

令和 6 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：5枚、構造化学：8枚
物理化学：3枚、分析化学：5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：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：4枚（うち専用解答用紙1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、生物化学の問題2(e)は、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12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)~(c)に答えよ。

(a) ビス(硫酸)アルミニウムカリウム十二水和物 $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ を合成する手順を以下に記す。この合成手順で濃塩酸を使用する理由について説明せよ。

合成手順：金属アルミニウムが浸る程度の濃塩酸を加えてしばらく放置した後、水と濃硫酸を加える。この溶液を加熱してアルミニウムをすべて溶解させた後に、硫酸カリウムを固体のまま加えて溶解させる。溶液が熱いうちにろ過し、ろ液を放置すると無色の結晶が析出する。この結晶を吸引ろ過して少量の冷水で洗った後、ろ紙に挟んで軽く押しながら付着した水分を丁寧に取り除き、よく乾燥させる。

(b) ビス(硫酸)アンモニウム鉄(III)十二水和物 $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ の結晶は淡紫色であるが、その水溶液は赤褐色や黄色を呈し、酸性を示す。この色の変化と酸性になる理由を説明せよ。

(c) ハロゲン化銀 (AgF , AgCl , AgBr , AgI) の水への溶解度がどのように変化するか答えよ。また、その順になる理由についても説明せよ。

2. NH_3 と BH_3 に関する以下の設問(a)~(f)に答えよ。

(a) それぞれの分子の構造が属する点群を答えよ。

(b) 次の文章の**ア**~**オ**に入る適切な語句を答えよ。(注：化学式およびイオン式は不可)

NH_3 分子は、N の (**ア**) を (**イ**) に供与して NH_4^+ イオンを生じる。一方、 BH_3 分子は、分子軌道の (**ウ**) に (**エ**) の **ア** が供与されることで、 BH_4^- イオンを生じる。上記の反応において、**イ** と BH_3 は (**オ**) として働いている。

(c) BH_3 分子は二量化して化合物 **A** を与える。化合物 **A** の名称を答え、2つのホウ素原子の間に形成される結合の特徴について説明せよ。

(d) 化合物 **A** は NaBH_4 に濃硫酸を反応させても得られる。この化学反応式を示せ。

(e) 化合物 **A** は水と激しく反応して気体を発生する。完全に反応が進行した場合の化学反応式を示せ。

(f) NaBH_4 と NH_4Cl を反応させて得られる化合物 **B** はエタンと類似した構造をもつが、その融点は大きく異なる。化合物 **B** とエタンではどちらの融点が高いか、その理由とともに答えよ。

3. 無機化合物に関する以下の設問(a), (b)に答えよ。

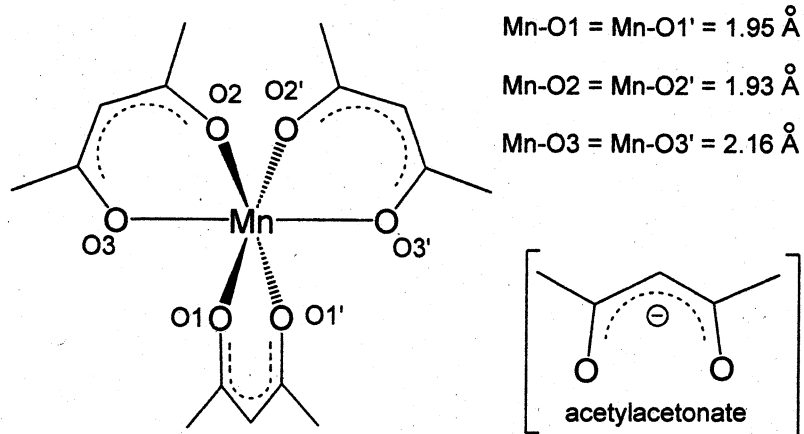
(a) 次の問(1)~(3)に答えよ。

- (1) メタンの水蒸気改質によって得られる H_2 と CO の混合ガスは、その混合比によって様々な有用化合物の合成に用いられている。 H_2 と CO の混合比を制御するために行われる反応の化学反応式を書け。また、この反応は何と呼ばれているか答えよ。
- (2) 水酸化ベリリウムと水酸化ナトリウムとの反応の化学反応式を書け。また、この反応によって生じるベリリウムの化合物がどのような構造をとっているか、理由とともに答えよ。
- (3) 14 族元素である Ge, Sn, および Pb は、B と同様にクラスター構造の多原子陰イオンとなることが知られている。 $[\text{Sn}_5]^{2-}$ がどのような立体構造をとっているか理由と共に答えよ。

(b) 次の問(1)~(4)に答えよ。

- (1) 不均化反応 $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$ に含まれる N のそれぞれの酸化数を書け。
- (2) 硝酸アンモニウムを加熱することで起こる化学反応式を書け。
- (3) NO_2 と N_2O の分子構造を書き、それぞれの点群を書け。また、分子構造の違いが生じている理由を説明せよ。
- (4) N_2O と等電子の三原子からなる分子やイオンを2つ書け。

4. 下図に示すマンガン錯体は高スピン状態を有する。この錯体に関連する以下の設問(a)~(f)に答えよ。



- (a) この錯体の IUPAC 命名法に基づく化合物名を英語で記せ。金属イオンの酸化数も明記すること。
- (b) この錯体は特定の対称性を有する。末端メチル基は自由回転によって対称性を低下する要因とならないとして、この錯体の有する対称要素と点群を記せ。
- (c) この錯体の有するスピン量子数とスピン多重度を記せ。
- (d) 配位結合に顕著な違いを生じている理由について、d 軌道のエネルギー準位図を用いて説明せよ。
- (e) この錯体を一電子還元して得られる錯体が有する構造について説明せよ。
- (f) 一電子還元して得られる錯体の d-d 遷移吸収帯のモル吸光係数の大きさについて、d 軌道エネルギー準位図を用いて説明せよ。

有機化学

1. 以下の設問(a)～(e)に答えよ。

(a) 化合物 **1**～**8** 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: *N*,4-dimethylpentan-1-amine

2: 1-methyl-9,10-dihydroanthracene

3: 3-ethynylbenzoyl chloride

4: (*S*)-4-methyl-5-oxocyclohex-3-ene-1-carbonitrile

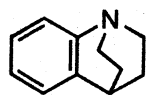
5: (*Z*)-2-(3-nitrosophenyl)pent-2-enal

6: (*R*)-ethyl(methyl)(phenyl)phosphane

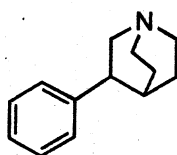
7: 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropan-2-ol

8: methyl (*E*)-3-chloro-5-phenylpent-2-enoate

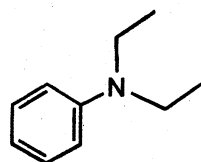
(b) 次の化合物 **9**～**11** を塩基性の高い順に左から並べ、その理由を説明せよ。



9

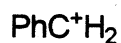


10

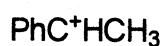


11

(c) 次のカルボカチオン **12**～**15** を熱力学的に安定な順に左から並べ、その理由を説明せよ。



12



13



14



15

(d) 次の化合物 **16**～**19** について、 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反応の反応性が高い順に左から並べ、その理由を説明せよ。

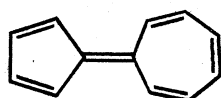
16: 3-chloropentane

17: 1-chloropentane

18: 1-chloro-2,2-dimethylpropane

19: 1-bromopentane

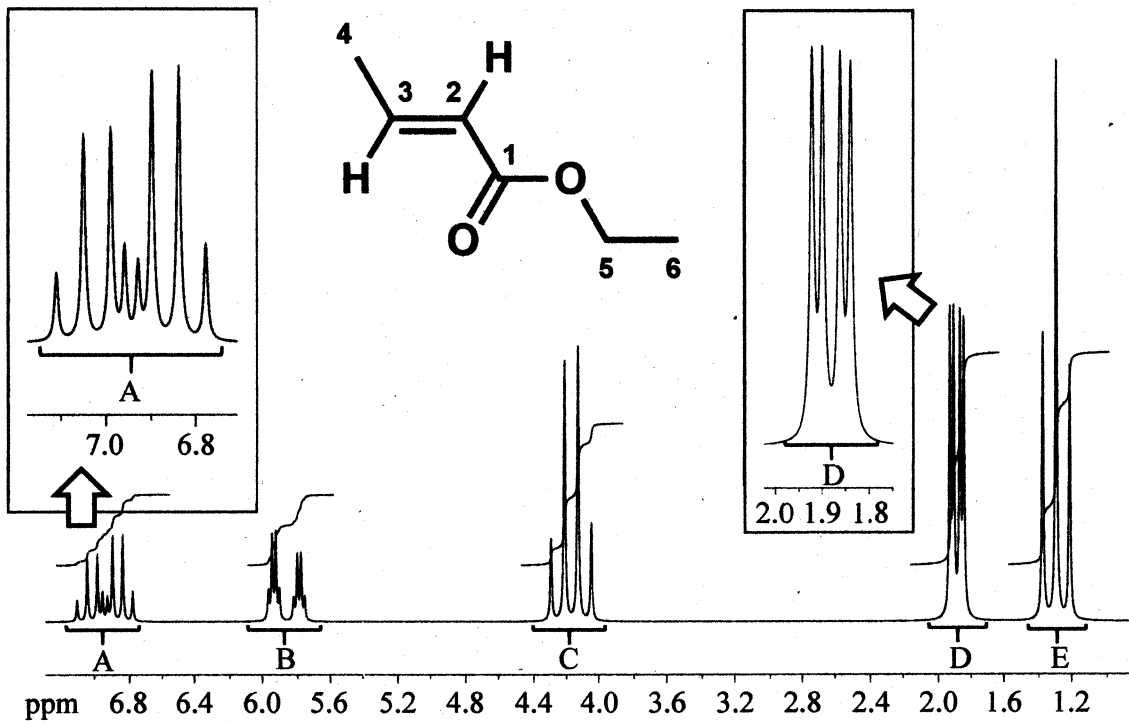
(e) 化合物 **20** は炭化水素であるにもかかわらず非常に大きな双極子モーメントを持つ。その理由を説明せよ。



20

2. 以下の設問(a),(b)に答えよ。

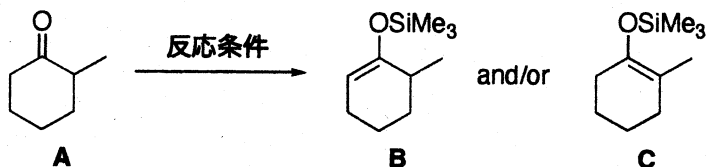
(a) 下図は *trans*-クロトン酸エチルの ^1H NMR スペクトル (60 MHz) である。これに関する問(1)~(4)に答えよ。



なお、特定のプロトンを示す必要がある場合、例えば、スペクトル内にある構造式内の2番の炭素に結合した水素を示したい場合、H(2)のように表記すること。

- (1) ピーク C, E に帰属されるプロトンをそれぞれ書け。
- (2) ピーク C の化学シフトが E よりもかなり低磁場側にある理由を述べよ。
- (3) ピーク D を帰属し、二重線の二重線として現れている理由を述べよ。
- (4) ピーク A を帰属し、周辺の水素原子とのカップリングについて説明せよ。

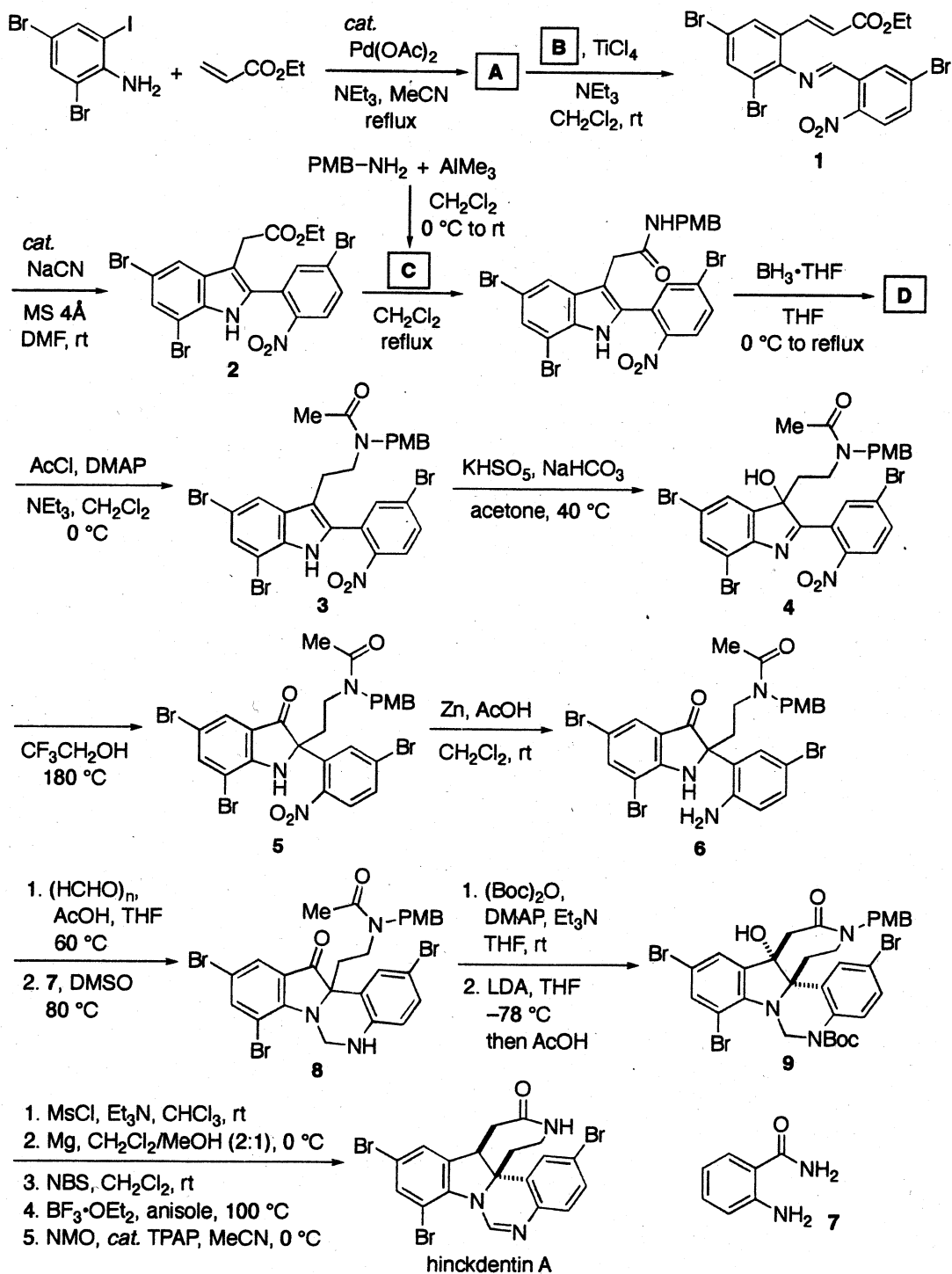
- (b) 次の2-メチルシクロヘキサノン(A)と塩基, およびクロロトリメチルシランとの反応について, 以下の問(1)~(4)に答えよ。



反応条件1: (1) $t\text{-Pr}_2\text{NLi}$, THF, -78°C (2) Me_3SiCl , THF, -78°C to 室温
反応条件2: Me_3SiCl , Et_3N , DMF, 130°C

- (1) 反応条件1の最初の段階では, A からアニオン性中間体が発生している。ここで発生している化学種の一般的な名称を答えよ。
- (2) 条件1による反応の主生成物を記号で答えよ。また, その理由を説明せよ。
- (3) 反応条件2ではクロロトリメチルシラン共存下で反応を行っている。このケイ素化合物を加えずにこの反応を行った場合, (1)でのアニオン性中間体が発生する可能性がある。Aとこの中間体との間の平衡定数を求め, この溶液中の組成を説明せよ。なお, Aおよびトリエチルアンモニウムイオンの $\text{p}K_a$ をそれぞれ 26, 9 とする。
- (4) 条件2による反応の主生成物を記号で答えよ。また, その理由を説明せよ。

3. 次の hinckdentin A の合成経路について、以下の設問 (a) ~ (f) に答えよ。



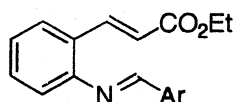
Ac = $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})-$

MS = モレキュラーシーブ

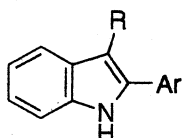
PMB = $p\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2-$

DMAP = $4\text{-Me}_2\text{NC}_5\text{H}_4\text{N}$

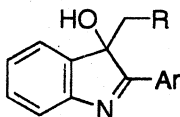
- (a) 化合物 **A**~**D** の構造式を示せ。
- (b) 化合物 **1** から **2** への反応では、シアン化ナトリウムがチアゾリウム塩と同様の触媒作用を示している。この反応の考えうる機構を示せ。電子の動きは曲がった矢印を用いて示すこと。化合物 **1** のかわりに下記の部分構造を使用してもよい。



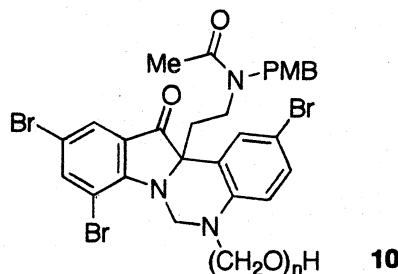
- (c) KHSO_5 は Oxone とよばれる酸化剤であり、アセトンを通じて炭素-炭素二重結合をエポキシ化する。化合物 **3** から **4** への考えうる反応機構を示せ。電子の動きは曲がった矢印を用いて示すこと。**3** のかわりに下記の部分構造を使用してもよい。



- (d) $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ は弱酸性の溶媒としてしばしば利用される。化合物 **4** から **5** への考えうる反応機構を示せ。電子の動きは曲がった矢印を用いて示すこと。**4** のかわりに下記の部分構造を使用してもよい。



- (e) 化合物 **6** から **8** への過程では、最初の段階で **6** とパラホルムアルデヒドとを反応させた結果、目的生成物 **8** の生成が確認された。しかし、**10** が副生してしまい、**8** の収率は高くなかった。そこで、この合成では、粗生成物 (**8** と **10** の混合物) の DMSO 溶液に **7** を加えて加熱することにより、**8** の収率を向上させることに成功している。この段階における **7** の役割と、**8** の収率が向上した理由を説明せよ。



- (f) 化合物 **1** から hinckdentin A までの過程で行われている酸化反応および還元反応の回数をそれぞれ答えよ。ただし、**9** から hinckdentin A への過程の 3 段階目は考慮しなくて良い。

構造化学

1. 1,3,5-ヘキサトリエン ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$)



の電子状態を単純ヒュッケル法を用いて考察する。炭素原子に端から順に $\text{C}_1-\text{C}_2-\text{C}_3-\text{C}_4-\text{C}_5-\text{C}_6$ と番号をつけ、 $\text{C}_i (i = 1\sim 6)$ 上の π 型の $2p$ 原子軌道を χ_i とする。クーロン積分を α 、共鳴積分を β とし、軌道エネルギーと分子軌道を求めたところ、軌道エネルギーとして

$$\begin{aligned}\epsilon_1 &= \alpha + 1.80\beta, & \epsilon_2 &= \alpha + 1.25\beta, & \epsilon_3 &= \alpha + 0.45\beta, \\ \epsilon_4 &= \alpha - 0.45\beta, & \epsilon_5 &= \alpha - 1.25\beta, & \epsilon_6 &= \alpha - 1.80\beta,\end{aligned}$$

分子軌道として

$$\begin{aligned}\phi_A &= 0.42\chi_1 + 0.52\chi_2 + 0.23\chi_3 - 0.23\chi_4 - 0.52\chi_5 - 0.42\chi_6 \\ \phi_B &= 0.23\chi_1 + 0.42\chi_2 + 0.52\chi_3 + 0.52\chi_4 + 0.42\chi_5 + 0.23\chi_6 \\ \phi_C &= 0.52\chi_1 + 0.23\chi_2 - 0.42\chi_3 - 0.42\chi_4 + 0.23\chi_5 + 0.52\chi_6 \\ \phi_D &= 0.42\chi_1 - 0.52\chi_2 + 0.23\chi_3 + 0.23\chi_4 - 0.52\chi_5 + 0.42\chi_6 \\ \phi_E &= 0.23\chi_1 - 0.42\chi_2 + 0.52\chi_3 - 0.52\chi_4 + 0.42\chi_5 - 0.23\chi_6 \\ \phi_F &= 0.52\chi_1 - 0.23\chi_2 - 0.42\chi_3 + 0.42\chi_4 + 0.23\chi_5 - 0.52\chi_6\end{aligned}$$

が得られた。ここで、 $\phi_A\sim\phi_C$ は被占軌道、 $\phi_D\sim\phi_F$ は空軌道であるが、軌道エネルギーの低い順にはなっていない。以下の設問(a)~(h)に答えよ。ただし、問題に指示がない限り、計算過程を記す必要はない。

- 被占軌道 $\phi_A\sim\phi_C$ を軌道エネルギーが低い順に答えよ。
- 空軌道 $\phi_D\sim\phi_F$ を軌道エネルギーが低い順に答えよ。
- 結合 C_1-C_2 と結合 C_3-C_4 では、どちらの結合が強いと考えられるか、分子軌道 $\phi_A\sim\phi_F$ から得られる数値的な根拠とともに答えよ。

- (d) 最高被占軌道 (HOMO) から最低空軌道 (LUMO) への一電子遷移は、許容遷移である。この遷移に対応する光の波長を有効数字 2 桁で答えよ。ただし、クーロン積分の値を $\alpha = -11.5 \times 10^{-19}$ J, 共鳴積分の値を $\beta = -4.8 \times 10^{-19}$ J とする。必要ならば以下の値を用いよ。

$$\text{プランク定数: } h = 6.6 \times 10^{-34} \text{ J s}$$

$$\text{真空中の光速: } c = 3.0 \times 10^8 \text{ m/s}$$

- (e) 分子軌道 ϕ_A から分子軌道 ϕ_F への一電子遷移 (電気双極子遷移) は許容遷移であるか禁制遷移であるか、根拠とともに答えよ。
- (f) 分子軌道 ϕ_C から分子軌道 ϕ_F への一電子遷移の結果、結合長が短くなる結合は C_1-C_2 , C_2-C_3 , C_3-C_4 のうちどれか、根拠とともにすべて答えよ。
- (g) ヘキサトリエンの基底状態の全電子 (π 電子) エネルギーを α, β のうち必要な記号を用いて答えよ。
- (h) ヘキサトリエンの π 電子が二重結合部位 C_1-C_2 , C_3-C_4 , C_5-C_6 に 2 電子ずつ局在化した状態は、単純ヒュッケル法では、 C_2-C_3 間, C_4-C_5 間の共鳴積分 β を無視することによって求めることができる。このように二重結合部位に電子が局在化した状態と比べて、設問(g)でエネルギーを求めた非局在化した状態はどれだけ安定か、安定化の度合を α, β のうち必要な記号を用いて答えよ。

2. 大学院生の A さんは、自作のフーリエ変換型赤外 (FT-IR) 分光装置を使い塩化水素 HCl (気体) の赤外吸収スペクトルを測定した。図 2.1 がその結果であり、表 2.1 に各吸収ピーク (ア～ツ) の波数を示す。赤外線吸収により、HCl は振動の基底状態 ($\nu=0$) から励起状態 ($\nu=1$) に遷移するが、その際、回転状態の変化も伴うため、図 2.1 のような櫛状のスペクトルが観測される。ここで、HCl を剛体回転子と近似した場合、その回転エネルギー \tilde{E}_J (単位: cm^{-1}) は、以下の式(1)で与えられる。

$$\tilde{E}_J = \tilde{B}J(J+1) \quad (1)$$

\tilde{B} は回転定数 (単位: cm^{-1})、 J は回転の量子数 ($J=0, 1, 2, 3, \dots$) である。振動遷移に伴う J の変化が選択則 $\Delta J = \pm 1$ に従うことから、図 2.2 の矢印で示す遷移が可能であり、それらが図 2.1 の吸収ピークに対応する。以下の設問(a)～(h)に答えよ。

表 2.1 吸収ピークの波数
(単位: cm^{-1})

ア	3059.5	サ	2864.6
イ	3045.3	シ	2843.1
ウ	3029.5	ス	2821.1
エ	3013.9	セ	2798.5
オ	2997.5	ソ	2775.3
カ	2980.5	タ	2751.6
キ	2962.8	チ	2727.3
ク	2944.4	ツ	2702.6
ケ	2925.4		
コ	2905.7		

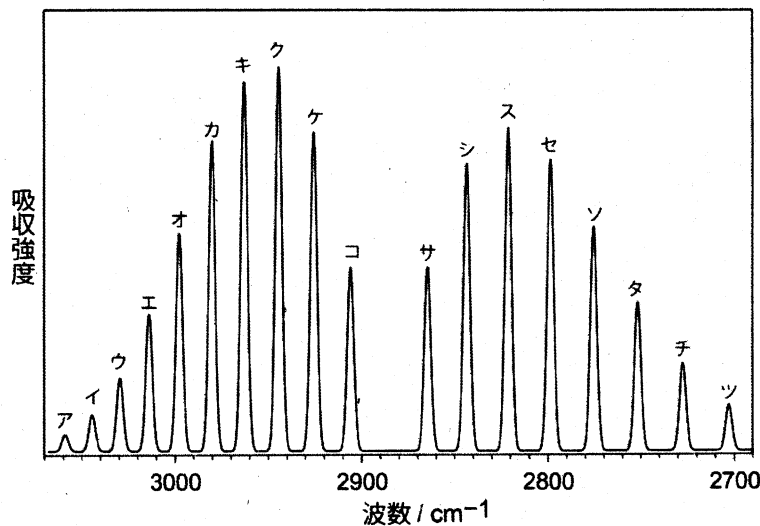


図 2.1 塩化水素 HCl (気体) の赤外吸収スペクトル

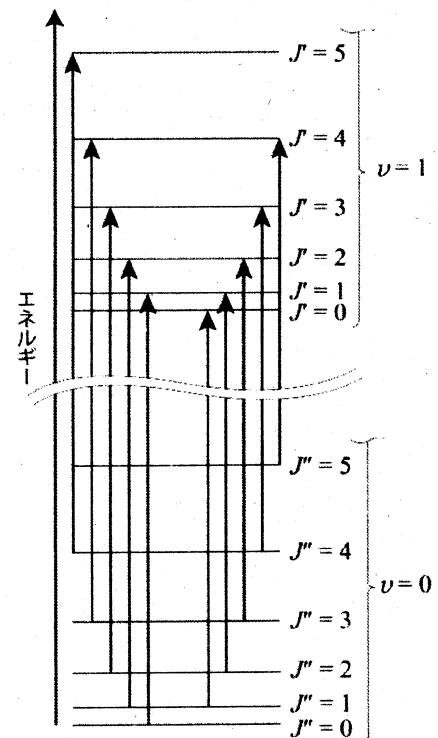


図 2.2 HCl の振動・回転遷移

(a) 図 2.2 に示すように、振動の基底状態 ($\nu = 0$) における回転の量子数を J' 、励起状態 ($\nu = 1$) における回転の量子数を J'' と表すと、“ケ”のピークは、 $\nu = 0, J' = 1$ から、 $\nu = 1, J'' = 2$ への遷移に帰属される。この例にならい、以下の三つのピークをそれぞれ帰属せよ。

(1) エ (2) ス (3) チ

(b) $\nu = 0$ と $\nu = 1$ で回転定数 \tilde{B} が変わらないと仮定する。この時、“ク”と“ケ”のピークの間隔は \tilde{B} の何倍になるか、整数で答えよ。

(c) $\nu = 0$ と $\nu = 1$ で回転定数 \tilde{B} が変わらないと仮定して、HCl の核間距離 r を求めることを考える。この仮定の下では、“コ”と“サ”のピークの間隔を除き、隣り合う全てのピーク間隔は設問(b)と同じ(一定)になる。表 2.1 から、それらのピーク間隔を求めて平均を取ったところ、 20.0 cm^{-1} であった。回転定数 \tilde{B} が以下の式(2)で与えられることを踏まえ、 r を求め有効数字 3 桁で答えよ。

$$\tilde{B} = \frac{h}{8\pi^2 c \mu r^2} \quad (2)$$

ここで、 μ は HCl の換算質量、 h はプランク定数 ($6.626 \times 10^{-34} \text{ Js}$)、 c は光速 ($2.998 \times 10^{10} \text{ cm/s}$) を表す。H および Cl の原子量を、それぞれ 1.008 および 35.45 とし、 $1 \text{ Da} = 1.660 \times 10^{-27} \text{ kg}$ とする。円周率 π の近似値として 3.142 を用いよ。

(d) 実際には、図 2.1 の隣り合うピークの間隔を良く調べてみると一定ではないことが分かる。その理由を答えよ。

(e) A さんは、HCl の水素 H を重水素 D に置換した DCl の赤外吸収スペクトルも測定した。DCl の赤外吸収スペクトルは、HCl のそれと比べて高波数側に現れるか、低波数側に現れるか、どちらか正しいほうを理由とともに答えよ。

(f) Aさんは、自作の FT-IR 分光装置に改良を加え、図 2.1 よりも高い波数分解能で、HCl の赤外吸収スペクトルを測定した。その結果、図 2.1 では、一本に見えていた各吸収ピークが図 2.3 に示すように二つに分裂した。その理由を答えよ。ただし、Aさんが用いた HCl は自然界から採取したものである。

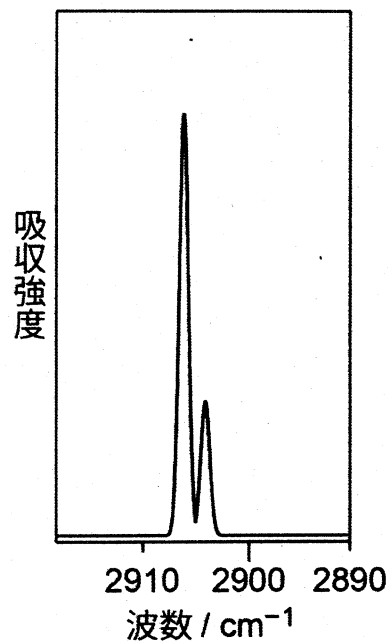


図 2.3 高波数分解能で測定した HCl の赤外吸収スペクトルの一部

(g) 設問(f)で Aさんが行った改良について最も適切なものを以下の(i)~(vi)から選び、記号で答えよ。

- (i) 光源を明るくした。
- (ii) 干渉計の光路を長くした。
- (iii) 反射率の高い鏡を使った。
- (iv) 測定用パソコンの OS を最新版のものにアップデートした。
- (v) 光路上のスリットを狭くした。
- (vi) 感度の高い光検出器を使った。

(h) 図 2.1 の赤外吸収スペクトルは室温 (約 300 K) で測定されたものである。二つのピーク群 (ア~コ) およびピーク群 (サ~ツ) を見ると、“ク”と“ス”のピークで極大となることが分かる。このように極大が見られる理由を説明せよ。なお、各吸収ピークの吸収強度は、HCl の $\nu=0$ における各回転準位の占有数に比例すると考えて良い。

3. 表 3.1(次ページ)はナフタレン分子が属する点群の指標表である。ただし、座標軸は図 3.1(次ページ)のようにとる。図 3.2(次ページ)は、ナフタレンの分子軌道(π 軌道)の模式図である。最高被占軌道(HOMO), 最低空軌道(LUMO), HOMO の次にエネルギーが高い軌道(HOMO-1), LUMO の次にエネルギーが低い軌道(LUMO+1)が示されている。また、図 3.3(次々ページ)は、溶液中におけるナフタレン分子の吸収および発光スペクトルである。以下の設問(a)~(i)に答えよ。

(a) ナフタレン分子が属する点群を答えよ。

(b) ナフタレン分子の振動運動の自由度の数を答えよ。

(c) ナフタレン分子の振動モードは、設問(a)の点群の 8 種類の対称種(既約表現)に分類される。その中で、赤外活性を示す振動が属する対称種を全て答えよ。

(d) 以下の (1), (2) の分子軌道は、設問(a)の点群のどの対称種に属するか答えよ。

(1) LUMO+1 (2) HOMO-1

(e) 第 2 励起一重項(S_2)状態は、HOMO の 1 電子が LUMO へ遷移した状態である。吸収スペクトルを測定した際、電子基底(S_0)状態のゼロ点振動準位から S_2 状態のゼロ点振動準位への遷移(0-0 バンド)が観測されるか否か、理由とともに答えよ。

(f) 吸収スペクトル A に見られる複数のピークの位置や間隔から分かることは何か説明せよ。

(g) 吸収スペクトル C の強度は、A と比べて約 6 桁小さい。その理由を説明せよ。

(h) 発光スペクトル B および D は、それぞれどの状態からどの状態への遷移に起因するか、名称または略号で答えよ。

(i) 最低励起一重項(S_1)状態の放射寿命は $\tau_r = 500$ ns, 無放射寿命は $\tau_{nr} = 125$ ns である。以下の (1), (2) の値を計算し、有効数字 2 桁で答えよ。

(1) 蛍光量子収率 (2) 蛍光減衰曲線から得られる実測の寿命

表 3.1 ナフタレン分子が属する点群の指標表

	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma_v(xy)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y	xz
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_x	yz
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	z	
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	y	
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	x	

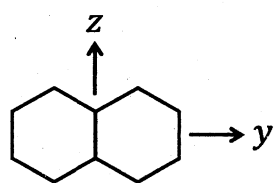


図 3.1 座標軸

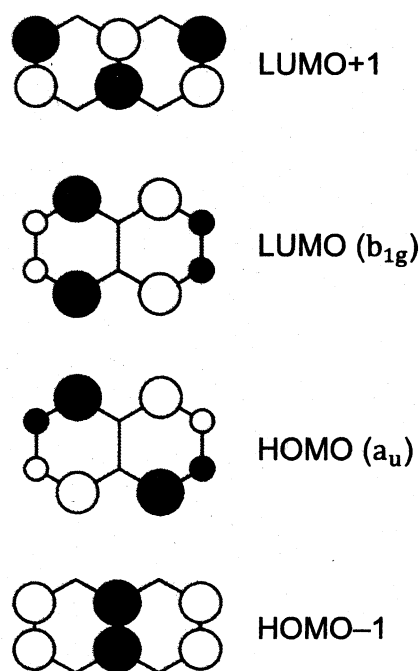


図 3.2 ナフタレンの分子軌道(π 軌道)の模式図。

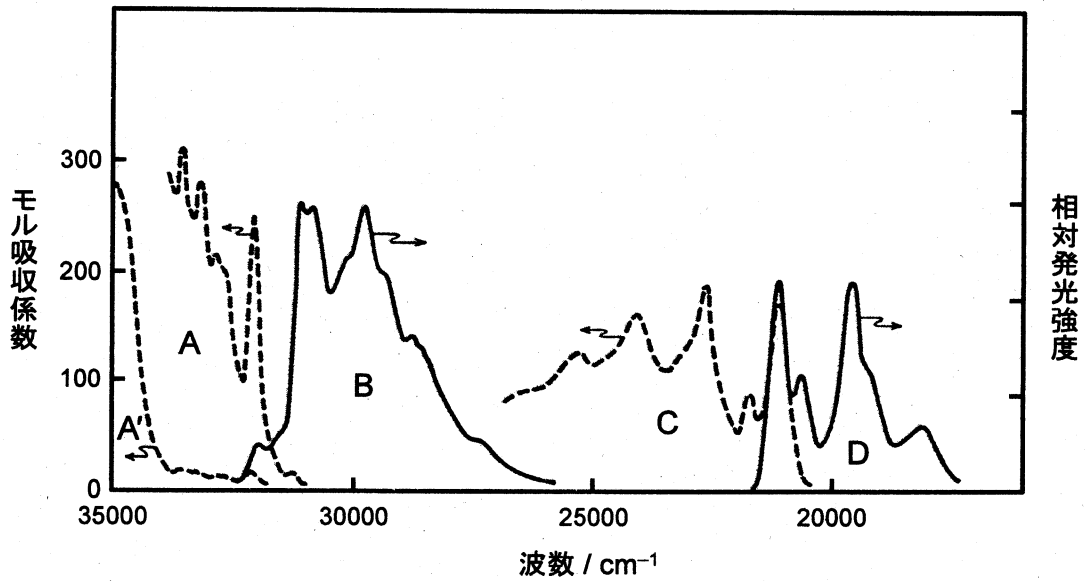


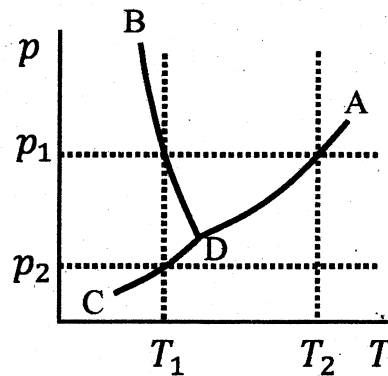
図 3.3 溶液中のナフタレン分子の吸収スペクトル(A, A', C)および発光スペクトル(B, D)。スペクトル A' は A の強度を 1/15 倍したものであり, C は実際の強度を 5×10^6 倍したものである。A, A', C の縦軸は左側, B, D の縦軸は右側である。ただし, B と D の縦軸は共通ではない。吸収スペクトル A, A' の $31000\text{--}34000\text{ cm}^{-1}$ の領域は, S_0 状態から S_1 状態への遷移に起因する。発光スペクトル B, D はどちらも 32150 cm^{-1} の励起光を用いて測定した。また, D は溶液を $-196\text{ }^\circ\text{C}$ に冷却して測定した。

物理化学

1. 水および水溶液に関する以下の設問 (a)~(e) に答えよ。

(a) 1 mol の水のギブズエネルギー（化学ポテンシャル）を μ_w^0 と表記する。圧力 p 一定において μ_w^0 は温度 T の上昇に伴いどのように変化するか。その変化について μ_w^0 の T 依存性を表す関係式を示して答えよ。

(b) 下図は水の $p-T$ 図を模式的に示している。圧力 p_1 一定において μ_w^0 は T の上昇に伴いどのように変化するか。 $\mu_w^0 - T$ 図を描いて答えるとともに、そのように描いた根拠も説明せよ。



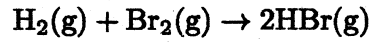
(c) 温度 T_1 一定において μ_w^0 は p の上昇に伴いどのように変化するか。 $\mu_w^0 - p$ 図を描いて答えるとともに、そのように描いた根拠も説明せよ。

(d) 曲線 BD の傾きを表すクラペイロン式を導出し、その傾きが負となる理由を説明せよ。なお、固体および液体状態でのモルエントロピーはそれぞれ s^S と s^L であり、モル体積はそれぞれ v^S と v^L であるとする。

(e) 水に少量の溶質（非電解質）を溶かした水溶液を調製した。この水溶液が理想溶液とみなせるとき、一定圧力 p_1 における凝固点（凝固温度） T_1 および一定温度 T_1 における凝固圧力 p_1 はどのように変化するか。 水溶液中での水の化学ポテンシャル μ_w を表す関係式を示した上で、 $\mu_w - T$ 図および $\mu_w - p$ 図を描いて説明せよ。 なお水溶液中の水のモル分率は x_w であり、溶質は固体となって析出しないとする。

2. 次の文章を読み、以下の設問 (a)~(c) に答えよ。

水素と臭素の気相反応



について、臭化水素の生成速度は次の反応機構から導くことができる。各素反応の反応速度定数はそれぞれ k_1, k_2, k_3, k_4, k_5 である。



ここで、式 (i) は Br_2 が光分解されて臭素ラジカルが生成するラジカル連鎖反応の開始反応であるとする。また、停止反応の式 (v) では、再結合エネルギーを奪う役目を担う不活性気体の分子 M の濃度は一定である。

- (a) 反応速度式において、各化学種のモル濃度を [] で表す。このとき、中間体 H^\bullet および Br^\bullet の生成速度、すなわち $d[\text{H}^\bullet]/dt$ および $d[\text{Br}^\bullet]/dt$ をそれぞれ $k_1, k_2, k_3, k_4, k_5, [\text{Br}_2], [\text{H}_2], [\text{Br}^\bullet], [\text{H}^\bullet], [\text{HBr}], [\text{M}]$ を用いて表せ。
- (b) 臭化水素の生成速度 $d[\text{HBr}]/dt$ を $k_1, k_2, k_3, k_4, k_5, [\text{Br}_2], [\text{H}_2], [\text{Br}^\bullet], [\text{H}^\bullet], [\text{HBr}]$ を用いて表せ。
- (c) $d[\text{H}^\bullet]/dt$ および $d[\text{Br}^\bullet]/dt$ について、定常状態の近似を用いることができるとき、 $d[\text{HBr}]/dt$ を $k_1, k_2, k_3, k_4, k'_5, [\text{Br}_2], [\text{H}_2], [\text{HBr}]$ を用いて表せ。ただし、導出過程も示すこと。ここで、 $k'_5 = k_5[\text{M}]$ とする。

3. 以下の設問 (a)~(f) に答えよ。なお, Planck 定数を h , Boltzmann 定数を k_B , 絶対温度を T , 系の体積を V , 分子数を N 個 とする。また, 必要に応じて以下の公式を用いて良い。

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp[-\alpha x^2] dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

- (a) 1 成分単原子分子理想気体のカノニカル分配関数 $Q(T, V, N)$ は, 1 分子あたりの分配関数 $q(T, V)$ と係数 $K (\neq 1)$ を用いて, 次のように書くことができる。

$$Q(T, V, N) = K q(T, V)^N$$

N を用いてこの係数 K を表せ。

- (b) 設問 (a) の係数 K が必要な理由を説明せよ。
- (c) カノニカル分配関数 $Q(T, V, N)$ を用いてヘルムホルツエネルギー $A(T, V, N)$ を表せ。
- (d) ヘルムホルツエネルギー $A(T, V, N)$ をその自然な変数で 1 階微分することで得られる熱力学量のうち, (a) で解答した K であっても, $K = 1$ であっても変わらないものを, 計算過程を示して全て答えよ。
- (e) この単原子分子 1 個の質量を m , 着目した粒子の運動量を $\mathbf{p} = (p_x, p_y, p_z)$, 位置を $\mathbf{x} = (x, y, z)$ とする。また, 体積 V の気体容器は立方体で, その各辺は座標軸上にあり, 長さは L とする。古典統計の積分を実行して 1 分子あたりの分配関数 $q(T, V)$ を求めよ。ただし, 積分範囲を適切に記述し, 計算過程も示すこと。
- (f) 設問 (e) の結果を使って, この理想気体の定積熱容量 C_V を計算して求めよ。計算過程も示すこと。

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， $\log 2.0 = 0.30$ ， $\log 3.0 = 0.48$ ， $\log 5.0 = 0.70$ ， $\sqrt{2.0} = 1.4$ ， $\sqrt{3.0} = 1.7$ ， $\sqrt{5.0} = 2.2$ とせよ。

1. 以下の設問(a)，(b)に答えよ。

(a) 四塩基酸 H_4Y は，電離して Y^{4-} になると Ca^{2+} と 1:1 で錯形成することが知られている。pH 10.2 の緩衝液に溶解した 0.010 M CaCl_2 水溶液 50 mL に，同じ緩衝液に溶解した 0.010 M H_4Y 水溶液で滴定を行った。以下の問(1)~(3)に答えよ。ただし， H_4Y の逐次酸解離定数 $\text{p}K_{a1} = 2.0$ ， $\text{p}K_{a2} = 2.7$ ， $\text{p}K_{a3} = 6.2$ ， $\text{p}K_{a4} = 10.2$ とする。また， Y^{4-} と Ca^{2+} の錯生成定数 $K_f = 5.0 \times 10^{10}$ とする。

(1) pH 10.2 の緩衝液における Y^{4-} のモル分率を求めよ。

(2) H_4Y 溶液を 10 mL 加えた際の pCa を求めよ。ただし $\text{pCa} = -\log[\text{Ca}^{2+}]$ ($[\text{Ca}^{2+}]$ は遊離の Ca^{2+} 濃度) とする。

(3) H_4Y 溶液を 50 mL 加えた際の pCa を求めよ。

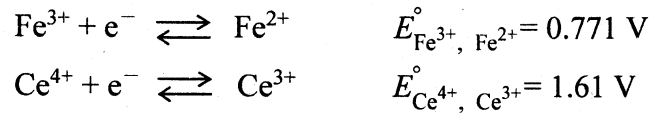
(b) 高速液体クロマトグラフィーを用いた定量分析に関する以下の問(1)，(2)に答えよ。

(1) 10 μM ，30 μM ，50 μM の化合物 S を測定したところ，それぞれ 11，27，49 のピーク面積値を得た。続いて濃度 s の化合物 S を含む試料を同じ分析法で測定したところ，40 のピーク面積値を得た。化合物 S の濃度とピーク面積値の関係を表す一次関数(検量線)を最小二乗法で計算し， s を求めよ。

(2) 3つの分析手順 A，B，C を用いて 10.00 μM の化合物 S の定量分析を3回ずつ行ったところ，以下の表に示す結果が得られた。正確度，精度それぞれの点でどの手順が優れているか，計算に基づいて評価せよ。

	1回目	2回目	3回目
分析手順 A	10.11 μM	10.10 μM	10.12 μM
分析手順 B	9.80 μM	10.20 μM	10.00 μM
分析手順 C	10.05 μM	10.00 μM	10.10 μM

2. 以下の文章を読み、設問(a)~(d)に答えよ。ただし、温度は 298 K, $(298R/F)\ln 10 = 0.060$ V (R : 気体定数, F : ファラデー定数) とし、必要に応じて以下の標準電極電位を用いよ。



1 M HNO_3 水溶液に Ce^{4+} が 0.100 M 含まれる Ce^{4+} 溶液を用いて、0.200 M 10.0 mL の Fe^{2+} 水溶液を酸化還元電位差滴定した。

- (a) 当量点における溶液の電位 (vs. NHE) を求めよ。
- (b) 当量点になるまでに加えた Ce^{4+} 溶液の量 (mL) を求めよ。
- (c) Ce^{4+} 溶液を 5.00 mL 加えた時の溶液の電位 (vs. NHE) を求めよ。
- (d) Ce^{4+} 溶液を 40.0 mL 加えた時の溶液の電位 (vs. NHE) を求めよ。

3. 以下の設問(a)~(f)に答えよ。

- (a) ある有機分子 A の紫外可視吸収スペクトルとして図 3.1 のようなスペクトルが報告されているとする。この分子の溶液を、光路長 2.0 mm のセルを用いたときに波長 400 nm における吸光度が 0.10 になるように濃度を調整したい。グラフから適宜情報を読み取り、適切な溶液の濃度を答えよ。ただし、濃度の単位は M とする。

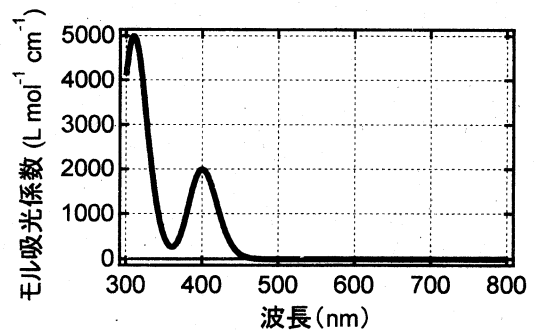


図 3.1. 分子 A の紫外可視吸収スペクトル。

- (b) 分子 A の溶液について蛍光スペクトル、りん光スペクトルを観測したところ、図 3.2 のようなスペクトルが得られた。分子 A の基底状態(S_0)、最低一重項励起状態(S_1)、最低三重項励起状態(T_1)に関するエネルギーダイアグラムとして正しいと考えられるものを以下から選び、(あ)~(う)の記号で答えよ。

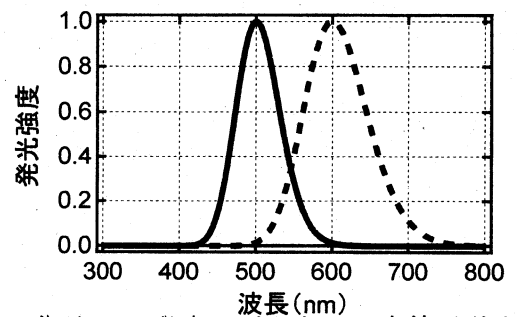
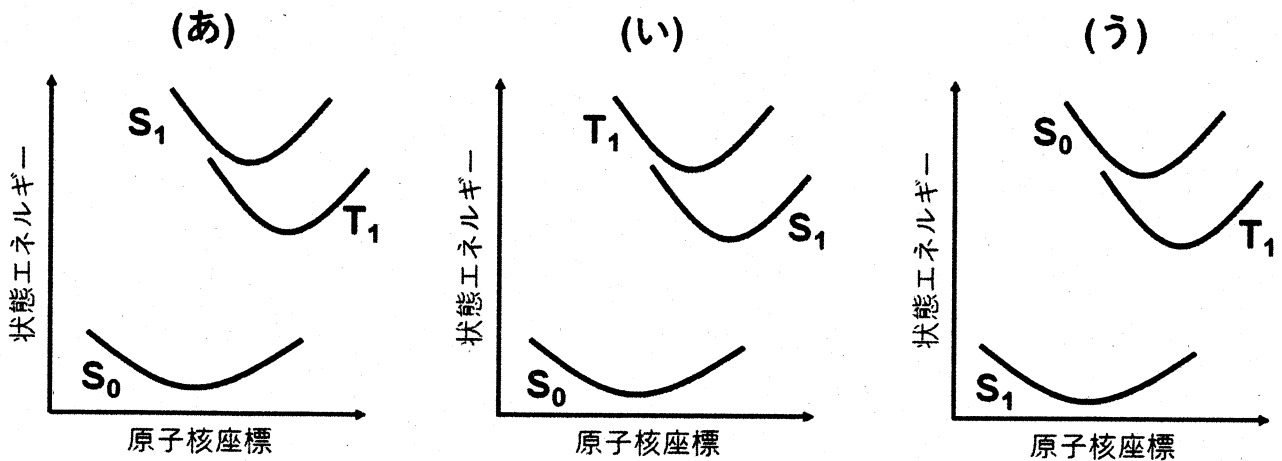


図 3.2. 分子 A の発光スペクトル。実線が蛍光スペクトル、点線がりん光スペクトル。

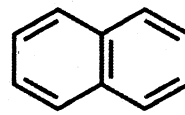


- (c) 蛍光とりん光から、分子の励起状態のエネルギーの関係を考察したい。図 3.2 から蛍光とりん光のピーク波長を読み取り、蛍光とりん光の光子エネルギーの差を、単位をエレクトロンボルト(eV)として計算せよ。ただし、光速は $3.0 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$ 、光の周波数とエレクトロンボルトの関係は $1.0 \text{ eV} = 2.42 \times 10^{14} \text{ Hz}$ とする。

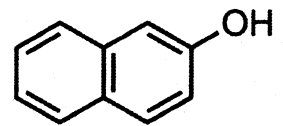
(d) 分子の発光スペクトルは、一般的に吸収スペクトルよりも長波長側に観測される。しかし、Na 原子をはじめとして、原子の発光スペクトルは吸収スペクトルと同じ波長に観測される。この理由を記述せよ。

(e) 白色粉末固体であるナフタレンと 2-ナフトール (化学式は以下に示してある) を判別するために実験を行いたい。以下の選択肢の中から、もっとも有効と考えられる分光分析法を一つ選び、(あ)~(え)の記号で答えよ。また、その方法でどのようにして判別できるか説明せよ。

- (あ) 紫外可視吸収スペクトルを観測する
- (い) 発光スペクトルを観測する
- (う) 赤外振動スペクトルを観測する
- (え) 原子吸光法を利用する



ナフタレン



2-ナフトール

(f) フーリエ変換赤外分光法は、従来使われていた波長分散型の分光計を利用した分光よりも優れている点があり、現代の赤外分光装置の主流となっている。フーリエ変換赤外分光法の利点を二つ挙げよ。

4. 以下の文章を読み、設問(a)~(i)に答えよ。

トリチウムは放射性核種であり、半減期約 12.3 年で① β^- 壊変する。一般にトリチウムは②同じ放射能をもつ他の β 壊変核種より生体への影響が小さい。③トリチウムは宇宙線との核反応により地球全体で年間 10^{16} Bq 以上生成する。一方で、④原子炉の中でも冷却水中に微量に含まれる重水と中性子が反応して生成するため、全世界の⑤原子力施設から年間 10^{16} Bq 以上自然界に放出されている。

(a) 下線部①における壊変の式をニュートリノも含めて記せ。

(b) 下線部②において、生体への取り込み過程、代謝の違いの他に、トリチウムの生体にあたえる影響が比較的小さい理由を述べよ。

(c) 下線部③の核反応の例として、 ^{14}N と宇宙線（中性子）の核反応の式を記せ。

(d) 核反応が起こる確率は核反応断面積 σ で表される。 σ の単位は、原子核の直径の 2 乗とほぼ同じ程度の (ア) cm^2 を基準とする (イ) が用いられる。(ア) に入る適切な数字 (例 10^3) と (イ) に入る適切な語句を答えよ。

(e) 下線部④の核反応の式を例と同じ表記法で記せ。(例 $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$)
ただし、 γ 線が放出されることに注意すること。

(f) (e)の核反応を考える。標的核として重水素が M 個存在していたとする。中性子の線束 f 、核反応断面積 σ 、トリチウムの半減期 $T_{1/2}$ 、生成するトリチウムの数を N 個とする場合、トリチウムの単位時間あたりの変化 dN/dt を M 、 σ 、 f 、 $T_{1/2}$ 、 N で表せ。ただし M の変化は無視できるとする。

(g) (f)の核反応について、 N を M 、 σ 、 f 、 $T_{1/2}$ で表せ。ただし、 $t=0$ のとき $N=0$ とする。必要であれば、 $dy/dx = a + by$ (a, b 定数) を解くと $y = \frac{a}{b}(e^{bx} - 1)$ (ただし $x=0$ の時 $y=0$) になることを利用してもよい。

(h) (g)の核反応について、もし仮に生成するトリチウムをそのまま蓄積させて十分な時間 (半減期の 10 倍以上) が経過すると、生成するトリチウムの量は飽和する。飽和時の壊変率 D を M 、 σ 、 f で表せ。

(i) 下線部⑤において、もし仮にトリチウムを含む水を放出せずに閉じ込めておく場合、放射能が最初の 256 分の 1 になるまでに必要な期間 (年) を答えよ。

生物化学

1. 次の文を読み、以下の設問(a)~(d)に答えよ。

ペントースの炭素の1'位に核酸塩基の窒素が結合したリン酸エステルを(ア)という。RNAのモノマー単位は(イ)であり、DNAのモノマー単位は(ウ)である。アのリン酸基がついていないものを(エ)という。生理的条件下では、アは(オ)性を示す。核酸塩基は平面の複素環化合物で、(カ)か(キ)の誘導体である。カ塩基には(ク)と(ケ)があり、キ塩基には(コ)、(サ)、(シ)がある。サは主にRNAに存在し、シはDNAに存在する。

二本鎖DNAではクとシ、ケとコが(ス)結合するため、クとシの残基数は等しく、ケとコの残基数も等しい。これを(セ)の法則という。

生体で多くみられるDNA構造はB-DNAとよばれる構造であり、二本のアのポリマーが(ソ)巻きに二重らせんを作る。理想的なB-DNAのらせんは一卷が約(タ)塩基対で、らせんの一卷きの進み(ピッチ)は(チ)nmである。したがって、一塩基対あたり(ツ)nm進むことになる。また、B-DNAと異なり、二本のアのポリマーが(テ)巻きの構造をZ-DNAといい、この構造はケとコの繰り返しが多い場合などに取りやすい。

(a) (ア)~(テ)に該当する語句または数字を答えよ。

(b) ある20塩基対からなる二本鎖DNAであるAおよびBの、片側の塩基配列は下記の通りであった。二本鎖DNAであるAとBのどちらが融解温度が高いか、記号と共に理由を答えよ。

A 5'-CTGGTACTGGTACTGGGAGG-3'

B 5'-CTAATAATGGTAATGAAAGT-3'

(c) サとシの構造の違いはメチル基1つの有無のみである。サとシの構造式を書け。

(d) B-DNA構造をとるあるDNAの分子量が3,432,000であった。このDNAは、何塩基対からなり、全長何nmの大きさであるか。なお、1塩基対の平均分子量は660である。有効数字2桁で答えよ。

2. 酵素反応および酵素阻害に関する以下の文を読み、設問(a)~(f)に答えよ。なお、必要に応じて以下の略号を用いること。

酵素反応の初速度： v_0 ，最大速度： V_{max} ，酵素： E ，基質： S ，生成物： P ，基質の初期濃度： $[S_0]$ ，酵素の初期濃度： $[E_0]$ ，ミカエリス定数： K_m ，見かけのミカエリス定数： K_p ，見かけの最大速度： V_p

(a) 酵素と基質の反応を， $E + S \rightleftharpoons ES \rightarrow E + P$ ($[S_0] \gg [E_0]$) としたとき，酵素反応の初速度 (v_0) を与えるミカエリス・メンテン式を記せ。

(b) ある酵素A (1.0 mg) は，基質から毎分 150 μmol の生成物を生じる最大速度を持つ。この酵素の基質に対するミカエリス定数は，1.5 mM である。基質濃度が 3.0 mM の時の酵素反応の初速度 (v_0) を求めよ。

(c) 別の酵素 B の溶液を用いて酵素反応の初速度を測定する実験を行ったところ，右の表に示す実験データを得た。表のデータをもとに，この酵素反応のおよその最大速度とミカエリス定数を推定しなさい。

表 酵素 B の酵素反応測定結果

基質濃度(M)	初速度($\mu\text{M}/\text{min}$)
2.5×10^{-7}	30
4.0×10^{-7}	50
1.0×10^{-6}	75
4.0×10^{-6}	98
4.0×10^{-5}	126
2.0×10^{-4}	142
2.0×10^{-3}	149
1.0×10^{-2}	150

(d) アルコールデヒドロゲナーゼは，エタノールをアセトアルデヒドに変換する酵素である。アルコールデヒドロゲナーゼには複数のアイソザイムがあり，そのなかのあるアイソザイム①のミカエリス定数は 0.05 mM，最大速度は 4 min^{-1} ，一方で，別のアイソザイム②のミカエリス定数は 40.0 mM，最大速度は 300 min^{-1} であった。この2つのアルコールデヒドロゲナーゼのアルコール代謝におけるはたらきの違いを，エタノール濃度が低いときと高いときそれぞれにおいて両者を比較しながら説明せよ。

- (e) ミカエリス・メンテンの速度論に従う酵素に対して拮抗（競合）阻害剤および非拮抗阻害剤がその酵素反応の初速度に与える影響をグラフを用いて説明せよ。これらのグラフはそれぞれの阻害剤について別々に作成し、反応の初速度-基質濃度プロットの形で阻害剤がある場合とない場合を比較せよ。また、それぞれの場合の最大速度とミカエリス定数についてグラフ中に明記すること。なお、グラフは、他の解答とは別に、専用解答用紙 2.(e)に記入すること。
- (f) ミカエリス・メンテンの速度論に従う酵素 C ($K_m = 1.0 \times 10^{-6} \text{ M}$) の触媒反応において、基質濃度 $[S_0]$ が $5.0 \times 10^{-6} \text{ M}$ で一定のとき、阻害定数 $K_i = 2.0 \times 10^{-7} \text{ M}$ の拮抗阻害剤 I を反応溶液に加えた。反応の初速度 v_0 を最大速度の半分まで減少させるのに必要な阻害剤の濃度 $[I]$ を求めよ。なお、計算過程も解答用紙に記すこと。

3. 以下の設問(a), (b)に答えよ。

(a) 解糖系を介した ATP 産生に関して, 以下の問(1)~(7)に答えよ。

(1) グルコースからピルビン酸に至るまでの解糖系において, グルコース一分子から消費される ATP の分子数と生成される ATP の分子数を両方書け。

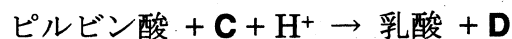
(2) (1)について, ATP を消費する代謝ステップの反応式を(例)にならって書け。

(例) スフィンゴシン + パルミトイル-CoA \rightarrow *N*-パルミトイルスフィンゴシン + CoA

(3) 解糖系による ATP 産生には, グルコースのような C6 化合物が C3 化合物 **A**, **B** に変換される過程が非常に重要である。この反応を触媒する酵素の名称および反応生成物である **A**, **B** の名称を答えよ。なお, 6 位の炭素を放射性同位体 ^{14}C で標識したグルコースが解糖系で代謝された場合, ^{14}C で標識される分子の割合が多いのは反応生成物 **A** である。

(4) グルコース \rightarrow C3 化合物 **A** \rightarrow ピルビン酸に至る反応のみでは, 解糖系で最終的に ATP を増やすことはできない。そこには C3 化合物 **B** の存在が重要となる。C3 化合物 **A** だけでは ATP が最終的に増えない理由と, C3 化合物 **B** がどのようにして解糖系の ATP 産生に寄与するのかを説明せよ。

(5) 赤血球は嫌氣的解糖だけで ATP を得ている。このとき, 以下のようなピルビン酸のさらなる代謝が必要となる。化合物 **C**, **D** の名称を書け。



(6) ピルビン酸の(5)のような代謝系が, 赤血球が嫌氣的解糖で ATP を得るために必須となる理由を説明せよ。

(7) 解糖系および TCA 回路における ATP 産生, ミトコンドリアで電子伝達系と共役して行われる ATP 産生に関して, それぞれの名称を答えよ。

(b) 動物はエネルギー産生のために大量のグルコースの供給を必要とする。食物のない時期や激しい運動中は、食物からの供給を上回る速さで体内のグルコースの蓄えが消費される。そのため動物は、利用可能なグルコースをピルビン酸から増やす方法やグルコースを貯蔵する方法を備えている。以下の問(1)~(7)に答えよ。

(1) ピルビン酸からグルコースを生成する過程の名称を答えよ。

(2) (1)の過程は、多くの点で解糖系と同じ酵素が利用され、それらが逆向きにはたらく。しかしながら、そのうちの三つの酵素は、解糖系を進行させる方向に強くはたらき、事実上不可逆である。この三つの酵素の名称を答えよ。

(3) (2)で答えた酵素の一方向の反応を迂回してグルコースを生成するために必要な過程を三つ述べよ。

(4) グルコースは、グリコーゲンとよばれる多糖として体内に蓄えられる。動物の体内で合成されるグリコーゲンと、植物で合成されるデンプンの一成分であるアミロースとの構造的な共通点と相違点をそれぞれ説明せよ。

(5) グリコーゲンとして貯蔵された糖が解糖系に組み込まれるまでの過程を以下の語句を使って説明せよ。

ホスホグルコムターゼ、グリコーゲンホスホリラーゼ、
グリコーゲン脱分岐酵素、限界分岐鎖

(6) グリコーゲンの合成と分解の経路は、解糖系の中間産物 **E** や ATP によって適切な調節を受けている。**E** の名称を答えよ。また、体内での **E** の濃度が高い場合、もしくは ATP の濃度が高い場合に、グリコーゲンの分解や合成がどのように調節されるのかそれぞれ説明せよ。

(7) グリコーゲンの役割は組織によって異なる。空腹時に、肝臓と筋肉におけるグリコーゲンが分解して利用される時、その役割にどのような違いがあるのか説明せよ。