

平成27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：5枚、構造化学：5枚
物理化学：3枚、分析化学：4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すり離すので、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（専用2枚を含む）、有機化学：3枚、構造化学：3枚
物理化学：3枚（専用1枚を含む）、分析化学：4枚（専用1枚を含む）
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9枚および専用解答用紙4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)~(f)に答えよ。

- (a) ハロゲン化水素の水溶液中で HF のみが弱酸である理由を答えよ。
- (b) リン酸、亜リン酸 (ホスホン酸)、次亜リン酸 (ホスフィン酸) の水溶液中における第一酸解離定数はそれぞれ互いにほぼ近い値である。リン酸、亜リン酸、次亜リン酸の構造を結合がわかるように答えよ。
- (c) 固体の $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ は淡紫色の正八面体結晶である。これを水に溶かすと赤褐色になるとともに、水溶液は酸性を示す。この理由を反応式を用いて答えよ。
- (d) それぞれ無水の過塩素酸リチウム、過塩素酸ナトリウム、過塩素酸カリウムの水に対する溶解度の大きさの順序を、理由も含めて答えよ。
- (e) ハフニウムはジルコニウム鉱石に 2%程度含まれているが、ジルコニウムとハフニウムのイオン半径がほぼ等しくその分離は難しい。原子番号 40 のジルコニウムと原子番号 72 のハフニウムのイオン半径がほぼ等しい理由を答えよ。
- (f) チオ硫酸ナトリウムは、亜硫酸ナトリウム水溶液に硫黄粉末を加えて煮沸し、ろ過後、蒸発濃縮することで結晶として得られる。チオ硫酸ナトリウムが生成する化学反応式を示せ。また、チオ硫酸イオンに含まれる二つの硫黄の酸化数を電気陰性度に基づいて計算せよ。計算の過程も示すこと。なお、酸素と硫黄のポーリングの電気陰性度の値は、3.50 と 2.44 である。

2. 以下の設問(a)~(c)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、図には多重結合やイオン価を示さなくてよい。

(1) ホウ酸

(2) 二硫化炭素

(3) ヒドラジン

(4) ジチオン酸イオン

(5) 三フッ化塩素

(b) 次の(1)と(2)の反応の化学反応式を書け。

(1) 炭化カルシウムと水との反応

(2) 塩素酸カリウムの不均化

(c) テルミット法について説明せよ。

3. 以下の設問(a)~(d)に答えよ。専用の解答用紙を用いること。

(a) マンガンイオンに関する以下の問(1)~(3)に答えよ。

(1) 配位性が弱い酸の水溶液に Mn^{2+} を溶かすと、 Mn^{2+} を含む溶存化学種として単一の化学種 **A** が生じる。**A** はどのような構造をとると考えられるか、答えよ。その分子またはイオンの構造図を描き、それに対応する化学式を記せ。さらに対応する IUPAC 名を英語名で記せ。

(2) 上で述べた化学種 **A** のモル吸光係数がきわめて小さい理由を述べよ。ただし、**A** において Mn^{2+} は高スピン状態であることに注意せよ。

(3) 化学種 **A** を一電子酸化すると化学種 **B** が得られる。**A** と **B** の構造の違いについてその理由も含めて答えよ。

(b) 配位子場理論によれば、平面正方形錯体である白金(II)錯体に対する d 軌道のエネルギー準位は、八面体形錯体の正方歪みによって生じたものとして理解することができる。この現象について、準位図を用いて説明せよ。

(c) $\text{cis-}[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ に単座配位子 **L** を反応させると、会合機構を経由して、 $\text{cis-}[\text{PtCl}(\text{L})(\text{NH}_3)_2]$ が生じる。その際、*cis* の立体配置が保持される。どのような中間体が生じるかに留意して、その理由を答えよ。

(d) $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ や $[\text{Os}(\text{bpy})_3]^{2+}$ が良好な発光体であるのに対し、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ は発光を示さない。Ru 錯体と Os 錯体がどのような励起状態を経由して発光するかをその機構を含めて説明せよ。また、Fe 錯体が発光しない理由も説明せよ。なお、bpy は 2,2'-ビピリジンである。

有機化学

1. 以下の設問(a)~(c)に答えよ。

(a) 次の化合物の構造式を示せ。

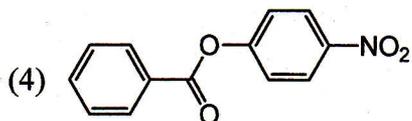
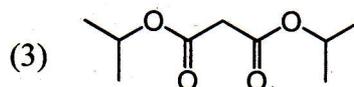
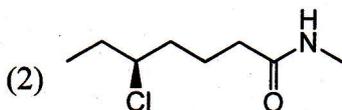
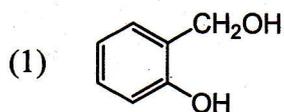
(1) (*E*)-cyclooctene

(2) 1-methylbicyclo[4.3.1]decane

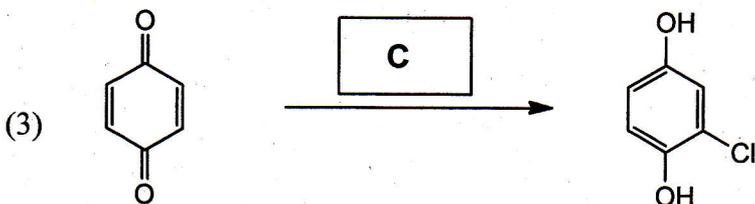
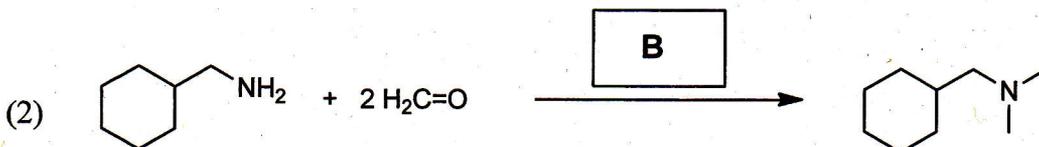
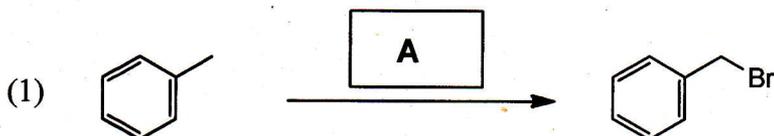
(3) 2-propylimidazole

(4) 2-methyl-1,2'-binaphthalene

(b) 次の化合物の IUPAC 名 (日本語でもよい) を記せ。必要であれば立体化学も示すこと。



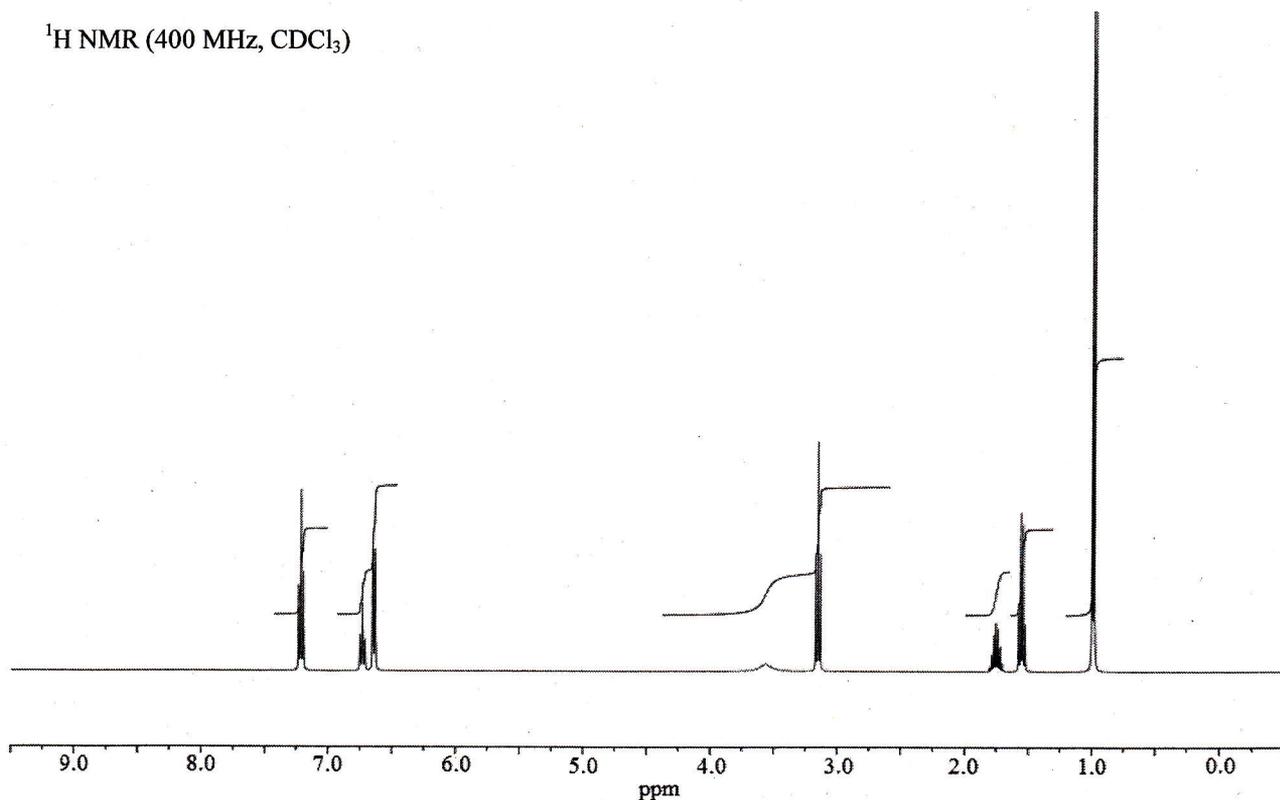
(c) 次の各反応について、空欄に適切な反応剤 **A**~**C** を記せ。また、各反応において重要と考えられる中間体を一つずつ構造式で示せ。



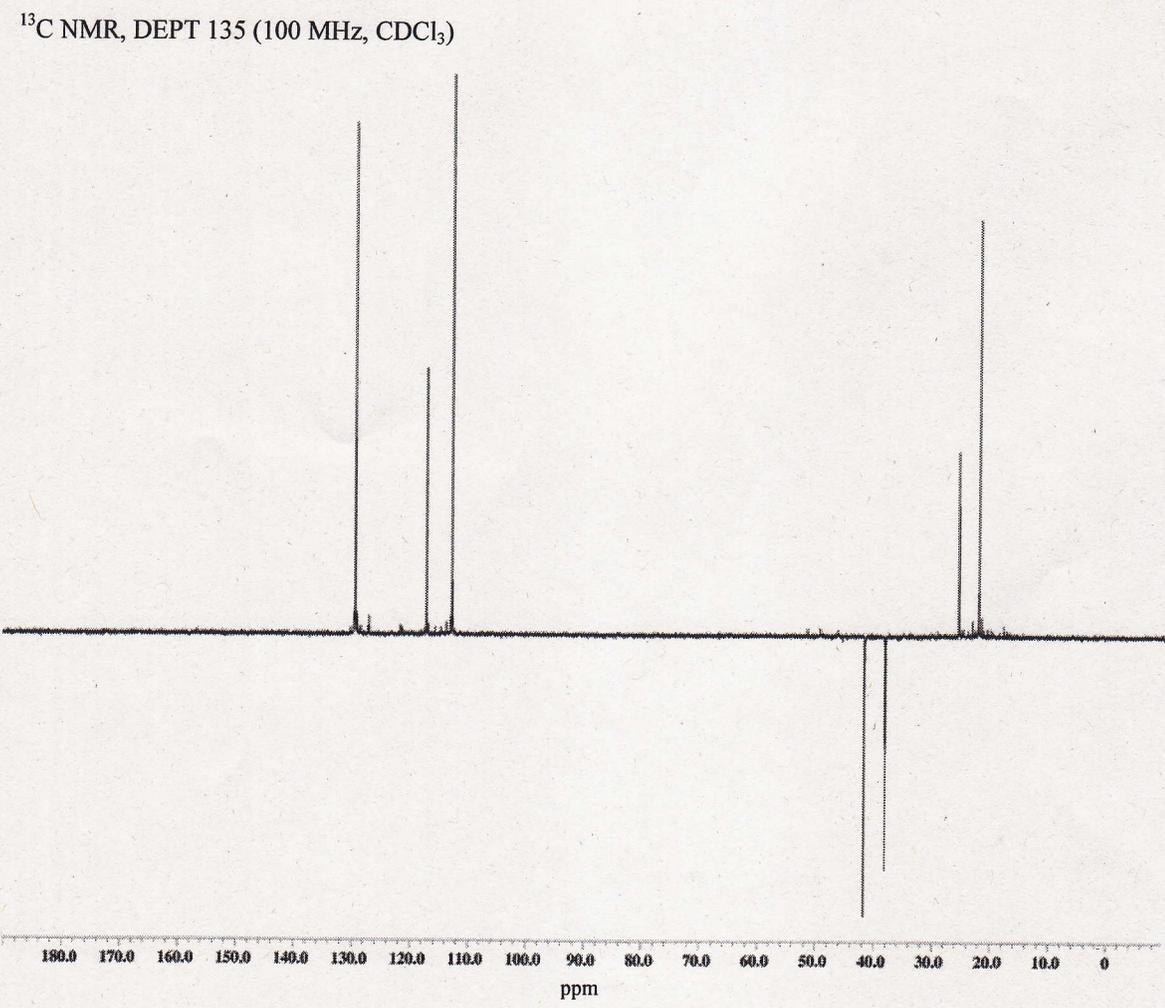
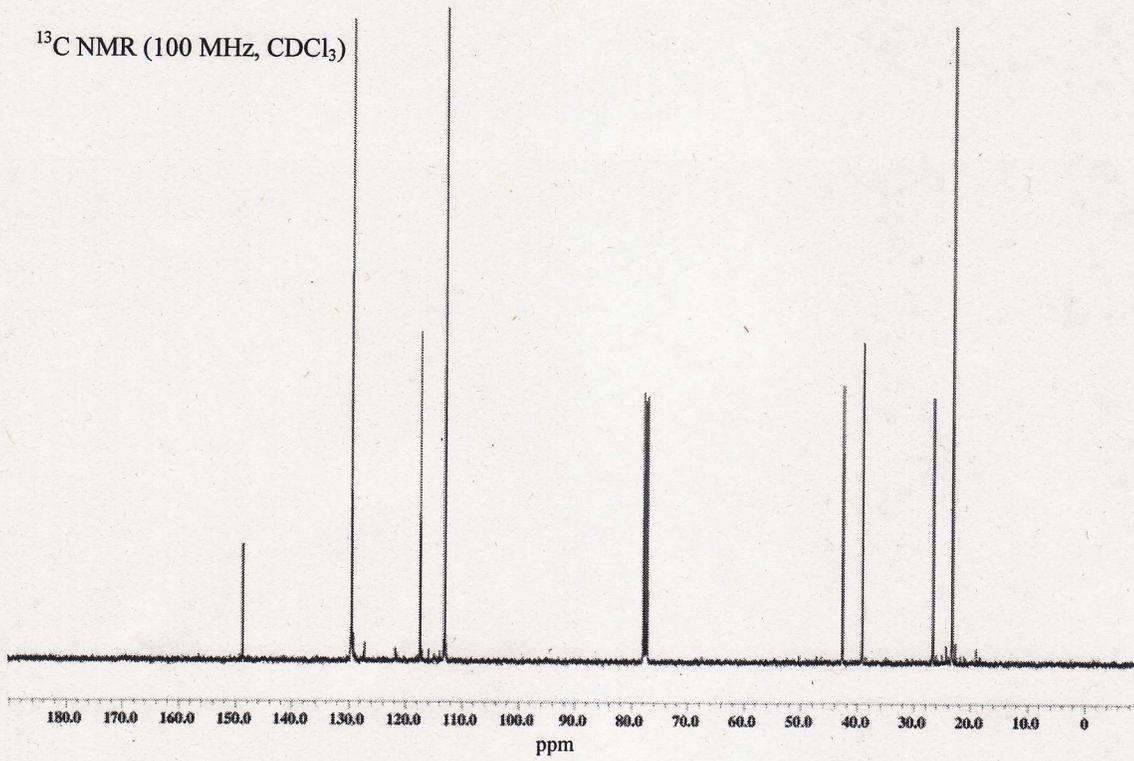
2. 下記および次ページに、ある化合物 **A** の ^1H NMR と ^{13}C NMR と ^{13}C NMR (DEPT 135) のチャートが示してある。ただし、DEPT 135 では、C-H 結合を三つもつ炭素 (CH_3) と C-H 結合を一つもつ炭素 (CH) が上向きのシグナルとして、C-H 結合を二つもつ炭素 (CH_2) が下向きのシグナルとして観測され、C-H 結合のない炭素は観測されない。また、スピン結合は一重線、二重線、三重線、四重線、五重線、六重線、七重線、多重線がそれぞれ、s、d、t、q、quint、sext、sept、m で表してある。質量分析では **A** の1価の分子イオンとして $m/z = 163$ が観測され、その他に $m/z = 148$ 、120、106、92、77、43 などが観測された。以下の設問(a)~(d)に答えよ。

- (a) 芳香族領域のシグナルから、芳香族の部分構造を示せ。
 (b) ^1H NMR の積分値と結合定数、また DEPT 135 から推測される CH_2 の部分構造を示せ。
 (c) ^{13}C NMR において、二つの炭素原子が重なって現れているシグナルはどれか、ケミカルシフト値で答えよ。
 (d) 芳香族領域のシグナルが、アルキル置換の芳香族よりやや低磁場側にシフトしており、また CH_2 のうち一つが高磁場側にシフトしていることに着目し、この化合物の構造を示せ。

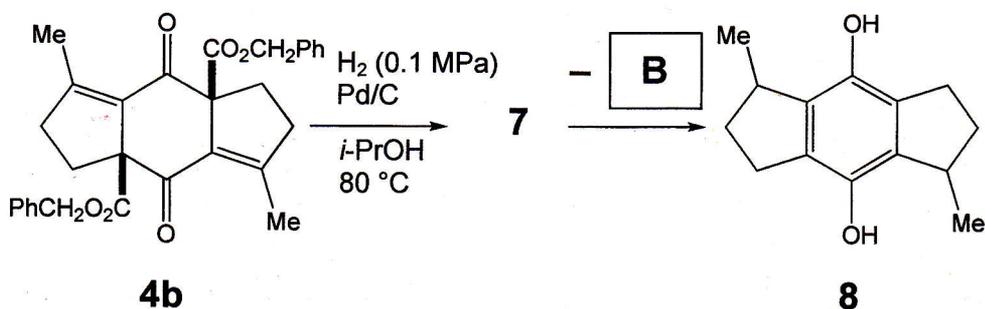
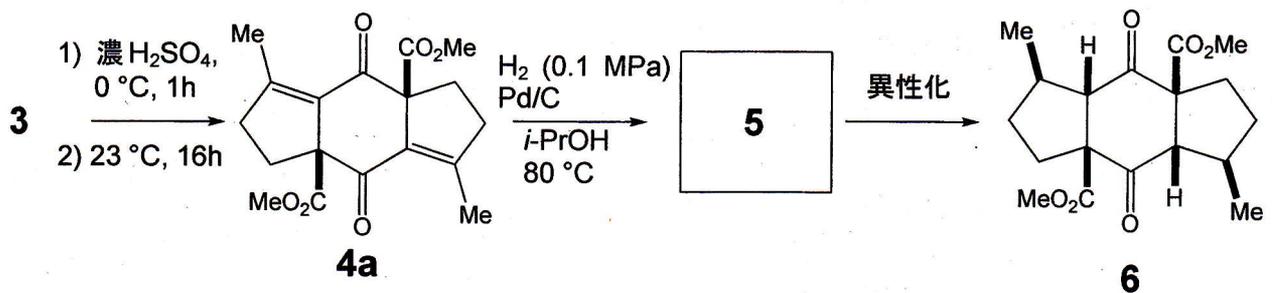
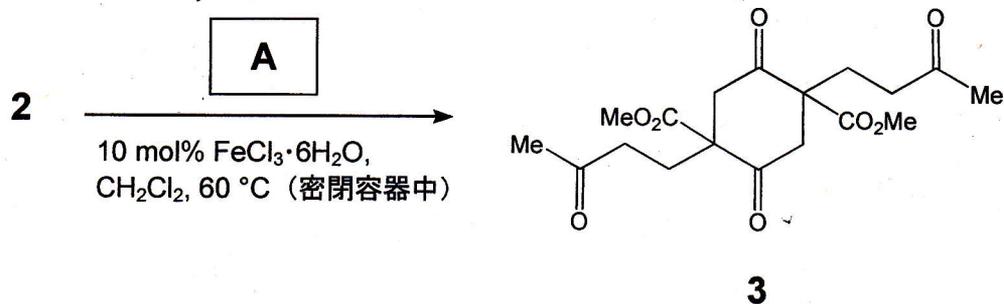
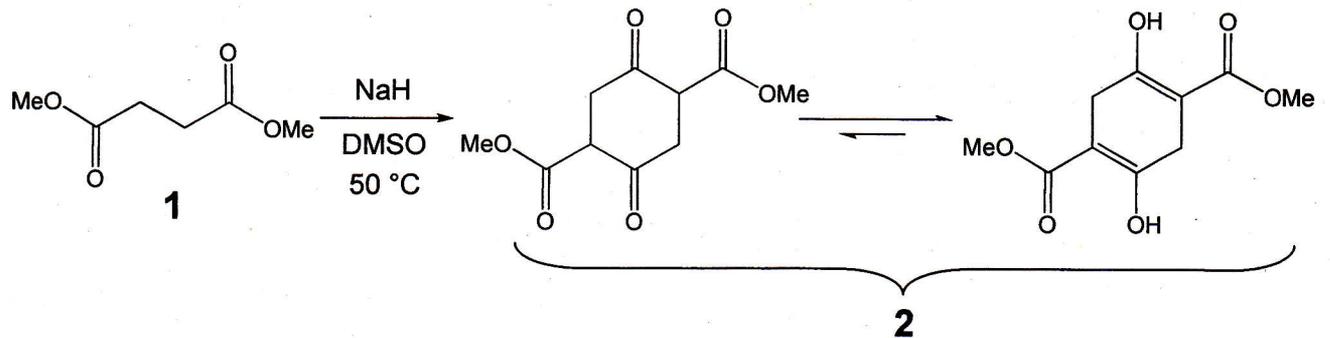
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3)



^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ 7.25–7.18 (m, 2H), 6.75–6.71 (m, 1H), 6.66–6.61 (m, 2H), 3.56 (brs, 1H), 3.15 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H), 1.76 (tsept, $J = 6.8, 6.4$ Hz, 1H), 1.55 (dt, $J = 6.8, 7.3$ Hz, 2H), 0.99 (d, $J = 6.4$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 148.7, 129.4, 117.2, 112.8, 42.3, 38.7, 26.1, 22.8



3. 下に示した *s*-indacene 誘導体の合成に関する設問(a)~(f)に答えよ。



(a) 2分子の**1**から**2**が生成する反応では、Claisen縮合とDieckmann縮合が連続して起こっている。その反応機構を示せ。

(b) **3**を得るために必要な試薬**A**を答えよ。なお、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ は、触媒として加えて

いる。

- (c) **2** から **3** を経て **4a** が生成する反応の名称を答えよ。
- (d) **5** の構造を示せ。
- (e) **6** は、**5** が (ア) 形構造を経由して異性化したと考えられる。(ア) にあてはまる適切な語句を答えよ。
- (f) **4a** とエステル部分の構造が異なる **4b** の場合、まず **7** が生成し **B** が脱離して **8** が生成する。**B** の化学式を書け。

構造化学

1. 水素原子および水素分子に関する設問 (a)、(b) に答えよ。ここで、 c は光速、 e は電気素量、 h はプランク定数、 $\hbar = h/2\pi$ 、 m は電子の質量、 M は陽子の質量、 ϵ_0 は真空の誘電率、 λ は波長、 $\nu = 1/\lambda$ は波数である。

(a) 水素原子について、次の問 (1)、(2) に答えよ。

(1) 水素原子のエネルギー E は

$$E = - \left(\frac{\mu e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \right) \frac{1}{n^2}$$

である。ここで μ は換算質量、 n は主量子数である。発光スペクトルの Lyman 系列に属する遷移 ($n = n'$ から $n = 1$ への遷移) の波数を表す式を導け。

(2) 水素原子の Rydberg 定数 R_H は

$$R_H = \frac{\mu e^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c} = 109678 \text{ cm}^{-1}$$

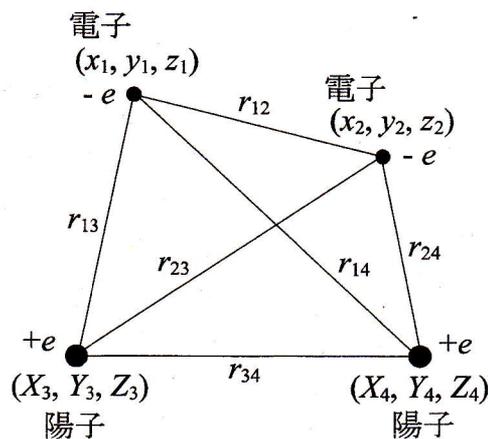
である。Lyman 系列に属する遷移の波数の小さい方から二つを cm^{-1} 単位で計算し、有効数字 3 桁で答えよ。

(b) 水素分子について、次の問 (1)~(4) に答えよ。

(1) 電子と陽子の座標および各粒子間の距離を右図のように定義する。古典力学における全エネルギーを位置と運動量の関数として表し、運動量を

$$p_x \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad p_y \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \quad p_z \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}$$

のように置き換えると量子力学的なハミルトニアンが得られる。水素分子のハミルトニアンを書き下せ。



(2) 水素分子の2個の電子をそれぞれ電子1、電子2とする。次のスピン関数

$$\alpha(1)\alpha(2)$$

$$\beta(1)\beta(2)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\{\alpha(1)\beta(2)+\beta(1)\alpha(2)\}$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\{\alpha(1)\beta(2)-\beta(1)\alpha(2)\}$$

のうち、電子1と電子2の座標の交換に対して対称なスピン関数と反対称なスピン関数はそれぞれどれか答えよ。

(3) 水素分子の電子基底状態は結合性軌道 $\psi_{1s\sigma}$ に電子が2個入っているので、波動関数の軌道部分は $\psi_{1s\sigma}(1)\psi_{1s\sigma}(2)$ と表される。スピン部分まで含む全波動関数は、パウリの原理に従い、電子座標の交換に対して反対称でなければならない。全波動関数 $\Phi(1,2)$ をスレーター行列式で記述すると、

$$\Phi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_{1s\sigma}(1)\alpha(1) & \psi_{1s\sigma}(1)\beta(1) \\ \psi_{1s\sigma}(2)\alpha(2) & \psi_{1s\sigma}(2)\beta(2) \end{vmatrix}$$

となる。 $\Phi(1,2)$ は電子の座標の交換に対して反対称であることを示せ。

(4) 電子1と電子2のスピン角運動量演算子のz成分 S_{1z} と S_{2z} に対し、次の関係が成立する。

$$S_{1z}\alpha(1) = \frac{\hbar}{2}\alpha(1)$$

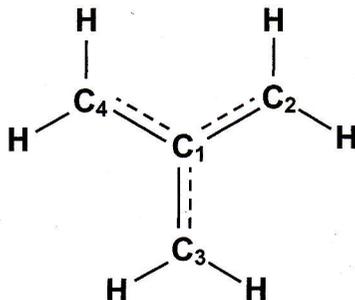
$$S_{1z}\beta(1) = -\frac{\hbar}{2}\beta(1)$$

$$S_{2z}\alpha(2) = \frac{\hbar}{2}\alpha(2)$$

$$S_{2z}\beta(2) = -\frac{\hbar}{2}\beta(2)$$

問(3)の全波動関数 $\Phi(1,2)$ は、全スピン角運動量演算子のz成分 $S_z = S_{1z} + S_{2z}$ の固有関数であることを示し、 S_z の固有値を求めよ。

2. トリメチレンメタンビラジカル (下図) は、4 個の π 電子が 4 個の炭素原子上の π 軌道に非局在化した電子構造をもつ分子である。



この電子構造を単純ヒュッケル法を用いて考察する。図のように炭素原子にラベル 1~4 をつけ、それぞれの原子上の $2p_{\pi}$ 軌道を $\chi_1 \sim \chi_4$ とする。以下の設問 (a)~(e) に答えよ。

- (a) 単純ヒュッケル法で用いられる近似を箇条書きで答えよ。
- (b) 単純ヒュッケル法を用いてトリメチレンメタンビラジカルの分子軌道のエネルギーを求める方程式 (永年方程式) を答えよ。ただし、クーロン積分を α 、共鳴積分を β 、軌道エネルギーを ϵ とする。また、導出過程は示さなくてよい。
- (c) 設問(b) の永年方程式を解いてトリメチレンメタンビラジカルの軌道エネルギーを求めよ。答えだけでなく、計算の過程も示すこと。さらに、軌道準位図を描き、電子配置を示せ。
- (d) トリメチレンメタンビラジカルの分子軌道を求めると、以下が得られる。

$$\varphi_a = 0.71\chi_1 - 0.41\chi_2 - 0.41\chi_3 - 0.41\chi_4$$

$$\varphi_b = 0.71\chi_1 + 0.41\chi_2 + 0.41\chi_3 + 0.41\chi_4$$

$$\varphi_c = 0.71\chi_2 - 0.71\chi_3$$

$$\varphi_d = 0.41\chi_2 + 0.41\chi_3 - 0.82\chi_4$$

炭素原子 $C_1 \sim C_4$ 上に不対電子はどのように分布するか、分子軌道の情報をもとに答えよ。ただし、分子軌道 $\varphi_a \sim \varphi_d$ は、必ずしも軌道エネルギーの低い順に並んではいないことに注意せよ。また、計算誤差による小数点以下 2 桁目の差異については無視してよい。

- (e) 孤立した $2p_{\pi}$ 軌道の軌道エネルギーは α である。トリメチレンメタンビラジカルの π 結合一つ当たりの結合エネルギーを求めよ。

3. 次の文章を読んで設問 (a)~(f) に答えよ

ヘキサン溶液中のアントラセンの吸収スペクトルおよび 357 nm (28000 cm^{-1}) の紫外光で励起したときの発光スペクトルを図 1 に示す。図 1 の吸収スペクトルよりさらに低波数領域 ($14000\sim 20000\text{ cm}^{-1}$) にもアントラセンの吸収スペクトルが観測されている。この吸収スペクトルの強度は、図 1 の吸収スペクトルと比べて著しく小さい (モル吸光係数 $\epsilon < 0.01\text{ mol}^{-1}\text{ m}^3\text{ m}^{-1}$)。一方、 $13000\sim 19000\text{ cm}^{-1}$ の波数領域に観測された 9,10-ジプロモアントラセンの吸収スペクトルの強度は、低波数領域のアントラセンの吸収スペクトルの強度より約一桁大きい。

図 2 にアントラセンのエネルギーダイアグラムを示す。記号 A~D は電子状態を示している。実線と波線は、それぞれ放射過程と無放射過程による遷移を表している。状態 D を光励起した場合には、速度定数 $k_1\sim k_6$ で示した過程を経由してエネルギーが失活する。

電子状態の対称性は電子遷移の確率を決める重要な因子である。アントラセンと 9,10-ジプロモアントラセンの対称性は D_{2h} 点群に属する。 D_{2h} 点群の指標表 (表 1) をアントラセンと 9,10-ジプロモアントラセンの分子構造と座標軸とともに示す。

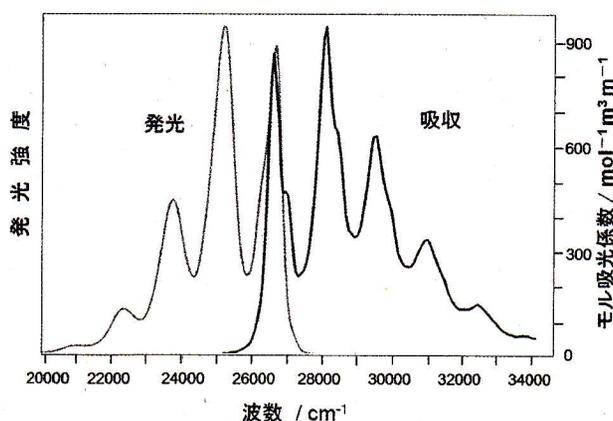


図 1. ヘキサン溶液中のアントラセンの吸収スペクトル (黒色の線; $25000\sim 34000\text{ cm}^{-1}$) と 357 nm (28000 cm^{-1}) の紫外光で励起したときの発光スペクトル (灰色の線; $20000\sim 27500\text{ cm}^{-1}$)

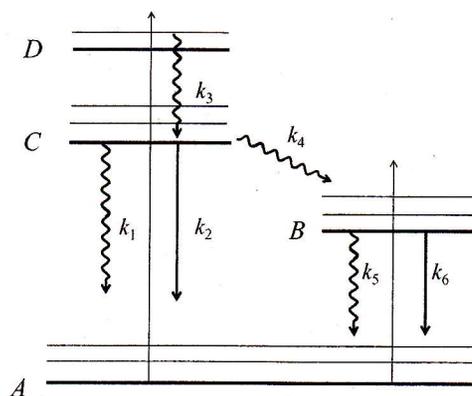


図 2. アントラセンのエネルギーダイアグラム ($k_1\sim k_6$ は速度定数を示す。)

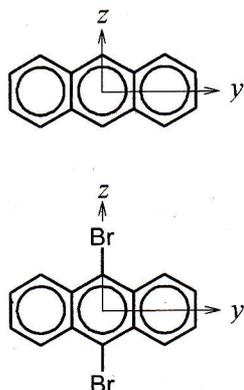


表1 D_{2h} 点群の指標表

D_{2h}	E	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	i	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	
A_u	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	$R(z)$
B_{1u}	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	z
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	$R(y)$
B_{2u}	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	y
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	$R(x)$
B_{3u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	x

- (a) $25000 \sim 34000 \text{ cm}^{-1}$ と $14000 \sim 20000 \text{ cm}^{-1}$ の波数領域に観測されたアントラセンの吸収スペクトルは、それぞれA~Dのどの電子状態間の遷移によるか、電子遷移の始状態と終状態の記号を答えよ。
- (b) 図1のアントラセンの吸収スペクトルと発光スペクトルは、近似的に鏡像関係となっている。このような鏡像関係のスペクトルが観測される理由を答えよ。
- (c) アントラセンの状態Aの電子配置は $\dots(b_{1g})^2(b_{2g})^2$ であり、状態Cの電子配置は $\dots(b_{1g})^2(b_{2g})^1(b_{3u})^1$ である。したがって、状態Aの既約表現は A_g となる。表1をもとに状態Cの既約表現を求め、状態Aから状態Cへの電気双極子遷移が許容か禁制か答えよ。
- (d) $13000 \sim 19000 \text{ cm}^{-1}$ の波数領域に観測された9,10-ジブromoアントラセンの吸収スペクトルの強度が、ほぼ同じ波数領域($14000 \sim 20000 \text{ cm}^{-1}$)のアントラセンの吸収スペクトルの強度より約一桁大きい理由を答えよ。
- (e) アントラセンのヘキサン溶液を液体窒素温度に冷却して 357 nm (28000 cm^{-1})の紫外光で励起したところ、二つの異なる色の発光が観測された。これらは、色の違いから状態Bおよび状態Cからの発光に帰属された。状態Bと状態Cからの発光の名称、および速度定数 k_1 と k_4 で与えられている無放射遷移の名称を答えよ。
- (f) アントラセンの状態Bの寿命(τ_B)と状態Cの寿命(τ_C)を図2に示した速度定数を用いて表せ。

物理化学

気体定数を R 、ボルツマン定数を k_B とする。

1. 以下の設問(a)、(b)に答えよ。解答には専用の解答用紙を用いよ。

(a) 純成分系では、1モルあたりのギブズエネルギー G_m がその成分の化学ポテンシャルである。 $(\partial G_m / \partial p)_T = V_m$ を利用して、成分Aのみからなる理想気体の化学ポテンシャル μ_A^{*g} を求めよ。温度 T における成分Aの蒸気圧を p_A^0 、標準圧力を p^\ominus とする。

(b) 温度 T および圧力 p において、液体成分Aと液体成分Bからなる理想混合気体と理想溶液が平衡にある。このとき、気体中での成分Aの分圧は p_A 、モル分率は y_A 、化学ポテンシャルは μ_A^g であり、溶液中での成分Aのモル分率は x_A 、化学ポテンシャルは μ_A^l である。以下の問(1)~(5)に答えよ。

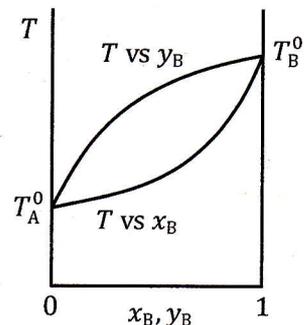
(1) μ_A^g を μ_A^{*g} 、 p_A 、 p_A^0 を用いて表せ。

(2) μ_A^l を μ_A^{*l} 、 x_A を用いて表せ。ここで μ_A^{*l} は温度 T 、圧力 $p = p_A^0$ における純成分Aの化学ポテンシャルである。

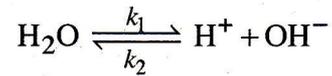
(3) p_A^0 、 p_A 、 x_A の関係式を求めよ。

(4) 温度 T における成分Bの蒸気圧を p_B^0 、理想気体および理想溶液中での成分Bのモル分率を x_B および y_B とする。 p と x_B の関係および p と y_B の関係を表す式を求めよ。さらに、これら二つの関係式を用いて、この温度における気体-液体の平衡を表す相図の概略を描け。ただし $p_A^0 < p_B^0$ とする。

(5) 大気圧下におけるこの2成分系の温度と組成の関係は、右図のようになっている。この図を利用して、分留（蒸留）によって液体の精製ができることを示せ。



2. 水の解離平衡



について以下の設問(a)~(d)に答えよ。ここで、 k_1 、 k_2 はそれぞれ解離、結合の速度定数である。

- (a) 水の全濃度を c 、 H^+ および OH^- の濃度を x とするとき、濃度 x の時間変化 dx/dt を、 k_1 、 k_2 、 c および x を用いて書き表せ。
- (b) 水が温度 T で平衡状態にあるとき、設問(a)の結果を用いて k_1 、 k_2 、 c および x の間に成り立つ関係式を求めよ。
- (c) 水の温度を T から T_e ($T < T_e$) に瞬間的に、つまり新しい平衡に移行するために必要な時間より十分短い時間で変化させると、水の解離平衡は T での状態から T_e での状態に移る。このとき、 H^+ および OH^- の濃度も変化する。いま、 T_e での平衡状態における H^+ および OH^- の濃度を x_e とし、 $\Delta x \equiv x - x_e$ とするとき、 Δx の時間変化 $d(\Delta x)/dt$ は Δx があまり大きくない場合、次式で与えられることを設問(a)、(b)の結果を用いて示せ。

$$\frac{d(\Delta x)}{dt} = -(k_1 + 2k_2 x_e) \Delta x$$

- (d) Δx と時間 t との関係を表す式を求め、 Δx の変化を、縦軸を Δx 、横軸を t として図示せよ。ただし、 $t=0$ における Δx を Δx_0 とする。

3. 次の文章を読み、以下の設問(a)~(f)に答えよ。

ある系の物理量の時間平均は、その系と同質の多数の系よりなる(ア)統計集団の平均値として与えることができる。温度 T 、体積 V 、粒子数 N の系がエネルギー E_i の状態 i にある確率を(イ) $P_i = e^{-E_i/k_B T}/Q$ とすると、この統計集団に含まれる系のエネルギーの平均値は $\langle E \rangle = \sum_i E_i P_i$ で与えられる。系のエネルギー E はその平均値 $\langle E \rangle$ のまわりで揺らいでいる。この揺らぎの大きさ ΔE は $(\Delta E)^2 = \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle$ によって与えられる。

- (a) 温度 T 、体積 V 、粒子数 N の系についての下線部(ア)の統計集団のことを何と
いうか。名称を答えよ。
- (b) 下線部(イ)の $e^{-E_i/k_B T}$ は何と呼ばれているか。名称を答えよ。
- (c) 下線部(イ)の Q と $e^{-E_i/k_B T}$ の関係を表す式を導出せよ。また、 Q は何と呼ばれ
ているか。名称を答えよ。
- (d) Q と $\langle E \rangle$ の関係を表す式を示せ。
- (e) $\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$ となることを示した上で、 $(\Delta E)^2 = k_B T^2 C_V$ を導出
せよ。ここで、 C_V は定積熱容量である。なお、系の内部エネルギー U は $\langle E \rangle$ に
等しいとせよ。
- (f) 系の内部エネルギー U が $\langle E \rangle$ に等しいとき、ギブズ-ヘルムホルツの式を用い
て、ヘルムホルツエネルギーが $A = -k_B T \ln Q + T\phi$ の形式で与えられること
を示せ。ただし、 ϕ は T に依存しない V と N の関数である。

分析化学

注意：全ての化学種の活量係数は 1、温度は特に指示のない限り 25°C とする。数値計算では、計算の過程を示し、解答は有効数字 2 桁で記せ。必要な場合は単位を明記せよ。なお、 $\sqrt{5} = 2.2$ 、 $\log 5 = 0.70$ 、 $2.303RT/F = 0.060 \text{ V}$ とせよ。

1. 以下の設問 (a)、(b) に答えよ。

(a) アニリン $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ について以下の問 (1)、(2) に答えよ。ただし、アニリンの塩基解離定数は $2.5 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ 、水の自己解離定数は $K_w = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ である。

(1) 0.10 mol dm^{-3} アニリン水溶液の水酸化物イオン濃度を求めよ。

(2) アニリンの共役酸 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$ の酸解離定数を求めよ。

(b) キレート滴定に関する次の文章を読み、以下の問 (1) ~ (4) に答えよ。

$1.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ の Co^{2+} を含む水溶液 100 cm^3 を $0.010 \text{ mol dm}^{-3}$ エチレンジアミン四酢酸 (EDTA、 H_4Y で表す) 水溶液により pH 1.00 と 6.00 の緩衝溶液中で滴定する場合、滴定の当量点における CoY^{2-} 錯体の生成率 ($= [\text{CoY}^{2-}] / ([\text{Co}^{2+}] + [\text{CoY}^{2-}])$) は pH により異なる。それぞれの pH における生成率を以下の手順に従って求めよ。ただし、 CoY^{2-} の生成定数は $K_{\text{CoY}} = [\text{CoY}^{2-}] / ([\text{Co}^{2+}] [\text{Y}^{4-}]) = 1.0 \times 10^{17} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$ であり、EDTA の逐次酸解離定数は $K_{a1} = 1.0 \times 10^{-2}$ 、 $K_{a2} = 1.0 \times 10^{-3}$ 、 $K_{a3} = 1.0 \times 10^{-6}$ 、 $K_{a4} = 1.0 \times 10^{-10} \text{ mol dm}^{-3}$ とする。また、存在する錯体は CoY^{2-} だけとし、 Co^{2+} の加水分解、滴定に伴う溶液の希釈は無視できるとする。

(1) 当量点におけるコバルトの総濃度 C_{Co}^{T} および EDTA の総濃度 C_{Y}^{T} を溶液中に存在する化学種の濃度を用いて表せ。

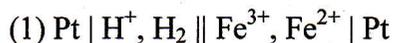
(2) 溶液中の CoY^{2-} 以外の EDTA 化学種の総濃度を C_{Y}' とし、 C_{Y}' と $K_{a1} \sim K_{a4}$ を用いて $[\text{Y}^{4-}]$ を $[\text{H}^+]$ の関数として示せ。また、それぞれの酸解離定数に数値を入れ、pH 1.00 と 6.00 における $[\text{Y}^{4-}]$ と C_{Y}' の関係を示せ。

(3) それぞれの pH における条件生成定数 $K_{\text{CoY}}' = [\text{CoY}^{2-}] / ([\text{Co}^{2+}] C_{\text{Y}}')$ を問 (b)-(1) の結果と K_{CoY} の値を用いて計算せよ。

(4) 当量点では $C_{\text{Co}}^{\text{T}} = C_{\text{Y}}^{\text{T}}$ が成立する。pH 1.00 と 6.00 それぞれの当量点における CoY^{2-} 錯体の生成率を計算せよ。

2. 以下の設問 (a)、(b) に答えよ。

(a) 以下の電池 (1)~(3) について、電池反応の反応式とネルンスト式を示せ。なお、標準電位は E^0 とし、化学種 A の濃度は $[A]$ で、分圧は P_A で表せ。



(b) 金属イオン M^{2+} と陰イオン X^- の難溶性塩 MX_2 の水溶液中における(I)式で表される溶解反応の溶解度積を $K_{\text{sp}} = 5.0 \times 10^{-16} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ とする。また、(II)式で表される MX_2 の酸化還元反応の標準電位を $E^0_{(\text{MX}_2)}$ とする。



以下の問 (1)~(3) に答えよ。

(1) MX_2 の飽和水溶液における M^{2+} の濃度を求めよ。

(2) (II)式の反応のネルンスト式を示せ。

(3) (III)式で表される M^{2+} の酸化還元反応の標準電位が $E^0_{(\text{M})} = 0.70 \text{ V}$ のとき、 $E^0_{(\text{MX}_2)}$ の値を求めよ。



3. 次の文を読み、以下の設問 (a)~(d) に答えよ。解答には専用の解答用紙を用いよ。

金属イオン A と B の混合溶液に配位子 L の溶液を加えると、安定な錯体 AL_3 および BL_2 が定量的に生成し、その他の錯体は生成しない。 AL_3 および BL_2 の溶液は、それぞれ波長 380 nm と 520 nm に吸収極大を示す。光路長が 1.00 cm の同一セルを用いて測定した場合、 AL_3 の溶液 ($2.00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) の 380 nm における吸光度 (A_{380}) は 0.800、520 nm における吸光度 (A_{520}) は 0.100 であった。一方、 BL_2 の溶液 ($5.00 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) では、 A_{380} は 0.050、 A_{520} は 0.300 であった。なお、A、B および L それぞれの溶液は、380 nm と 520 nm に吸収を示さない。

- (a) AL_3 および BL_2 それぞれの溶液の 380 nm および 520 nm におけるモル吸光係数 ϵ_{380} および $\epsilon_{520} (\text{cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3)$ を求めよ。
- (b) A と B の濃度の合計が $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ である溶液が 10 cm^3 がある。この溶液に、配位子 L の溶液を加えていくと、 40 cm^3 加えたときにすべての金属イオンが錯形成した。この溶液の A_{380} は 0.440、 A_{520} は 0.760 であった。このときの AL_3 と BL_2 それぞれの濃度を求めよ。
- (c) 設問 (b) で加えた配位子 L の溶液の濃度を求めよ。
- (d) AL_3 の錯生成定数は、 BL_2 と比べて十分に大きいとする。A と B を含む溶液が 10 cm^3 あり、A と B の濃度はそれぞれ $1.60 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ と $6.00 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ である。この溶液に、濃度が $0.120 \text{ mol dm}^{-3}$ の配位子 L の溶液を 0.100 cm^3 ずつ 0.600 cm^3 まで加えていく。このときの A_{380} および A_{520} と L の溶液の添加量の関係をグラフに示せ。なお、配位子 L の溶液の添加による希釈の効果は無視する。

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) 酸化還元滴定の指示薬に必要な性質について説明せよ。

(b) 原子吸光分析における分析値に与える高濃度塩化ナトリウムの影響について説明せよ。

(c) ラマン散乱スペクトルにおいて、アンチストークス線の強度はストークス線よりも弱い。その理由を、振動準位に基づいて説明せよ。

(d) 環境中の ^{90}Sr を分析する方法について説明せよ。

生物化学

1. 次の文を読んで、以下の設問(a)~(h)に答えよ。

天然には様々なタンパク質分解酵素が存在する。キモトリプシンは、膵液に含まれる消化酵素の一種で、セリンプロテアーゼに分類される。膵臓から⁽¹⁾不活性型の [①] として分泌され、 [②] により、15位アルギニンと16位イソロイシン間の結合が切断されることにより、活性状態の π -キモトリプシンとなる。これはさらに他の部位で切断され、活性型の α -キモトリプシンになる。 α -キモトリプシンの触媒部位には、 [③]、 [④]、 [⑤] の3つのアミノ酸残基が隣接して存在し、これらはまとめて [⑥] と呼ばれる。これらのうち、 [③] と [④] の触媒活性基は化学的な共有結合による標識により調べられ、特定された。例えば、 [③] は、有機リン化合物であるDIPF (diisopropyl phosphofluoridate)が反応して酵素が不可逆的に不活性化されることで同定された。⁽²⁾ α -キモトリプシンには [③] と同じアミノ酸残基は10数個存在するが、195位以外はDIPFとは反応しない。DIPFはほ乳類に対しては強い神経毒であり、この場合も [⑥] を活性部位に持つ酵素に対して阻害剤として働く。一方、 [④] は、⁽³⁾TPCK (*N*-tosyl-L-phenylalanyl chloromethyl ketone)が特異的に結合することより同定された。このように、反応性基を持つ基質類似体を酵素の活性部位に結合させて近接の官能基を共有結合修飾する方法は [⑦] 法と呼ばれる。 [⑦] 法で修飾されたアミノ酸残基を同定するには、 [⑧] と呼ばれる方法を用いて調べる。

植物にもタンパク質分解酵素が存在する。パパインは、パパイヤに含まれるタンパク質分解酵素で、システインプロテアーゼに分類される。パパインの活性中心では、 [⑨] と [⑩] のアミノ酸残基が主な触媒活性基になっている。⁽⁴⁾パパインもTPCKによって阻害される。ところで、⁽⁵⁾生のパパイヤの果実を肉と接触させてから料理に用いると肉が柔らかくなるが、加熱処理したパパイヤにはその効果はない。

セリンプロテアーゼやシステインプロテアーゼの阻害剤の一つに、ロイペプチンがある。ロイペプチンの構造は、⁽⁶⁾*N*-acetyl-L-leucyl-L-leucyl-L-argininal である。ロイペプチンは、機能性タンパク質の抽出や活性測定の実験において、タンパク質分解酵素の作用を抑えるためによく用いられる阻害剤である。ロイペプチンは、多くのセリンプロテアーゼやシステインプロテアーゼの阻害剤であるが、 α -キモトリプシンは阻害しない。

- (a) [①] ~ [⑩] に該当する語句を答えよ。なお、同じ語句を使用しても良い。
- (b) X線結晶構造解析によると、下線部(1)の不活性型 [①] の触媒部位にある三つの

アミノ酸残基について、活性型のキモトリプシンとほとんど同じ形で存在している。それではなぜ、[①] では活性がきわめて弱いのか、理由を説明せよ。

- (c) 下線部(2)について、その理由を簡潔に説明せよ。
- (d) DIPFがほ乳類に対して強い神経毒として作用するとき、神経系において不活性化される酵素の名称を答えよ。
- (e) 下線部(3)について、TPCKはどのような反応により結合するのか、説明せよ。また、 α -キモトリプシンにDIPFを作用させた後にTPCKを添加するとどうなるか、簡潔に説明せよ。
- (f) 下線部(4)について、TPCKが結合するパパインの触媒活性基は、TPCKが結合するキモトリプシンの触媒活性基とは異なる。TPCKが結合する官能基の名称を答えよ。
- (g) 下線部(5)について、その理由を説明せよ。
- (h) ロイペプチンについて以下の問(1)、(2)に答えよ。
 - (1) 下線部(6)は、ロイペプチンはN端からアミノ酸がロイシン、ロイシン、アルギニンの順番につながり、N末端はアセチル基、C末端はカルボキシル基がアルデヒド基になっていることを示している。このペプチド誘導体の構造式を書け。ただし、立体化学については書き示す必要はない。
 - (2) ロイペプチンの阻害様式を考慮し、ロイペプチンが α -キモトリプシンを阻害しないのはなぜか、理由を簡潔に説明せよ。

2. 赤血球と酵母によるグルコース代謝に関する以下の設問(a)~(d)に答えよ。

(a) 赤血球と酵母とを酸素を含まない嫌気状態の条件下で、それぞれ適当な培地にグルコースを加え37°Cで培養すると、これを消費しATPを作ることができる。このとき両細胞とも途中までは全く同じ反応で代謝が進行するが、最終段階で異なる反応を行い全行程が終了する。問(1)~(5)に答えよ。

(1) 両細胞における共通な代謝経路で最後に生成物Aができる。生成物Aの化合物名と構造式(示性式でも良い)を書け。

(2) 両細胞における代謝経路で、生成物Aが変化する反応を、赤血球、酵母、それぞれの細胞に関して化学反応式で記せ。

(3) 問(2)の反応は赤血球では代謝経路における最終反応だが、酵母ではさらにもう一段階の反応が行われる。この反応を化学反応式で記せ。

(4) 問(3)の反応は、嫌気条件下での酵母がATP合成のためグルコース代謝反応を続ける上では必須の反応である。この理由を述べよ。

(5) 人類は長い歴史の中で、酵母における問(2)と問(3)の答えの反応を利用してきた。これらふたつの反応をともに使って、人類の生活に役立っている例を一つ示せ。

(b) 酵母を酸素が十分存在する好気条件下で、(a)と同じように培養した。問(1)~(3)に答えよ。

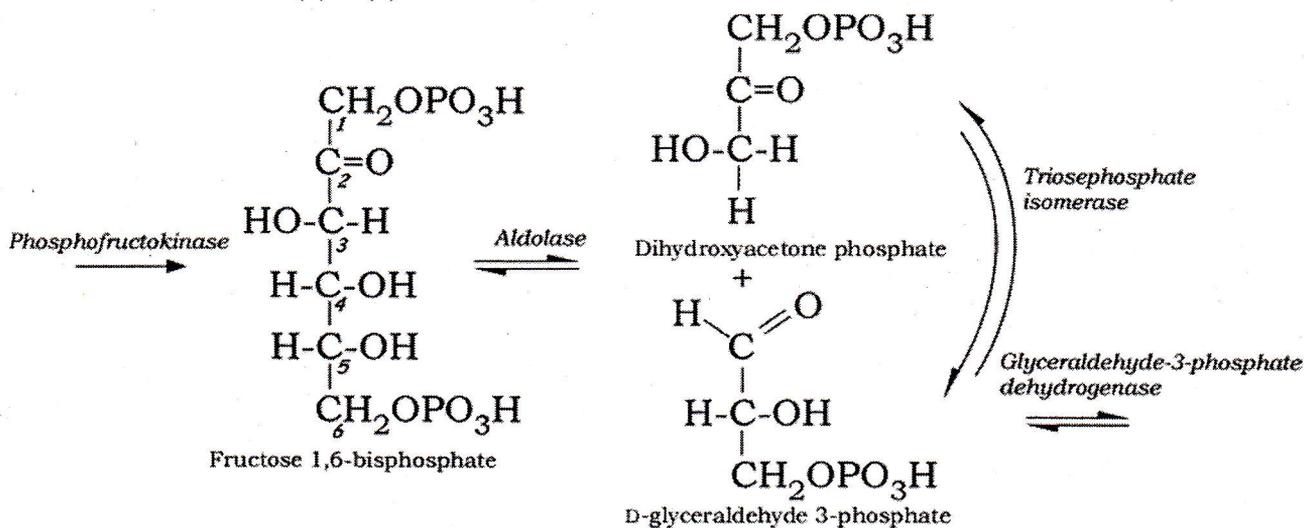
(1) 問(a)-(1)のAは下記のように反応後、化合物Bと気体Cを生成する。BとCの化合物名を書け。



(2) 化合物BはATP生産のために酸化反応回路に入り代謝を受ける。この反応回路の名称とB中のグルコース由来の炭素からできる最終化合物名を答えよ。

(3) 赤血球にはオルガネラが存在しないが、この細胞を好気条件下で、設問(a)と同じように培養すると、Aはどうなるか答えよ。

(c) グルコースの1～6位の炭素をそれぞれC1～C6とし、一カ所のみ炭素を放射性同位体¹⁴Cで標識したグルコースを大量の非標識グルコースに混ぜ、設問(b)同様の好気条件下で、酵母によるグルコース代謝における気体発生を観測した。代謝反応が進むに従い、¹⁴Cで標識された気体の発生が見られた。解糖の一部が示されている下記の図を参考に問(1)～(3)に答えよ。



- (1) ¹⁴Cで標識された気体の発生が一番早くみられたのはC3もしくはC4が標識されたグルコースからであった。この理由を簡潔に説明せよ。
- (2) グルコースが代謝され、設問(b)のBのかたちで問(b)-(2)の酸化反応回路に入る。しかし、回路が一回転した時点では¹⁴C標識された気体の発生はみられない。この理由を答えよ
- (3) 問(b)-(2)の酸化反応回路から¹⁴C標識された気体が一番早く発生したのは、C2もしくはC5が標識されたグルコースからであった。この理由を説明せよ。

(d) グルコースを¹⁸O₂気流下で酵母に代謝させ、ATPを生産させた。このとき、グルコース(C₆H₁₂O₆)と¹⁸O₂との反応を化学反応式で書け。なお、酸素分子が全体の反応中でどのように関与するかがわかるように、気体酸素(¹⁸O₂)以外の¹⁶Oは0とし、必要に応じて他の化合物も反応に加え、下式を完成させよ。

