

平成25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：4枚、構造化学：4枚
物理化学：4枚、分析化学：5枚、生物化学：4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：3枚、有機化学：3枚、構造化学：3枚
物理化学：4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) 解答用紙の裏に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) 窒素分子 N_2 と酸素分子 O_2 の構成原子の原子価軌道である 2s 軌道と 2p 軌道から形成される分子軌道のエネルギー準位図をそれぞれ描き、基底状態の電子配置を示せ。図では、 α スピンと β スピンを区別するために、電子を矢印(\uparrow , \downarrow)で記せ。また、各分子軌道のエネルギー準位を示す横線の傍に分子軌道の型(σ , σ^* , π , π^*)を記せ。
- (b) 前問(a)の電子配置を基に、 N_2 と O_2 の磁性について説明せよ。
- (c) SiH_4 の Si-H 結合距離は 148 pm、結合角 $\angle HSiH$ は 109.5° 、一方 PH_3 の P-H 結合距離は 142 pm、結合角 $\angle HPH$ は 93.3° である。これらの分子の幾何構造を基に SiH_4 と PH_3 の結合について比較せよ。

2. 以下の設問(a)、(b)に答えよ。

(a) 次の①~⑤の分子やイオンの化学式を書き、立体構造を図示せよ。なお、立体構造の図には多重結合やイオン価を示さなくて良い。

- ①過臭素酸イオン
- ②オゾン
- ③白リン
- ④三塩化スズイオン
- ⑤800℃の気体の二塩化ベリリウム

(b) 次の(1)~(3)の問いに答えよ。

- (1) 亜ヒ酸、テトラヒドロホウ酸ナトリウム、塩化水素を用いてアルサン（アルシンの IUPAC 名）を発生させる反応の化学反応式を書け。
- (2) 常圧下での硫黄の単体を常温から融点を超えるまでゆっくり温度を上昇させた場合と、融点を超えるまで一気に温度を上昇させた場合のそれぞれの状態変化を説明せよ。
- (3) 希ガスの Ar、Kr、Xe は水とのクラスレート化合物を形成するが、He と Ne は形成しない。その理由を氷の結晶構造の観点から述べよ。

3. 以下の設問(a)~(e)に答えよ。

(a) $[\text{CoCl}_2(\text{OH}_2)_4]^+$ の立体構造を図示せよ。ただし、異性体がある場合は可能な異性体の構造をすべて描き、各構造に対するIUPAC名を英語で書け。その際、異性体を識別する接頭語も記せ。

(b) $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ は高スピン錯体であり、その構造は正八面体からの大きな歪みを生じている。d軌道のエネルギー準位図を用いて、配位子場分裂の様子を図示せよ。図では、 α スピンと β スピンを区別するために、電子を矢印(\uparrow 、 \downarrow)で記せ。また、この錯イオンのスピン多重度を記せ。さらに、立体構造が歪む理由について説明せよ。

(c) $[\text{CoCl}_2(\text{OH}_2)_4]^+$ と $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ の置換活性の程度について説明せよ。

(d) 水溶液中で $[\text{CoCl}_2(\text{OH}_2)_4]^+$ と $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ を1:1のモル比で混合したところ、電子移動反応が進行し、生成物として $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ と $[\text{CrCl}(\text{OH}_2)_5]^{2+}$ のみが生成した。この反応について説明せよ。

(e) $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ と $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ は、いずれも高スピン錯体である。これらの錯体のd-d遷移吸収帯のモル吸光係数 $\epsilon(\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$ はいずれも小さいが、前者は後者に比べ著しく小さい ϵ を示す。まず、各錯イオンに対するd軌道のエネルギー準位図を描け。図では、 α スピンと β スピンを区別するために、電子を矢印(\uparrow 、 \downarrow)で記せ。また、図には電子詰め込みの規則に従って空軌道にd電子を詰める順序を数字で記せ。最後に、両者の ϵ が根本的に小さい理由、ならびに、前者が後者に比べ著しく小さい ϵ を示す理由について、それぞれ説明せよ。

有機化学

1. 以下の設問(a)~(e)に答えよ。

(a) 次の化合物 **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。

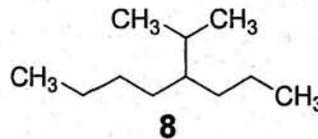
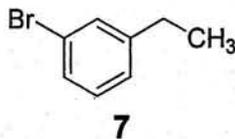
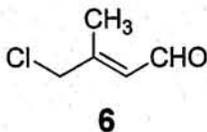
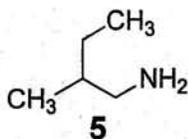
1: 2-hexanone

2: (*R*)-2,5-dimethylheptane

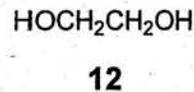
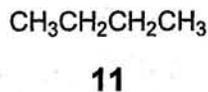
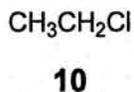
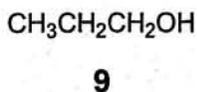
3: methyl 2-hydroxybenzenecarboxylate

4: (*E*)-2-bromo-2-pentenoic acid

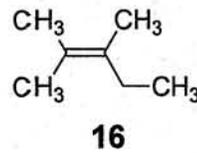
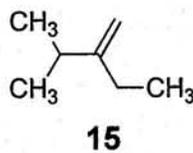
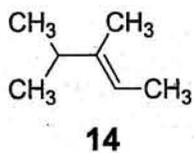
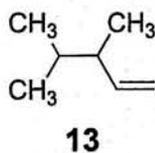
(b) 次の化合物 **5**~**8** の IUPAC 名 (日本語でもよい) を記せ。



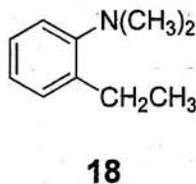
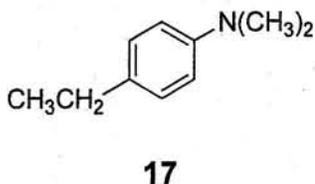
(c) 次の化合物 **9**~**12** について、沸点の低いものから順に並べ、その理由を説明せよ。



(d) 次の化合物 **13**~**16** について、熱力学的に安定なものから順に並べ、なぜそのように並べたのか、理由を述べよ。



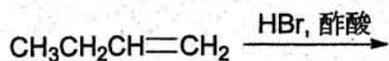
(e) *N,N*-dimethyl-4-ethylaniline (**17**) と *N,N*-dimethyl-2-ethylaniline (**18**) について、どちらがより強い塩基であるか示せ。また、その理由を説明せよ。



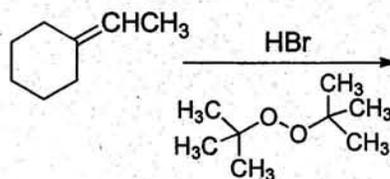
2. 以下の設問(a)~(d)に答えよ。

(a) 次の反応の主生成物を構造式で示せ。

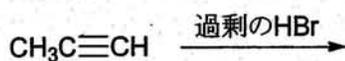
(1)



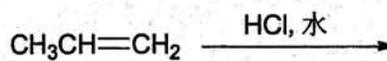
(2)



(3)

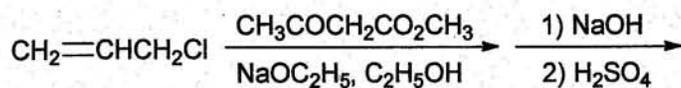


(4)

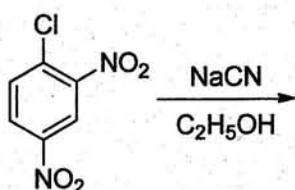


(b) 次の反応の主生成物を構造式で示せ。

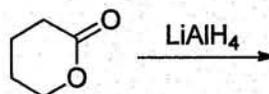
(1)



(2)



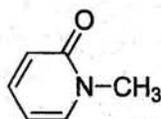
(3)



(c) 次の化学種で芳香族性を示さないものをすべて選び、アルファベットで答えよ。



A



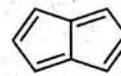
B



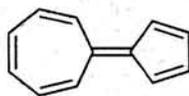
C



D



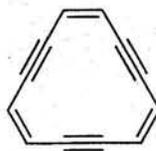
E



F



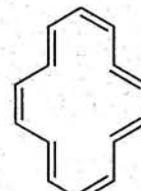
G



H



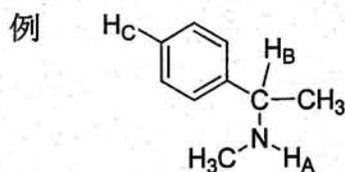
I



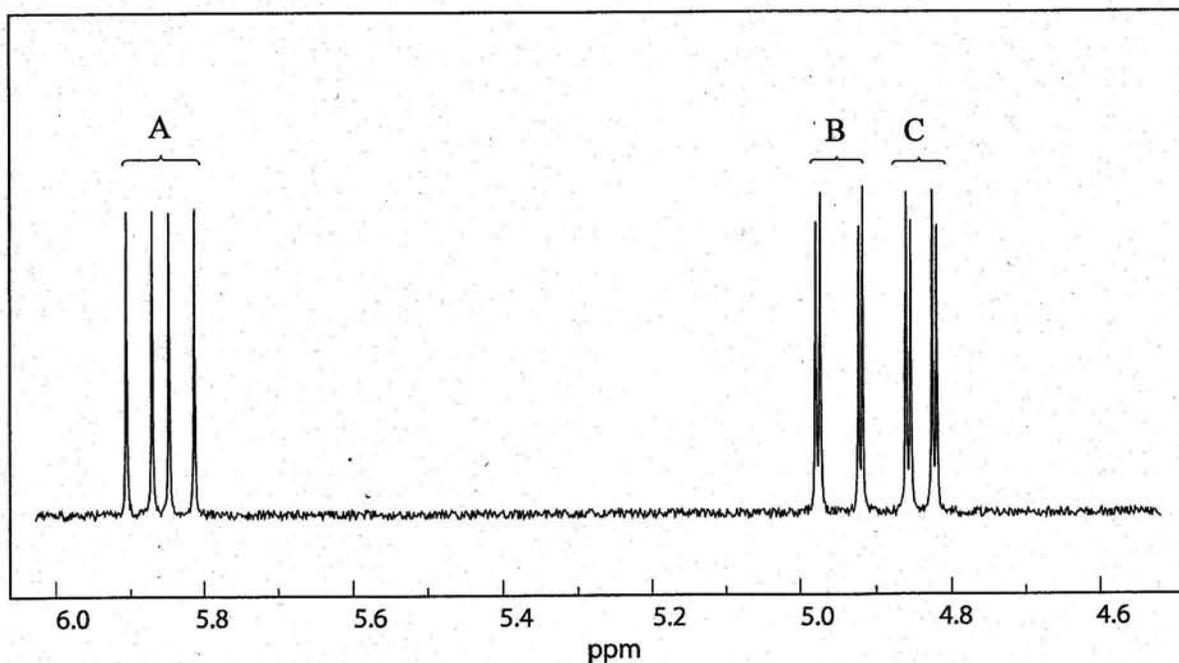
J

(d) 下図は、3,3-dimethyl-1-butene の ^1H NMR スペクトル (300 MHz) の一部分を拡大表示したものである。これに関して以下の問い(1)、(2)に答えよ。

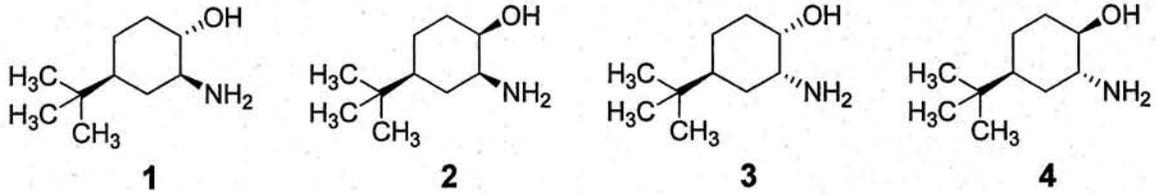
(1) この分子の構造式を書け。ただし、スペクトル中のピーク A~C はそれぞれ構造式中のどの水素に対応するか、ピーク A に対応する水素を H_A 、ピーク B に対応する水素を H_B 、ピーク C に対応する水素を H_C として、例にならって、構造式中に示せ。



(2) 上のような対応を考えた理由を述べよ。

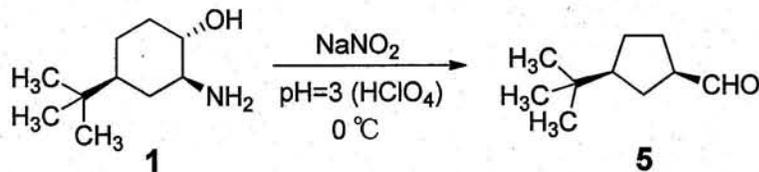


3. 次の化合物 **1**~**4** について以下の設問(a)~(d)に答えよ。



(a) 化合物 **1**~**4** それぞれについて最も安定ないす形配座を描け。

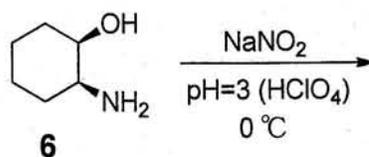
(b) 化合物 **1** の水溶液に過塩素酸(HClO₄)を加えてpH=3に調整した後、0 °Cで亜硝酸ナトリウム(NaNO₂)水溶液を加えると直ちに気体が発生して下に示す反応が起こり化合物**5**が生成する。この反応の反応機構を説明せよ。なお、5員環が形成される段階についてはNewman 投影図を使って説明せよ。



(c) 化合物 **2**~**4** も同様な反応条件で反応するが、最終的な生成物はそれぞれ異なる。化合物 **2** からは **1** と同じ生成物 **5** が得られるが、**3** と **4** からはそれぞれ **5** とは全く異なる生成物が得られる。化合物 **3** と **4** それぞれから得られる生成物の構造式を記せ。また、これらの生成物が得られる理由をNewman 投影図を使って説明せよ。



(d) 化合物 **2** の *t*-ブチル基がない化合物 **6** で同様の反応を行った場合、生成物としてどのような化合物が得られるか考察せよ。



構造化学

1. 1次元の箱の中の粒子 (図1) の運動について考える。

粒子の質量を m 、区間 $0 \sim a$ の間でポテンシャル $V=0$ それ以外の区間では $V = \infty$ とすると、箱の中ではシュレーディンガー方程式は

$$-\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)\left(\frac{d^2}{dx^2}\right)\psi = E\psi \quad (1)$$

$$\hbar = h/2\pi$$

となる。この方程式に対する規格化

された固有関数は

$$\psi_n(x) = \left(\frac{2}{a}\right)^{\frac{1}{2}} \sin\left[\left(\frac{\pi n}{a}\right)x\right] \quad (2)$$

となる。ただし量子数 n は 1、2、3、… の値をとる。

- (a) この固有関数に対する固有値を求めよ。

次に2次元の箱の中の粒子 (図2) を考える。
質量 m の粒子が $a > x > 0$ かつ $a > y > 0$ の区間では $V=0$ それ以外の区間では $V = \infty$ とする。以下の設問 (b) ~ (f) に答えよ。

- (b) 井戸中の粒子のハミルトニアンを書け。

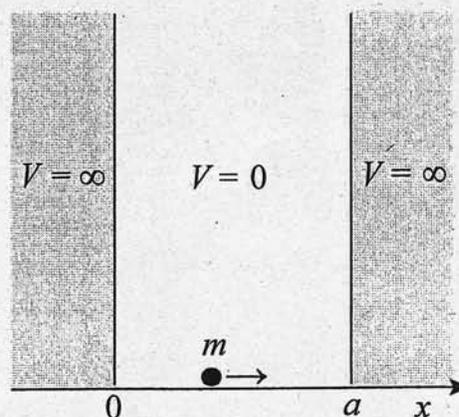


図1. 1次元の箱の中の粒子

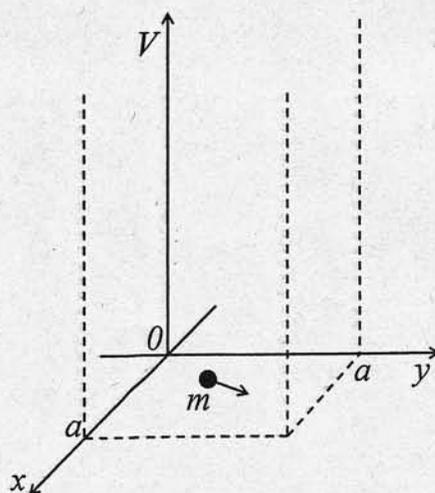


図2. 2次元の箱の中の粒子

(c) 2次元の箱の中の粒子の固有関数は1次元の箱の中の粒子の固有関数の積 $\Psi_{n_x}(x)\Psi_{n_y}(y)$ で表せることを示せ。ここで量子数 n_x, n_y は 1, 2, 3, ... の値をとる。

(d) 固有関数 $\Psi_{n_x}(x)\Psi_{n_y}(y)$ に対応する固有値を求めよ。

(e) $\left(\frac{19h^2}{8ma^2}\right)$ 以下のエネルギーをもつエネルギー準位の量子数の組 (n_x, n_y)

をすべて記せ。

(f) 状態 $\Psi_{n_x}(x)\Psi_{n_y}(y)$ における位置 \hat{x} 、運動量 $\hat{p}_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$ 、および \hat{p}_x^2 の期待値を求めよ。

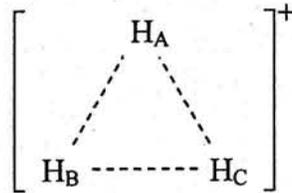
必要ならば次の数学公式を用いよ。

$$2 \sin x \cos x = \sin(2x), \quad \int_a^b f'(x) g(x) dx = [f(x) g(x)]_a^b - \int_a^b f(x) g'(x) dx$$

2. Na の蒸気を含む放電管から放射されるオレンジ色の炎光は D 線とよばれている。D 線を分光器で観測すると、589.59 nm と 589.00 nm の近接する 2 重線であることがわかる。以下の設問 (a) ~ (g) に答えよ。

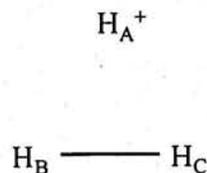
- (a) 基底状態の Na 原子の電子配置を例にならって示せ。例：[H] = $(1s)^1$
- (b) 基底状態の Na 原子について、3 種類の合成角運動量の量子数 L 、 S 、 J の値をそれぞれ示せ。
- (c) 基底状態の Na 原子について、スペクトル項を記せ。
- (d) D 線が 2 重線となるのは、励起状態が 2 つに分裂しているためである。この分裂の原因を説明せよ。
- (e) 設問 (d) の 2 つの励起状態のスペクトル項を記せ。
- (f) 2 重線の分裂幅を cm^{-1} 単位で計算し、有効数字 2 桁で答えよ。
- (g) 他のアルカリ金属原子についても同じようにスペクトル線の分裂が観測される。Na と K とではどちらの原子の分裂幅が大きいか、その理由とともに答えよ。

3. H_3^+ イオンは星間空間や水素ガス放電中に存在するイオンであり、正三角形構造をしていることが知られている。このイオンの電子構造について、単純ヒュッケル法を用いて考える。下図のように、水素原子にラベル A、B、C をつけ、それぞれの原子の 1s 軌道を χ_A 、 χ_B 、 χ_C とする。



以下の設問(a)~(e)に答えよ。

- (a) H_3^+ イオンに対する単純ヒュッケル法の永年方程式を記せ。ただし、クーロン積分を α ($\alpha < 0$)、共鳴積分を β ($\beta < 0$)、軌道エネルギーを ϵ とする。導出はしなくてよい。
- (b) 設問(a)の永年方程式を解いて分子軌道の軌道エネルギーを求め、軌道準位図を描け。答えだけでなく、計算の過程も示すこと。
- (c) 電子が収容される分子軌道を求め、結合 $H_A H_B$ の結合次数を計算せよ。答えだけでなく、計算の過程も示すこと。
- (d) H_3^+ イオンの結合距離 $H_A H_B$ 、 $H_A H_C$ を保ったまま、結合角 ($\angle H_B H_A H_C$) を増加させた。こうしてできた二等辺三角形の H_3^+ イオンのエネルギーは、正三角形構造のものと比較してどのように変化するか、設問(c)で求めた分子軌道の形状を基に、根拠とともに述べよ。
- (e) このイオンは、二つの電子が三つの H 原子上に非局在化することによって安定化されている。二つの電子が二つの H 原子上に局在化している H_3^+ イオンと比較することによって、非局在化エネルギーを求めよ。なお、局在化している H_3^+ イオンは、下図のように H^+ イオンと H_2 からなるものとしてよい。



物理化学

必要であれば以下の記号および近似式を用いよ。

ボルツマン定数： k_B

気体定数： R

$\ln x! \cong x(\ln x - 1)$ ($x \gg 1$)

$\ln(1-x) \cong -x$ ($x \ll 1$)

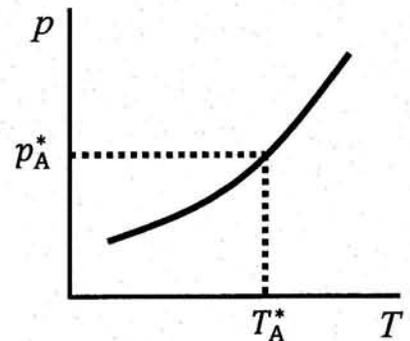
1. 断熱容器内で、融点 T_m 以下の温度 T_S の固体物質 1 mol と融点 T_m 以上の温度 T_L の同じ物質の液体 x mol を混合し、圧力一定下において平衡に到達させたところ、固体はすべて融解し、容器内の温度は T_m より高い T^* となった。この物質の融点 T_m における融解のモルエンタルピー変化を ΔH_m 、固体のモル定圧熱容量を $C_p(S)$ 、液体の定圧モル熱容量を $C_p(L)$ として、以下の設問(a)~(d)に答えよ。なお、 $C_p(S)$ および $C_p(L)$ は一定値であるとし、変化は可逆的であるとする。
 - (a) この物質 1 mol が温度 T_S の固体から温度 T^* の液体へ変化する際のエンタルピー変化 ΔH_I の式とエントロピー変化 ΔS_I の式を導出せよ。
 - (b) この物質の液体 x mol の温度が T_L から T^* へ変化する際のエンタルピー変化 ΔH_{II} の式とエントロピー変化 ΔS_{II} の式を導出せよ。
 - (c) 設問(a)と設問(b)における ΔH_I と ΔH_{II} の式を用いて、平衡到達後の容器内の温度 T^* を表わす式を導出せよ。
 - (d) 温度 T^* における融解のモルエンタルピー変化 ΔH_m^* と ΔH_m の関係式を導出せよ。

2. 溶液に関連する以下の設問(a)~(d)に答えよ。

(a) 純液体 A (溶媒) に不揮発性の溶質成分 B (非電解質) を少量加え、成分 A および B のモル分率がそれぞれ x_A 、 x_B である溶液を調製した。このとき、一定圧力 p_A^* において成分 A の沸点が上昇することを成分 A の化学ポテンシャル μ_A vs. 温度 T 図を描き説明せよ。ただし、圧力 p_A^* での純液体および溶液の沸点はそれぞれ T_A^* 、 T_A とし、 μ_A は温度とともに直線的に変化するものとする。また、溶液は理想溶液であると仮定する。

(b) 成分 A の沸点上昇 ΔT と溶質のモル分率 x_B ($x_B \ll 1$) との間に成り立つ関係式を導け。ただし、蒸発熱は温度に依存しないものとする。また、必要であればギブズーヘルムホルツの式を用いよ。

(c) 右図は、純液体 A の蒸気圧 p vs. 温度 T 曲線を示している。設問(a)の溶液の蒸気圧 p vs. 温度 T 曲線は純液体 A の曲線に比べ、どのように変化するか。右図のように、純液体 A と溶液の蒸気圧 p vs. 温度 T 曲線を模式的に描き説明せよ。



(d) 設問(b)で導いた関係式が表す性質は一般に何と呼ばれるか、答えよ。また、この性質を示すその他の現象の例を一つ挙げよ。

3. 可逆1次反応 $A \rightleftharpoons B$ について、以下の設問(a)~(c)に答えよ。

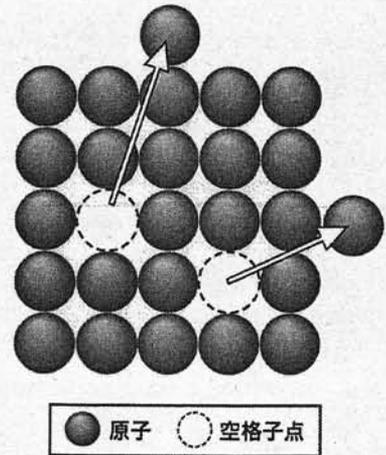
(a) ある時刻 t における A の濃度を $[A]$ 、A の初濃度を $[A]_0$ 、B の初濃度をゼロ、さらに正反応、逆反応の速度定数をそれぞれ k_1 、 k_{-1} とするとき、この反応の正味の速度 $-d[A]/dt$ を求めよ。

(b) 平衡状態における A の濃度を $[A]_{eq}$ とするとき、正反応の速度定数 k_1 を、逆反応の速度定数 k_{-1} 、A の初濃度 $[A]_0$ 、および $[A]_{eq}$ を用いて表せ。

(c) 設問(a) および設問(b)の結果を用いて、以下の式が成立することを示せ。

$$\ln \frac{[A] - [A]_{eq}}{[A]_0 - [A]_{eq}} = -(k_1 + k_{-1})t$$

4. 完全結晶では、原子が規則正しく格子点に配置されている。右図に示すように、完全結晶内部の格子点から原子が消失し、結晶表面の格子点に移動しているとき、原子が消失した点は空格子点となる。温度 T で熱平衡状態にある N 個の原子と n 個 ($1 \ll n \ll N$) の空格子点を有する不完全結晶について以下の設問(a)~(d)に答えよ。ただし、結晶の体積変化は無視して良いものとする。



- (a) 不完全結晶の状態数 W を求めよ。
- (b) 設問(a)の結果を用いて、不完全結晶状態のエントロピー S を求めよ。
- (c) 結晶内部の格子点にある原子 1 個を表面に移すのに必要なエネルギー w は、どの格子点についても同じ値であり、正であるとする。空格子点のない完全結晶を基準にとるとき、不完全結晶の全エネルギー E 、ヘルムホルツエネルギー F を求めよ。
- (d) 温度 T の熱平衡状態では、 $n \cong Ne^{-w/k_B T}$ が成り立つことを示せ。

分析化学

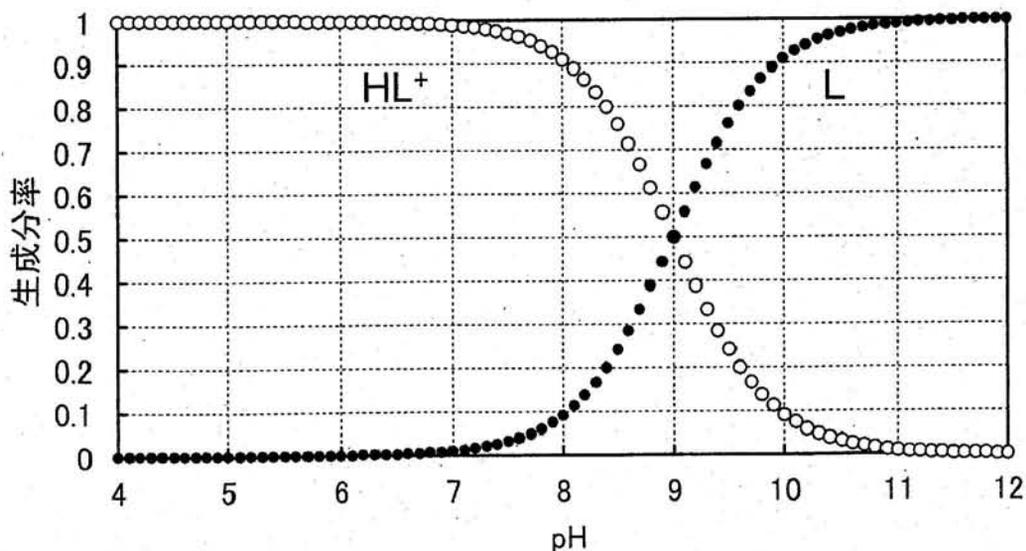
注意：全ての化学種の活量係数は1、温度は特に指定がなければ25℃とする。数値計算の場合には、導出の過程を示し、解答の数値は有効数字2桁で記せ。必要であれば、単位を明記せよ。

1. 以下の設問 (a)、(b) に答えよ。

(a) AgCl の飽和溶液に NaBr を加える。AgBr が沈殿し始めるときの Br^- の濃度 (mol dm^{-3}) を求めよ。ただし、AgCl および AgBr の溶解度積をそれぞれ 1.0×10^{-10} 、 $4.9 \times 10^{-13} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ とする。

(b) 金属イオン M^+ は配位子 L と錯体 ML^+ および ML_2^+ を生成する。また、L は H^+ と結合する。HL⁺ の酸解離定数を K_a 、 ML^+ と ML_2^+ の逐次生成定数をそれぞれ K_1 、 K_2 とし、以下の問 (1)~(6) に答えよ。ただし、副反応は起こらないものとする。また、水の自己解離定数を $K_w = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ とする。

(1) 次の図は L に関連した二種の化学種（総濃度は C_L ）の生成分率の pH 依存性を示したものである。 K_a の値を下図から求めよ。

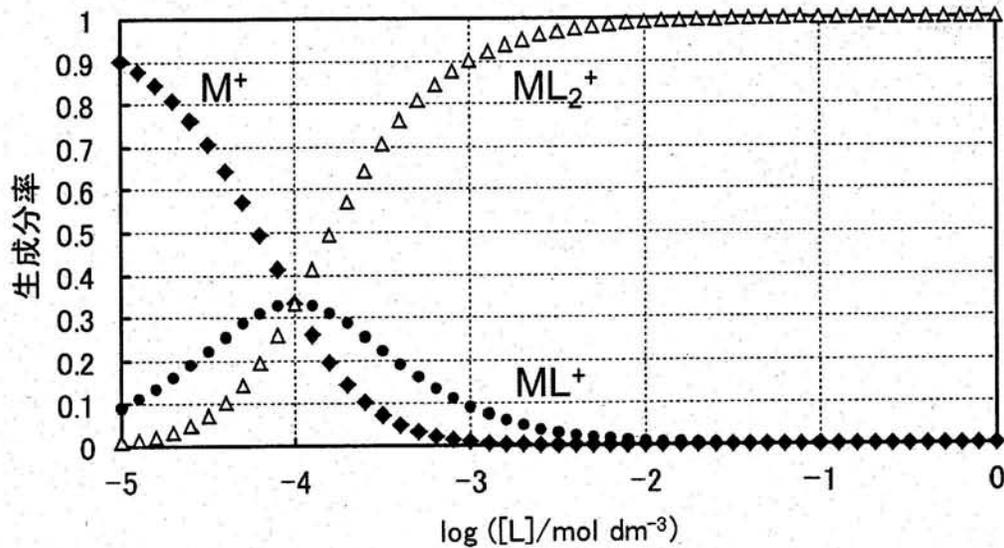


(2) L の塩基解離定数 K_b の値を求めよ。

(3) 金属イオンの総濃度を C_M 、配位子の総濃度を C_L としたとき、金属イオンと配位子に関する物質収支の式をそれぞれ示せ。

(4) ML_2^+ の生成分率 (ML_2^+ 濃度の C_M に対する割合) を $[L]$ の関数として示せ。

(5) 次の図は、金属イオンに関する三つの化学種の生成分率を示したものである。 K_1 と K_2 の値を下図から求めよ。



(6) $C_M = 0.010 \text{ mol dm}^{-3}$ 、 $C_L = 2.00 \text{ mol dm}^{-3}$ 、 $[H^+] = 1.0 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$ のとき、 M^+ 、 ML^+ 、 ML_2^+ の化学種のそれぞれの濃度を計算により求めよ。

2. 以下の設問 (a)、(b) に答えよ。必要であれば、 $2.303RT/F = 0.060 \text{ V}$ (25 °C)、および $\log 2 = 0.30$ 、 $\log 5 = 0.70$ を用いよ。

(a) 以下の半電池 (1)~(3) について反応式と Nernst 式を示し、ついで電極電位を求めよ。なお、 E° は反応の標準電極電位である。

(1) 0.10 mol dm^{-3} の Fe^{3+} と $0.010 \text{ mol dm}^{-3}$ の Fe^{2+} を含む溶液に白金電極を浸したもの ($E^\circ = 0.77 \text{ V}$)

(2) H_2 分圧が 1.0 atm で pH が 7.00 の水素電極 ($E^\circ = 0.00 \text{ V}$)

(3) $0.010 \text{ mol dm}^{-3}$ の Cu^{2+} を含む溶液に電極として銅板を浸したもの ($E^\circ = 0.34 \text{ V}$)

(b) 金属イオン M^{4+} と N^{3+} は水溶液中でそれぞれ次の酸化還元反応を生じ、その標準電極電位はそれぞれ E_M° 、 E_N° である。



0.10 mol dm^{-3} の M^{4+} 水溶液 100 cm^3 に 0.30 mol dm^{-3} の N^{2+} 水溶液 100 cm^3 を混合した溶液について以下の問 (1)~(4) に答えよ。

(1) この水溶液中で生じる酸化還元反応式を示せ。

(2) 反応が平衡に達したのち、この溶液に白金電極を浸した。この電極が標準水素電極に対して示す電位を求めよ。

(3) この反応の平衡定数 K を求めよ。

(4) 反応が平衡に達した後に、溶液中に未反応のまま残っている M^{4+} の濃度を求めよ。

3. 次の文を読み、以下の設問 (a)~(f) に答えよ。

酸塩基滴定の指示薬 HIn は、水中で $\text{HIn} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{In}^-$ の平衡にある。酸型の化学種 HIn と塩基型の化学種 In^- は、それぞれ波長 440 nm と 560 nm に吸収極大をもつ。光路長が 1.00 cm の同一セルを用いて測定した場合、HIn ($2.00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) の強酸性溶液の 440 nm における吸光度 (A_{440}) は 0.760、560 nm における吸光度 (A_{560}) は 0.012 であった。また、強塩基性溶液では、 A_{440} は 0.006、 A_{560} は 0.852 であった。

- (a) 化学種 HIn の 440 nm におけるモル吸光係数 ϵ_{HIn} ($\text{cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$) を求めよ。
- (b) HIn ($2.00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) の強酸性溶液 10.0 cm^3 に水を加えて 500 cm^3 に希釈した。この溶液の吸収スペクトルを光路長が 2.00 cm のセルを用いて測定した。このときの吸光度 A_{440} を求めよ。なお、希釈しても強酸性が保たれていると仮定する。
- (c) 一定濃度 $c \text{ mol dm}^{-3}$ の HIn 溶液について、pH を変化させて吸光度を測定すると、各スペクトルは特定の波長で交差した。この交点を何と呼ぶか、答えよ。
- (d) 設問 (c) の交点が現れる条件を説明せよ。
- (e) ある波長における HIn 溶液 ($c \text{ mol dm}^{-3}$) の吸光度 A を、HIn の分率 $\alpha (= [\text{HIn}] / c)$ 、HIn と In^- のモル吸光係数 (ϵ_{HIn} と ϵ_{In^-}) および c を用いて表せ。
- (f) 濃度 $c \text{ mol dm}^{-3}$ の HIn 溶液の吸光度 A_{440} および A_{560} が、それぞれ 0.474 および 0.331 のとき、HIn と In^- の濃度と酸解離定数 K を求めよ。

4. 次の設問 (a)~(d) から 3 問選び、それぞれ 100~200 字程度で答えよ。ただし、4 問全てを解答した場合は、減点の対象となるので注意すること。

(a) 強酸性陽イオン交換樹脂の官能基（イオン交換基）の一例を示し、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ の選択性の序列について説明せよ。

(b) GM 計数管の動作原理と不感時間について説明せよ。

(c) 銀-塩化銀電極の電位決定の機構について、塩化銀の溶解度積との関係も含めて説明せよ。

(d) 特性 X 線と連続 X 線（白色 X 線）の発生原理と特徴について述べよ。

生物化学

1. 次の文を読んで、以下の設問(a)～(g)に答えよ。

グルタミン酸、システイン、グリシンの三つの α -アミノ酸から成るペプチド・グルタチオンは、生体内チオール成分として細胞内に多量に存在する。①グルタチオンは、ペプチドでありながら、ほとんどのプロテアーゼに対して耐性であり、分解されない。このことは、グルタチオンが細胞内で安定に存在して生理活性を示すのに重要である。グルタチオンの細胞内濃度は臓器によって異なるが、一般に0.5-10 mMの高濃度にまでおよんでいる。グルタチオンに存在しているチオール基(スルフヒドリル基)は酸化されて二量体になるが、通常は還元型が大部分を占める。還元型単量体をGSH、酸化型二量体をGSSGと表す。②グルタチオンはタンパク質中のSS結合を還元して二つのチオール基に戻す機能を持っている。これは、タンパク質が機能的な立体構造を取る過程に重要である。

- (a) グルタミン酸、システイン、グリシンの構造式を書け。
- (b) グルタミン酸、システイン、グリシンがこの順番に結合しているのがグルタチオンである。しかし、グルタミン酸にはカルボキシル基が二つ存在するために、このペプチドには2種類の構造が可能である。これら二つの構造式を書け。
- (c) 下線部①の理由は、グルタチオンの構造に原因がある。まず、設問(b)で解答した二つの構造式のうち、グルタチオンとして正しい構造を○で囲め。そして、この構造について下線部①の理由を簡潔に説明せよ。
- (d) グルタチオンに存在しているチオール基(スルフヒドリル基)が酸化されて二量体GSSGになる。あるいは、逆に、二量体GSSGが還元されて単量体GSHになる。この可逆反応は何と呼ばれるか、その名称を記せ。
- (e) 下線部②のあるタンパク質をP[-SS-]で表すとき、このSS結合がグルタチオンによって還元される反応を、化学反応式で書け。
- (f) タンパク質が機能的な立体構造を取る過程は何と呼ばれるか、名称を記せ。
- (g) グルタチオンは、さまざまな毒物と結合することで、解毒にも関与する。それには、どのような結合が考えられるか、答えよ。

2. 次の文を読んで、以下の設問 (a)～(g)に答えよ。

原生生物に属する *Trypanosoma brucei* (以下、*T. brucei* と略) は、ヒトのアフリカ睡眠病の病原性微生物である。この生物は、ツエツエバエを媒介してヒトに感染し、ヒト血液中で増殖、生存する。昆虫に寄生しているときは、解糖系とミトコンドリアで好気呼吸により ATP 合成が進行するが、ヒトに寄生すると、代謝様式が変化し、血流中のグルコースを唯一の栄養源として、自身の細胞内での解糖系のみで ATP 合成を行うようになる。しかし、そのときでも数や形態を変えつつもミトコンドリアは残っており、ミトコンドリアを欠損させると生育ができない。また、*T. brucei* には、ほぼ解糖系の酵素だけからなる特殊なオルガネラであるグリコソームが存在している (図 1)。

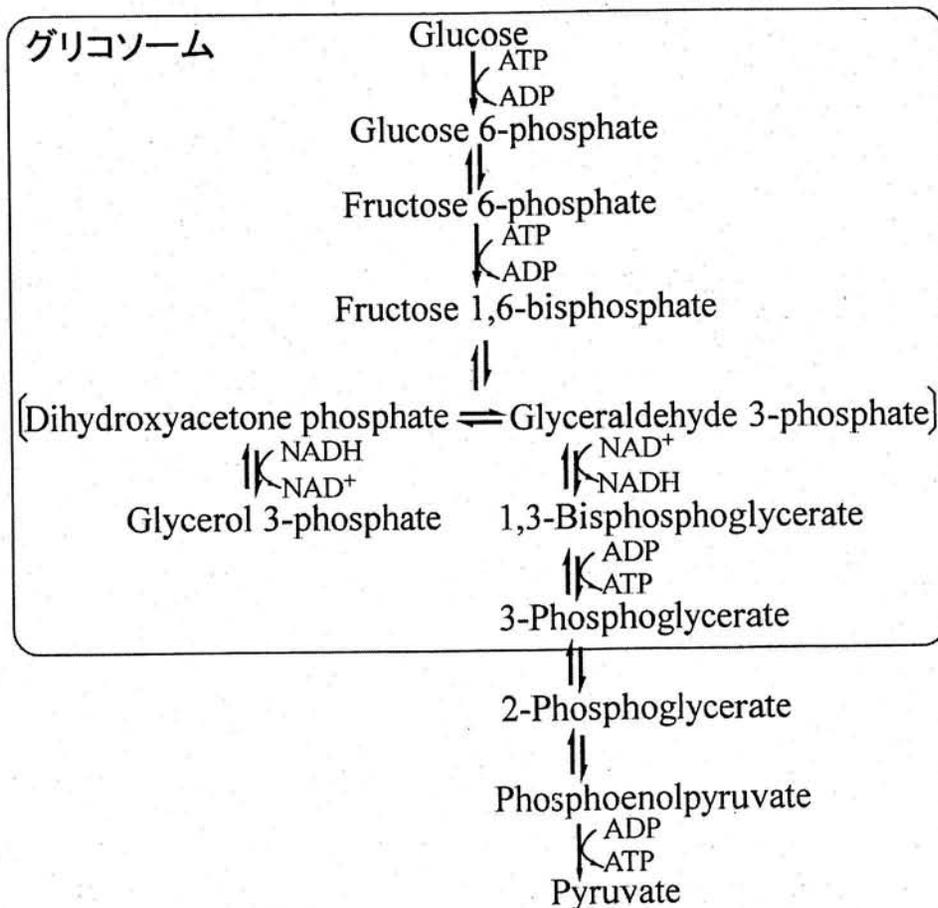
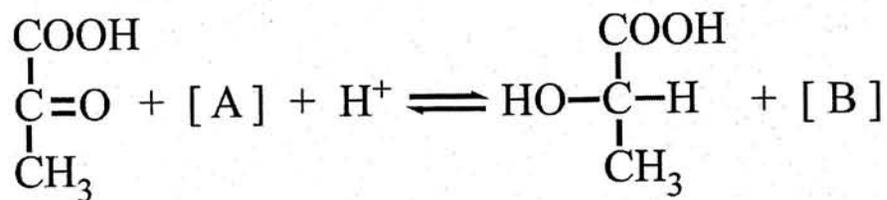
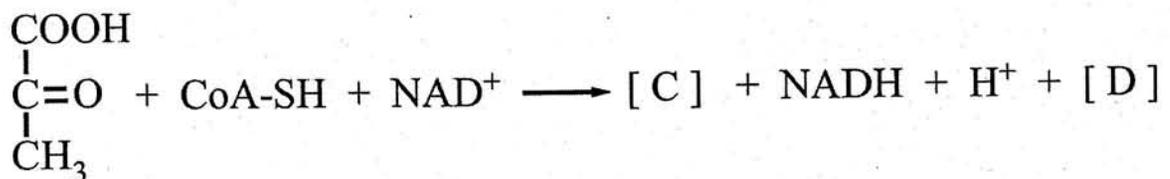


図1 グリコソームにおける解糖系

- (a) 解糖系で行われる ATP 合成、ミトコンドリアで電子伝達と共役して行われる ATP 合成をそれぞれ何と呼ぶか答えよ。
- (b) 赤血球はミトコンドリアを失っているため、ATP 合成を全て解糖系で行っている。このとき、解糖系でできたピルビン酸はさらに代謝される。化合物 A、B の名称を書け。また、反応を触媒する酵素名を書け。



- (c) 赤血球が解糖系だけで ATP を得るためには、上記のようなピルビン酸の代謝が必須である。その理由を述べよ。
- (d) ほ乳類の赤血球以外の細胞では一般に、グルコースを基質にして、細胞質とミトコンドリアとで ATP を合成する。ミトコンドリアで ATP を合成するとき、解糖系で生成したピルビン酸はミトコンドリア内でどのように変化するか。化合物 C、D の名称を書け。なお、分子量は $C > D$ である。



- (e) ミトコンドリアマトリクスでは、化合物 C はオキサロ酢酸と縮合し、多段階からなる反応回路により、炭素は二酸化炭素に変換され、水素は化合物 E および F に変換される。化合物 E および F の電子はミトコンドリア内膜での電子伝達反応を経て、酸素に渡され消費される。以下の問(1)~(3)に答えよ。

- (1) この反応回路名を答えよ。
- (2) 化合物 E および F の名称を記せ。なお、E は補酵素に分類され、F は補欠分子族に分類される。
- (3) グルコースを基質にして問(e)(1)の回路の反応を進行させるには、解糖系によりピルビン酸を供給しなければならない。しかし、ピルビン酸はミトコンドリアでは赤

血球の細胞質とは異なる代謝を受けるので、このままでは解糖系が進まず、Cの供給が止まってしまう。どのようにして解糖系を進行させるのか、要点のみ簡潔に説明せよ。

- (f) ヒトの血液中に寄生する *T. brucei* の解糖系でできるピルビン酸は、細胞内でそれ以上代謝されることなく血中へと拡散する。このため、赤血球のように解糖系酵素だけで解糖系を進行させ、生存に必要な ATP を合成することは不可能である。そこで、問(e)(3)の方法で解糖系を進行させている。これには図1中のグリコソーム内酵素と同じ反応を触媒するミトコンドリア内酵素とが関わっている。解糖系を進行させるために必要なグリコソーム内の反応を示し、これを触媒する酵素名を書け。
- (g) ヒトの血液中に寄生する *T. brucei* のミトコンドリアには、問(e)(1)の回路、内膜の電子伝達系、ATP 合成酵素のいずれも存在しないが、(f)の酵素と酸素を水に還元する末端酸化酵素とが存在する。以上をふまえ、*T. brucei* がヒト血液中で生存するのに、なぜ、ミトコンドリアを必要とするのか、その理由を考察せよ。