

令和3年度  
九州大学大学院理学府  
化学専攻  
入学試験問題

化 学

(13:00 ~ 16:00)

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：4枚、有機化学：4枚、構造化学：5枚  
物理化学：4枚、分析化学：4枚、生物化学：8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：4枚、有機化学：3枚、構造化学：4枚（専用解答用紙）  
物理化学：3枚、分析化学：4枚、生物化学：2枚  
解答する科目の大問一つごとに、それぞれ別の解答用紙に解答すること。  
ただし、構造化学の問題は、専用の解答用紙を用い、問題番号に従い解答すること。
- 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. 次の設問 (a)~(c) に答えよ。

- (a) 第1イオン化エネルギーは、同じ周期の原子では、1族元素で最も小さく、18族元素で最も大きい。この理由を説明せよ。
- (b) 単原子陽イオンの安定な電子配置の一つである不活性電子対型電子配置について説明せよ。
- (c) 炭酸イオン  $\text{CO}_3^{2-}$  が正三角形構造をとる理由を説明せよ。

2.  $\text{N}_2\text{F}_2$  (Dinitrogen difluoride) に関する以下の設問 (a)~(h) に答えよ。

(a)  $\text{N}_2\text{F}_2$  のルイス構造式を描け。

(b)  $\text{N}_2\text{F}_2$  には幾何異性体が存在する。すべての幾何異性体の構造を記せ。

(c) 設問 (b) で答えた幾何異性体の構造の点群および対称要素をすべて答えよ。

(d) 設問 (b) で答えた幾何異性体の赤外吸収スペクトルにおいて、吸収帯のピーク位置以外に、どのような違いが観測されると予想されるかを述べよ。

(e)  $\text{N}_2\text{F}_2$  は  $\text{N}_3\text{F}$  の熱分解により生成する。この反応を化学反応式で書け。

(f)  $\text{N}_3\text{F}$  分子の2種類の安定な共鳴構造をルイス構造式で描き、点群を答えよ。構造式の各原子の下には形式電荷を示せ。

(g)  $\text{N}_2\text{F}_2$  をガラス容器に入れると、正四面体型構造をもつ分子の気体と直線型構造をもつ三原子分子の気体が発生する。それぞれの分子を化学式で答えよ。

(h)  $\text{N}_2\text{F}_2$  を  $\text{AsF}_5$  と反応させると、 $[\text{N}_2\text{F}][\text{AsF}_6]$  の白色固体が得られる。 $[\text{N}_2\text{F}]^+$  イオンの最も安定な構造を描き、点群を答えよ。構造式の各原子の下には形式電荷を示せ。

3. 無機化合物に関する以下の設問 (a), (b) に答えよ。

(a) 次の (1)~(6) の分子やイオンの化学式を書き, 立体構造を図示せよ。

- (1) 三塩化ホウ素
- (2) モノゲルマン
- (3) 次亜リン酸イオン
- (4) 硫化水素
- (5) セフ化ヨウ素
- (6) キセノン(VIII)酸イオン

(b) 次の (1)~(4) の反応の化学反応式を書け。

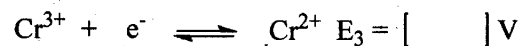
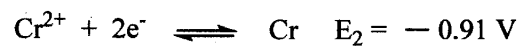
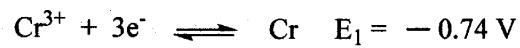
- (1) 硫酸バリウムの固体を強熱する
- (2) テトラヒドリドホウ酸(III)ナトリウムと硫酸の反応
- (3) 水中のホスホン酸の電離
- (4) 水中の一酸化二塩素と水酸化ナトリウムの反応

4. Cr の錯体に関する以下の設問 (a)~(d) に答えよ。

(a)  $\text{CrBr}_2$  は結晶中で二次元配位高分子構造, すなわち, 層状構造を形成している。金属イオンは6配位の高スピン状態を有する。その構造的特徴について説明せよ。解答では, d軌道分裂の様子と電子配置を示す図も示せ。

(b)  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  および  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  の溶液中における構造について, それぞれ説明せよ。

(c) 下に示す酸化還元反応について, 空欄の電位を求めよ。計算過程も式で示せ。



(d)  $\text{Cr}_2(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)_4$  の構造を描き, 金属間に形成される結合ならびに二核構造を形成することによって, 単核錯体の場合と性質が大きく異なる点について説明せよ。解答では, 結合の成り立ちを示すd軌道間に形成される分子軌道図も示せ。

# 有機化学

1. 以下の設問(a)~(d)に答えよ。

(a) 化合物 1~5 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: 2-mercaptoethanol

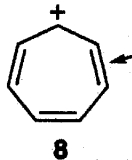
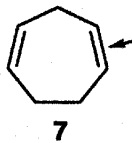
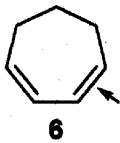
2: (3*R*,4*R*)-3-cyano-4-methylazacyclopentane

3: (*S*)-3-butyloct-1-ene-5-yne

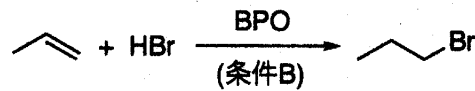
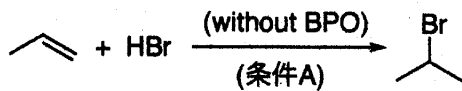
4: (*R*,*Z*)-3-(1-hydroxyethyl)-4-methylhept-3-en-6-yn-2-one

5: cyclopropyl (1*S*,6*S*)-6-methyl-3-cyclohexenecarboxylate

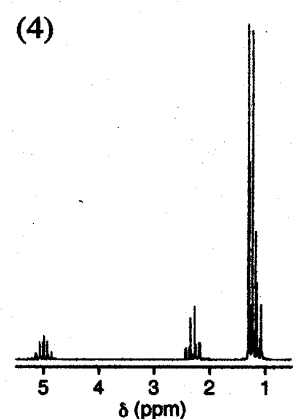
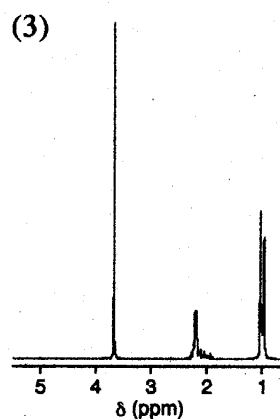
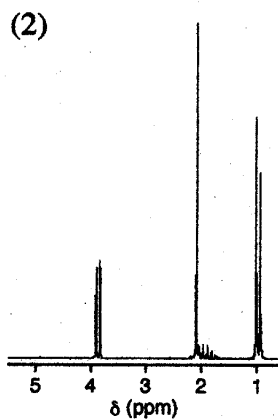
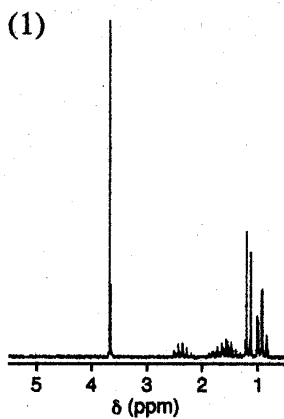
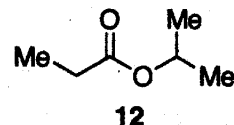
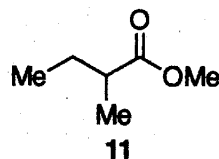
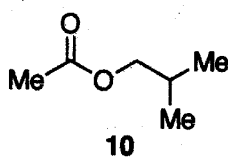
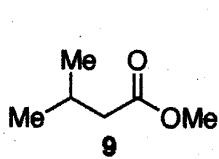
(b) 化合物 6~8 について、矢印で示した炭素-炭素間距離が長いものから順に並べ、その理由を説明せよ。



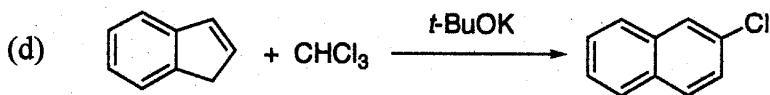
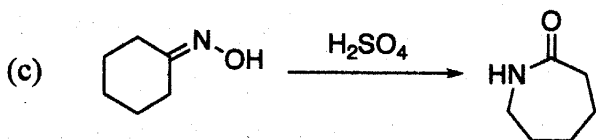
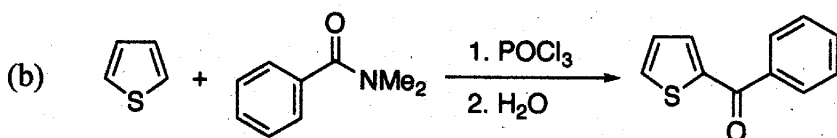
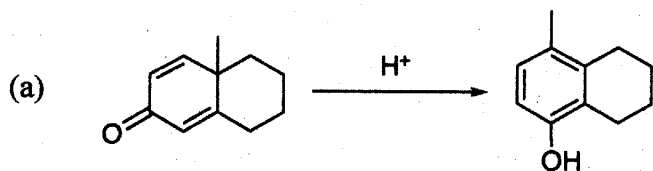
(c) HBr のプロペンへの付加反応において、ジベンゾイルペルオキシド(BPO)が存在しない場合(条件 A)と存在する場合(条件 B)では主生成物が異なる。それぞれの反応の中間体の構造式を記せ。



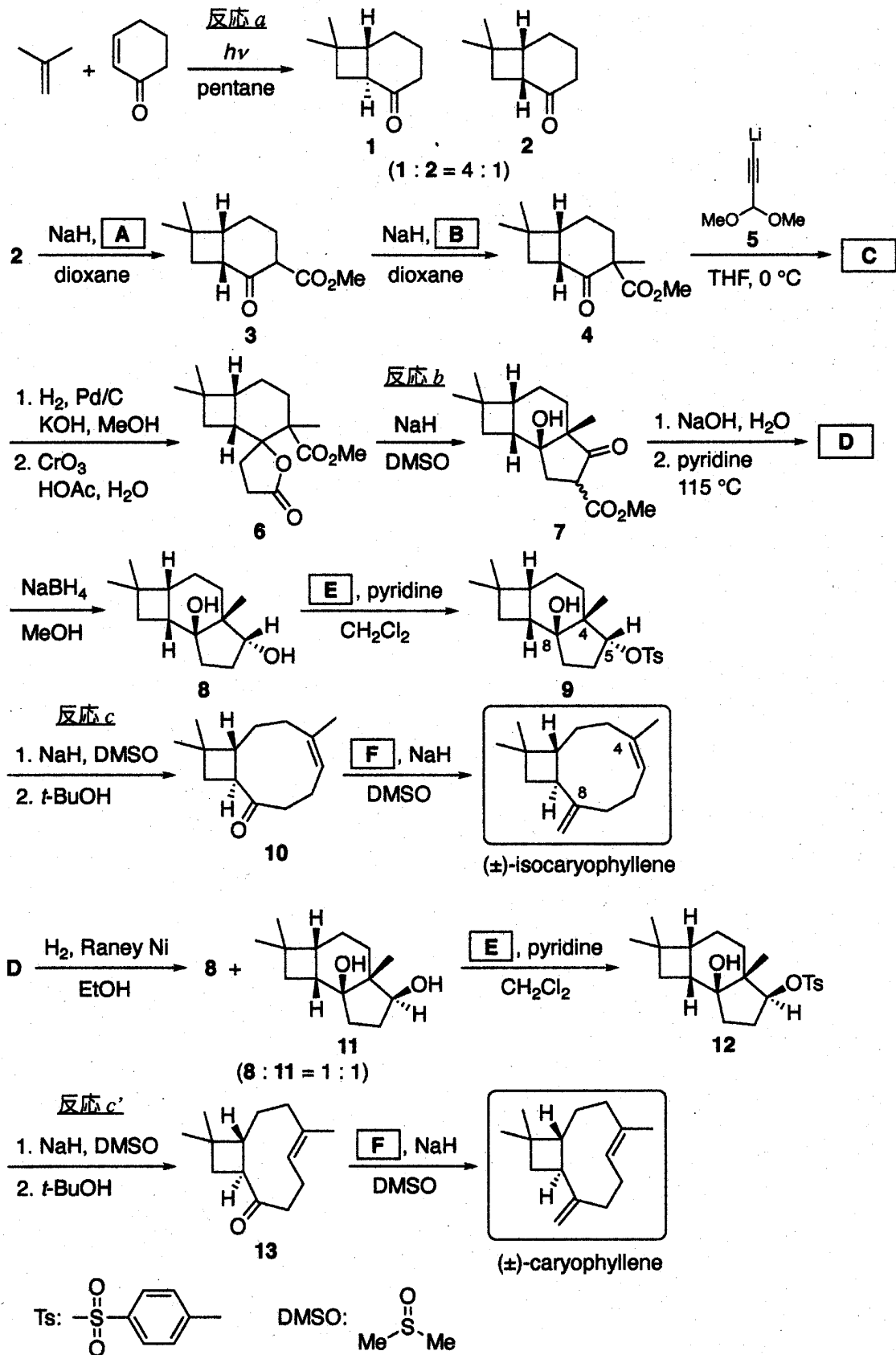
(d) 下図(1)~(4)は、化合物 9~12 の  $^1\text{H NMR}$  (90 MHz) スペクトルである。(1)~(4)はそれぞれの化合物のスペクトルに対応するか、化合物番号で答えよ。



2. 次の(a)~(d)の反応について、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。

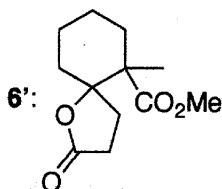


3. 次の isocaryophyllene と caryophyllene の合成経路について、以下の設問(a)~(g)に答えよ。

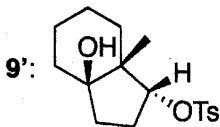




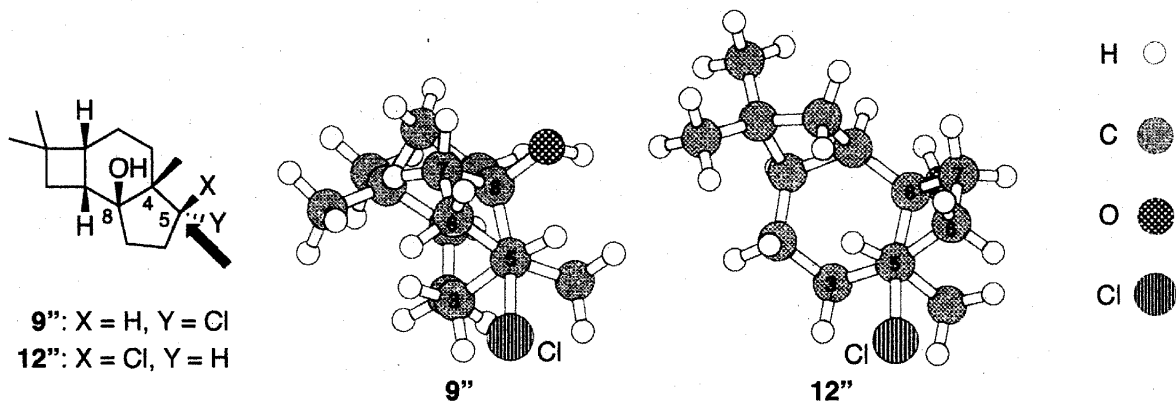
- (a) 化合物 **A**~**F** の構造式を記せ。
- (b) 反応 *a* では、化合物 **1** とそのジアステレオ異性体 **2** が 4:1 の比で生成し、**1** が主生成物となる。しかし、isocaryophyllene や caryophyllene の合成に必要な中間体は **2** である。**1** を **2** に変換する方法を説明せよ。
- (c) **2** から **4** への変換の過程では、**A** を反応させてから **B** を反応させている。この順序が、**B**, **A** の順序で反応させるよりも **4** の合成法として優れている点を説明せよ。
- (d) エチン(アセチレン)から有機金属反応剤 **5** を得るための可能な合成経路を示せ。各段階で生じる合成中間体の構造を示し、工程ごとに必要な反応剤を記すこと。
- (e) 反応 *b* の反応機構を示せ。電子の動きは曲がった矢印を用いて示すこと。下図の部分構造を利用して良い。



- (f) 反応 *c* の反応機構を示せ。電子の動きは曲がった矢印を用いて示すこと。下図の部分構造を利用して良い。



- (g) 反応 *c* では化合物 **9** から **10** が立体特異的に生成するのに対し、反応 *c'* では **9** のジアステレオ異性体 **12** から **13** が特異的に生成する。それぞれの反応が **10**, **13** を立体特異的に与える理由を説明せよ。(ヒント: 下図は、**9** および **12** のトシラート部位を塩素に置き換えた化合物 **9''**, **12''** の最安定配座を、4 位と 5 位の炭素が重なるようにして、矢印の方向から眺めた分子模型である。)



# 構造化学

構造化学の問題は、専用の解答用紙を用い、問題番号に従い解答すること。

1. 次の文章を読み、設問(a)~(h)に答えよ。なお、必要に応じて以下の基本定数を用いよ。

真空中の光速 $c$ :	$2.998 \times 10^8$ m/s
プランク定数 $h$ :	$6.626 \times 10^{-34}$ Js
統一原子質量単位:	$1 \text{ u} = 1.661 \times 10^{-27}$ kg
円周率:	$\pi = 3.1416$

二原子分子の振動を一次元調和振動子のモデルで考える。図 1.1 のように、質量  $m_1$ ,  $m_2$  の二つの原子が、ばね定数  $k$  のばねで結合している。核間距離  $r$  と平衡核間距離  $r_e$  との差(ばねの伸びの量)を  $x$  とすると、この二体問題は換算質量  $\mu (= m_1 m_2 / (m_1 + m_2))$  の粒子の一体問題に帰着し、ハミルトニアン  $H$  は次式で与えられる。

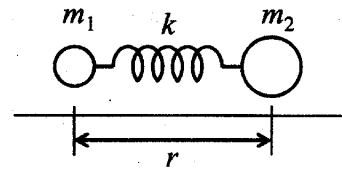


図 1.1 二原子分子のモデル

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2$$

ただし、 $\hbar = h/2\pi$  である。

- ハミルトニアン  $H$  の第一項はどのような物理量を表す演算子か、答えよ。
- ハミルトニアン  $H$  の第二項はどのような物理量を表す演算子か、答えよ。
- 量子数  $n$  の波動関数を  $\psi_n(x)$ 、エネルギー固有値を  $E_n$  として、シュレーディンガー方程式を書け。
- 量子数  $n = 0$  の波動関数は、ガウス型の関数形  $\psi_0(x) = a_0 e^{-a_1 x^2}$  を持つ。前問のシュレーディンガー方程式に代入して、定数  $a_1$  とエネルギー固有値  $E_0$  を求め、それぞれ  $\hbar$ ,  $\mu$ ,  $k$  を用いた式で答えよ。導出過程も示すこと。
- 波動関数  $\psi_0(x)$  の規格化条件から定数  $a_0$  を求め、 $\hbar$ ,  $\mu$ ,  $k$  を用いた式で答えよ。導出過程も示すこと。なお、ガウス積分  $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}$  を利用せよ。

次に、具体例としてフッ化水素分子 HF を考える。振動準位間の遷移を測定する赤外吸収スペクトルから、HF 分子の基本振動数の波数は  $4138 \text{ cm}^{-1}$  と報告されている。

(f) 波数  $4138 \text{ cm}^{-1}$  を、Hz 単位の振動数に変換して答えよ。

(g) 振動数  $\nu$  とばね定数  $k$  の間の関係式  $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$  から、HF 分子の結合のばね定数  $k$  を計算して答えよ。なお、H 原子、F 原子の質量は、それぞれ  $m_{\text{H}} = 1.008 \text{ u}$ 、 $m_{\text{F}} = 18.998 \text{ u}$  である。

(h) 類似のハロゲン化水素である HCl 分子の結合のばね定数は、 $480 \text{ N/m}$  と知られている。HF 分子と HCl 分子を比較し、結合のばね定数がそのような大小関係となった理由を述べよ。

2. オゾン分子  $O_3$  は、図 2.1 のように二等辺三角形型の構造をしている。3 つの酸素原子をそれぞれ  $O_A, O_B, O_C$  とする。オゾン分子  $O_3$ 、および、 $O_3^-$  イオンに関する以下の設問 (a) ~ (f) に答えよ。

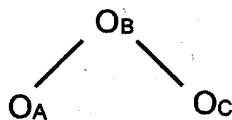


図 2.1 オゾン分子の構造

- (a)  $O_3$  分子の  $\pi$  型の分子軌道と軌道エネルギーを単純ヒュッケル法を用いて計算する。軌道エネルギー  $\varepsilon$  を求める方程式を答えよ。ただし、酸素原子に対するクーロン積分を  $\alpha$ 、酸素原子間の共鳴積分を  $\beta$  とする。
- (b) (a) の方程式を解いて、軌道エネルギーを求め、軌道エネルギー準位図を基底状態の電子配置とともに描け。ただし、 $O_3$  分子の  $\pi$  電子数は 4 である。
- (c) それぞれの軌道エネルギーに対応する  $\pi$  型の分子軌道を求めると、以下の  $\varphi_X, \varphi_Y, \varphi_Z$  が得られた。

$$\varphi_X = \frac{1}{2}\chi_A + \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_B + \frac{1}{2}\chi_C$$


$$\varphi_Y = \frac{1}{2}\chi_A - \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_B + \frac{1}{2}\chi_C$$

$$\varphi_Z = \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_A \quad -\frac{1}{\sqrt{2}}\chi_C$$

ただし、 $\chi_A, \chi_B, \chi_C$  は、それぞれ、 $O_A, O_B, O_C$  の分子面に垂直な 2p 軌道である。分子軌道  $\varphi_X, \varphi_Y, \varphi_Z$  を軌道エネルギーが低い順に並べ、その理由を答えよ。

- (d)  $O_A, O_B, O_C$  上にそれぞれ正味の  $\pi$  電子が何個ずつ分布しているか、答えよ。
- (e) (b) で求めた軌道エネルギーに基づいて、 $O_3$  分子の電子親和力を  $\alpha, \beta$  を用いて答えよ。
- (f)  $O_3$  分子への電子付着によって  $O_3^-$  イオンが生成したとき、分子構造はどのように変化すると考えられるか、理由とともに答えよ。

3. 一酸化炭素 CO の光吸収および光イオン化について考える。図 3.1 (次ページ) は分子軌道のエネルギー準位の模式図である。基底状態 (X 状態) では  $5\sigma$  軌道まで電子が 2 個ずつ収容されており、状態の項記号は  $^1\Sigma^+$  である。以下の設問 (a) ~ (h) に答えよ。

(a) 図 3.1 の以下の分子軌道の概形を例にならって図示せよ。[例]  $H_2$  の  $\sigma^*$ :   
HH

(1)  $3\sigma$

(2)  $4\sigma$

(b) 図 3.1 の中から反結合性の分子軌道をすべて選び、答えよ。

(c) 光吸収により  $5\sigma$  軌道の電子 1 個が  $2\pi$  軌道へ遷移すると、電子励起状態である A 状態が生成する。A 状態の項記号を記せ。

(d) 図 3.2 (次ページ) は CO の紫外吸収スペクトルである。128 ~ 154 nm のピーク群が A-X 遷移に対応する。図中のラベル 0-0, 1-0, 2-0, ... の数字は何を意味するか説明せよ。

(e) 図 3.2 の範囲外である 177 ~ 216 nm の領域には別のピーク群が観測され、その吸収強度は A-X 遷移の 1/1000 以下である。このピーク群はどのような遷移に帰属できるか、理由とともに答えよ。

(f) 光照射により分子から飛び出した電子の個数と運動エネルギーを測定する手法を光電子分光法という。図 3.3 (次ページ) は He ランプの紫外線 ( $h\nu = 21.2$  eV) を用いて行った CO の光電子分光実験の結果である。測定した運動エネルギーからイオン化エネルギーを求める方法について説明せよ。

(g) 図 3.3 のピーク群 II に対応するイオン化過程について、図に基づいて以下の値を答えよ。

(1) 断熱イオン化エネルギー

(2) 垂直イオン化エネルギー

(h) 図 3.3 のピーク群 I が示すプログレッションは短い。このことから、光電子が占有していた分子軌道の性質について、何がわかるか答えよ。

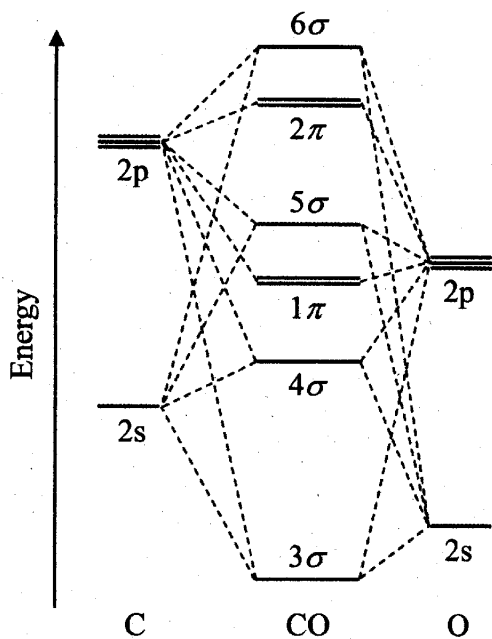


図 3.1 分子軌道のエネルギー準位図

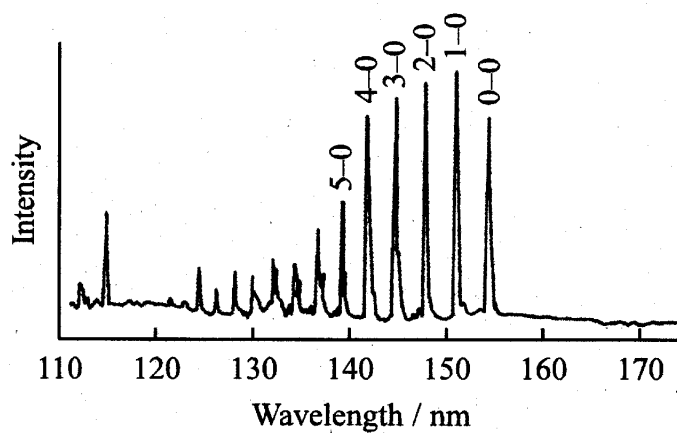


図 3.2 紫外吸収スペクトル

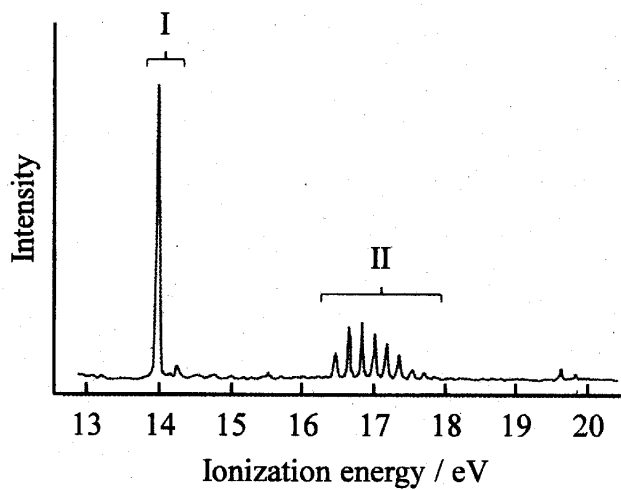


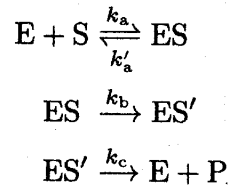
図 3.3 光電子スペクトル

# 物理化学

1. 溶液に関する以下の設問 (a)~(e) に答えよ。

- (a) 温度  $T$ , 圧力  $p$  において共に非電解質の液体である成分 A  $n_A$  mol と成分 B  $n_B$  mol を混合し, 均一な溶液 (溶液 I) を調製した。この溶液 I は理想溶液 (完全溶液) であるとする。溶液 I における成分 A の化学ポテンシャル  $\mu_A$  は純液体 A の化学ポテンシャル  $\mu_A^0$  に比べて大きいかわれとも小さいか, 化学ポテンシャルを表す式を示して答えよ。ただし溶液 I 中の成分 A と B のモル分率をそれぞれ  $x_A, x_B$  とする。
- (b) 溶液 I 中の成分 A の部分モルエントロピー  $s_A$  は純液体 A のモルエントロピー  $s_A^0$  に比べて大きいかわれとも小さいか, 部分モルエントロピーを表す式を示して答えよ。
- (c) 一定圧力において溶液 I を加熱したところ, 純液体 A の沸点  $T_b$  よりも高い温度  $T'_b$  において沸騰した。この現象を成分 A の化学ポテンシャル  $\mu_A$  vs. 温度  $T$  曲線を描き説明せよ。ただし成分 B は不揮発性であると仮定する。
- (d) 次に温度  $T$ , 圧力  $p$  において共に非電解質の液体である成分 A  $n_A$  mol と成分 C  $n_C$  mol を混合し, 均一な溶液 (溶液 II) を調製した。この溶液 II 中の成分 A と C の間には同種分子間に比べて強い引力的な相互作用が働くものとする。成分 A と C の混合に伴うギブズエネルギー変化  $\Delta_{\text{mix}}G$  およびエントロピー変化  $\Delta_{\text{mix}}S$  を求めよ。ただし溶液 II 中の成分 A と C のモル分率をそれぞれ  $x_A, x_C$  とし, 成分 A と C の活量係数をそれぞれ  $f_A, f_C$  とする。
- (e) 成分 A と C の混合は成分 A と B の混合に比べエネルギー的に有利か不利か, 剰余ギブズエネルギー  $G^E$  と活量係数との関係を表す式を示して答えよ。

2. 酵素反応で、反応機構に2種の間体の生成を含む場合を考える。



ここで、Eは酵素、Sは基質、Pは生成物、ESおよびES'は中間体を示す。また、 $k_a$ 、 $k'_a$ 、 $k_b$ 、 $k_c$ は各素反応の反応速度定数を示す。以下の設問(a)~(d)に答えよ。

- (a) 中間体ESおよびES'の生成速度、すなわち $d[ES]/dt$ および $d[ES']/dt$ を、 $k_a$ 、 $k'_a$ 、 $k_b$ 、 $k_c$ 、 $[E]$ 、 $[S]$ 、 $[ES]$ 、 $[ES']$ を用いて表せ。
- (b) 中間体ESおよびES'が定常状態にあるとし、 $[ES]$ および $[ES']$ を $k_a$ 、 $k'_a$ 、 $k_b$ 、 $k_c$ 、 $[E]$ 、 $[S]$ を用いて表せ。導出過程も示すこと。
- (c) 酵素Eの全濃度を $[E]_0$ とすると、生成物Pの生成速度 $d[P]/dt$ は以下の形で表せることを示し、定数Aおよび $K_M$ を $k_a$ 、 $k'_a$ 、 $k_b$ 、 $k_c$ を用いて表せ。導出過程も示すこと。

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{A[E]_0[S]}{K_M + [S]}$$

- (d) 基質濃度 $[S]$ の条件によっては、 $d[P]/dt$ は $[S]$ に対し異なる反応次数を示すことを説明せよ。



3. 以下の設問 (a)~(c) に答えよ。なお、必要に応じてスターリングの公式

$$\ln N! = N \ln N - N$$

を用いて良い。

- (a) 離散的なエネルギー準位を持つ系を考える。カノニカル分配関数  $Q_E$  を、エネルギー準位  $E_i$ 、縮重度  $g_i$  および、 $\beta = 1/k_B T$  を用いて表せ。ここで、 $k_B$  はボルツマン定数、 $T$  は絶対温度とする。
- (b) 分子数  $n$ 、絶対温度  $T$ 、体積  $V$  の 1 成分単原子分子理想気体のカノニカル分配関数  $Q$  は、1 分子あたりの分配関数  $q$  が、プランク定数を  $h$ 、粒子の質量を  $m$  として、

$$q = \frac{V}{h^3} \left[ \frac{2\pi m}{\beta} \right]^{\frac{3}{2}}$$

であることを使って、

$$Q = \frac{q^n}{n!}$$

のように書かれる。ここで、分子が識別できないことに注意して  $q^n$  を  $n!$  で割っていることに注意せよ。

絶対温度  $T$ 、体積  $V$  の 2 成分単原子分子理想気体のカノニカル分配関数  $Q_{1,2}$  を、分子種 1, 2 に対する 1 分子あたりの分配関数  $q_1, q_2$  とそれぞれの分子数  $n_1, n_2$  を用いて表せ。なお、分子種 1, 2 の質量を  $m_1, m_2$  として、

$$q_i = \frac{V}{h^3} \left[ \frac{2\pi m_i}{\beta} \right]^{\frac{3}{2}} \quad (i = 1, 2)$$

である。

(c) 次に、絶対温度  $T$  の熱浴と接する体積  $V$  の容器に入った質量  $M$  の分子 A, B から成る十分に希薄な混合気体を考える。A と B の間には、 $A \rightleftharpoons B$  の平衡が成り立っている。A と B のエネルギー準位と縮重度はそれぞれ  $\epsilon_A$  と  $\epsilon_B$ , および  $g_A, g_B$  とする。系の温度を制御する実験を行い、A, B の濃度  $c_A, c_B$  を測定することで、A, B のエネルギー差  $\epsilon_A - \epsilon_B$  と縮重度の比  $g_A/g_B$  を求めたい。以下の設問に答えよ。

(1) 系の内部における A と B の分子数を、それぞれ  $N_A, N_B$  とせよ。A と B は球状粒子として扱う。この系のカノニカル分配関数  $Q_{A,B}$  を、次の  $q'$  を用いて表せ。

$$q' = \frac{V}{h^3} \left[ \frac{2\pi M}{\beta} \right]^{\frac{3}{2}}$$

(2) 上の設問 (1) で求めた  $Q_{A,B}$  から分子 A の化学ポテンシャル  $\mu_A$  を計算し、答えよ。

(3) 濃度の比  $c_A/c_B$  が、

$$\frac{c_A}{c_B} = d \exp[-\beta \Delta \epsilon]$$

と表されることを示せ。ここで、 $\Delta \epsilon = \epsilon_A - \epsilon_B$ ,  $d = g_A/g_B$  とする。

(4) 数点の異なる温度で、濃度  $c_A, c_B$  を測定しデータを得た。そのデータからエネルギー差  $\Delta \epsilon$  と縮重度の比  $d$  を求める方法を説明せよ。図を用いて説明しても良い。

# 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,  $L = \text{dm}^3$ ,  $\text{mL} = \text{cm}^3$ ,  $M = \text{mol dm}^{-3}$  と定義する。

1. 以下の設問(a), (b)に答えよ。なお,  $\log_{10} 2.0 = 0.30$ ,  $\log_{10} 3.0 = 0.48$ ,  $\log_{10} 5.0 = 0.70$  とせよ。

(a) 0.10 M アンモニア水 100 mL に 0.10 M 塩酸を加えて中和滴定を行った。以下の問(1)~(3)に答えよ。ただし, アンモニアの塩基解離定数は  $K_b = 2.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ , 水の自己解離定数は  $K_w = 1.0 \times 10^{-14} \text{ M}^2$  とする。

(1) 塩酸を滴下する前のアンモニア水の pH を答えよ。

(2) 0.10 M 塩酸を 60 mL 加えた際の水溶液の pH を答えよ。

(3) 0.10 M 塩酸を 100 mL 加えた際の水溶液の pH を答えよ。

(b)  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  の粉末を pH 4.0 の緩衝液に加えて飽和溶液を調製した。この溶液について以下の問(1)~(3)に答えよ。ただし,  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  の溶解度積は  $K_{sp} = 1.0 \times 10^{-12} \text{ M}^3$ ,  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  の逐次酸解離定数は  $K_{a1} = 2.0 \times 10^{-1} \text{ M}$ ,  $K_{a2} = 2.0 \times 10^{-7} \text{ M}$  とする。

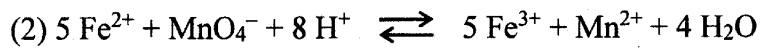
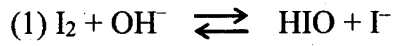
(1)  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  から生成した  $\text{CrO}_4^{2-}$  は,  $\text{HCrO}_4^-$  および  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  との平衡状態にある。この平衡における  $\text{CrO}_4^{2-}$  の分率を求めよ。ただし, 溶液の pH は 4.0 で一定とする。

(2) この溶液中の  $\text{Ag}^+$  の濃度を求めよ。

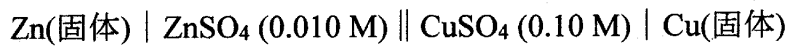
(3) この溶液中の  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCrO}_4^-$ , および  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  の濃度をそれぞれ求めよ。

2. 以下の電気化学に関する設問(a), (b)に答えよ。

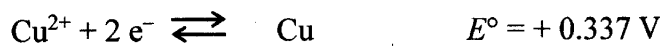
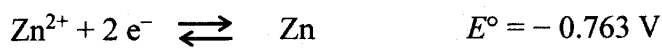
(a) 以下の反応(1), (2)の左辺における酸化剤と還元剤を述べよ。



(b) 以下の電池のセル電圧を求めよ。ただし、カッコ内の標準電極電位および定数を用いよ。



標準電極電位



25 °Cにおける  $(RT/F) \ln 10 = 0.060 \text{ V}$  ( $R$ : 気体定数,  $T$ : 絶対温度,  $F$ : ファラデー定数)

3. 以下の分光分析に関する設問(a)~(f)に答えよ。

- (a) ここに 500 nm におけるモル吸光係数が  $1.0 \times 10^2$ 、分子量が 200 の試料がある。この試料を溶媒に溶かして、500 nm における透過率が 1.0% になる溶液を 100 mL 作るには、試料は何 g 必要か答えよ。ただし、測定に用いるセルの光路長は 1.0 cm とする。またこの波長における溶媒の吸収はないものとする。
- (b) 蛍光とりん光の違いをヤブロンスキー図を使って説明せよ。
- (c) 下記の官能基のうち発色団となるものの記号をすべて答えよ。ただし、ここで発色団は 190 nm より長波長に吸収のある原子団とする。
- A. メチル基, B. エチル基, C. ニトロ基, D. ケト基, E. フェニル基
- (d) 赤外振動スペクトルにおいて  $1700 \text{ cm}^{-1}$  以下の領域は指紋領域と呼ばれる。その理由を答えよ。
- (e) 大気中の二酸化炭素( $\text{CO}_2$ )やメタン( $\text{CH}_4$ )は、強い温室効果を示すことが知られている。一方、より多く存在する  $\text{N}_2$  や  $\text{O}_2$  はあまり温室効果を示さない。その理由を、それぞれの吸収スペクトルの観点から述べよ。
- (f) 分子に比べ原子の吸収スペクトル測定が困難な理由を述べよ。また原子の吸収スペクトル測定を容易にする方法を一つ述べよ。

4. 以下の文章を読み、設問(a)~(f)に答えよ。

原子炉（軽水炉）において、核燃料を冷やすための冷却水が停止して炉心の温度が高くなると、①被覆管に含まれる Zr と水蒸気が反応し、大規模な爆発につながることもある。さらに温度が上昇して燃料が溶け落ちるとメルトダウンと呼ばれる現象になる。溶け落ちた燃料を冷やす水には②さまざまな放射性核種が溶出し、それらの除去のために適切な核種除去装置が用いられる。③ $^3\text{H}$ だけは一般的な除去装置での除去が難しいが、④生体に与える影響は他の核種と比べて小さい。

- (a) 下線部①について、金属 Zr と水蒸気の化学反応式を書け。
- (b) 下線部②の放射性核種に含まれる超ウラン元素を2つ元素記号で答えよ。
- (c) 下線部③について、 $^3\text{H}$  が通常のイオン交換樹脂などの核種除去装置で除去できない理由を述べよ。
- (d) 下線部④について、 $^3\text{H}$  が他の放射性核種と比べて生体に与える影響が小さい理由を述べよ。
- (e) 一般的に、使用済みのウラン燃料の中に最も多く含まれる放射性同位体を質量数とともに記せ。例  $^{210}\text{Po}$
- (f) 核分裂反応を制御する制御棒の代表的な成分として  $\text{B}_4\text{C}$  がある。その核反応について以下の問(1), (2)に答えよ。
- (1)  $^{10}\text{B}$  の熱中性子捕獲反応である  $(n, \alpha)$  反応の式を、例にならって記せ。  
例  $n + {}^{14}\text{N} \rightarrow {}^{12}\text{C} + {}^3\text{H}$
- (2) (1)で書いた式の  $Q$  値（反応前と反応後の状態のエネルギー差, MeV 単位）を用いて、 $\alpha$  粒子の運動エネルギー（MeV 単位）を表せ。ただし複合核は静止した状態になり、質量の比は質量数の比として計算すること。

# 生物化学

1. 次の文を読んで、設問(a)～(f)に答えよ。

ペプチド結合はアミノ酸の[ 1 ]基と[ 2 ]基の脱水縮合により形成される。アミノ酸が2個つながったものはジペプチド、3個つながったものはトリペプチド、多数縮合すればポリペプチドとよばれる。これらは単にペプチドとよばれることが多い。生体内には、タンパク質を構成する 20 種類の標準アミノ酸がある。そのため、計算上はジペプチドは[ 3 ]種類、トリペプチドは[ 4 ]種類ありうる。(ア)生体内には、このようにさまざまなアミノ酸配列をもつペプチドが存在し、多様な生理活性を担っている。

タンパク質は1本または複数のポリペプチド鎖を含む。タンパク質のポリペプチド鎖のアミノ酸の配列のことを [ 5 ] 構造とよぶ。1953 年、Frederic Sanger は、(イ)Sanger 試薬ともよばれる [ 6 ] を用いた N 末端アミノ酸残基の決定法 (Sanger 法)と、タンパク質の部分加水分解を組み合わせて、インスリンの全アミノ酸配列を決定した。これは、タンパク質の [ 5 ] 構造が決定された、初めての成果である。

1930～1940 年代に、Linus Pauling と Robert Corey は、ポリペプチド鎖のコンホメーションが何で決まるのかを明らかにするため、さまざまなアミノ酸やジペプチドの X 線結晶構造解析を行った。その結果、(ウ)ペプチド結合は平面構造をとることがわかった。また、ペプチド結合中の C-N 結合は、メチルアミンなどの一般的な C-N 結合よりも [ A ]。ペプチドの主鎖の C=O 結合は、アルデヒドやケトンの C=O 結合よりも [ B ]。こうして Pauling らは、ポリペプチドのどのような高次構造が立体的に許容され、主鎖の N-H および C=O の水素結合能を最大限に活用するかを模型で考え、1951 年、[ 7 ] と [ 8 ] という立体構造を提案した。[ 7 ] は、アミノ酸 [ 9 ] 残基で 1 回転し、ピッチは [ 10 ] Å、[ 11 ] 巻きである。このようなタンパク質のポリペプチド鎖の部分的な立体構造のことを [ 12 ] 構造とよぶ。

ところで、ペプチド結合は、通常 [ 13 ] 形の配置をとる。ただし、(エ)20 種類の標準アミノ酸のうち [ 14 ] のアミノ基を含むペプチド結合では [ 15 ] 形の配置も見られる。

(a) [ 1 ] ～ [ 15 ] に該当する語句または数字を答えよ。

(b) [ A ] と [ B ] に該当する語句を、「長い」「短い」のいずれかで答えよ。

(c) 下線(ア)について、ペプチドに関する以下の設問(1)~(3)に答えよ。

(1) 下の図1は生理活性として鎮痛作用をもつペプチドである。このペプチドのアミノ酸配列を三文字表記で答えよ。

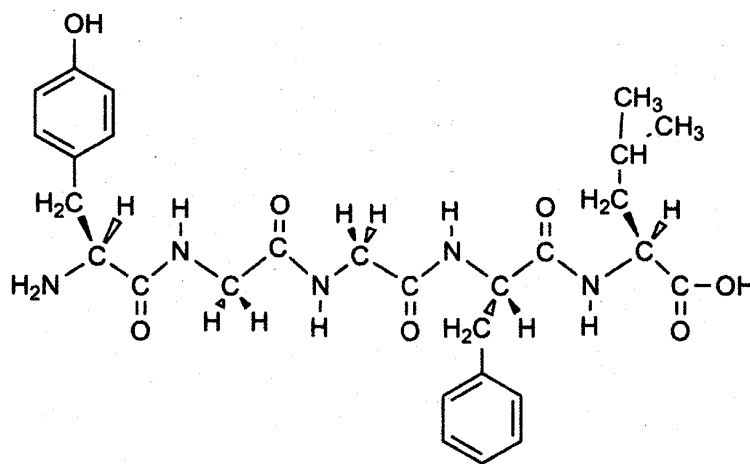


図1

(2) (1)のペプチドは、受容体タンパク質に特異的に結合することで鎮痛作用を誘起する。(1)のペプチドとアミノ酸の配列が逆並びのペプチドは、鎮痛作用がなくなる。この理由を答えよ。



(3) 次ページの図2は、NMR で構造決定された、様々な生理作用が知られるオキシトシンというペプチドの立体構造モデルである。このペプチドのアミノ酸配列はアミノ酸三文字表記で Cys-Tyr-Ile-Gln-Asn-Cys-Pro-Leu-Gly であり、分子内に1つのジスルフィド結合が存在する。黒丸は硫黄原子である。図2の下図は、上図の水素をとり除いて見やすくしたものであり、窒素原子の位置には側に N と表示している。なお、オキシトシンは生体内では C 末端がアミド化されているが、この構造解析には C 末端がカルボキシ基のものが用いられた。

- i. アミノ酸残基 Tyr に含まれる窒素原子はどれか、①～⑤から選んで番号で答えよ。
- ii. N 末端のアミノ酸残基に含まれる窒素原子はどれか、①～⑤から選んで番号で答えよ。
- iii. タンパク質やペプチドのなかのジスルフィド結合を切断するために、よく使われる還元剤の化合物名を2つ答えよ。
- iv. 生体内で働くペプチドには、オキシトシンのように C 末端のカルボキシ基がアミド化されているものも多い。これには、どのような利点があると考えられるか、答えよ。

(d) 下線(イ)について、この方法を説明せよ。

(e) 下線(ウ)について、平面構造をとる理由を述べよ。

(f) 下線(エ)について、このようになる理由を述べよ。

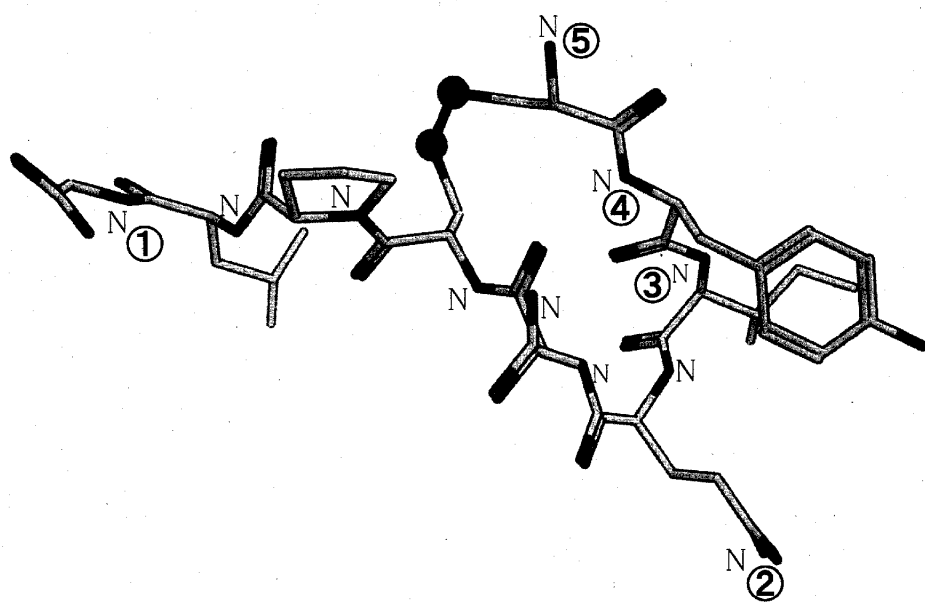
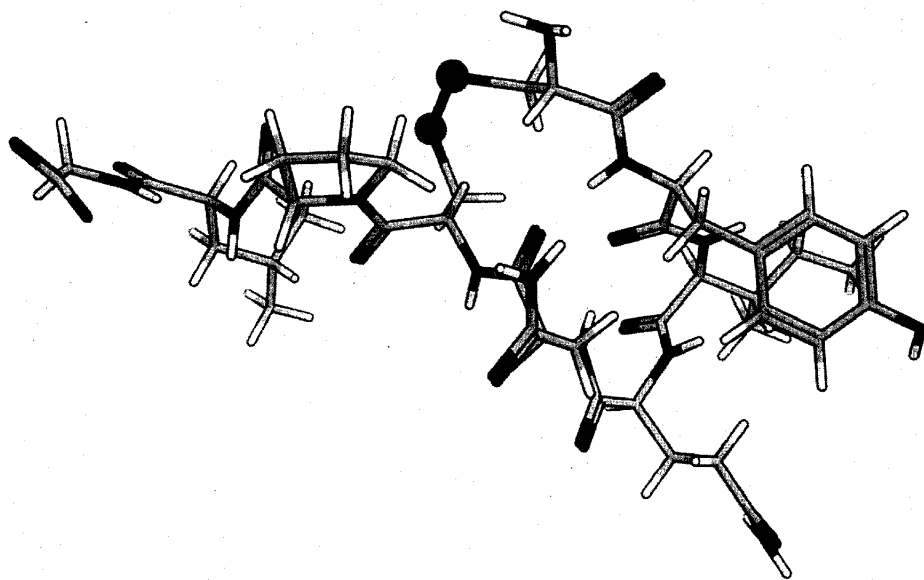


图2

2. エネルギー代謝に関する以下の設問に答えよ。

(a) ガン検診で広く使われているのが、グルコースの 2 位の水酸基を放射性同位体であるフッ素 18 で置換した  $^{18}\text{F}$ -フルデオキシグルコース (正式名: 2- $^{18}\text{F}$ Fluoro-2-deoxy-D-glucose), 略して  $^{18}\text{F}$ -FDG を用いた陽電子放出断層撮影 (PET:Positron Emission Tomography)である。ガン細胞はグルコーストランスポーターを介して細胞内に多量のグルコースを取り込む。静脈注射によりグルコースと同じように細胞内に取り込まれた  $^{18}\text{F}$ -FDG は、グルコース同様にリン酸化を受けるが、(ア)グルコースとは異なり、解糖反応が途中で進行できなくなり、中間代謝物として留まる。組織に集積したフッ素 18 の放射線を測定することで、活発にグルコースを取り込んでいる組織を見つけることができる。

- (1) グルコースが細胞内に入ったのちに受けるリン酸化反応で生成する化合物名と、その反応を触媒する酵素の名称を記せ。
- (2) グルコースはリン酸化を受けた後に、異性化酵素によって異性化される。このとき生成する化合物名と、その反応を触媒する酵素名を記せ。
- (3) フッ素置換基により酵素反応生成物ができなくなるため、 $^{18}\text{F}$ -FDG 由来の代謝物は下線部(ア)のように解糖の初期で停止する。どのような形で細胞内に留まっていると考えられるか。その化合物の名称と、反応が先に進まない理由を記せ。
- (4) フッ素 18 の約 97%は、半減期約 2 時間で陽電子放出 (陽子が陽電子とニュートリノを放出して中性子になる現象,  $\beta$ プラス崩壊ともよぶ) により、ある元素に変化する。 $^{18}\text{F}$ -FDG 代謝物は細胞内で一時的に留まるが、時間が経つと酵素反応が起こり代謝される。一度停止した代謝がなぜ進行するようになるか理由を述べよ。なお、糖が細胞内に流入する条件下では糖新生の脱リン酸化酵素は働かない。

(b) PET 検査の副産物として、これまで成人にはないと言われていた褐色脂肪細胞が低温環境下で検出されることがわかった。褐色脂肪細胞はヘムタンパク質に富むミトコンドリアが細胞の大部分を占めるために褐色を呈す細胞であり、熱発生に関与することがわかっている。褐色脂肪細胞のミトコンドリア内膜には、UCP1 という膜を介した  $H^+$  の受動輸送活性を持つタンパク質が特異的にしかも豊富に存在している。褐色脂肪細胞における UCP1 の生理機能を明らかにするために、ラット褐色脂肪細胞からミトコンドリアを調製し、ミトコンドリア呼吸鎖電子伝達系の電子伝達速度、ATP 合成および熱発生量を調べた。

- (1) 呼吸においてミトコンドリア呼吸鎖電子伝達系に電子を供給する反応回路の名称を記せ。
- (2) 単離した無傷のミトコンドリアで、(1)の回路を回転させ呼吸鎖電子伝達系に電子を流すためには、外から内膜透過性の基質[A]をミトコンドリアに加える必要がある。[A]に対応する化合物名を一つ記せ。
- (3) 酸化リン酸化における ATP 合成量を測定する際には[A]に加えて基質[B]も必要である。基質[B]の化合物名を記せ。
- (4) 褐色脂肪細胞のミトコンドリアでは、基質[A]のみで急速で強い酸素消費がみられ、基質[B]を追加しても酸素消費はほとんど増えなかった。そこで、褐色脂肪細胞のミトコンドリアに UCP1 の  $H^+$  輸送活性を阻害する化合物を加えたところ、基質[A]のみでは弱い酸素消費しか観察されず、基質[B]を加えてはじめて急速な酸素消費がみられ、ATP 合成量は阻害剤のないときに比べ約 20 倍上昇した。UCP1 阻害剤が存在すると ATP 合成が上昇する理由を記せ。
- (5) UCP1 の  $H^+$  輸送活性阻害剤が存在すると、基質[A]と基質[B]とを加えたときの熱発生量は阻害剤非存在時の 1/5 程度まで低下した。UCP1 が働くと熱が発生される理由を記せ。
- (6) UCP1 と同じような作用 (ATP 合成を伴わず酸素消費速度を上げると同時に熱発生量を増大させる) を示す化合物の総称名を答えよ。

(c) 脂肪細胞には褐色脂肪細胞と白色脂肪細胞があり、ともにトリアシルグルセロールからなる脂肪滴に富んでいる細胞であるが、機能は両者では大きく異なっている。白色脂肪細胞の主な機能の一つが脂肪の貯蔵であり、そのミトコンドリアではUCP1はほとんど発現せず、カルニチンアシル転移酵素や長鎖アシル-CoA 脱水素酵素の発現はあるが褐色脂肪細胞のそれらの1/10程度である。

- (1) 低温刺激は脂肪細胞のリパーゼを活性化させる。リパーゼが活性化すると脂肪細胞に貯蔵されていた脂肪は[C]および[D]に分解される。[C]がエネルギー源となるためには、細胞内で活性化されアシル-CoA となる。[D]のエネルギー獲得への寄与は[C]に比べ小さい。[C]および[D]の総称名もしくは化合物名を記せ。
- (2) ミトコンドリアに存在するカルニチンアシル転移酵素の役割を記せ。
- (3) [C]からエネルギーを取り出すための反応経路の名称を記せ。
- (4) ミトコンドリアに存在するアシル-CoA 脱水素酵素はアシル基のどの位置（アシル基のカルボニル炭素を1とする）の炭素から水素を奪うか、また、酵素反応の結果、奪われた水素はどのような化合物に蓄えられるか、その化合物名あるいはその略称を記せ。
- (5) アシル-CoA 脱水素酵素反応でできたアシル-CoA 誘導体は、水が付加されたのちに再度の酸化（脱水素）を受ける。この酸化反応を触媒する酵素名と、酸化で奪われた水素が蓄えられる化合物名あるいはその略称を答えよ。

- (d) 適温 (30°C) で飼育したマウスと低温 (4°C) に順応させたマウスとを比較したところ、両者では体重はほとんど変化しなかったが、食餌摂取総量は低温順応させたマウスでは約 4 倍増加していた。適温飼育マウスには褐色脂肪細胞は少なく白色脂肪細胞が多量にあったのに対し、低温順応マウスでは褐色脂肪細胞が増加し白色脂肪細胞が減少していた。
- (1) 低温順応時には、褐色脂肪細胞でグルコース以外に脂質をエネルギー源とした熱発生が活発におこなわれていることがわかる。この熱発生はどのようにしてなされるかを簡潔に記せ。
  - (2) マウスの低温順応における白色脂肪細胞の役割を考察せよ。
- (e) PET 検査の副産物として、ヒトの褐色脂肪細胞は大人でも熱発生に機能していることが判明したが、基本的には褐色脂肪細胞は小動物に多く、ヒトでも小児までの年齢では一般に多く存在している。その理由を推察せよ。