本描かれている水平な直線は何を表しているか答えよ。

(f) 設問(e)の各直線上に描かれている曲線は何を表しているか答えよ。

(g) 以下の(1)および(2)の基底状態から励起状態への遷移による吸収スペクトルにはどのような構造が見られるか。横軸に遷移エネルギー、縦軸に吸収強度をとった図を描いて説明せよ。

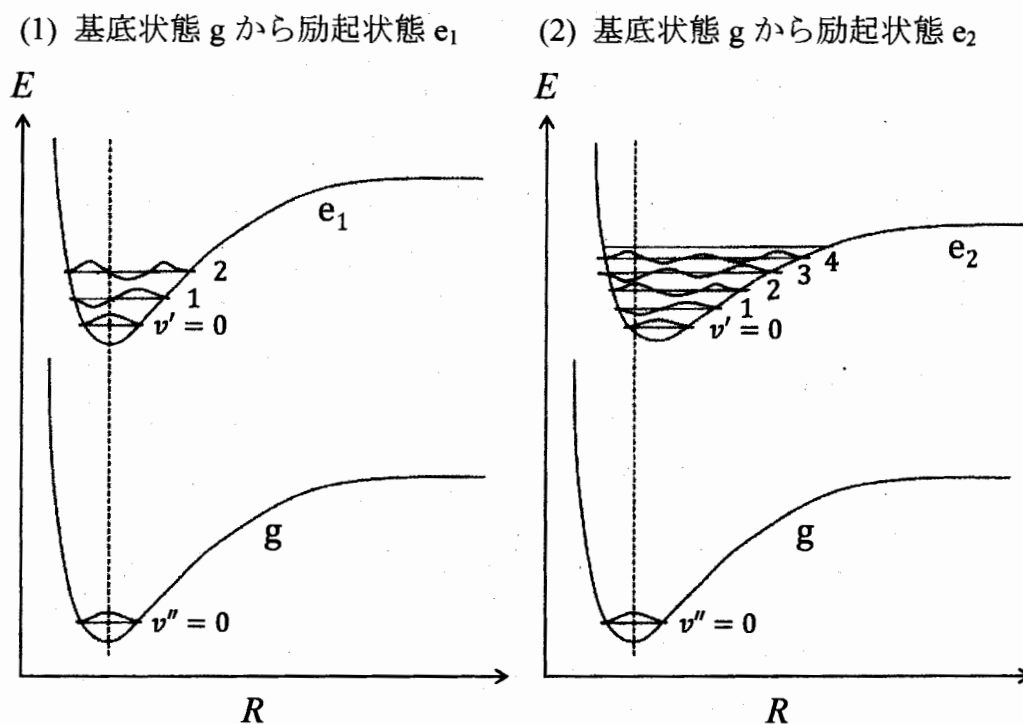


図2 二原子分子の基底状態g、励起状態 e_1 および e_2 のポテンシャルエネルギー曲線。 E はエネルギー、 R は核間距離を表す。

3. $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ 分子の O 原子の番号と座標を図 3 に示す。伸縮振動状態および回転状態について考える。伸縮振動運動のハミルトニアン \hat{H}_v は、調和振動子のハミルトニアン $\hat{H}(q)$ を用いて次のように近似される。

$$\hat{H}_v = \hat{H}(q_1) + \hat{H}(q_2)$$

ここで、 q_1 は対称伸縮振動(ν_1)、 q_3 は反対称伸縮振動(ν_3)に対応する無次元の基準座標である。以下の問いに答えよ。

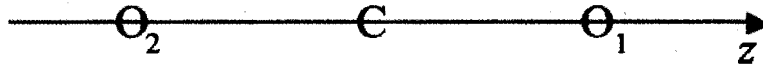


図 3

- (a) ν_1 および ν_3 振動はそれぞれ赤外活性か、ラマン活性か、答えよ。
 (b) ν_1 、 ν_3 それぞれの基準振動について、次式の関係がある。ここで h はプランク定数、 c は光速である。

$$\hat{H}(q_1)\varphi_{\nu_1}(q_1) = hc\omega_1 \left(\nu_1 + \frac{1}{2} \right) \varphi_{\nu_1}(q_1) \quad \nu_1 = 0, 1, 2, 3, \dots$$

$$\hat{H}(q_3)\varphi_{\nu_3}(q_3) = hc\omega_3 \left(\nu_3 + \frac{1}{2} \right) \varphi_{\nu_3}(q_3) \quad \nu_3 = 0, 1, 2, 3, \dots$$

\hat{H}_v のエネルギー固有値を答え、これに対応する固有関数を $\varphi_{\nu_1}(q_1)$ および $\varphi_{\nu_3}(q_3)$ を用いて表せ。

- (c) $\omega_1 = 1330 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\omega_3 = 2350 \text{ cm}^{-1}$ である。振動基底状態から測った波数が 6000 cm^{-1} 以下の範囲を考える。この範囲にあるすべての伸縮振動準位の量子数と波数を求めよ。

次に回転状態を加えて考える。図 3 において、酸素原子 O_1 、 O_2 を交換する対称操作を P_{12} とする。 P_{12} については、波動関数について以下の性質が成り立つ。

- 1) P_{12} により伸縮振動の波動関数は

$$P_{12}\varphi_{\nu_1}(q_1) = \varphi_{\nu_1}(q_1), \quad P_{12}\varphi_{\nu_3}(q_3) = (-1)^{\nu_3}\varphi_{\nu_3}(q_3)$$

と変換する。

- 2) ν_2 変角振動 (670 cm^{-1}) q_{2x} 、 q_{2y} の基底状態の波動関数 $\varphi_0(q_{2x})\varphi_0(q_{2y})$ は、 P_{12} に対して対称 (符号を変えない) である。

3) 電子基底状態の電子波動関数の軌道部分 ϕ_e^0 およびスピン部分 ϕ_s^0 は、 P_{12} に対して対称である。

4) CO_2 の回転の波動関数 $Y_{J,m}(\theta, \phi)$ については

$$P_{12} Y_{J,m}(\theta, \phi) = (-1)^J Y_{J,m}(\theta, \phi)$$

の関係がある。

5) ^{16}O の原子核は核スピン $I=0$ のため、核スピン関数は P_{12} に対して対称である。

6) ^{16}O 核はボーズ粒子のため、全波動関数は P_{12} に対して対称でなければならない。

(d) 基底状態 ($v_1=0, v_3=0$)、 v_1 状態 ($v_1=1, v_3=0$)、 v_3 状態 ($v_1=0, v_3=1$) で、偶数の回転量子数 J が存在する状態はどれか、奇数の回転量子数が存在する状態はどれか、答えよ。

CO_2 の振動回転準位間でレーザーを発振させるのが CO_2 レーザーである (図4)。

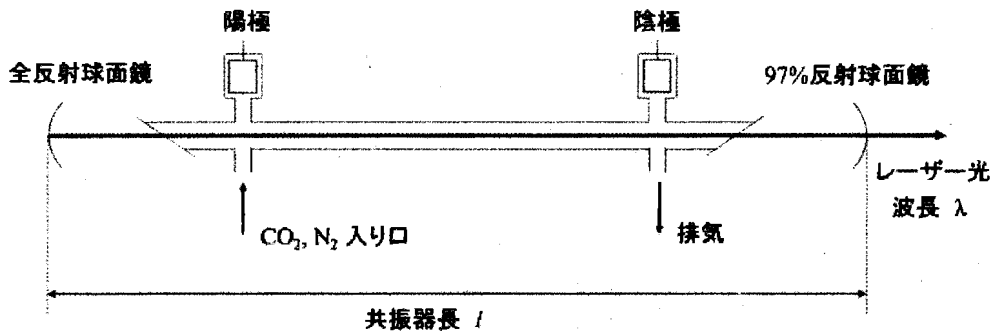


図4 CO_2 レーザー

赤外線を通す窓板を両端に付けた放電管に 1 hPa の CO_2 と 2 hPa の N_2 を流し、放電励起すると、 N_2 の振動励起状態 ($v=1, 2360 \text{ cm}^{-1}$) が効率よく生成する。さらに励起状態の N_2 と CO_2 の分子衝突により、エネルギーの近接した CO_2 の v_3 状態が、効率よく生成する。これにより反転分布 (遷移の上の状態の占有数が下の状態より多い分布) が生じ、 CO_2 レーザーが発振する。

(e) レーザー発振させるには、反転分布の生成した放電管の両側に球面鏡を置いて光共振器を作る必要がある。発振波長 λ と共振器長 l が満たすべき関係式を導け。

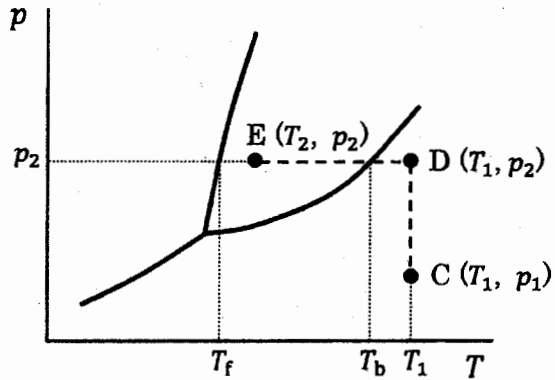
(f) CO_2 レーザーでは v_3 状態から v_1 状態への遷移が発振し、 v_3 状態から振動基底状態への遷移は発振しないが、それはなぜか説明せよ。

(g) v_3, J' 状態から v_1, J'' 状態への $P(J'')$ および $R(J'')$ ブランチの発振が起こるが、 J'' が偶数に限られる理由および Q ブランチがない理由を説明せよ。

物理化学

1. 物質の状態変化に関する以下の設問(a)~(e)に答えよ。

- (a) 右の図は純物質 A の状態図である。一定温度 T_1 で、A を状態 C (T_1, p_1) から状態 D (T_1, p_2) へ可逆変化させたときの、1 mol あたりのエントロピー変化 ΔS_1 を求めよ。ただし、気体は理想気体とし、状態 C および D における気体の体積はそれぞれ V_1, V_2 であるとする。



- (b) 次に、一定圧力 p_2 で、A を状態 D (T_1, p_2) から状態 E (T_2, p_2) へ可逆変化させた場合のエントロピー変化 ΔS_2 を求めよ。ただし、沸点 T_b での A の蒸発熱を ΔH_b ($\Delta H_b > 0$) とし、気体および液体状態での A の定圧モル熱容量 C_p^g, C_p^l は温度に依存しないものとする。
- (c) さらに、この液体 A (溶媒) に少量の溶質 B (不揮発性の非電解質) を溶かした溶液を調製し、一定圧力 p_2 において冷却したところ、純液体 A の凝固点 T_f よりも低い温度 T_f' において溶液が凝固した。この現象を溶媒 A の化学ポテンシャル-温度曲線を描き、説明せよ。ただし、溶液は理想溶液であり、溶液中の溶媒 A および溶質 B のモル分率をそれぞれ x_A, x_B 、溶媒 A の化学ポテンシャルを μ_A とせよ。
- (d) 凝固点降下 $\Delta T = T_f - T_f'$ と溶液中の溶質 B のモル分率 x_B ($x_B \ll 1$) との間に成り立つ関係式を導け。ただし、溶媒 A の凝固に伴うエンタルピー変化 ΔH_f は温度に依らず一定であり、B は固体として析出しないものとする。
- (e) 設問(d)で導いた関係式は凝固点降下が溶液中に溶けている溶質の種類には依らず、溶質の量 (モル数) にのみ依存することを示している。この性質は何と呼ばれるか答えよ。

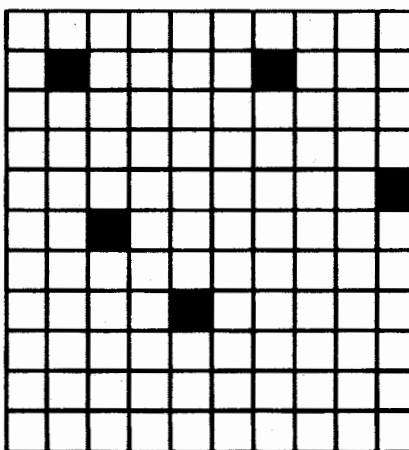
2. 次の文章を読み、以下の設問(a)~(e)に答えよ。なお、必要ならば次の公式を使ってよい。

$$\ln N! \cong N \ln N - N = N \ln \left(\frac{N}{e} \right)$$

溶媒分子 A の中に不揮発性の溶質分子 B が溶けている。溶液中の A の化学ポテンシャル μ_A は 1 分子あたり

$$\mu_A = \mu_A^* + kT \ln x_A \cdots (1)$$

と書ける。ここで μ_A^* は純溶媒中での溶媒分子 A の化学ポテンシャル、 k はボルツマン定数、 T は温度、 x_A は溶媒のモル分率である。以下では、右図のような格子模型を考え、 μ_A を分子論的に考察する。なお、格子の 1 つの区画には 1 つの分子が入るものとし、溶媒分子の数を N_A 個、溶質分子の数を N_B 個、区画の総数を $N_A + N_B$ 個とする。



□ : 溶媒分子 N_A 個
 ■ : 溶質分子 N_B 個

(a) μ_A は系のエントロピー $S[U, V, N_A, N_B]$ の偏微分を用いてどのように表されるか答えよ。ここで、内部エネルギーの全微分式は $dU = TdS - pdV + \mu_A dN_A + \mu_B dN_B$ であるとし、 U 、 p 、 V は系の内部エネルギー、圧力、体積を表すものとする。

(b) 溶液内の分子配置の微視的状態の数 W を答えよ。

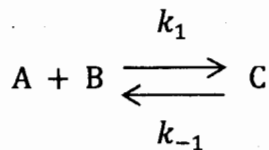
(c) 粒子間の引力相互作用を無視し、 W を用いて分子配置のエントロピー ΔS_{mix} を示せ。

(d) ΔS_{mix} は、溶媒分子のモル分率 x_A 、および溶質分子のモル分率 x_B を用いて次のように書ける。この式を導出せよ。

$$\Delta S_{\text{mix}} = -k[N_A \ln x_A + N_B \ln x_B] \cdots (2)$$

(e) 溶媒のモル分率が x_A である溶液において、 μ_A と μ_A^* の差が ΔS_{mix} のみに依存するとして、設問 (d) の式(2)を用いて式(1)が成り立つこと、すなわち $\Delta\mu = \mu_A - \mu_A^* = kT \ln x_A$ であることを示せ。

3. ある条件の下で平衡状態にある系を、温度などを急激に変化させて非平衡状態にし、系が新しい平衡状態に達するまでの時間変化を観測することによって反応速度を決定する方法を緩和法という。いま、以下の式に基づく化学平衡にある系に、時刻 $t = 0$ において急激な温度変化を加えた。任意の時刻における各成分の濃度を $[A]$ 、 $[B]$ 、 $[C]$ 、新しい平衡に達したときの濃度を A_e 、 B_e 、 C_e として、以下の設問 (a)~(f) に答えよ。



- (a) $[A]$ の時間変化 $d[A]/dt$ を、 $[A]$ 、 $[B]$ 、 $[C]$ 、 k_1 、 k_{-1} を用いて表せ。
- (b) 時刻 t において各成分の濃度が $[A] = A_e - x$ 、 $[B] = B_e - x$ 、 $[C] = C_e + x$ と表されるものとし、平衡濃度からのずれ x の時間変化 dx/dt を、 x 、 A_e 、 B_e 、 C_e 、 k_1 、 k_{-1} を用いて表せ。
- (c) 平衡状態において、 A_e 、 B_e 、 C_e 、 k_1 、 k_{-1} の間に成り立つ関係を示せ。
- (d) いま、温度変化による平衡状態からのずれは十分小さく、 $x^2 \cong 0$ とみなせるものとする。この条件と設問 (c) の解答を用い、設問 (b) で求めた dx/dt がどのように書き直されるか示せ。
- (e) 時刻 $t = 0$ での x の値を $x = x_0$ として、設問 (d) の微分方程式を解け。
- (f) この系に温度変化を加えてから、新しい平衡に至る過程の緩和時間 τ を示せ。

分析化学

注意：全ての化学種の活量係数は 1、温度は特に指定のない限り 25°C とする。数値計算では、答えに至る過程も示せ。必要な場合は単位を明示せよ。体積および濃度の単位として、 $L = \text{dm}^{-3}$ 、 $M = \text{mol dm}^{-3}$ と定義する。なお、 $\log 2 = 0.30$ 、 $\log 3 = 0.48$ 、 $\log 5 = 0.70$ 、 $\sqrt{10} = 3.2$ とせよ。

1. 以下の設問(a)、(b)に答えよ。

(a) 二価の酸 H_2A について以下の設問(1)~(4)に答えよ。ただし、 H_2A の逐次酸解離定数は $K_{a1} = 1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ 、 $K_{a2} = 1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$ である。

(1) 1.0 M H_2A 水溶液の pH を求めよ。

(2) 1.0 M Na_2A 水溶液の pH を求めよ。

(3) NaHA は両性塩である。質量均衡および電荷均衡を考慮し、水溶液中での水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ を求める式を導け。ただし、式には以下の記号を用いよ。

水の自己解離定数 K_w 、 K_{a1} 、 K_{a2} 、 $[\text{HA}^-]$

(4) (3)で求めた式に適当な近似や仮定を導入して、1.0 M NaHA 水溶液の pH を求めよ。ただし、 $K_w = 1.0 \times 10^{-14} \text{ M}^2$ とする。また、用いた近似や仮定についても記述すること。

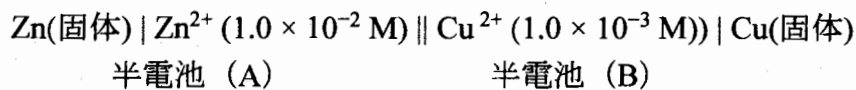
(b) Mohr 法によって Cl^- の濃度を 0.10 M AgNO_3 標準液を用いて決定した。このとき以下の設問(1)、(2)に答えよ。ただし、 AgCl の溶解度積 $K_{sp} = 1.0 \times 10^{-10} \text{ M}^2$ 、 Ag_2CrO_4 の溶解度積 $K_{sp} = 1.1 \times 10^{-12} \text{ M}^3$ とする。

(1) Mohr 法における色の変化を答えよ。

(2) 当量点で Ag_2CrO_4 が沈殿し始めるのに必要な CrO_4^{2-} の濃度を求めよ。

2. 以下の設問(a)、(b)に答えよ。

(a) 下に示すダニエル電池について設問(1)~(3)に答えよ。必要なら $(RT/F) \ln 10 = 0.060 \text{ V}$ を用いよ。ただし、半電池 (A) の半電池反応 $(\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn})$ と半電池 (B) の半電池反応 $(\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu})$ の標準電位をそれぞれ $E^\circ_{\text{Zn}} = -0.76 \text{ V}$ 、 $E^\circ_{\text{Cu}} = 0.34 \text{ V}$ とする。



(1) この電池の起電力を答えよ。

(2) この電池で半電池 (A) と半電池 (B) のどちらがアノードか答えよ。

(3) この電池に電流を流して起電力が 0.00 V になったときの Zn^{2+} と Cu^{2+} の濃度比を $\log([\text{Zn}^{2+}] / [\text{Cu}^{2+}])$ で答えよ。

(b) 化合物XとYを含む水溶液について吸光度を測定した。Xの波長 λ_1 と波長 λ_2 のモル吸光係数はそれぞれ、 $\epsilon_{\text{X},1} = 200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 、 $\epsilon_{\text{X},2} = 10 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ であり、Yの λ_1 と λ_2 のモル吸光係数はそれぞれ、 $\epsilon_{\text{Y},1} = 100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 、 $\epsilon_{\text{Y},2} = 1.0 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ である。以下の設問(1)、(2)に答えよ。

(1) XとYを含む水溶液 ($[\text{X}] = 2.0 \text{ mM}$ 、 $[\text{Y}] = 0.20 \text{ mM}$) の λ_1 の吸光度 A_1 と λ_2 の吸光度 A_2 を答えよ。

(2) 濃度が未知のXとYを含む水溶液の吸光度を測定したところ、 λ_1 の吸光度 A_1 と λ_2 の吸光度 A_2 はそれぞれ $A_1 = 0.24$ と $A_2 = 0.41$ であった。この水溶液中のXとYの濃度を答えよ。

3. 次の文章を読み、以下の設問(a)～(d)に答えよ。

$^{235}_{92}\text{U}$ は非常に長い半減期を有し、①(ア)系列にしたがって α 壊変と β 壊変を繰り返して最終的に $^{207}_{82}\text{Pb}$ になる。一方で、 $^{235}_{92}\text{U}$ は核燃料に用いられる。②使用済みの核燃料には、二酸化ウラン以外に様々な放射性の核分裂核種が微量に含まれる。③これらの核分裂核種が災害時に原子炉から環境中に放出されると、深刻な環境問題となる。

(a) 文中の(ア)に入る適切な語句を答えよ。

(b) 下線部①について、以下の問(1)～(4)に答えよ。

- (1) α 線と物質との相互作用において、 α 粒子のエネルギーの損失プロセスと軌跡について説明せよ。
- (2) α 線のエネルギーと半減期の関係とその理由とともに答えよ。
- (3) すべての娘核種と放射平衡の状態にある2.35グラムの ^{235}U があるとする。この物質から放出される α 粒子の個数は1秒当たり何個になるか、 ^{235}U の原子量を235、半減期 $T_{1/2}$ (秒)、アボガドロ数を N_A として、 $T_{1/2}$ 、 N_A を用いた式で表わせ。
- (4) 壊変系列がPbで終わる理由を答えよ。

(c) 下線部②について、使用済み核燃料が水と接触すると、水分子の放射線分解によって多様なラジカル種が生成する。ヒドロキシラジカルと水酸化物イオンの最外殻の電子配置を例にならって書き、それらの水溶液中での安定性が異なる理由を答えよ。

例 $\text{H}\cdot$

(d) 下線部③において、環境中に放出された ^{134}Cs と ^{137}Cs の放射能比を放出時に測定したところ、1.0であった。この時の ^{137}Cs と ^{134}Cs の存在比($^{137}\text{Cs}/^{134}\text{Cs}$:原子数の比)を有効数字2桁で求めなさい。ただし、 ^{134}Cs と ^{137}Cs の半減期を2.0年と30年とする。

生物化学

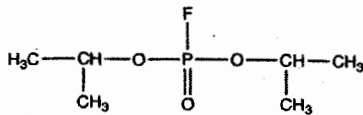
1. タンパク質分解に関する以下の設問(a)～(g)に答えよ。

我々の身体は、成長と修復のために常にアミノ酸の供給を必要としている。⁽¹⁾アミノ酸は食事から直接摂取されたり、体内で生合成されて用いられるが、多くは食物中のタンパク質の消化により得られている。一般に、食物に含まれるタンパク質をその構成単位であるアミノ酸にまで消化するには、いくつもの酵素が使われる。タンパク質の消化は胃で始まる。胃では⁽²⁾タンパク質は胃液によって変性し、それをペプシンが部分的に分解する。小さなペプチドやアミノ酸までの消化は、⁽³⁾膵臓から分泌された複数のプロテアーゼにより腸で行われ、ここではトリプシンが中心的な役割を果たす。トリプシンはタンパク質切断反応において⁽⁴⁾反応性に富む特別なセリン残基を用いることから、セリンプロテアーゼと呼ばれている。セリンプロテアーゼはどれも似た酵素触媒機構で反応を進行させる。タンパク質の消化では、トリプシン、キモトリプシン、エラスターゼは協同して働き、タンパク質を切断する。それらの酵素は、⁽⁵⁾それぞれに特有のアミノ酸残基を特異的に認識しタンパク質を切断することで、タンパク質を小さなペプチドやアミノ酸へと消化する。生じたペプチドやアミノ酸は、腸で体内へと吸収される。

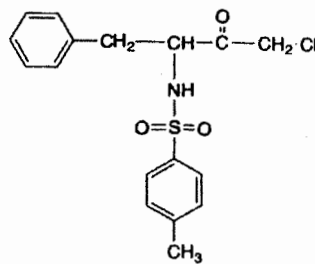
- (a) 下線部(1)について、体内では生合成できず、栄養分として食物から摂取しなければならないアミノ酸を何と呼ぶか。また、生体内でのタンパク質合成に用いられるL体の α -アミノ酸(イミノ酸を含む)は何種類あるか個数を記せ。
- (b) 下線部(2)のように、胃液中でタンパク質が変性する理由を説明せよ。
- (c) 膵臓から分泌されるプロテアーゼは、不活性な前駆体として分泌される。これらのプロテアーゼが活性型として分泌されない生理学的意義を説明せよ。また、下線部(3)で示す、腸で働く酵素キモトリプシンの前駆体およびその活性化を触媒する酵素の名称を記せ。
- (d) 下線部(4)のセリンプロテアーゼの触媒機構を、キモトリプシンを例にセリン残基を含む3つの重要なアミノ酸残基側鎖の構造式を用いて説明せよ。
- (e) トリプシン、キモトリプシン、エラスターゼは下線部(5)のように、それぞれがアミノ

酸残基を特異的に認識し、タンパク質のポリペプチド鎖を切断する。酵素が切断反応を触媒するとき、それぞれがアミノ酸側鎖を特異的に認識して結合するポケットの特徴を簡潔に説明し、そのポケットに結合する主なアミノ酸の名称を記せ。

- (f) セリンプロテアーゼの活性中心にあるアミノ酸残基を化学修飾する試薬として、下図に示す i) ジイソプロピルフルオロリン酸 (DFP) や ii) *N*-トシル-L-フェニルアラニクロロメチルケトン (TPCK) がある。それぞれの触媒残基に対する修飾反応を、構造式を用いて説明せよ。ただし、酵素については触媒残基の側鎖のみを示せ。



i) DFP



ii) TPCK

- (g) 生命を維持するために、細胞内において合成したタンパク質を分解処理する機構が大別して二つ備わっている。ひとつはユビキチン・プロテアソーム系による細胞質における選択的タンパク質分解である。もうひとつは酵母から高等動植物に至るまで存在しているタンパク質やオルガネラなどの細胞質成分の分解である。後者の分解機構の名称、および動物細胞における分解の場となる細胞小器官の名称をそれぞれ答えよ。

2. グルコース利用に関する以下の設問(a)～(g)に答えよ。

ヒトは食事後に血糖値が上がるが、インスリンの働きによりグルコースは各組織の細胞に取り込まれ、血糖値が下がる。細胞に取り込まれたグルコースはそのままエネルギー産生に使われるものもあるが、主に肝臓と筋肉ではグルコースが重合した高分子化合物である(A)の合成に使われ、肝臓や脂肪細胞では脂肪酸合成にも使われる。肝臓に蓄えられる(A)は成人男性では約100 gで、これが全てエネルギー産生に利用されると約400 kcalを生じる。この値は成人男性が睡眠時に消費するカロリー量に相当する。主に、肝臓の(A)は睡眠時の活動に使われ、また筋肉組織内に約300 g蓄えられる(A)は瞬時の筋肉活動に使われるため、(A)を備蓄用のエネルギー源として利用するには限界がある。そこで⁽¹⁾過剰なグルコースは脂肪酸合成にまわされ、トリアシルグリセロール(TG)として身体に蓄えられる。⁽²⁾(A)は必要時には速やかに化合物(B)に分解され、さらに(B)は嫌氣的解糖のみ、または好氣的解糖とその後の酸化反応を経てATP生産に使われる。一方、好気条件下でのみ分解される脂肪酸は、TGとしての備蓄の制限が実質なく、⁽³⁾分解時のエネルギー生産効率において(A)よりも優れているため、生物では重要なエネルギー源となっている。

(a) 化合物(A)および(B)の名称を記せ。

(b) 血液中から取り込まれたグルコースが解糖系で分解されるか、あるいは(A)になるさいに、同じ化合物(C)に変換される。(C)の化合物名を記せ。

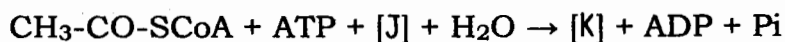
(c) 脂肪酸生合成はアセチル-CoAを原料とする。この原料を作るために、グルコースからの脂肪酸の生合成は、エネルギー産生におけるグルコースの好氣的解糖とその後の酸化反応の途中まで共通する経路をたどる。

(1) この経路における好氣的解糖系の最終段階である化合物(D)の化合物名を答えよ。

(2) グルコースの好氣的代謝では(D)は細胞質ゾルからミトコンドリアマトリクスに入りアセチル-CoAに変換される。この反応におけるアセチル-CoA以外の二つの生成物(E)および(F)の名称、さらにこの反応を触媒する酵素(G)の名称を記せ。

(3) 脂肪酸合成は細胞質ゾルでおこなわれる反応のため、上記 (2) でできたアセチル-CoA はミトコンドリアマトリクスから細胞質ゾルに移動する必要がある。しかし、アセチル-CoA はミトコンドリア内膜を通過できないために、グルコースの酸化的代謝経路である (H) を構成する酵素により化合物 (I) と結合し、クエン酸に変換される。生じたクエン酸はミトコンドリア内膜を通過したのち、細胞質ゾルに存在する酵素でアセチル-CoA に再変換される。(H) の名称と (I) の化合物名を記せ。

(d) 細胞質ゾルでクエン酸からクエン酸リアーゼによってできたアセチル-CoA は、脂肪酸合成の律速酵素であるアセチル-CoA カルボキシラーゼによりマロニル-CoA になる。下式空欄 (J) および (K) に化合物を入れ、化学反応式を完成させよ。

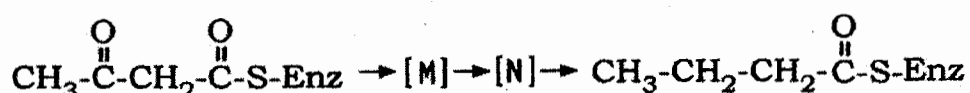


(e) (H) において、クエン酸は可逆反応を触媒するアコニターゼによりイソクエン酸に変換され、イソクエン酸は (H) の調節酵素のひとつであるイソクエン酸脱水素酵素により 2-オキシグルタル酸に変換される。アセチル-CoA カルボキシラーゼはインスリンで脱リン酸化され活性型となり、イソクエン酸脱水素酵素は ATP で阻害を受ける。これらをふまえ、下線部 (1) にあるように、食後のインスリンの大量分泌が TG 増加に繋がることを説明せよ。

(f) 脂肪酸合成では、まずアセチル-CoA のアセチル基とマロニル-CoA のマロニル基が合成酵素内の二つのドメインにあるチオール基と結合する。縮合反応はマロニル基の α (2 位) 炭素がアセチル基のカルボニル炭素を攻撃し、脱炭酸することで進行する。このあと 2 回の還元反応と 1 回の脱水反応の結果、2 炭素延長したブチリル基ができる。同様にブチリル基がマロニル基と縮合することによりアシル鎖が伸張する。

(1) 2 回の還元反応ではともに同じ電子供与体 (L) が使われる。(L) の化合物名を記せ。

(2) 縮合反応後の還元反応と脱水反応を示している下記の空欄 (M) と (N) を埋めよ。



(g) 脂肪酸分解は脂肪酸合成とは逆に二度の酸化反応と加水反応を経た2炭素単位の切断によって進行し、一回の2炭素単位の切断過程でFADH₂とNADHがそれぞれ1分子生成する。FADH₂はミトコンドリア電子伝達複合体II経由で、NADHは電子伝達複合体I経由で電子が消費される結果、1モルのFADH₂から1.5モルのATPが合成され、1モルのNADHからは2.5モルのATPが合成される。下線部(2)に示したように、(A)から生成する(B)を経た(C)の好氣的代謝では、1モルの(C)から、解糖系で3モルのATP、1モルの(D)からアセチル-CoAへの変換で1モルのNADH、(H)では1サイクルあたり3分子のNADHと1分子のFADH₂、さらに1分子のGTP(ATPに相当)が生じる。最終的に1モルの(C)からは、31もしくは33モルのATPが合成される。

(1) 脂肪酸の酸化的分解は(O)と呼ばれている。(O)の名称を答えよ。

(2) グルコースに分子量が近いカプリン酸(CH₃(CH₂)₈COOH;分子量172)の場合、(O)が繰り返され、生成物である化合物(P)が生じる。カプリル-CoAが全て(P)となるまでに(O)がなされる回数、(P)の化合物名と1モルのカプリン酸から生じる(P)のモル数を記せ。

(3) 下線部(3)に関連して、(A)とカプリン酸との重量あたりのATP合成量をおおまかに比較せよ。なお、脂肪酸の好氣的分解には、1モルの脂肪酸をアシル-CoAにするためにATPを2モル消費する。