

令和5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：6枚
物理化学：5枚、分析化学：4枚、生物化学：7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：3枚、物理化学：3枚、
分析化学：4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。
- 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11枚は、白紙も含めてすべて提出すること。
- 7) 解答用紙の裏は使用してよいが、裏面上部の横線より上は何も書かないこと。

無機化学

1. 以下の設問 (a), (b) に答えよ。

(a) 15 族元素の第 3 周期 P の水素化合物 PH_3 における結合角度 $\angle\text{H-P-H}$ は 93.3° である。一方、第 2 周期 N の水素化合物 NH_3 の結合角度 $\angle\text{H-N-H}$ は 106.7° である。同じ 15 族元素の水素化合物であるにもかかわらず、両者の結合角度には大きな違いがみられる。この違いを原子価結合法の観点から説明せよ (300 文字程度)。

(b) イオン結晶について、次の問 (1), (2) に答えよ。

(1) イオン結晶には、陽イオンと陰イオンが共に 8 配位の塩化セシウム型構造、6 配位の塩化ナトリウム型構造、4 配位の閃亜鉛鉱型構造などが知られている。このように陽イオンと陰イオンの配位数が異なるイオン結晶が存在する理由を簡潔に説明せよ。

(2) イオン結晶の格子エネルギーとはどのようなエネルギーか。格子エネルギーの定義を説明せよ。

2. 六配位八面体型 Cr(II) 錯体 $[\text{CrL}_6]\text{X}_2$ に関する以下の設問 (a)~(f) に答えよ。なお, Cr(II) と配位子 L の間には σ 性の相互作用のみが働くとする。

(a) 自由イオンとしての Cr(II) イオンの基底項をラッセル・サンダース項記号で答えよ。

(b) 錯体 $[\text{CrL}_6]\text{X}_2$ は室温で高スピン状態であり, 錯イオンの分子構造に正方ひずみを生じている。このときの分子構造が属する点群を答えよ。

(c) $[\text{CrL}_6]\text{X}_2$ は温度を下げると低スピン状態になった。高スピン状態と低スピン状態の有効磁気モーメント (単位: μ_B) の値を, スピン・オンリー式を用いてそれぞれ小数第一位まで求めよ。必要に応じて, 計算には次の数値を用いよ。 $\sqrt{2} = 1.41$, $\sqrt{3} = 1.73$, $\sqrt{5} = 2.24$, $\sqrt{7} = 2.65$

(d) 設問 (b) の錯イオンの構造がひずみを生じる理由を答えよ。

(e) $[\text{CrL}_6]\text{X}_2$ の中心金属を一電子酸化すると, 構造はどのように変化するか, 理由とともに答えよ。

(f) 設問 (e) において, $[\text{CrL}_6]\text{X}_2$ の固体中に含まれる錯イオンの三分の二が一電子酸化されたとする。この固体の室温における有効磁気モーメント (単位: μ_B) の値を, スピン・オンリー式を用いて小数第一位まで答えよ。

3. 無機化合物に関する以下の設問 (a), (b) に答えよ。

(a) 次の問 (1)~(3) に答えよ。

- (1) カルシウムと炭素を高温で反応させることによって得られるカルシウム化合物の名称を答えよ。また、このカルシウム化合物と水との反応に対する化学反応式を書け。
- (2) 水素化リチウムと塩化アルミニウムの反応に対する化学反応式を書け。また、この反応によって生じるアルミニウム化合物がどのような構造をとっているか答えよ。
- (3) 酸化ホウ素と水との反応に対する化学反応式を書け。また、この反応の生成物は水溶液中において酸性を示すか、塩基性を示すか、理由とともに答えよ。

(b) ハロゲンに関する以下の問 (1)~(5) に答えよ。必要に応じて、以下の値を用いよ。

F-F の結合エネルギー： +158 kJ/mol

I-I の結合エネルギー： +151 kJ/mol

I-F の結合エネルギー： +280 kJ/mol

I₂ の昇華熱： +62 kJ/mol

- (1) IF は不均化して、I₂ と IF₅ になる。この反応式を書け。
- (2) IF, I₂, IF₅ の分子構造が属する点群を書け。
- (3) 不均化反応 (1) の反応熱を -350 kJ/mol, IF₅ の生成エンタルピーを -822 kJ/mol としたとき、IF の生成エンタルピーを求めよ。
- (4) ヨウ素は様々なポリヨウ化物陰イオンを形成する。このような同じ元素の原子どうしで結合する現象を何と呼ぶか名称を書け。
- (5) ClF₃ と BF₃ のそれぞれの分子構造を描き、赤外活性な振動モードの数が多い方を示せ。

4. 以下の設問 (a)～(f) に答えよ。

(a) $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ の英語名と日本語名を書け。

(b) 上記化合物について、錯イオンの構造を図示せよ。

(c) 上記錯イオンに対する d 軌道のエネルギー準位図を書け。

(d) $\text{K}_2[\text{NiCl}_4]$ について、錯イオンの構造を図示し、その磁性について説明せよ。

(e) $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ にアンモニアを反応させると配位子交換反応が 4 段階で進行する。その反応経路を化学反応式で書け。

(f) 上記反応の 2 段階反応生成物はシスまたはトランス異性体 (*cis* or *trans* isomer) の一方の異性体のみを選択的に与える。その理由を簡潔に説明せよ。

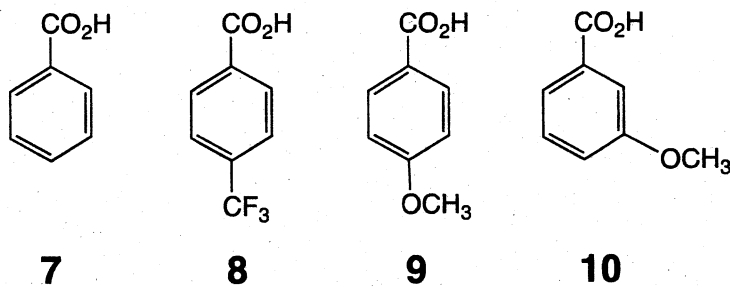
有機化学

1. 以下の設問(a)～(e)に答えよ。

(a) 化合物 **1**～**6** の構造式を示せ。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。

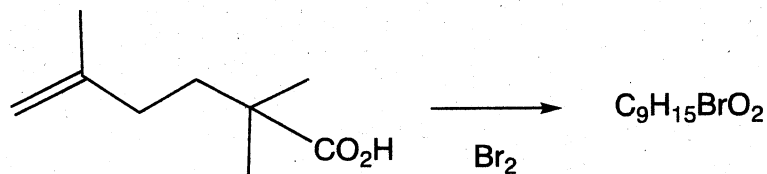
- 1:** 2-methyl-4-oxobutanenitrile **2:** 1-(pyridin-4-yl)ethan-1-one
3: (2*R*,4*S*)-4-phenylpentan-2-ol
4: *N,N*,2-trimethyl-3-propoxypropanamide
5: (*S,Z*)-1-bromo-3-ethylidene-1-methylcyclohexane
6: (*E*)-5-ethyl-4-hydroxyhept-2-en-6-ynoyl chloride

(b) 次の化合物 **7**～**10** について、カルボキシル基の酸性度の高い順に番号を記せ。また、その序列の理由を説明せよ。

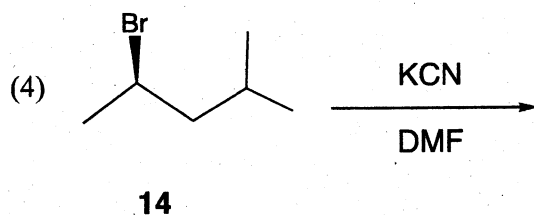
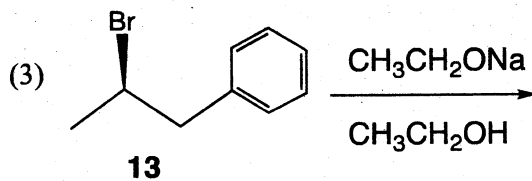
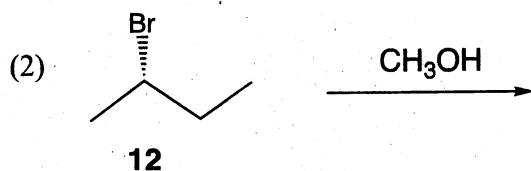
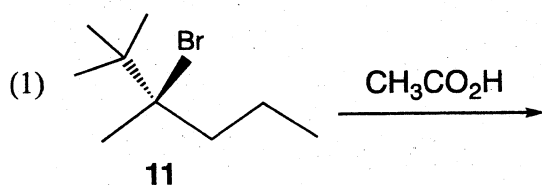


(c) シクロヘキサンとベンゼンを比較して、水の飽和溶解度が相対的に高いのはどちらか、その理由とともに答えよ。

(d) 次の反応によって、臭素 2 原子が付加した化合物ではなく、 $C_9H_{15}BrO_2$ の組成式を持つ中性の化合物が生成した。生成物の構造式を示せ。



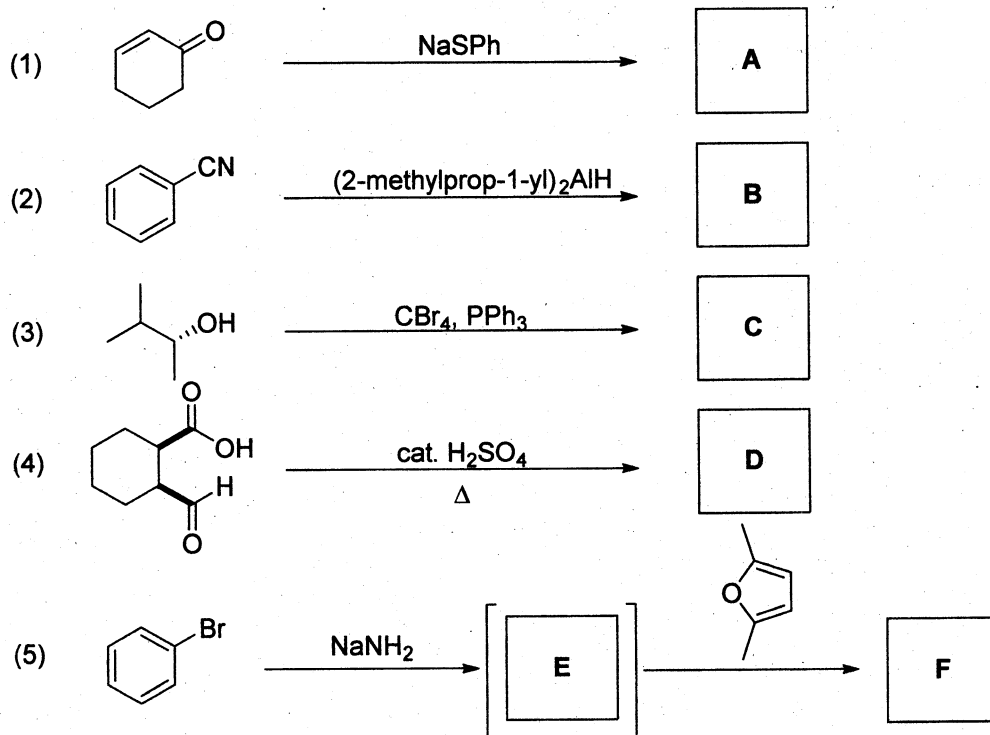
(e) 次の光学活性化合物 **11**~**14** について、以下の反応条件を適用すると、 S_N1 , S_N2 , E1, E2 のいずれの反応が優先するかを示せ。また、主生成物の立体化学が明確になるように構造式を示せ。ラセミ化が起きる場合は、「ラセミ」と記すこと。



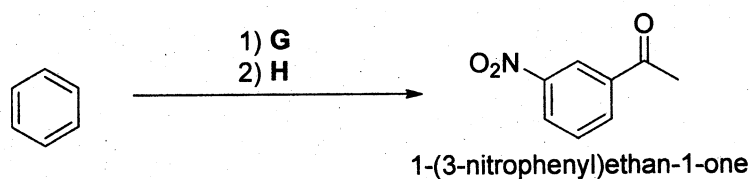
DMF = *N,N*-dimethylformamide

2. 以下の設問(a)~(c)に答えよ。ただし, Ph = C₆H₅, Bu = C₄H₉ である。

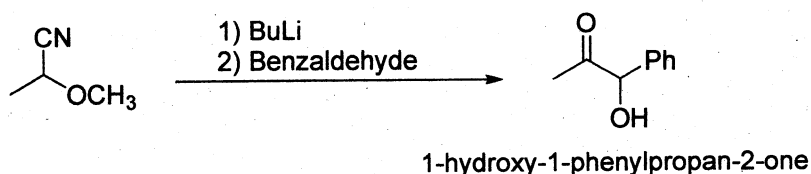
(a) 以下の合成反応(1)~(5)の生成物 A から F の構造式で記せ。なお, それぞれ反応後, 中和処理を行ったものとする。ただし, E は反応中間体を図示すること。また, 必要に応じて, 立体化学がわかるように記述すること。



(b) ベンゼンから 1-(3-ニトロフェニル)エタン-1-オンを2工程で合成する際に工程 1) および 2) に必要な試薬 G および H を記せ。なお, G および H は1つの試薬とは限らない。

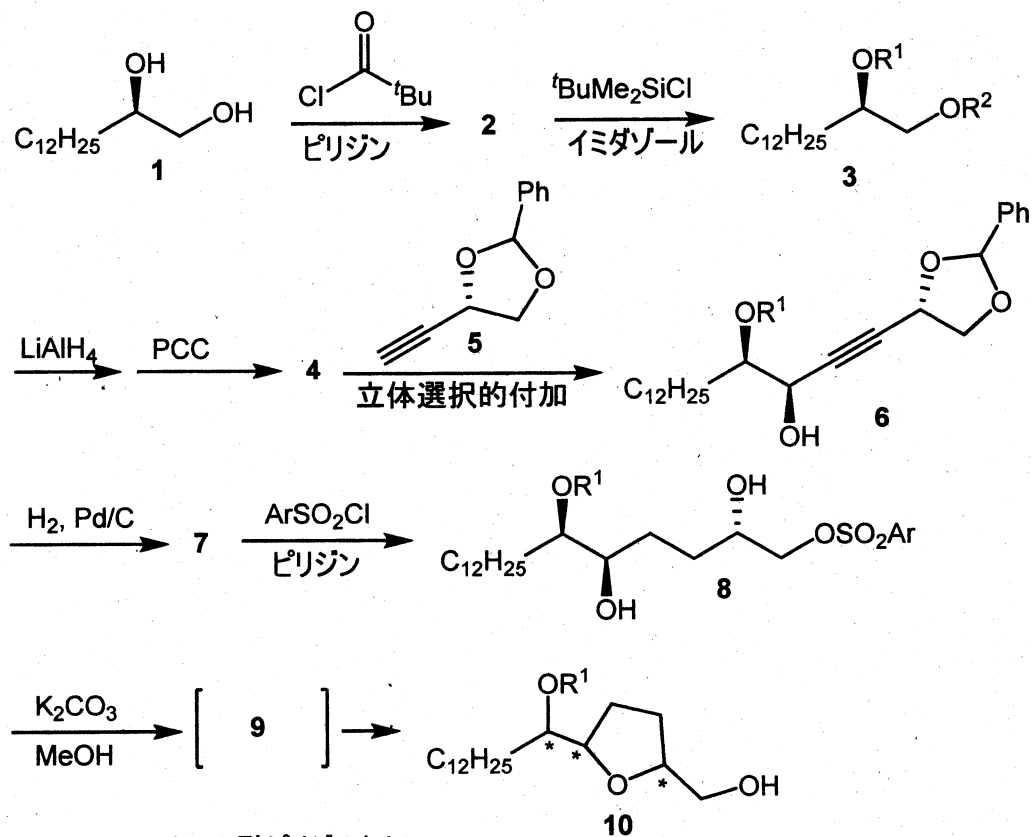


(c) 2-メキシプロパンニトリルをブチルリチウムで処理したのち, ベンズアルデヒドを加え, 酸性の水溶液で抽出を行い1-ヒドロキシ-1-フェニルプロパン-2-オンを得る合成経路の反応機構を図示せよ。電子の動きは曲がった矢印を用いて示すこと。



3. 下記のスキームは Murisolin の合成の一部である。以下の設問 (a) ~ (e) に答えよ。R¹, R² は構造を伏せて表記したものである。解答では、R¹, R² は用いずに具体的な構造式を書くこと。なお、試薬等は、元の文献から一部改変してある。

- (a) 化合物 **1** の一方のヒドロキシ基が反応して **2** を生じる。**2** の構造式を示せ。
- (b) もう一方のヒドロキシ基を反応させて **3** に変換のち、2段階の反応で **4** を得た。**4** の構造式を示せ。なお、**4** に対して **5** を用いた立体選択的付加反応を行うと、化合物 **6** が生成した。
- (c) 化合物 **6** から1段階で得られる化合物 **7** の構造式を示せ。
- (d) 化合物 **8** を図に示した条件で処理すると、中間体 **9** を経て **10** が生成する。**9** の構造式を示せ。**9** の生成過程では、まず ArSO₃ 基が脱離基として働く反応から進行する。
- (e) 化合物 **10** には 3 つの不斉炭素が存在する。この立体化学を正しく示した **10** の構造式をかけ。



PCC = クロロクロム酸ピリジニウム

Ar = 2,4,6-トリイソプロピルフェニル

^tBu = tert-ブチル

構造化学

1. 以下の文章を読み、設問(a)~(j)に答えよ。 \hbar は換算プランク定数(プランク定数 h を 2π で割った値)を表す。必要であれば、以下の積分公式を用いよ。

$$\int \sin^2 kx \, dx = \frac{1}{2}x - \frac{1}{4k} \sin 2kx + C \quad (C: \text{積分定数})$$

図 1.1 で示すような長さ L の一次元の箱を考える。箱の中に束縛された質量 m の粒子の波動関数 $\psi_n(x)$ と固有エネルギー E_n は、それぞれ以下の式(1)および(2)で与えられる。

$$\psi_n(x) = A \sin \frac{n\pi}{L} x \quad (1)$$

$$E_n = \frac{n^2 \hbar^2}{8mL^2} \quad (2)$$

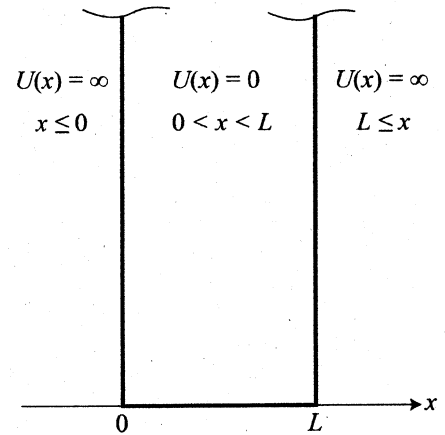


図 1.1 長さ L の一次元の箱。 $U(x)$ はポテンシャルエネルギーを表す。

ここで $n = 1, 2, 3, \dots$ であり、式(1)の A は規格化定数を表す。

- (a) 式(1)の規格化定数 A を求めよ。導出過程も記すこと。
- (b) $\psi_n(x)$ の節(値がゼロになる位置)の数を、 n を用いて表せ。ただし、 $x = 0$ および L は除く。
- (c) $\psi_n(x)$ について、箱の中央($x = L/2$)が節になるのは、 n が奇数の時か、偶数の時か、どちらか正しい方を答えよ。
- (d) $\psi_3(x)$ について、 $x = L/3$ から $x = 2L/3$ の範囲に粒子を見出す確率を求めよ。
- (e) $\psi_n(x)$ に対する運動量 p_x の期待値 $\langle p_x \rangle$ を求めよ。運動量演算子は、 $\hat{p}_x = -i\hbar \frac{d}{dx}$ である。導出過程も記すこと。
- (f) 位置演算子 $\hat{x}(=x)$ と運動量演算子 \hat{p}_x が交換可能でないこと ($\hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{x} \neq 0$) を示せ。
- (g) ハイゼンベルグの不確定性原理によれば、位置の不確定さ Δx と運動量の不確定さ Δp_x の間には、 $\Delta x \Delta p_x \geq \hbar/2$ の関係がある。この原理から、最低エネルギー状態 $n = 1$ においても、粒子が有限のエネルギー $\hbar^2/8mL^2$ (ゼロ点エネルギー) を持つことを説明せよ。

次に、図 1.2 に示すように、 $x = 3L/8$ から $x = 5L/8$ の範囲にのみ一定のエネルギー ε が加わった場合の固有エネルギーを、1 次摂動の範囲で求めることを考える。つまり、箱の中におけるハミルトニアン \hat{H} が、以下の式 (3) のように、無摂動のハミルトニアン $\hat{H}^{(0)} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$ と摂動項 $\hat{H}^{(1)}$ の和で書けると仮定する。

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)} \quad (3)$$

ここで、

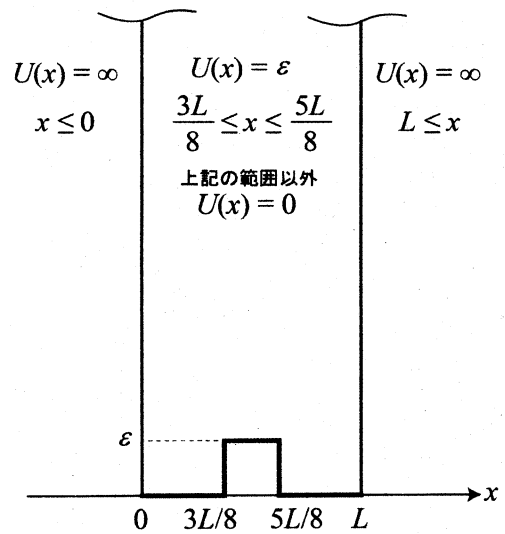


図 1.2 図 1.1 に摂動が加わった時のポテンシャルエネルギーを表す図

$$\hat{H}^{(1)} = \begin{cases} 0 & [0 < x < 3L/8, 5L/8 < x < L] \\ \varepsilon & [3L/8 \leq x \leq 5L/8] \end{cases} \quad (4)$$

である。この場合、摂動による補正エネルギー $E_n^{(1)}$ は、式(1)の波動関数 $\psi_n(x)$ を無摂動の波動関数とすることで、以下の式(5)より計算できる。

$$E_n^{(1)} = \int_0^L \psi_n^*(x) \hat{H}^{(1)} \psi_n(x) dx \quad (5)$$

この $E_n^{(1)}$ を式(2)の右辺に加算した値が、真の固有エネルギーの近似値となる。

(h) 式(5)より、 $n = 1, 2, 3$ に対する補正エネルギー $E_1^{(1)}$ 、 $E_2^{(1)}$ 、 $E_3^{(1)}$ をそれぞれ求めよ。

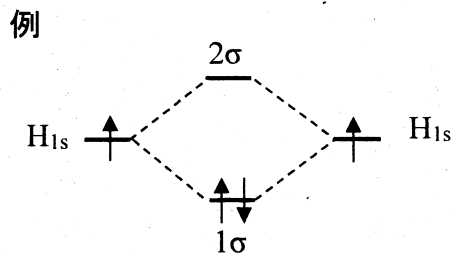
(i) 補正エネルギー $E_1^{(1)}$ 、 $E_2^{(1)}$ 、 $E_3^{(1)}$ を値の大きな順に並べよ。

(j) $\psi_1(x)$ と $\psi_2(x)$ の概形を考え、 $E_1^{(1)}$ と $E_2^{(1)}$ の大小関係が何故そうなるか、その理由を説明せよ。

2. HeH⁺イオン, および, AH型分子に関する以下の設問(a)~(g)に答えよ。

(a) HeH⁺イオンを単純ヒュッケル法を用いて考察する。H原子の1s軌道のクーロン積分を α_H , He原子の1s軌道のクーロン積分を α_{He} , H原子とHe原子の1s軌道間の共鳴積分を β とする。HeH⁺イオンの分子軌道エネルギーを答えよ。ただし, 計算の過程も示すこと。

(b) 設問(a)で求めた分子軌道のエネルギー準位と原子軌道のエネルギー準位の関係を示す図を例にならって描け。



(c) HeH⁺イオンの結合エネルギーを答えよ。ただし, H原子とHe原子の1s軌道のエネルギーをそれぞれ, E_H , E_{He} とする。

(d) 原子核と一つの電子からなる原子は, 水素様原子とよばれる。水素様原子の軌道エネルギーは, n を主量子数として

$$E_{Z,n} = -\frac{(Ze)^2}{8\pi\epsilon_0 a_0 n^2}$$

(ただし, Z : 原子番号, e : 素電荷, ϵ_0 : 真空の誘電率, a_0 : ボーア半径)

で与えられる。He原子の1s軌道のエネルギー E_{He} は, 水素様原子の $n = 1, Z = 2$ に対する値とは異なり, $n = 1, Z_{\text{eff}} (< 2)$ に対する値となる。この Z_{eff} は有効核電荷とよばれる。有効核電荷が $Z_{\text{eff}} < 2$ となるのは, どのような理由によるものか20~30字で説明せよ。

(e) He原子の1s軌道の Z_{eff} を有効数字3桁で求めよ。ただし, H原子のイオン化エネルギーが1310 kJ/mol, He原子のイオン化エネルギーが2370 kJ/molであるとし, クープマンズの定理が成り立つと仮定する。

- (f) 図 2.1 は、ある AH 型分子 ($A=B, C, N, O, F$) の価電子軌道の分子軌道準位図である。BH, CH, NH, OH, FH 分子のうち、どの分子の分子軌道準位図であるか、可能性のあるものをすべて答えよ。ただし、H, B, C, N, O, F 各原子のイオン化エネルギーは、それぞれ、H: 1310 kJ/mol, B: 800 kJ/mol, C: 1090 kJ/mol, N: 1400 kJ/mol, O: 1310 kJ/mol, F: 1680 kJ/mol であるとする。

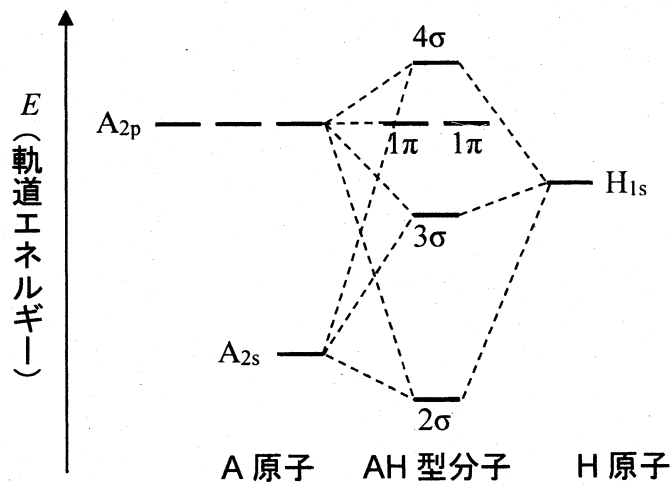
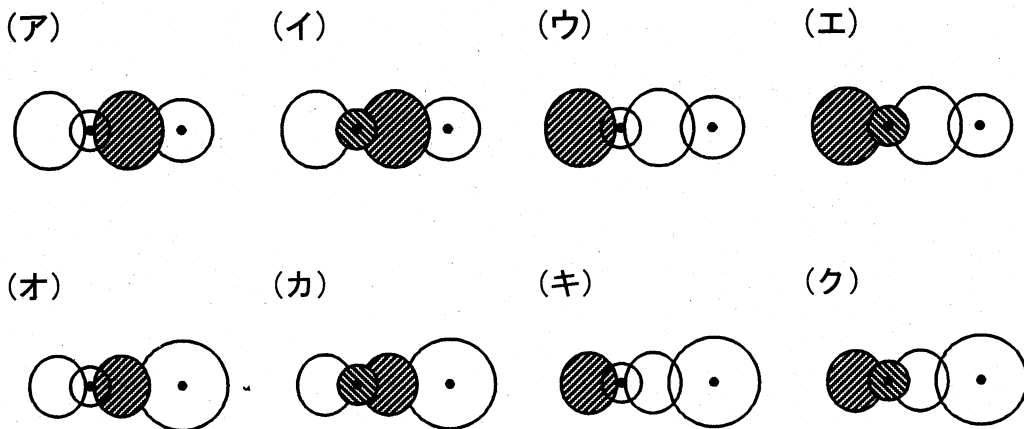


図 2.1 AH 型分子の分子軌道準位図

- (g) 以下の(ア)~(ク)の分子軌道のうち、設問(f)の分子軌道 3σ および 4σ と考えられる軌道をそれぞれ選び、記号で答えよ。ただし、描かれた原子軌道の大きさは、分子軌道係数の相対的大きさを反映しているものとする。



(ただし、左側の・は A の原子核を、右側の・は H の原子核を表す。)

3. 図 3.1 は酸素分子のポテンシャルエネルギー曲線, 図 3.2 は酸素(気体)の真空紫外領域における吸収スペクトルである。以下の設問(a)~(j)に答えよ。

(a) 酸素分子の基底状態の電子配置は $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p})^m(\pi_{2p})^n(\pi_{2p}^*)^p(\sigma_{2p}^*)^q$ と書ける。分子軌道を占有する電子数を表す以下の(1)~(4)について, その値を答えよ。

(1) m (2) n (3) p (4) q

(b) 以下の(1)~(4)の分子軌道のパリティ(反転対称性)を g または u で答えよ。

(1) σ_{2p} (2) π_{2p} (3) π_{2p}^* (4) σ_{2p}^*

(c) 設問(a)の電子配置から, 基底(X)状態に加えて a および b 状態が生じる。これら 3 状態の中で ${}^3\Sigma_g^-$ が基底状態となる理由について説明せよ。

(d) X 状態の振動量子数を v で表す。 $v = 0$ の準位と $v = 1$ の準位のエネルギー差を求めるのに適した実験方法の名称を答えよ。

(e) X 状態から b 状態への遷移は電気双極子禁制である。ただし, 満たされない選択則は複数存在する。それらの選択則全てについて, 例にならって説明せよ。

例(a←X 遷移の例): 合成軌道角運動量の射影成分に関する量子数 Λ についての選択則は $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$ である。a←X 遷移では $\Delta\Lambda = 2 - 0 = 2$ となり, 選択則を満たしていない。

(f) A 状態の $v = 0$ の準位にある分子が起こしうる無放射遷移過程は複数存在する。それら全てについて, 過程の名称と遷移先の状態名を答えよ。

(g) 図 3.2(II)のスペクトルを与える光吸収過程の終状態は何か, 名称を答えよ。

(h) 図 3.2(II)のスペクトルには, 異なる振動準位への遷移にともなう多数のピークがみられる。その理由を説明せよ。

(i) 図 3.2(II)とは異なり, 図 3.2(I)のスペクトルには振動構造がみられない。その理由を説明せよ。

(j) 図 3.2(I)と(II)のスペクトルで吸収断面積(遷移の強度)の値を比較すると 100 倍以上の差がある。その理由を説明せよ。

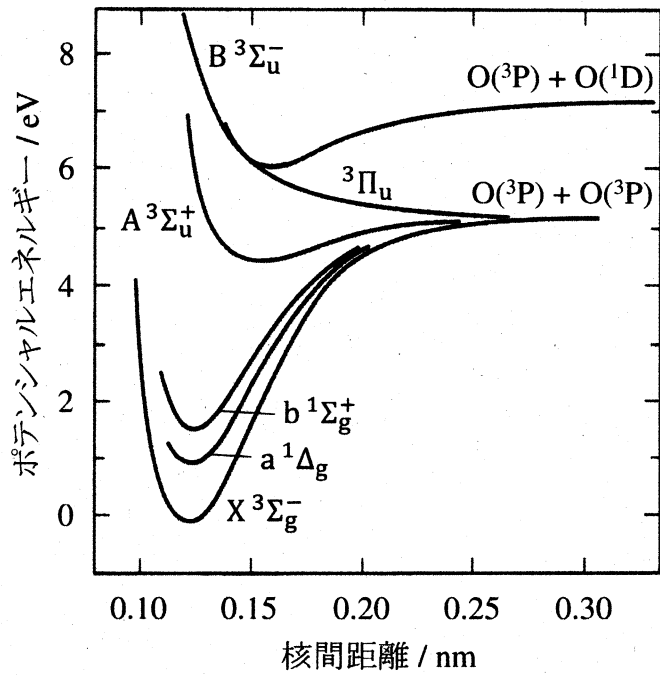


図 3.1 酸素分子のポテンシャルエネルギー曲線

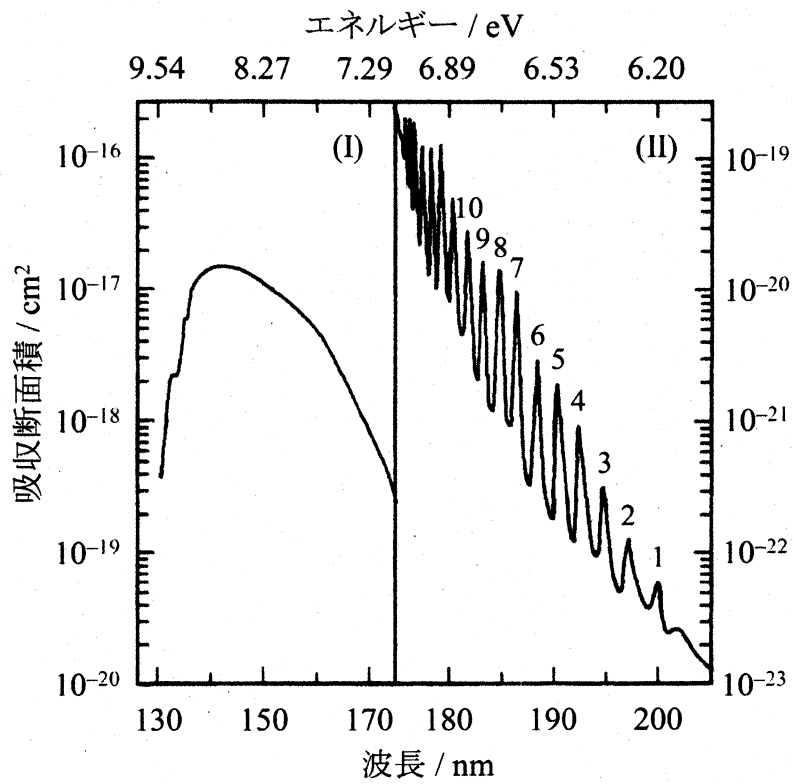


図 3.2 酸素(気体)の吸収スペクトル
(I)と(II)では縦軸が異なることに注意

物理化学

1. 図1に示すように断熱容器中において、多孔質壁を通して気体をある一定圧力の側（高圧側）から別の一定圧力の側（低圧側）へ膨張させると、一般的に気体の温度は変化する。これをジュールトムソン効果という。以下の設問(a)~(g)に答えよ。

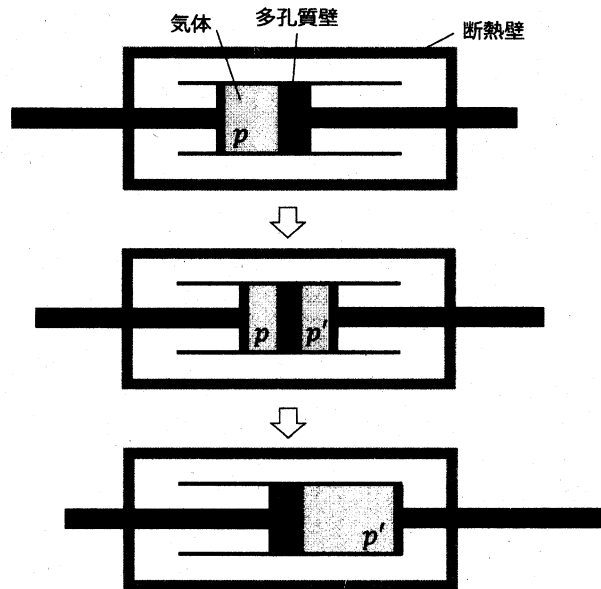


図1 ジュールトムソン効果の模式図。左が高圧側で右が低圧側である ($p > p'$)。高圧側から低圧側へ気体を膨張させる。この間、両側の圧力は一定に保たれている。

- (a) ファンデルワールス気体の状態方程式は、次式で表される。

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - a \frac{n^2}{V^2}$$

ここで p は圧力、 V は体積、 n は物質量、 R は気体定数、 T は絶対温度である。式中のパラメータ a 、 b の物理的な意味を述べよ。

- (b) ジュールトムソン効果では、気体の膨張前後でエンタルピー H が一定になることを示せ。

- (c) ジュール-トムソン効果での気体の温度変化は、次のジュール-トムソン係数 μ_{JT} で表される。

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$$

μ_{JT} が正のとき、気体の温度は上昇するか、それとも下降するか、答えよ。

- (d) μ_{JT} を、定圧熱容量 C_p と等温ジュール-トムソン係数 μ_T を用いて表せ。ここで μ_T は次式で定義される。

$$\mu_T = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T$$

必要であれば、オイラーの連鎖式 $(\partial y / \partial x)_z (\partial x / \partial z)_y (\partial z / \partial y)_x = -1$ を用いてよい。

- (e) μ_T を V と T の式として表せ。必要であれば、マクスウェルの関係式 $(\partial S / \partial p)_T = -(\partial V / \partial T)_p$ を用いてよい。ここで S はエントロピーである。

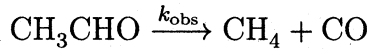
- (f) 理想気体における μ_{JT} の値を求めよ。

- (g) 希薄条件では、ファンデルワールス気体の圧縮因子 Z は次式で近似される。

$$Z = 1 + \frac{1}{RT} \left(b - \frac{a}{RT} \right) p$$

この近似式が成立するときの μ_{JT} の式を求め、ジュール-トムソン効果で気体の温度が上昇する条件と下降する条件についてそれぞれ述べよ。

2. アセトアルデヒド (CH₃CHO) の熱分解反応



は、以下に示す連鎖反応 (Rice-Herzfeld 機構) で進行することが知られている。



ここで、 k_{obs} は総括反応の反応速度定数、 $k_1 \sim k_6$ は連鎖反応を構成する各反応の反応速度定数である。また、化合物 H₂ および C₂H₆ は副生成物とみなすことができ、総括反応には含まれない。 k_6 は C₂H₆ の増加速度に基づいて定義されている。以下の設問 (a)~(e) に答えよ。

- 反応 (i)~(vi) を開始反応、成長反応および停止反応に分類せよ。
- 化学種 CH₃, CH₃CO, CHO および H に定常状態近似を適用し、それぞれの定常状態の条件式を求めよ。
- 問 (b) の結果を用いて、CH₃ が定常状態に達した時の濃度 [CH₃]_{ss} を、連鎖反応の速度定数およびアセトアルデヒドの濃度を用いて表せ。計算過程も示すこと。
- 問 (c) の結果を用いて CH₄ の生成速度 $d[\text{CH}_4]/dt$ を表す速度式を導出せよ。また、総括反応の反応速度定数 k_{obs} を連鎖反応の速度定数を用いて表せ。
- 1 分子の連鎖単体は何回成長反応を繰り返すことができるかを示すパラメーターを連鎖長といい、成長反応の速度を開始反応の速度で割ったものである。アセトアルデヒドの熱分解反応の連鎖長を、アセトアルデヒド濃度 [CH₃CHO] の関数として求めよ。計算過程も示すこと。

3. 量子統計に関して以下の設問 (a) および (b) に答えよ。ここで、Boltzmann 定数を k_B 、絶対温度を T 、逆温度を $\beta = 1/(k_B T)$ とする。

(a) 識別できない複数の粒子からなる量子系を想定する。これらの粒子は互いに相互作用しないとする。この様な系の場合、各粒子の 1 粒子波動関数の積で全系の状態を表すことができる。その状態指定のために波動関数の詳細を知る必要は必ずしもなく、占有数 n_j のセット $(n_1, n_2, \dots, n_j, \dots)$ で指定することができる。ここで占有数 n_j は、系内に j 番目の 1 粒子状態を占めている粒子が n_j 個あることを意味している。以下の設問 (1)~(3) に答えよ。

(1) 1 粒子波動関数の状態が、エネルギーが異なる α と γ の 2 種類のみであるとする。4 粒子系の場合の可能な全系の状態のセットをすべて書け。ただし、占有数のセット (n_α, n_γ) を、 $(1, 0)$ のように書くこと。

(2) 前問 (1) の 4 粒子系を離れて、今度は 1 粒子波動関数の状態が、エネルギーが異なる M 種類ある場合について考える。全系の粒子の総数 N_ν を、占有数 n_j を用いて表せ。なお、全系の状態を指定するために ν の添字をつけた。

(3) 前問 (2) と同様な設定で、1 粒子波動関数の状態 j のエネルギーを ϵ_j とする。全系のエネルギー E_ν を ϵ_j と占有数 n_j を用いて表せ。

(b) Planck 分布について考えるために、絶対温度 T の容器と熱平衡にある光子気体 (電磁場) の系を考える。この光子気体系のハミルトニアンは、電磁場の量子論から調和振動子のハミルトニアンの和であることが知られている。したがって、それぞれの調和振動子のエネルギーは、 j 番目の調和振動子に対して零点エネルギーを除いて $n\epsilon_j$ のように書ける。ここで、 $n = 0, 1, 2, \dots$ である。また、十分に大きな系を考えて $j = 1, 2, \dots$ とする。以下の設問 (1)~(5) に答えよ。

(1) 光子気体は、Fermi–Dirac 統計と Bose–Einstein 統計のどちらに従うかを答えよ。

(2) この系のカノニカル分配関数 Q を、系の状態 ν に対するエネルギー E_ν を用いて表せ。

(3) この系のカノニカル分配関数 Q を β , ε_j を用いて表せ。なお、占有数 n_j については総和を計算し、結果の式には含まれないようにすること。計算過程も示すこと。

(4) n_j の平均値 $\langle n_j \rangle$ の定義式を書き、計算を実行することで $\langle n_j \rangle$ が Q , β , ε_j を用いて次の様に表されることを示せ。計算過程も示すこと。

$$\langle n_j \rangle = \frac{\partial \ln Q}{\partial (-\beta \varepsilon_j)}$$

(5) この光子気体が次の Planck 分布になることを示せ。計算過程も示すこと。

$$\langle n_j \rangle = \frac{1}{\exp(\beta \varepsilon_j) - 1}$$

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、答えに至る過程を示した上で有効数字 2 桁で解答せよ。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、 $\log 2.0 = 0.30$ 、 $\log 3.0 = 0.48$ 、 $\log 5.0 = 0.70$ 、 $\sqrt{2.0} = 1.4$ 、 $\sqrt{5.0} = 2.2$ とせよ。

1. 二塩基酸 H_2A について以下の設問(a), (b)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。

(a) 0.10 M H_2A 水溶液 50 mL を 0.10 M NaOH 水溶液で滴定した。以下の問(1)~(4)に答えよ。ただし、水の自己解離定数は $K_w = 1.0 \times 10^{-14} \text{ M}^2$ とする。

(1) NaOH 水溶液滴下前の H_2A 水溶液の pH を求めよ。

(2) 0.10 M NaOH 水溶液を 50 mL 加えた際の pH を求めよ。

(3) 0.10 M NaOH 水溶液を 70 mL 加えた際の pH を求めよ。

(4) 0.10 M NaOH 水溶液を 100 mL 加えた際の pH を求めよ。

(b) H_2A は A^{2-} の状態で金属イオン M^{2+} と難溶性塩 MA を生成する。ここで、0.10 M の M^{2+} イオンを含む水溶液 50 mL に 0.10 M H_2A 水溶液を加えて滴定実験を行った。以下の問(1)~(3)に答えよ。ただし、塩 MA の溶解度積は $K_{sp} = 1.0 \times 10^{-11} \text{ M}^2$ とし、水溶液の pH は常に 4.0 に保たれているとする。

(1) pH 4.0 における塩 MA の条件付き溶解度積 K'_{sp} を求めよ。

(2) 0.10 M H_2A 水溶液を 50 mL 加えた際の遊離の M^{2+} イオンの濃度を求めよ。

(3) 0.10 M H_2A 水溶液を 100 mL 加えた際の遊離の M^{2+} イオンの濃度を求めよ。

2. 銀-塩化銀電極 ($\text{Ag} \mid \text{AgCl}(\text{固体}) \mid \text{Cl}^-$) について設問(a)~(d)に答えよ。

(a) この電極系の半反応式を書け。

(b) この半反応の標準電極電位を $E_{\text{AgCl,Ag}}^\circ$, 塩素イオン濃度を $[\text{Cl}^-]$, 温度を T , 気体定数を R , ファラデー定数を F としたとき, この電極の電位を表す式を書け。必要に応じて $\ln 10 = 2.3$ の値を用いよ。

(c) (b)の式を銀イオン濃度 $[\text{Ag}^+]$, 難溶性塩 AgCl の溶解度積 K_{sp} を用いて書き換えよ。

(d) $[\text{Ag}^+]$ は, 半反応 $\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}$ の標準電極電位 $E_{\text{Ag}^+,\text{Ag}}^\circ$ から求めることができる。このことを利用して, $E_{\text{AgCl,Ag}}^\circ$ および $E_{\text{Ag}^+,\text{Ag}}^\circ$ から AgCl の溶解度積 K_{sp} を求める式を導け。

3. 以下の分光分析に関する設問(a)~(f)に答えよ。

- (a) 波長 400 nm の光の波数 (単位 cm^{-1}) およびエネルギー (単位 J) を求めよ。ただし、光速を $3.0 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ 、プランク定数を $6.6 \times 10^{-34} \text{ J s}$ とする。
- (b) 400 nm の光を吸収する試料を、400 nm に吸収の無い溶媒に溶かした均質な溶液 A を用意する。試料濃度 c の溶液 A を光路長 b の光学セルに入れ、強度 P_0 の 400 nm の光を照射したときの透過光強度 P を表す式を書け。ただし、400 nm における試料 A の吸光係数を a とする。
- (c) 溶液 A は、400 nm の光を照射したとき発光も観測される。その発光量子収率を ϕ としたときの発光強度 F を表す式を、照射光強度 P_0 、試料濃度 c 、光路長 b 、吸光係数 a を用いて書け。
- (d) ベンゼン分子 (C_6H_6) の 250 nm 付近の紫外吸収スペクトルおよび 3000 cm^{-1} 付近の赤外吸収スペクトルは、それぞれどのような量子状態間遷移に基づくものか説明せよ。
- (e) 光照射以外で分子を発光させる方法を二つ述べ、それぞれの発光機構を簡単に説明せよ。
- (f) 分光測定を行う上で、回折格子がプリズムより優れている点を二つ述べよ。

4. 以下の文章を読み、設問(a)~(i)に答えよ。

天然のウラン鉱石中に主に含まれる $^{238}_{92}\text{U}$ は、① α 壊変を(ア)回、 β (イ)壊変を(ウ)回、繰り返して $^{206}_{82}\text{Pb}$ になる。この壊変系列は②ウラン系列と呼ばれ、③ウラン鉱石中にはこの系列に属する元素が微量に含まれるため、強い放射線を出している。また現在のウラン鉱石には ^{235}U が約0.72%含まれている。この半減期は ^{238}U よりも短いため、④20億年前には ^{235}U の割合が現在よりも高く、連鎖的な核分裂反応が起こりうる条件になっていた。

- (a) ウラン系列には気体として存在する原子番号 86 の核種が存在する。その元素記号を記せ。
- (b) (a)の親核種は高い放射性毒性を持つ元素であり、ベクレルが導入されるまでこの元素の放射能の強さが放射能の単位として用いられた。この元素の元素記号と原子番号を答えよ。
- (c) 下線部①において、 α 壊変エネルギー Q_α を α 線の運動エネルギー E_α 、反跳核の質量 M_r と α 粒子の質量 M_α で表せ。
- (d) 文章中の(ア)と(ウ)に入る適切な数字を、(イ)には+か-のどちらか適切な記号を記せ。
- (e) 下線部②について、ウラン系列は ^{238}U の半減期が極端に長いために放射平衡を保っている。このような放射平衡は何平衡と呼ばれるか答えよ。
- (f) 下線部②について、 ^{238}U の壊変定数 λ_U を ^{238}U の半減期 T_U (秒)で表せ。
- (g) 下線部③について、 ^{238}U が1グラム含まれるウラン鉱石があったとき、 ^{238}U の放射能 D_U を、 ^{238}U の原子量 M_U 、 ^{238}U の半減期 T_U (秒)、アボガドロ数 N_A を用いて表せ。
- (h) (g)のウラン鉱石に含まれる ^{210}Po の質量 m_{Po} (グラム)を、 ^{210}Po の原子量 M_{Po} と半減期 T_{Po} 、および M_U 、 T_U を用いて表せ。
- (i) 下線部④について、20億年前の $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位体比を ^{235}U と ^{238}U の半減期 T_{235} (億年)、 T_{238} (億年)を用いて表せ。

生物化学

1. 次の文を読み、以下の設問 (a)~(e) に答えよ。

タンパク質のポリペプチド鎖のアミノ酸配列を(**ア**)構造とよび、一つのタンパク質のポリペプチド鎖全体の構造を(**イ**)構造とよぶ。赤血球で酸素運搬を担うタンパク質であるヘモグロビンは、1950年~1960年代にかけてX線結晶構造解析により結晶構造が明らかにされたタンパク質の一つであり、 α グロビンと β グロビンというサブユニットが二つずつ存在する四量体である($\alpha_2\beta_2$)。これは $\alpha\beta$ という(**ウ**)の二量体と考えることができる。 α グロビンと β グロビンは、複数の α ヘリックスから構成された球状タンパク質である。

α ヘリックスは、(**エ**)巻きであり、3.6アミノ酸残基で1回転するため、それぞれのアミノ酸は(**オ**)度ずつらせん上で向きを変えて進む。アミノ酸のアミノ基は、(**カ**)残基先のアミノ酸のカルボキシ基と水素結合をしている。1巻きのピッチは(**キ**)Åである。ヘモグロビンにおける $\alpha_2\beta_2$ のようなサブユニットの立体的な配置を(**ク**)構造とよぶ。

ポリペプチド鎖がつくるヘリックス構造は、 α ヘリックスの他にもある。アミノ酸のアミノ基が、3アミノ酸残基先のアミノ酸のカルボキシ基と水素結合するものを、(**ケ**)ヘリックスという。また、アミノ酸のアミノ基が、5アミノ酸残基先のアミノ酸のカルボキシ基と水素結合するものを、(**コ**)ヘリックスという。

α ヘリックスは自身の主鎖内で水素結合をするが、 β シートでは、2本のポリペプチド鎖の間で水素結合を形成する。①水素結合する2本のポリペプチド鎖の方向が同じ場合を(**サ**) β シートといい、水素結合する2本のポリペプチド鎖の方向が逆の場合を(**シ**) β シートという。

ところで、ヘリックス構造やシート構造のような主鎖の部分的なコンホメーションを②(**ス**)構造とよぶ。(**ス**)構造がいくつか集まり、モチーフや、機能を持つ構造であるドメインを形成する。

(a) (**ア**)~(**ス**)に該当する語句または数字を答えよ。

(b) 下線①について、(**サ**) β シートと(**シ**) β シートには、ペプチド鎖の方向以外にどのような構造上の違いがあるか、述べよ。

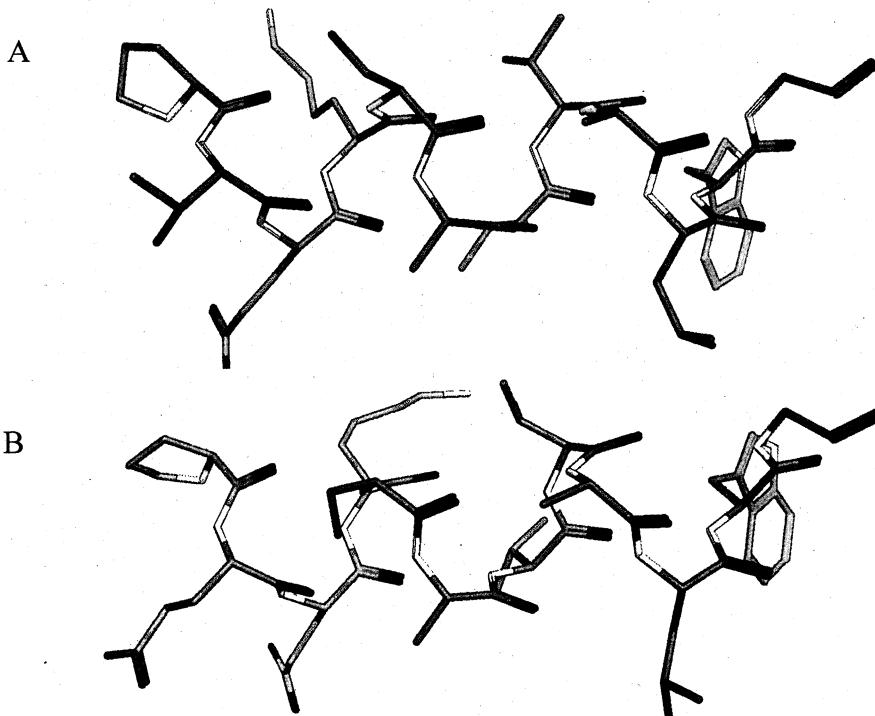
(c) 下線②について、ヘリックス構造やシート構造以外の構造について知るところを述べよ。

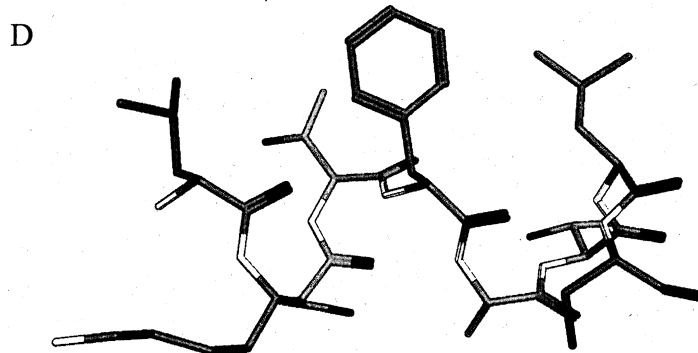
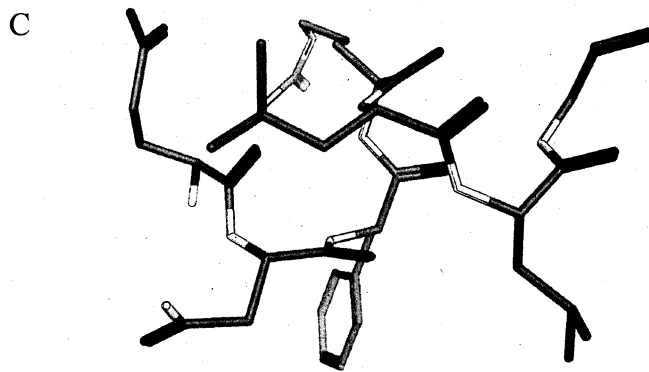
(d) 下記は、翻訳後に開始メチオニンが酵素により取り除かれた後の、ヒトヘモグロビンのβグロビンのアミノ酸配列を、三文字表記で示したものである。あるデータベースに基づき、αヘリックス構造をとる部位を下線で示す。灰色で示したβグロビンの第1番目のαヘリックスのように、ProやGlyがαヘリックスの末端になる場合は多い。これは、これらのアミノ酸残基がαヘリックスを作りにくいいためであるが、なぜαヘリックスを作りにくいと考えられるのか、理由を述べよ。

Val His Leu Thr Pro Glu Glu Lys Ser Ala Val Thr Ala Leu Trp Gly Lys Val Asn Val
 Asp Glu Val Gly Gly Glu Ala Leu Gly Arg Leu Leu Val Val Tyr Pro Trp Thr Gln Arg
Phe Phe Glu Ser Phe Gly Asp Leu Ser Thr Pro Asp Ala Val Met Gly Asn Pro Lys Val
Lys Ala His Gly Lys Lys Val Leu Gly Ala Phe Ser Asp Gly Leu Ala His Leu Asp Asn
Leu Lys Gly Thr Phe Ala Thr Leu Ser Glu Leu His Cys Asp Lys Leu His Val Asp Pro
Glu Asn Phe Arg Leu Leu Gly Asn Val Leu Val Cys Val Leu Ala His His Phe Gly Lys
Glu Phe Thr Pro Pro Val Gln Ala Ala Tyr Gln Lys Val Val Ala Gly Val Ala Asn Ala
Leu Ala His Lys Tyr His

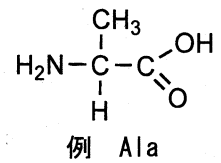
(e) 赤血球の形状が鎌状になり酸素運搬機能が低下して貧血となる、鎌状赤血球症という遺伝性の貧血病がある。この要因は、上記に記載したβグロビンのアミノ酸配列の6番目のGluが、Valに置換するアミノ酸変異のためであることがわかっている。以下の設問(1)~(5)に答えよ。

(1) 正常なβグロビンの1番目のαヘリックスの構造は、下記のA~Dのどれか、答えよ。これらの図では、水素は省略しており、黒は酸素、白は窒素、灰色は炭素である。また、左がN端側のアミノ酸である。





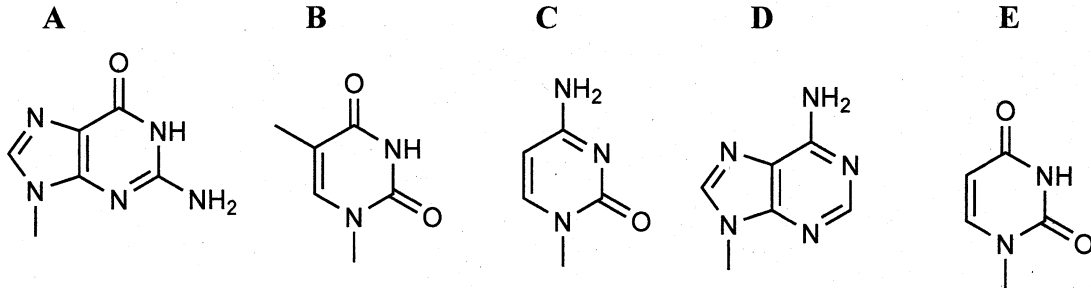
(2) Glu という三文字表記で表されるアミノ酸の構造式を、右の Ala の例を参考にして書け。



(3) 鎌状赤血球症におけるアミノ酸変異は、わずか一塩基の違いによって生じたものである。鎌状赤血球症では、ゲノム DNA 上にどのような変異が生じたと考えられるか、下記のコドン表を参照して述べよ。

	U		C		A		G	
U	UUU	Phe	UCU	Ser	UAU	Tyr	UGU	Cys
	UUC	Phe	UCC	Ser	UAC	Tyr	UGC	Cys
	UUA	Leu	UCA	Ser	UAA	stop	UGA	stop
	UUG	Leu	UCG	Ser	UAG	stop	UGG	Trp
C	CUU	Leu	CCU	Pro	CAU	His	CGU	Arg
	CUC	Leu	CCC	Pro	CAC	His	CGC	Arg
	CUA	Leu	CCA	Pro	CAA	Gln	CGA	Arg
	CUG	Leu	CCG	Pro	CAG	Gln	CGG	Arg
A	AUU	Ile	ACU	Thr	AAU	Asn	AGU	Ser
	AUC	Ile	ACC	Thr	AAC	Asn	AGC	Ser
	AUA	Ile	ACA	Thr	AAA	Lys	AGA	Arg
	AUG	Met	ACG	Thr	AAG	Lys	AGG	Arg
G	GUU	Val	GCU	Ala	GAU	Asp	GGU	Gly
	GUC	Val	GCC	Ala	GAC	Asp	GGC	Gly
	GUA	Val	GCA	Ala	GAA	Glu	GGA	Gly
	GUG	Val	GCG	Ala	GAG	Glu	GGG	Gly

(4) 下図の A~E は、核酸を構成する塩基部分の構造である。変異した一塩基の構造について、正常型の塩基と、鎌状赤血球症の塩基をそれぞれ選べ。



(5) X線結晶構造解析により、鎌状赤血球症のヘモグロビンの構造も報告されている。下記の四量体構造において、鎌状赤血球症のβグロビンの6番目のValの位置（すなわち、正常型のβグロビンのGluの位置）を2カ所の矢印で示す。鎌状赤血球症では、ヘモグロビンが赤血球のなかで集まって繊維状の凝集構造をとる。なぜこのように凝集構造をとるのか、理由を推定して述べよ。なお、親水性のアミノ酸であるGluが、疎水性のValになっていることを考慮して答えよ。



2. 次のエネルギー代謝に関連する文章を読み、設問 (a)~(g) に答えよ。

グルコースを用いた生物のエネルギー通貨 ATP の合成は、解糖系における基質レベルのリン酸化と電子伝達系と共役した酸化リン酸化により行われる。

ヒトの解糖系では、1分子のグルコースが2分子の (ア) に分解される。この過程で、2分子の ATP が消費されるが、基質レベルのリン酸化により4分子の ATP が合成され、加えて2分子の (イ) が還元され (ウ) に変換される。解糖を続けるためには、(ウ) の再酸化により (イ) を再生する必要がある。この再酸化の様式は、環境や生物種により異なる。好気条件では (ウ) の電子がミトコンドリアの電子伝達系に流れることで再酸化される。激しく動いている筋肉のように、酸素の供給が十分でない嫌氣的解糖では、(ウ) は (ア) の乳酸への還元に伴い再酸化される。酵母の嫌氣的解糖では、① (ア) が脱炭酸酵素により (エ) と (オ) に分解され、生じた (オ) が (ウ) の再酸化により還元され、(カ) と (イ) が得られる。

グルコースの完全酸化でさらに ATP を得るために、好氣的解糖で得られた (ア) は、ミトコンドリアに輸送され、デヒドロゲナーゼにより (キ) に変換される。(キ) は (ク) 回路に入り代謝され、この回路の酵素反応が一巡すると、2分子の (エ)、3分子の (ウ)、3個の (ケ)、1分子の (コ)、1分子の CoA-SH、1分子の GTP が生成する。この回路でグルコースの完全酸化が成立する。

好気条件下でグルコースの分解、酸化で生じた (ウ) と (コ) は ATP 合成に利用され、それらの電子 (還元当量) は、直接あるいは間接的に、いずれもミトコンドリアの電子伝達系に送り込まれる。そこでは電子は一連の電子伝達体を経由して、最終的に (サ) に渡され、(サ) と溶液中の (ケ) から (シ) が生じる。

電子伝達系は、ミトコンドリアの (ス) 膜に存在し、電子が、電子伝達複合体 I, III, 及び IV を通るときに、(ケ) が、ミトコンドリアの (セ) から (ソ) に汲み出される。これらの電子伝達系の反応と共役して、ミトコンドリアでは Peter Mitchell が提唱した (タ) モデルとよばれる機構で ATP が合成される。この機構では、②電子伝達で発生するエネルギーは、ミトコンドリア (ス) 膜を隔てた (ケ) の電気化学的勾配として蓄えられ、ATP 合成酵素による ATP 産生に使われる。つまり (ケ) がミトコンドリア (ソ) から (セ) に戻るといふ発エルゴン過程と共役して ATP が合成される。この様なミトコンドリアにおける ATP 合成は酸化リン酸化と呼ばれ、(サ) の供給が必要である。

- (a) (ア) ~ (タ) に最も適した語句あるいは化合物名 (略号でもよい) を書け。
- (b) (イ) は補酵素である。(イ) は表1のどの分子を生成するために必要か答えよ。

グルコース 6-リン酸	フルクトース 6-リン酸	フルクトース 1,6-ビスリン酸
グリセルアルデヒド 3-リン酸	ジヒドロキシアセトンリン酸	1,3-ビスホスホグリセリン酸
3-ホスホグリセリン酸	2-ホスホグリセリン酸	ホスホエノールピルビン酸

- (c) 表1の中から、リン酸基 (二つあるものはその一つ) の加水分解の $\Delta G'$ の絶対値が、ATPのADPとPiへの加水分解の値 ($\Delta G' = -30.5 \text{ kJ/mol}$) より大きい化合物を二つ選べ。
- (d) 解糖系の基質レベルのリン酸化に用いられる分子 (リン酸基供与体) を表1から二つ選べ。
- (e) 電子伝達系を構成する重要な因子で、その疎水性によりミトコンドリア膜中を動ける補酵素の酸化型の名称を答えよ。
- (f) 生物臓器や細胞から適切に分離精製したミトコンドリアは、試験管内で酸化的リン酸化によりATPを合成することができる。このATP合成機構を明らかにするため、これまで様々な阻害剤が利用されてきた。下に示す阻害剤(1)~(3)を試験管内でのミトコンドリアを用いたATP合成系に添加した場合、それらの、(ケ)の電気化学的勾配、および酸化的リン酸化で起こる酸素消費に対する影響を考察して答えよ。また、(2)と(3)に関しては、どの様な様式 (機構) でATP合成が阻害されるかも考察に加えよ。考察では、下線部②を参考にせよ。

(1) ATP合成酵素阻害剤 (例: オリゴマイシン)

(2) 電子伝達阻害剤 (例: ロテノン, アンチマイシンA, シアンイオン)

(3) 脱共役剤 = 疎水性プロトン担体 (例: FCCP, DNP)

(g) 酵母は、下線部①の機能により、酸素の無い嫌気条件下でもグルコースをエネルギー源として増殖可能である。酵母は、また、グルコースの他様々な化合物をエネルギー源として増殖でき、培地に添加された（ア）やD-乳酸をエネルギー源としても増殖できる。エネルギー源として利用される（ア）は、ヒトの場合と同様に、（キ）に変換され、さらに（ク）回路に入り代謝される。D-乳酸は、酵母の細胞内で、ある種のデヒドロゲナーゼ X により（ア）に変換され代謝される。この変換ではD-乳酸の電子が電子伝達系を構成するシトクロム c に渡される。

(1) （ア）とD-乳酸の完全酸化により合成されるATPの量は、それら1分子あたり、どちらが多いと考えられるか、理由とともに答えよ。

(2) もし突然変異により酵母が、酸化リン酸化によるATP合成の機能を欠損した場合、その酵母は、好気条件下でグルコース、あるいはD-乳酸をATP合成のエネルギー源として増殖できると考えられるか、あるいは増殖できないと考えられるか。グルコースとD-乳酸それぞれについて、増殖の有無を理由とともに答えよ。

(3) 研究者のAさんは、デヒドロゲナーゼ X の遺伝子に興味を持ち、Xが突然変異により損傷した酵母変異株を分離したいと思った。そこで、突然変異を誘発した酵母から、まず（ア）をエネルギー源として「増殖できる」酵母を選別し、次にその中から、D-乳酸をエネルギー源として「増殖できない」酵母を選別した。その結果、見事にデヒドロゲナーゼ X が損傷した酵母変異株の分離に成功した。なぜ、最初の選別でグルコースではなく（ア）をエネルギー源として用いたか、その理由を考察して答えよ。