

令和7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：6枚、有機化学：6枚、構造化学：6枚
物理化学：5枚、分析化学：7枚、生物化学：6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：5枚、有機化学：3枚、構造化学：3枚、
物理化学：3枚（うち専用解答用紙1枚）、分析化学：5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。
ただし、物理化学の問題1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14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) 水 H_2O の沸点が硫化水素 H_2S やセレン化水素 H_2Se よりも高い理由を説明せよ。

(b) 硝酸イオン NO_3^- の分子構造について説明せよ。

(c) 図 1.1 に Na, Mg, Al の第 1 イオン化エネルギーから第 5 イオン化エネルギー (I_1, I_2, I_3, I_4, I_5) を示している。以下の問 (1), (2) に答えよ。

(1) イオン化が進むにつれてイオン化エネルギーが大きくなる ($I_1 < I_2 < I_3 < I_4 < I_5$) 理由を説明せよ。

(2) Na, Mg, Al でイオン化エネルギーの変化の傾向が異なる理由を説明せよ。

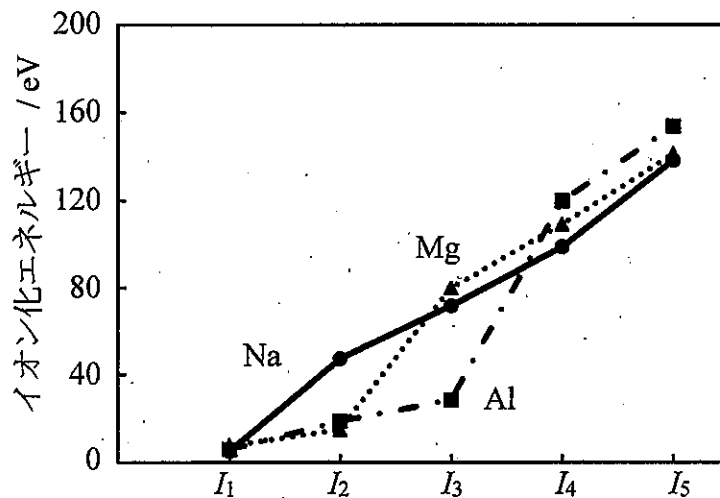


図 1.1 Na, Mg, Al のイオン化エネルギー

2. 図 2.1 に CH₄ 分子の構造図, 表 2.1 に CH₄ の構造が属する点群の指標表を示す。CH₄ に関する以下の設問 (a)~(g) に答えよ。

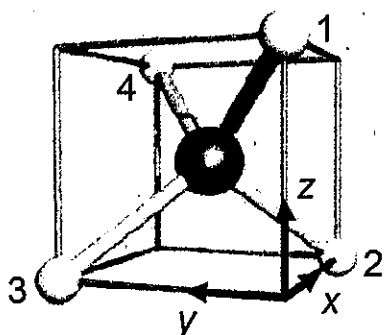


図 2.1 CH₄ の構造

表 2.1 指標表

	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
T_1	3	0	-1	1	-1
T_2	3	0	-1	-1	1

- (a) CH₄ の構造が属する点群を記せ。
- (b) 指標表を用いて, C の $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ 軌道の既約表現をそれぞれ記せ。軸の設定は図を参照すること。
- (c) 図 2.1 に示すように, 各 H に 1~4 の番号を振り分ける。各 H の $1s$ 軌道の波動関数を $\psi_1 \sim \psi_4$ で表すとき, C の $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ 軌道と結合を形成する配位群軌道 (LGO) を, それぞれ $\psi_1 \sim \psi_4$ の線形結合の形で示せ。なお, ψ_1 の符号は常に+とする。
- (d) CH₄ と Cl₂ の混合ガスに紫外線を照射すると, 構造に C_3 軸を有する常磁性の分子種 A が生じる。この分子種の名称を記せ。
- (e) 設問(d)の分子種 A が二量化した分子の構造には, 二種類の安定構造 (配座) が存在する。これらの構造のうち, 分子内に反転中心を有する配座の名称とその構造が属する点群を記せ。

- (f) 設問(d)の分子種 A の分子中の H を CH_3 基に置換すると、より安定になる。安定化の理由を立体障害以外の観点から説明せよ。
- (g) 電子スピンのみを考慮して、分子種 A の 1 モル当たりの有効磁気モーメント (μ_{eff}) およびモル磁化率 (χ_M) をそれぞれ有効数字 3 桁で求めよ。なお、 μ_{eff} は Bohr 磁子単位 (μ_B)、 χ_M は温度を 300 K として電磁単位 (emu/mol) で求めよ。

3. 無機化合物に関する以下の設問 (a)～(c) に答えよ。

- (a) リチウムと窒素を反応させることによって得られるリチウム化合物の名称を答えよ。また、この化合物と水との反応の化学反応式を書け。
- (b) 水素化ベリリウムの化学式を記せ。また、水素化ベリリウムは結晶中で無限鎖構造をとる。この構造を図示し、無限鎖となる理由を説明せよ。
- (c) 2 族元素の酸化物は水と反応して水酸化物となるが、酸化ベリリウムは水とは反応しない。この理由を説明せよ。一方、酸化ベリリウムは水酸化ナトリウム水溶液に溶解する。この反応の化学反応式を書け。

4. 以下の設問 (a)~(d) に答えよ。必要に応じて以下に示す値を用いよ。

Cs の昇華熱 : +76 kJ/mol

Cs の第1イオン化エネルギー : +378 kJ/mol

Xe の電子親和力 : +43 kJ/mol

CsXe の格子エネルギー : -457 kJ/mol

(a) He, Ne, Ar, Kr, Xe を第1イオン化エネルギーの大きい順に並べよ。

(b) He, Ne, Ar, Kr, Xe を沸点の高い順に並べよ。

(c) $[\text{XeO}_2\text{F}_3]^-$ と $[\text{F}(\text{XeOF}_4)_3]^-$ の Xe の酸化数をそれぞれ求めよ。

(d) CsXe は安定か不安定か、理由とともに答えよ。

5. 白金化合物に関する以下の文章を読み、それに関連する以下の設問 (a)~(g) に答えよ。

金属単体としての白金（白金線，白金黒など）を王水に加えて加熱溶解した後，蒸発皿上で王水を蒸発濃縮すると白色の白金化合物 A が 6 水和物として生成する。この化合物は白金(IV)の酸化状態を有し，白金原子は塩化物イオンのみにより配位結合されている。次に，化合物 A を適当な還元剤で還元すると，白金(II)の酸化状態を有する錯陰イオン B が得られる。その際，前駆体と同様に塩化物イオンのみが白金原子に配位結合しているが，酸化状態の違いによる構造変化を受ける。錯陰イオン B の濃厚溶液に過剰の KCl を添加すると，赤色のカリウム塩 C が無水物として析出する。さらに，カリウム塩 C を水に溶かし，アンモニア水を徐々に加えると黄色の $cis\text{-Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ と緑色の難溶性複塩 D が同時に析出する。なお，緑色針状晶（無水物）として析出する複塩 D は錯陰イオン B の塩である。

(a) 化合物 A の化学式，および Pt(IV) を中心原子に有する錯イオンの構造を記せ。

(b) カリウム塩 C の化学式を記せ。

(c) $cis\text{-Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ の IUPAC 名を英語で記せ。

(d) $cis\text{-Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ の構造式を図示し， cis 異性体が生成する理由を説明せよ。

(e) $cis\text{-Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ の医療における応用について述べよ。

(f) 難溶性複塩 D の化学式を記せ。

(g) 難溶性複塩 D が緑色となる要因について述べよ。

有機化学

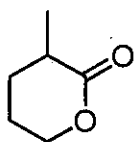
1. 以下の設問(a)~(e)に答えよ。

(a) 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。

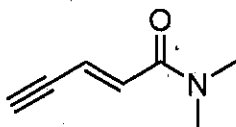
1: ethanoic propanoic anhydride 2: (*S*)-3-propylheptan-1-ol

3: 6-cyclohexylhexane-2,4-dione 4: ethyl (*Z*)-2-iodo-4-methylpent-2-enoate

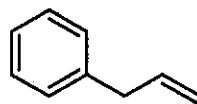
(b) 化合物 5~8 それぞれについて、化合物の中で pK_a 値が最も小さい水素原子が結合している原子はどれか。構造式を記し、その原子を○で囲め。



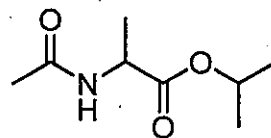
5



6

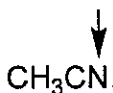
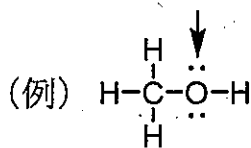


7

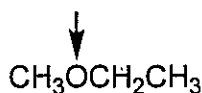


8

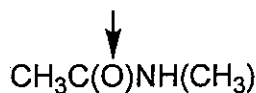
(c) 化合物 9~12 の構造式を Kekulé 表記法 (例を参照) で記し、矢印で示した原子の結合を形成するのに使われている混成軌道の種類を答えよ。



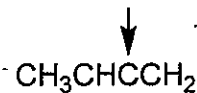
9



10

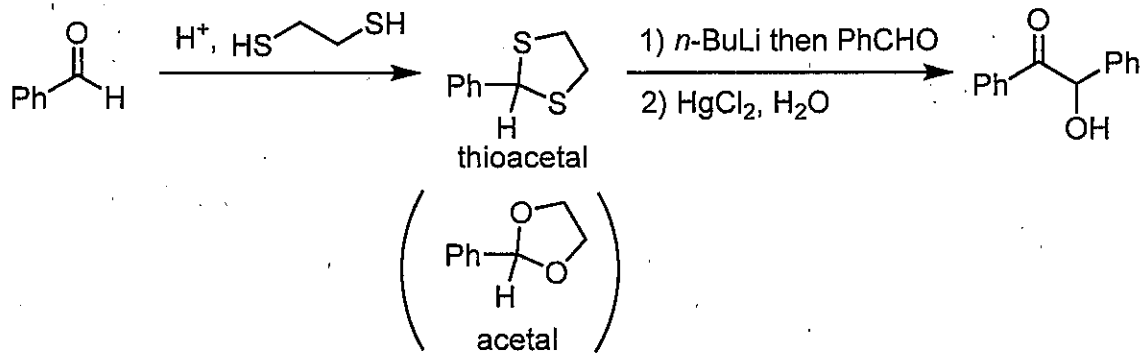


11

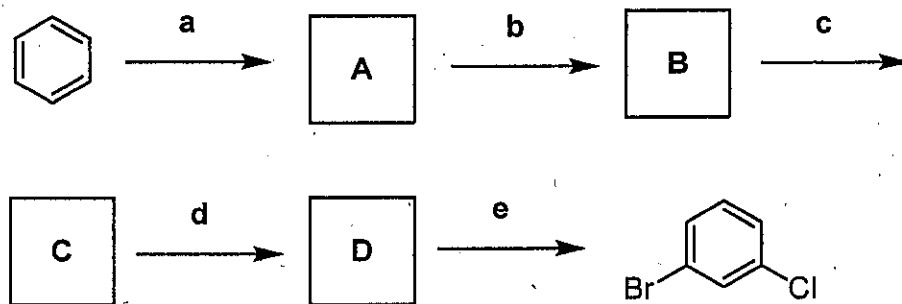


12

(d) 次に示した図は、カルボニル化合物の極性変換を利用した合成反応である。アセタールではなく、チオアセタールを経由する必要がある理由を説明せよ。



(e) ベンゼンから *m*-ブロモクロロベンゼンを 5 工程で合成する経路を記せ。なお、反応条件 **a**~**e** は、下記の (1)~(15) から選び、化合物 **A**~**D** の構造式とともに記せ。



(1) Br_2

(2) Cl_2

(3) $\text{HNO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4$

(4) CuBr

(5) CuCl

(6) $\text{NaNO}_2, \text{H}_2\text{SO}_4$

(7) $\text{Br}_2, \text{FeBr}_3$

(8) $\text{Cl}_2, h\nu$

(9) NaBH_4

(10) $\text{Pd/C}, \text{H}_2$

(11) $\text{Na}, \text{liq NH}_3$

(12) $\text{SnCl}_2, \text{aq HCl}$

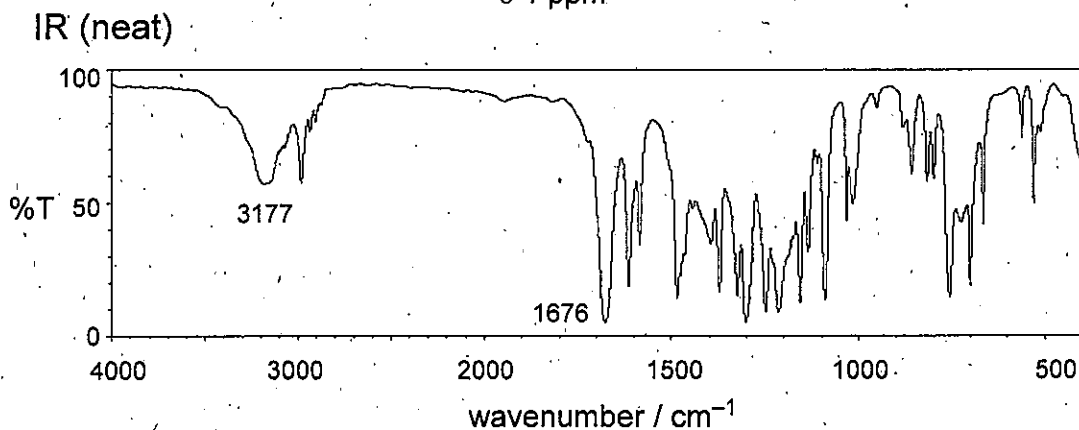
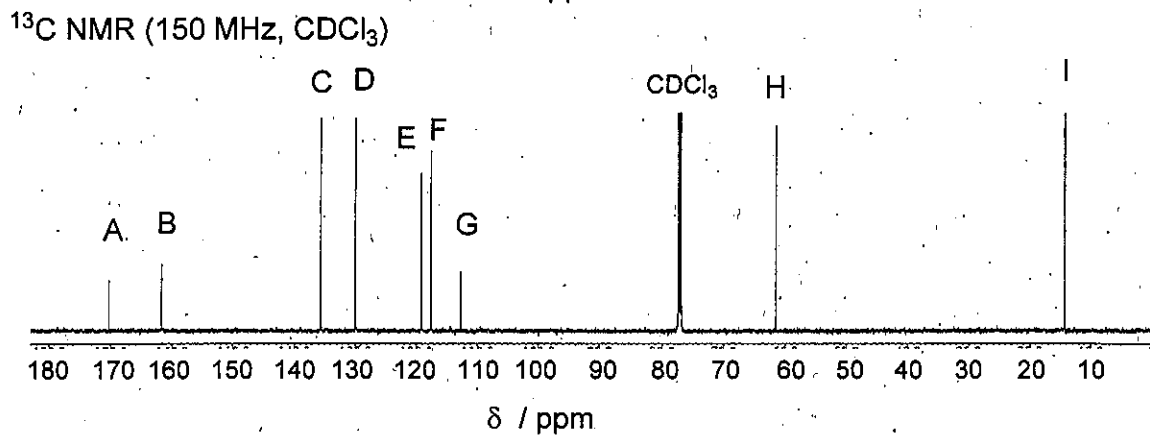
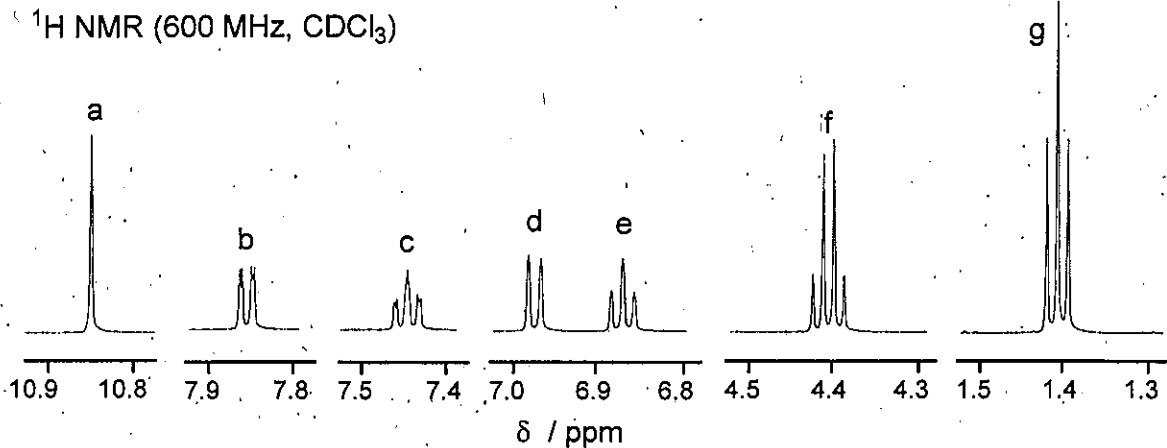
(13) $\text{Ac}_2\text{O}, \text{AlCl}_3$

(14) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}, \text{AlCl}_3$

(15) $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_4, \text{aq H}_2\text{SO}_4$

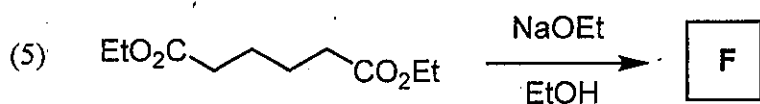
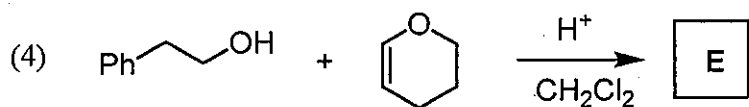
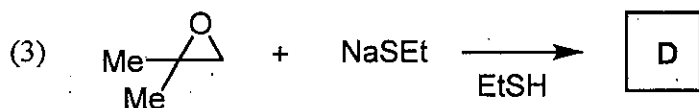
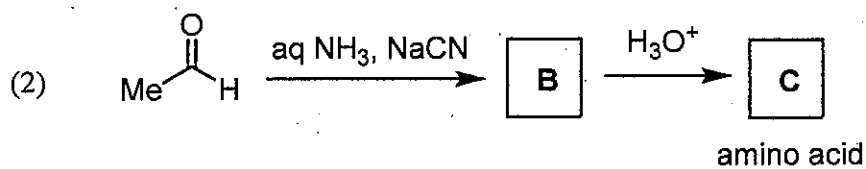
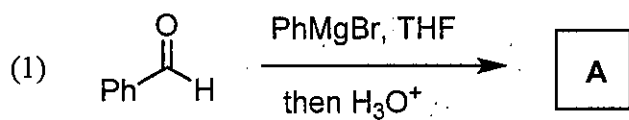
2. 以下の設問(a), (b)に答えよ。

(a) 次に示した図は、分子式が $C_9H_{10}O_3$ である化合物の 1H NMR スペクトル, ^{13}C NMR スペクトル, および IR スペクトルである。この化合物の構造式を記せ。

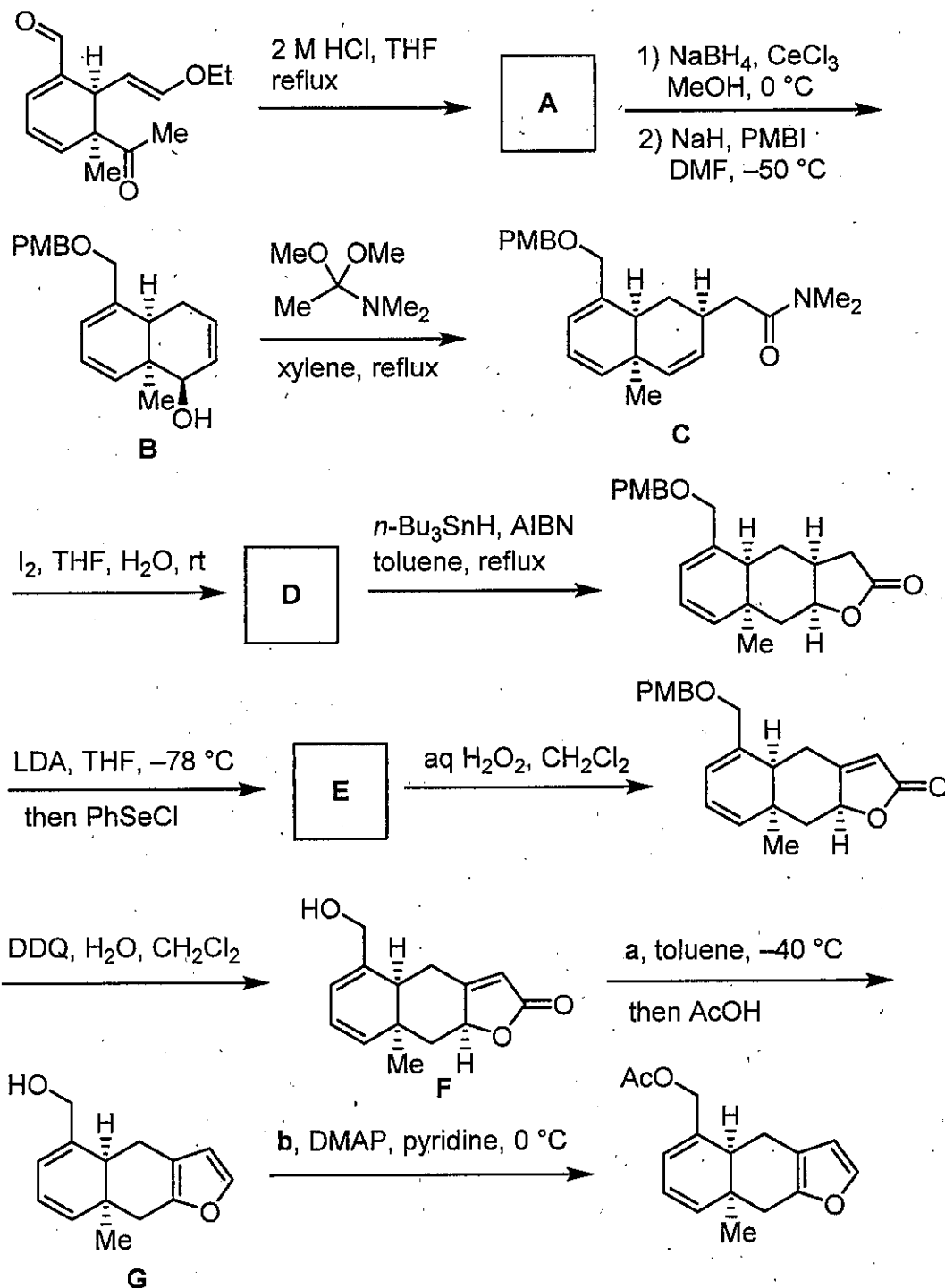


1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ 10.84 (s, 1H), 7.84 (dd, $J = 8.0, 2.4$ Hz, 1H), 7.44 (ddd, $J = 8.0, 8.0, 2.4$ Hz, 1H), 6.97 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 6.87 (dd, $J = 8.0, 8.0$ Hz, 1H), 4.40 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H), 1.40 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ 170.29, 161.73, 135.67, 129.98, 119.17, 117.62, 112.70, 61.50, 14.28.

(b) 次の反応(1)~(5)について、主生成物 **A**~**F** の構造式を記せ。また、反応(4), (5)について反応機構を記せ。電子対の動きは曲がった矢印を用いて示すこと。

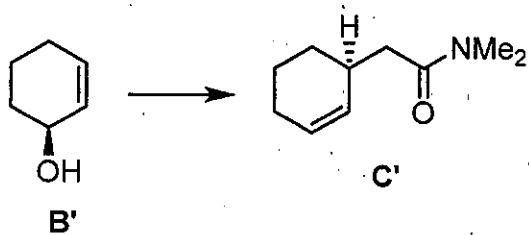


3. 次に示す acetoxytubipofuran 誘導体の合成経路について、以下の設問(a)~(e)に答えよ。なお、各合成工程は、適切な中和、あるいはクエンチ操作を行い、単離精製を行ったものとする。

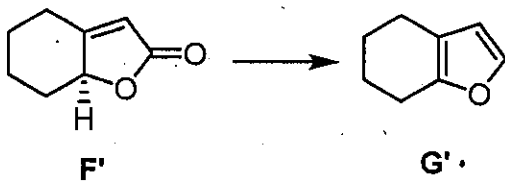


AIBN: 2,2'-azobis(isobutyronitrile), DDQ: 2,3-dichloro-5,6-dicyano-*p*-benzoquinone
DMAP: 4-(dimethylamino)pyridine, LDA: lithium diisopropylamide, PMBI: *p*-methoxybenzyl iodide

- (a) 化合物 **A**, **D**, および **E** の構造式を立体化学が分かるように記せ。
- (b) 化合物 **B** のアルコール部分の絶対配置を *RS* 表記で答えよ。また, 化合物 **B** が優先して得られた理由について図を示して説明せよ。
- (c) 化合物 **B** から **C** への変換反応は転位反応を伴って進行する。化合物 **B** と **C** の構造式を次の様に簡略化し, 中間体の構造式を含めて反応機構を図示せよ。なお, 電子対の動きは曲がった矢印を用いて示すこと。



- (d) 試薬 **a** および **b** に当てはまる反応剤を記せ。なお, 反応剤は, 試薬名, 組成式, あるいは構造式のいずれかで記すこと。
- (e) 化合物 **F** と **G** の構造式を次の様に簡略化し, 中間体の構造式を含めて反応機構を図示せよ。なお, 電子対の動きは曲がった矢印を用いて示すこと。



構造化学

1. 電子1と2に対して、以下の二電子系のスピン関数 $\Gamma_A, \Gamma_B, \Gamma_C, \Gamma_D$ を考える。

$$\Gamma_A = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_1\beta_2 + \beta_1\alpha_2)$$

$$\Gamma_B = \alpha_1\alpha_2$$

$$\Gamma_C = \beta_1\beta_2$$

$$\Gamma_D = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2)$$

ここで、 α_i は一電子スピン関数を表し、電子1が α スピンであることを意味する。各一電子スピン関数は以下の規格直交性を満たす。

$$\int \alpha_i^* \alpha_i d\sigma_i = \langle \alpha_i | \alpha_i \rangle = 1$$

$$\int \alpha_i^* \beta_i d\sigma_i = \langle \alpha_i | \beta_i \rangle = 0$$

$$\int \beta_i^* \alpha_i d\sigma_i = \langle \beta_i | \alpha_i \rangle = 0$$

$$\int \beta_i^* \beta_i d\sigma_i = \langle \beta_i | \beta_i \rangle = 1$$

ここで、 σ_i ($i=1, 2$) はスピン座標を表す。二つのスピン座標についての積分は、以下のように電子1, 2それぞれについて積分を行うことで、その値が得られる。

$$\iint \alpha_1^* \beta_2^* \alpha_1 \beta_2 d\sigma_1 d\sigma_2 = \int \alpha_1^* \alpha_1 d\sigma_1 \int \beta_2^* \beta_2 d\sigma_2$$

以下の設問(a)~(f)に答えよ。(a)~(d)については、計算過程も記すこと。

(a) $\Gamma_A, \Gamma_B, \Gamma_C, \Gamma_D$ より任意の1つを選び、それが規格化されていることを示せ。

(b) $\Gamma_A, \Gamma_B, \Gamma_C, \Gamma_D$ より任意の1組を選び、それらが直交していることを示せ。

(c) 二電子の合成スピン角運動量演算子 \hat{S} の z 成分 \hat{S}_z は次式で定義される。

$$\hat{S}_z = \hat{s}_{1z} + \hat{s}_{2z}$$

ここで、 \hat{s}_{1z} , \hat{s}_{2z} はそれぞれ電子 1, 2 のみに作用する演算子であり、次式が成り立つ。

$$\hat{s}_{iz}\alpha_i = \frac{1}{2}\hbar\alpha_i \quad \hat{s}_{iz}\beta_i = -\frac{1}{2}\hbar\beta_i$$

$\Gamma_A, \Gamma_B, \Gamma_C, \Gamma_D$ それぞれについて \hat{S}_z の固有値を求めよ。

- (d) 二電子の合成スピン角運動量二乗演算子 \hat{S}^2 は、 \hat{S}_z と昇降演算子 \hat{S}_+ , \hat{S}_- を用いて、次式で表される。

$$\hat{S}^2 = \frac{1}{2}\hat{S}_+\hat{S}_- + \frac{1}{2}\hat{S}_-\hat{S}_+ + \hat{S}_z^2$$

ここで \hat{S}_+ , \hat{S}_- については、次式が成り立つ。

$$\hat{S}_+\alpha_1\beta_2 = \hbar\alpha_1\alpha_2$$

$$\hat{S}_-\alpha_1\beta_2 = \hbar\beta_1\beta_2$$

$$\hat{S}_+\beta_1\alpha_2 = \hbar\alpha_1\alpha_2$$

$$\hat{S}_-\beta_1\alpha_2 = \hbar\beta_1\beta_2$$

$$\hat{S}_+\alpha_1\alpha_2 = 0$$

$$\hat{S}_-\alpha_1\alpha_2 = \hbar(\alpha_1\beta_2 + \beta_1\alpha_2)$$

$$\hat{S}_+\beta_1\beta_2 = \hbar(\alpha_1\beta_2 + \beta_1\alpha_2)$$

$$\hat{S}_-\beta_1\beta_2 = 0$$

$\Gamma_A, \Gamma_B, \Gamma_C, \Gamma_D$ それぞれについて \hat{S}^2 の固有値を求めよ。

- (e) スピン一重項およびスピン三重項に対応するスピン関数はどれか、 $\Gamma_A, \Gamma_B, \Gamma_C, \Gamma_D$ から選びそれぞれ答えよ。
- (f) $(1s)^1(2s)^1$ の電子配置で表されるヘリウムの励起状態には、スピン一重項状態およびスピン三重項状態が存在する。それらの項記号を次の例にならって答えよ。例: ${}^2S_{1/2}$

2. ヒュッケル法とその1,3-ブタジエンへの応用に関する以下の設問(a)~(h)に答えよ。なお、クーロン積分を α 、共鳴積分を β 、重なり積分を S と表す。

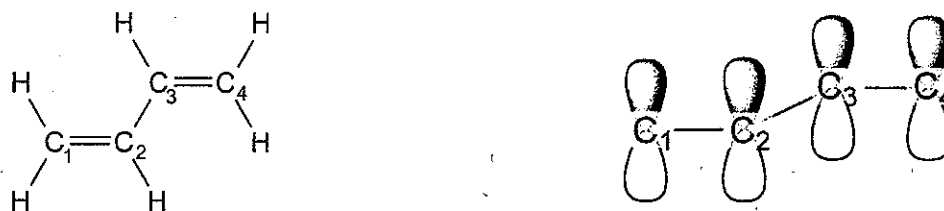


図 2.1 1,3-ブタジエンの構造と各炭素原子の p_z 軌道

- (a) ヒュッケル法は変分原理に基づいている。変分原理とは、「任意の状態 Φ のエネルギー期待値 $\langle E \rangle$ を次式のように書き表したとき

$$\langle E \rangle = \frac{\int \Phi^* \hat{H} \Phi dq}{\int \Phi^* \Phi dq}$$

$\langle E \rangle$ が必ず真の基底状態のエネルギー E_0 以上になる」というものである。ここで $\int dq$ は全空間での積分を表す。試行波動関数 Φ をハミルトニアン \hat{H} の固有状態の線形結合を用いて

$$\Phi = \sum_{i=1}^n C_i \psi_i$$

と表現し、変分原理を証明せよ。なお、以下の等式を利用しても良い。

$$\int \psi_i^* \psi_j dq = \delta_{ij} \quad \sum_{i=1}^n |C_i|^2 = 1$$

- (b) 共鳴積分はしばしば

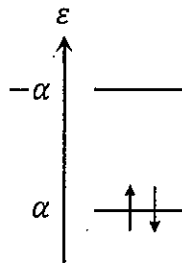
$$\beta_{ij} = K S_{ij} \frac{\alpha_i + \alpha_j}{2}$$

と近似される。ここで i, j はそれぞれ i および j 番目の原子軌道を表す。 K は正の定数である。この式に基づいて共鳴積分 β_{ij} の符号を答えよ。またその理由を簡潔に述べよ。

- (c) π 電子近似のもとで、図 2.1 の C_2, C_3 の間に π 結合が存在しない($\beta_{23} = 0$)と考えたとき、単純ヒュッケル法により軌道エネルギー ε の満たすべき永年方程式を答えよ。

- (d) 設問(c)の永年方程式を $\lambda = (\alpha - \epsilon)/\beta$ として λ について解け。また得られた λ より算出される軌道エネルギー準位図を例にならって描き、電子配置を示せ。なお、以下の等式を利用してよい。

$$\begin{vmatrix} X & Z_{11} & Z_{12} & Z_{13} \\ Y & Z_{21} & Z_{22} & Z_{23} \\ 0 & Z_{31} & Z_{32} & Z_{33} \\ 0 & Z_{41} & Z_{42} & Z_{43} \end{vmatrix} = X \begin{vmatrix} Z_{21} & Z_{22} & Z_{23} \\ Z_{31} & Z_{32} & Z_{33} \\ Z_{41} & Z_{42} & Z_{43} \end{vmatrix} - Y \begin{vmatrix} Z_{11} & Z_{12} & Z_{13} \\ Z_{31} & Z_{32} & Z_{33} \\ Z_{41} & Z_{42} & Z_{43} \end{vmatrix}$$



例: 軌道エネルギー準位と電子配置

- (e) π 電子近似のもとで、図 2.1 の C_2, C_3 間に π 結合が存在する ($\beta_{23} \neq 0$) と考えたとき、単純ヒュッケル法により軌道エネルギー ϵ の満たすべき永年方程式を答えよ。
- (f) 設問(e)の永年方程式を $\lambda = (\alpha - \epsilon)/\beta$ として λ について解け。また得られた λ より算出される軌道エネルギー準位図を設問(d)の例にならって描き、電子配置を示せ。
- (g) 設問(d), (f)の結果を用いて、 C_2, C_3 の間に π 結合が生じた方が安定であることを示せ。
- (h) 設問(e)の永年方程式を解くと分子軌道 $\phi_A \sim \phi_D$ が得られる。ここで χ_i ($i = 1 \sim 4$) は i 番目の炭素原子の p_z 軌道を表す。ただし $\phi_A \sim \phi_D$ は軌道エネルギーの順序にはなっていない。1,3-ブタジエンの C_2, C_3 の原子間距離と、一般的な単結合および二重結合をもつ炭素原子間の距離との大小関係を答えよ。またその根拠も述べよ。

$$\begin{aligned} \phi_A &= 0.372\chi_1 - 0.602\chi_2 + 0.602\chi_3 - 0.372\chi_4 \\ \phi_B &= 0.602\chi_1 + 0.372\chi_2 - 0.372\chi_3 - 0.602\chi_4 \\ \phi_C &= 0.372\chi_1 + 0.602\chi_2 + 0.602\chi_3 + 0.372\chi_4 \\ \phi_D &= 0.602\chi_1 - 0.372\chi_2 - 0.372\chi_3 + 0.602\chi_4 \end{aligned}$$

3. 窒素分子 N_2 について考える。基底電子状態 ($X^1\Sigma_g^+$ 状態) の電子配置は

$$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^4(3\sigma_g)^2(1\pi_g)^0(3\sigma_u)^0$$

である。次ページの図 3.1 に示すように、 $a^1\Pi_g$ 状態および $B^3\Pi_g$ 状態は、どちらも電子配置 $\dots(3\sigma_g)^1(1\pi_g)^1$ から生じる。また、 $A^3\Sigma_u^+$ 状態は、電子配置 $\dots(1\pi_u)^3(3\sigma_g)^2(1\pi_g)^1$ から生じる。ここで、項記号の前にある X, A, B, a 等は、電子状態を区別するための記号である。本問題文中にある窒素分子の記号は一般的な命名規則には従っていないが、歴史的な事情からこのようになっている。以下の設問(a)~(i)に答えよ。

- (a) 窒素分子のマイクロ波吸収スペクトル(純回転スペクトル)を測定することはできない。その理由を説明せよ。
- (b) 窒素分子の赤外吸収スペクトル(振動スペクトル)を測定することはできない。その理由を説明せよ。
- (c) X 状態のゼロ点振動準位(振動量子数 $\nu = 0$)と振動励起準位($\nu = 1$)のエネルギー差を求めるのに適した実験方法を答えよ。
- (d) 電子配置 $\dots(3\sigma_g)^1(1\pi_g)^0(3\sigma_u)^1$ から生じる状態の項記号を全て記せ。ちなみに、 σ 軌道の鏡映対称性を表す記号はいかなる場合も + である。
- (e) a 状態よりも B 状態の方が低エネルギーである理由を説明せよ。
- (f) A 状態と B 状態を比較して、平衡核間距離が長いのはどちらか、理由とともに答えよ。
- (g) B 状態と X 状態の間の電子遷移は電気双極子禁制である。満たされていない選択則を全て挙げ、B - X 遷移が禁制である理由を具体的に説明せよ。
- (h) B 状態から A 状態への遷移の際に観測される発光の名称は、蛍光、りん光のいずれであるか答えよ。
- (i) B 状態のゼロ点振動準位から A 状態のゼロ点振動準位への遷移の際に放出される光の波長を、図 3.1 中に与えられた数値を用いて計算し、有効数字 3 桁で答えよ。

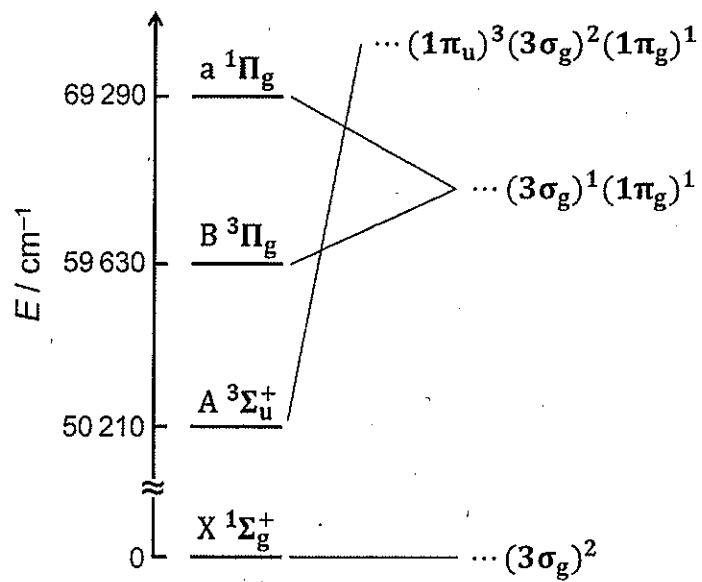


図 3.1 窒素分子の電子状態と電子配置の関係

物理化学

1. 溶液に関する以下の設問 (a)~(e) に答えよ。なお、本問は専用解答用紙に解答すること。

- (a) 温度 T 、圧力 p において、共に非電解質の液体である成分 A と成分 B をそれぞれ n_A mol, n_B mol 混合し、均一な溶液 (溶液 I) を調製した。この溶液 I は理想溶液 (完全溶液) であるとする。溶液 I における成分 A の化学ポテンシャル μ_A を表す式を示せ。ただし、純液体 A の化学ポテンシャルを μ_A^0 、溶液 I 中の成分 A と B のモル分率をそれぞれ x_A , x_B とする。
- (b) 成分 A と B の混合に伴うギブズ自由エネルギー変化 $\Delta_{\text{mix}}G$ とエンタルピー変化 $\Delta_{\text{mix}}H$ を表す式をそれぞれ示せ。
- (c) 温度 T 、圧力 p において、共に非電解質の液体である成分 A と成分 C をそれぞれ n_A mol, n_C mol 混合し、均一な溶液 (溶液 II) を調製した。この溶液 II 中の成分 A と C の間の相互作用は、同種成分間の相互作用とは異なるとする。溶液 II における成分 A の化学ポテンシャル μ_A を表す式を示せ。ただし、純液体 A の化学ポテンシャルを μ_A^0 、溶液 II 中の成分 A と C のモル分率をそれぞれ x_A , x_C 、成分 A と C の活量係数をそれぞれ f_A , f_C とする。
- (d) 溶液 II は正則溶液であるとする。従って、過剰エントロピー (剰余エントロピー) S^E は 0 である。また、成分 A と C の活量係数について $f_A > 1$, $f_C > 1$ が成り立つとする。このとき、成分 A と C の混合は吸熱的であるか発熱的であるか、成分 A と C の混合に伴うエンタルピー変化 $\Delta_{\text{mix}}H$ を表す式を示して答えよ。
- (e) 溶液 I と溶液 II がそれぞれ気相とも平衡状態になっているとする。成分 A, B, C は気相において理想気体であるとし、温度 T における純液体 A, B, C の蒸気圧をそれぞれ p_A^0 , p_B^0 , p_C^0 とする。溶液 I と溶液 II の蒸気圧全圧 p の x_A 依存性の概略をそれぞれ解答用紙裏面のグラフに図示せよ。また、そのような図を描いた理由を簡潔に説明せよ。

2. 温度ジャンプによる化学緩和法とは、溶液中で平衡状態にある化学反応系の温度を急激に上昇させて系を平衡状態からずらした後、系が新たな温度における平衡状態に移っていく過程（緩和過程）で、注目する化学種の濃度の時間変化を吸収スペクトル、蛍光スペクトルその他の方法で追跡し、反応速度を求める方法である。この方法を用いると、化学反応の速度定数を求めることができる。以下の設問 (a)~(c) に答えよ。

(a) A および B が会合体 AB を形成する可逆反応 (i)



で、A, B, AB の濃度 $[A]$, $[B]$, $[AB]$ の時間変化を表す式を記せ。ここで、 k_1 および k_2 は、それぞれ正反応、逆反応の反応速度定数である。

(b) 反応 (i) の緩和法について、以下の設問 (1)~(3) に答えよ。

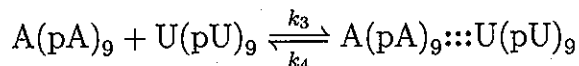
(1) 系の温度 T を瞬間的に T_0 から T_e に変化させると、系の平衡状態は T_0 での状態から T_e での新しい状態に移る。したがって、A, B および AB の濃度も変化する。いま、 T_e での平衡状態における A, B および AB の濃度を、それぞれ $[A]_e$, $[B]_e$, $[AB]_e$ とし、さらに時刻 t における A の濃度 $[A]$ と $[A]_e$ との差 Δ を $\Delta \equiv [A] - [A]_e$ と定義するとき、次式が成り立つことを示せ。

$$\frac{d\Delta}{dt} = -k_1\Delta^2 - \left\{ k_1([A]_e + [B]_e) + k_2 \right\} \Delta \quad (ii)$$

(2) 温度ジャンプによる化学緩和法では温度変化は極めて小さいため、式 (ii) 中の Δ の高次の項は無視することができる。このとき、系が新しい平衡状態に移る過程の緩和時間 τ を求めよ。

(3) 温度 T_e における平衡定数を K とするとき、 k_1 および k_2 を緩和時間 τ と平衡定数 K を用いて表せ。

(c) 2種類のオリゴリボヌクレオチド、オリゴアデニル酸 $A(pA)_9$ とオリゴウリジル酸 $U(pU)_9$ の間の相補的な二重らせん構造 $A(pA)_9 \cdots U(pU)_9$ の形成反応



を温度ジャンプによる化学緩和法で追跡した。具体的には、 $A(pA)_9$ と $U(pU)_9$ の濃度比は 1:1 に保ったまま濃度を変化させ、二重らせんの温度ジャンプ (+6.5 °C) による解離の時間変化を紫外吸収スペクトルで測定した。このとき、温度ジャンプ後の透過光の変化は、単一の緩和時間 τ をもつ指数関数となった。この τ の値の逆数を、 $A(pA)_9$ と $U(pU)_9$ の最終平衡濃度の和 $[A(pA)_9]_e + [U(pU)_9]_e$ に対してプロットすると図 2.1 に示す結果が得られた。このとき、設問 (b) の結果を用いて k_3 , k_4 の値を有効数字 1 桁で求めよ。

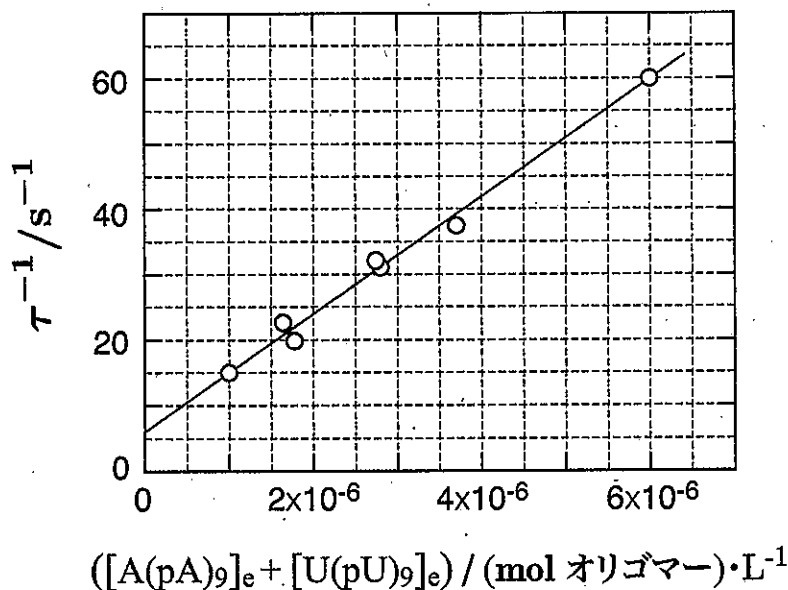


図 2.1 温度ジャンプ法による $A(pA)_9$ と $U(pU)_9$ の間の二重らせん形成反応の追跡から得られた緩和時間の逆数 τ^{-1} の $[A(pA)_9]_e + [U(pU)_9]_e$ 依存性。図中の直線は最小二乗法による回帰直線を示している。M. Eigen (S. Claesron ed.). "Fast Reactions and Primary Process in Chemical Kinetics", p.360, Interscience Pub., NY (1967) より

3. 気体の混合に関する次の文章を読み、以下の設問 (a)~(f) に答えよ。なお、プランク定数を h 、ボルツマン定数を k_B とし、必要に応じて以下の公式を用いて良い。

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\alpha x^2) dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \quad \ln N! \simeq N \ln N - N \quad (N \gg 1)$$

単原子分子の集団から成る流体系を考える。分子数 N 個、温度 T 、体積 V で状態が指定される場合の古典統計力学の分配関数 Q は、 $\beta = 1/(k_B T)$ として次のように書ける。

$$Q = \frac{1}{N! h^{3N}} \int_V \cdots \int_V dx_1 \cdots dx_N \int \cdots \int dp_1 \cdots dp_N \exp(-\beta H)$$

ここで、 x_j, p_j ($j = 1 \cdots N$) は、 j 番目の粒子のそれぞれ位置ベクトルと運動量ベクトルであり、また H はこの N 粒子系の全エネルギーである。積分範囲は明示しないが、扱う系に応じて適切に設定する必要がある。

図 3.1 に示すように、体積 V の容器の中に仕切りとなる壁があり、その左右には温度 T の熱浴と接している平衡状態の単原子分子からなる気体が入っている。それらの気体は希薄であるため理想気体として扱えるが、左右で分子種が異なるため区別できる。壁の左側を系 A とし、体積は V_A で分子 A が N_A 個入っており、右側を系 B とし、体積は V_B で分子 B が N_B 個入っているとす。また、分子 A も分子 B も質量は m とする。混合前の圧力は $P = (N_A k_B T)/V_A = (N_B k_B T)/V_B$ であるとする。

全体の体積 $V = V_A + V_B$

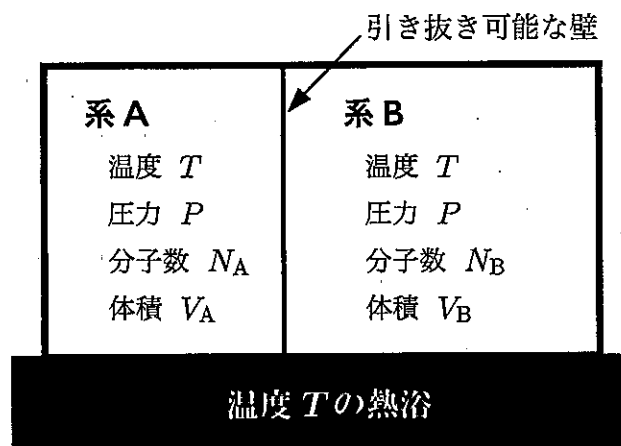


図 3.1 混合前の 2 種類の理想気体

- (a) 系 **A** に対する全エネルギー H_A を, 分子 A の質量 m と運動量 p_j ($j = 1 \cdots N_A$) を用いて書け。
- (b) 古典統計力学の立場から系 **A** に対する分配関数 Q_A を求めよ。ただし, 積分を実行した結果を答えること。
- (c) 仕切り壁を取り去ると左右の気体は混合する。分子 A と分子 B を区別する場合, 混合によって全系のエントロピーは変化する。この混合による全系のエントロピー変化 ΔS を以下の手順で求めよ。まず, 古典統計力学の立場で混合後の分配関数 Q_{mix1} を求め, ΔS を N_A, N_B で表現せよ。
- (d) 混合前の各系の圧力は P であったが, 混合後の圧力も P であることを示せ。ただし, 混合後の分配関数を求め, それを用いて示すこと。
- (e) 巨視的な系の場合を考える。設問 (c) で求めた混合によるエントロピー変化 ΔS は一般にゼロにはならない。分子 A と分子 B が同種の場合は, 壁を取り除いても状態は変化しないので, ΔS はゼロになるはずである。従って, 分子 A と分子 B が同種である場合の混合後の分配関数 Q_{mix2} は, 分子 A と分子 B を区別する場合の分配関数 Q_{mix1} とは異なる。 Q_{mix2} を答えよ。
- (f) 設問 (e) で求めた分配関数 Q_{mix2} を用いて, 同種粒子の場合の混合のエントロピー変化 ΔS がゼロになること示せ。

分析化学

注意：特に指定のない限り，全ての化学種の活量係数は 1，温度は 25 °C (298 K) 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。なお，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。また，必要であれば以下の値を用いよ。

$$\log 2.0 = 0.30, \log 3.0 = 0.48, \log 5.0 = 0.70$$

1. 以下の文章を読み，設問 (a)~(d) に答えよ。

ある電解質水溶液に一塩基酸 HA を溶解させて 0.010 M の HA 溶液 50 mL を調製し，0.010 M の NaOH 水溶液で滴定した。HA の熱力学的酸解離定数 $K_a^\circ = 1.8 \times 10^{-5} \text{ M}$ ，水の熱力学的イオン積 $K_w^\circ = 1.0 \times 10^{-14} \text{ M}^2$ であり，この電解質水溶液での水素イオン，水酸化物イオン，A⁻イオンの活量係数はそれぞれ 0.80，0.50，0.50 であった。

(a) この電解質水溶液における HA の濃度酸解離定数 K_a (見かけの酸解離定数) および水の濃度イオン積 K_w (見かけのイオン積) を求めよ。

以下の設問では，pH は水素イオン濃度ではなく水素イオンの活量から求めること。また，滴定による活量係数の変化は無視できるものとする。

(b) 滴定前の pH を求めよ。

(c) NaOH 水溶液を 20 mL 加えた際の pH を求めよ。

(d) NaOH 水溶液を 50 mL 加えた際の pH を求めよ。

2. 以下の設問(a), (b)に答えよ。

- (a) ガスクロマトグラフィーに用いられるキャピラリーカラムには、非極性のジメチルポリシロキサン（ポリジメチルシロキサン）や高極性のポリエチレングリコールが固定相として用いられる。窒素をキャリアーガスとして以下の3つの化合物を分析した。以下の問(1), (2)に答えよ。ただし、いずれの化合物も沸点はほぼ同じとする。

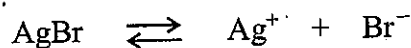
1-プロパノール, 3-ペンタノン, ヘプタン

- (1) ジメチルポリシロキサンを固定相とした場合、保持時間の短い方から順に化合物名を答えよ。
- (2) ポリエチレングリコールを固定相とした場合、保持時間の短い方から順に化合物名を答えよ。
- (b) 逆相カラム(C18)を用いた高速液体クロマトグラフィーで安息香酸を分析した。緩衝液とアセトニトリルの混合溶媒を移動相とした場合、緩衝液のpHによって安息香酸の保持時間が異なった。緩衝液のpHが3と7の場合、保持時間が短いのはどちらか答えよ。またそうなる理由を簡潔に述べよ。ただし、どちらの緩衝液を用いた場合も、緩衝液とアセトニトリルの混合比率および移動相の流速は同じとする。

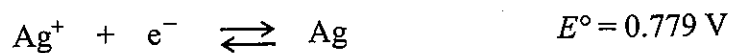
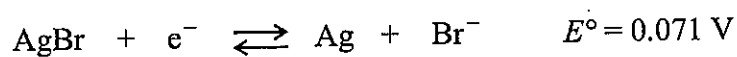
3. 以下の設問(a), (b)に答えよ。

(a) ガルバニセルのアノードとカソードにおける電子の動きについて説明せよ。また、各電極の電位を $E_{\text{アノード}}$, $E_{\text{カソード}}$ としたときのセル電圧を式で示せ。

(b) 臭化銀 AgBr は難溶性の塩であるが、水溶液中で下記のようにわずかに解離している。



この解離の溶解度積 $K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-]$ を下記の半反応の標準電極電位から求めよ。必要に応じて、次の関係式 $(298R/F)\ln 10 = 0.059 \text{ V}$ (R : 気体定数, F : ファラデー定数) を用いよ。



4. 以下の文章を読み、設問(a)～(f)に答えよ。

吸収スペクトルを得るためには、入射光とサンプル透過光のスペクトルを計測する必要がある。吸収量を定量するためには、一般に透過率もしくは吸光度を指標として用いる。入射光の強度を I_0 、サンプル透過光の強度を I としたときに、透過率 T は $T=I/I_0$ 、吸光度 A は

$$A = \boxed{\text{ア}}$$

と定義される。また、ベール・ランベルトの法則と呼ばれる関係が成り立つことが知られており、分子の濃度 c 、モル吸収光係数 ϵ 、光路長 l を使って、

$$A = \boxed{\text{イ}}$$

とあらわすことができる。このように、吸光度はモル吸収係数と濃度に $\boxed{\text{ウ}}$ するため、定量分析に利用することができる。

また、赤外領域の吸収分光では、分子振動が関わる分光情報が得られるため、測定した物質の分子構造に関する情報が得られる。

(a) ア～ウに入る適切な数式または語句を答えよ。

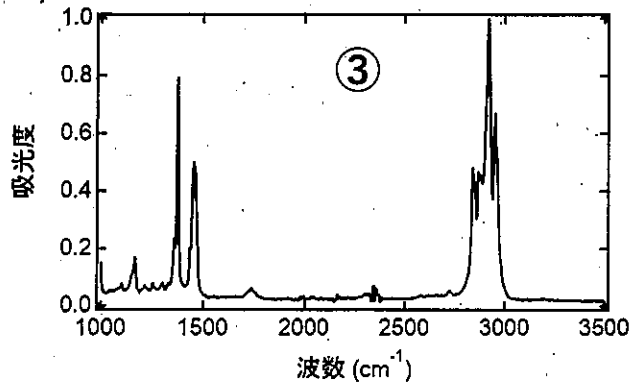
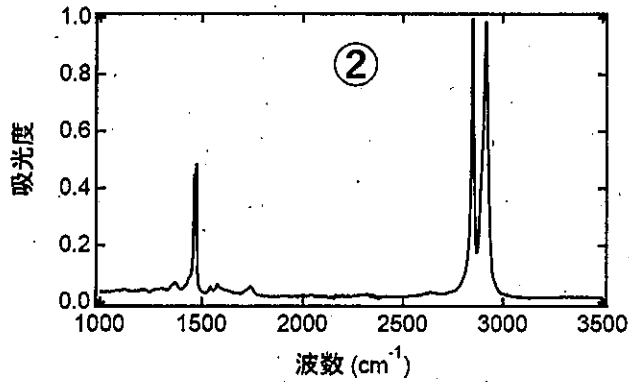
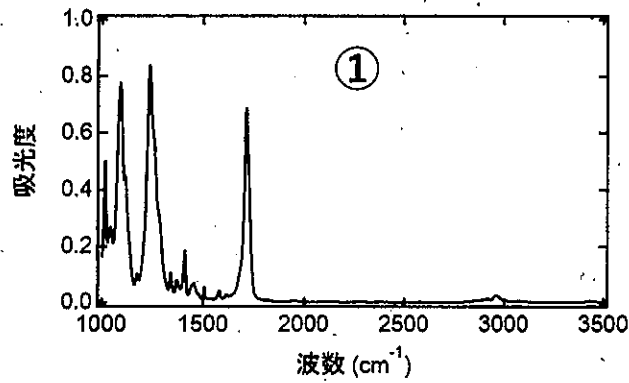
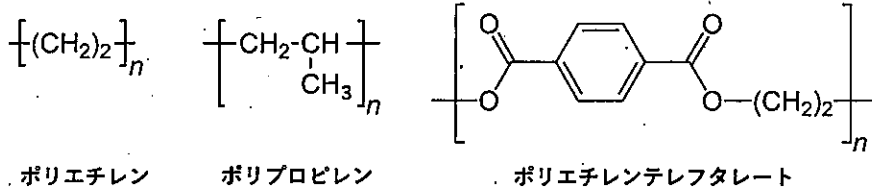
(b) ある波長においてモル吸収係数が $2.0 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ の分子を溶質として、濃度 0.50 mM の溶液を調製した。光路長 1.0 cm のセルを使ったときの、吸光度および透過率をそれぞれ答えよ。

(c) 設問(b) において溶質分子の濃度を倍の 1.0 mM にした。このときの吸光度および透過率をそれぞれ計算せよ。

(d) 一般的に、吸収スペクトルを測定する際は、観測波長範囲において吸光度の最大値が 1.0 を超えないような条件で測定することが推奨されている。この理由について答えよ。

(e) 測定したい波長領域で吸光度が 1.0 を超えてしまう場合、どのような対策が考えられるか 2 つ答えよ。

(f) 下線部について、特徴的な振動バンドに注目することで高分子材料の分子構造の情報を得ることもできる。以下に、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレートの赤外吸収スペクトルを示している。図①～③のスペクトルがそれぞれどのポリマーから得られたスペクトルか判断し、判断根拠とともに答えよ。なお、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレートの構造式を下に示す。



5. 以下の文章を読み、設問(a)~(e)に答えよ。

①質量数 235, 原子番号 92 番の U は (ア) 系列 (または $4n+3$ 系列) という壊変系列をたどって質量数 207, 原子番号 82 番の Pb になる。 ^{235}U の半減期は同系列内の娘核種の半減期と比べて非常に長いため、この放射平衡は (イ) 平衡になる。この系列では Pb になるまでに β (ウ) 壊変は (エ) 回起きる。また、②この系列に含まれる原子番号 86 番の (オ) という元素は常温常圧で気体として存在し、内部被爆を引き起こす可能性がある。

(a) ア~エに入る適切な語句または数字を答えよ。ただし (ウ) には+か-を記入すること。

(b) 下線部①において、 ^{235}U の半減期を T_{235} (年) とすると t 年後における ^{235}U の原子数 $N_{235}(t)$ は、 $t=0$ における $N_{235}(0)$ を用いて、

$$N_{235}(t) = N_{235}(0) \times \exp(\boxed{\text{カ}})$$

と表せる。 $\boxed{\text{カ}}$ にあてはまる適切な式を記せ。

(c) 下線部①において、時刻 t 年における ^{207}Pb の原子数 $N_{207}(t)$ を、 $N_{235}(t)$; $t=0$ における ^{207}Pb の原子数 $N_{207}(0)$ 、および T_{235} を用いて表すと、

$$N_{207}(t) = N_{207}(0) + N_{235}(t) \times [\exp(\boxed{\text{キ}}) - \boxed{\text{ク}}]$$

となる。キ、クにあてはまる適切な式または数字をそれぞれ記せ。ただし t はこの系列に含まれる娘核種の半減期よりも十分に長いとする。

(d) 下線部②において、 ^{235}U と元素オの半減期をそれぞれ T_{235} , T_{86} (年) とする。すべての娘核種と放射平衡が成立している ^{235}U が 1 g 存在するとき、 ^{235}U と元素オの相対原子質量をそれぞれ 235, 86 とすると、元素オの質量 m (g) は

$$m = \frac{86 \times \boxed{\text{ケ}}}{235 \times \boxed{\text{コ}}}$$

となる。ケ、コにあてはまる適切な式または数字をそれぞれ記せ。

(e) 設問(d)の条件において、この物質全体から1秒間に放出される α 粒子の個数は、1年間を365日、アボガドロ数を N_A とすると、

$$\frac{\boxed{\text{サ}}}{365 \times 24 \times 60 \times 60 \times \boxed{\text{シ}}}$$

で表せる。サ、シにあてはまる適切な式または数字をそれぞれ記せ。

生物化学

1. 次の文章を読み、以下の設問(a)~(g)に答えよ。

タンパク質は、主に 20 種類の標準アミノ酸から構成される。このうちの 19 種のアミノ酸は、カルボキシ基に隣接する (ア) 炭素原子に第一級アミノ基がついているので、(ア) -アミノ酸という。(イ) だけは例外で、第二級アミノ基がついているが、これも (ア) -アミノ酸という。生理的な pH の範囲では、アミノ基もカルボキシ基も完全にイオン形であり、このように、1つの分子で正負の両電荷を持つイオンを (ウ) イオンという。

アミノ酸の側鎖には様々なものがあり、側鎖が最小のアミノ酸は (エ) である。側鎖がブチル基のものには (オ) と (カ) があり、(オ) には不斉炭素が 2 つ存在する。側鎖としてチオール基を含む (キ) はもう 1 つの (キ) とジスルフィド結合をつくるので、タンパク質の構造上重要である。この (キ) がジスルフィド結合で繋がった化合物は、(ク) とよばれる。L 体の (キ) 同士が繋がったものは、L-(ク) であり、D 体の (キ) 同士が繋がったものは D-(ク) といい、いずれも光学活性である。しかし、L 体の (キ) と D 体の (キ) が繋がったものは、分子内のキラル中心同士が互いに鏡像なので、光学活性ではない。これを (ケ) 体という。

また、一般的に水溶液中のタンパク質の存在を (コ) nm の紫外吸収で知ることができる。これは、芳香族の側鎖を持つアミノ酸に由来するものであり、これら芳香族アミノ酸には、フェニル基を含む (サ)、(シ) 基を含むトリプトファン、フェノール基を含む (ス) の 3 つのアミノ酸がある。

2 つのアミノ酸のアミノ基とカルボキシ基による脱水縮合による結合を、ペプチド結合という。ペプチド結合は共鳴し、(セ) 結合性を帯びる。ペプチド結合は、通常、(ソ) 型であり、(タ) 型は立体障害のために不安定である。しかし、(イ) では (タ) 型としても存在できる。

① ゆで卵を冷やしても生卵には戻らないように、通常、タンパク質は加熱などにより変性すると、元には戻らない。しかし、1957 年、Christian Anfinsen はリボヌクレアーゼ A を用いた実験で、タンパク質は可逆的に変性できることを示した。リボヌクレアーゼ A は 124 残基からなる一本鎖ポリペプチドで、8 M 尿素中で 2-メルカプトエタノールで (チ) すると、② 4 つのジスルフィド結合が切断されて高次構造が完全にほどける。しかし、透析によりこれらの試薬を除去し、pH 8 で溶液を酸素にさらすと、酵素活性が 100% 回復する。Anfinsen の実験結果は、タンパク質は生理条件で正しいコンフォメーションに自発的に折れたたまることを示した。つまり、Anfinsen はタンパク質の三次構造は、(ツ) 構造で決まることを提唱し、これは Anfinsen のドグマともよばれる。

- (a) (ア)～(ツ)に該当する最も適した語句または数字を答えよ。なお、(ソ)と(タ)には、シス、もしくは、トランスのいずれが当てはまるか答えよ。
- (b) アミノ酸の誘導体の中には、情報伝達物質として働くものがある。神経細胞から放出されるドパミンは、どの標準アミノ酸の誘導体か答えよ。
- (c) ペプチド結合は平面構造であるため、ポリペプチドの構造はペプチド結合面どうしの二面角、つまり各アミノ酸残基の $C\alpha-N$ 結合 (ϕ) と $C\alpha-C$ 結合 (ψ) の角度で表すことができる。ポリペプチドがとりうる ϕ と ψ の範囲を図にしたものを何というか。
- (d) 下線部①に関して、卵白にはリゾチームという酵素が含まれており、これは細菌の細胞壁を分解する 129 残基の小さな酵素である。この酵素の 16 番目から 55 番目までの各アミノ酸残基の ϕ と ψ の例を表 1.1 に示す。また、次ページの図 1.1 に設問(c)の図の例を示す。次の問(1)～(3)に答えよ。

表 1.1 リゾチームの 16～55 番のアミノ酸残基の二面角。

アミノ酸残基	ϕ (度)	ψ (度)	アミノ酸残基	ϕ (度)	ψ (度)	
16	X	79.6	36	Ser	-125.6	-8.2
17	Leu	-74.9	37	Asn	67.8	27.4
18	Asp	-67.1	38	Phe	78.9	5.7
19	Asn	43.2	39	Asn	-100.3	109.0
20	Tyr	-68.5	40	Thr	-69.6	-17.8
21	Arg	54.0	41	Gln	-84.1	-35.7
22	X	74.6	42	Ala	-29.9	142.4
23	Tyr	-106.4	43	Thr	-142.2	150.3
24	Ser	-59.9	44	Asn	-153.8	121.3
25	Leu	-49.1	45	Arg	-91.3	136.1
26	X	-67.2	46	Asn	-109.9	174.1
27	Asn	-58.5	47	Thr	-66.2	-20.4
28	Trp	-65.8	48	Asp	-96.0	35.9
29	Val	-82.1	49	X	95.0	-74.9
30	Cys	-69.3	50	Ser	-17.6	138.0
31	Ala	-60.9	51	Thr	-131.0	157.2
32	Ala	-71.6	52	Asp	-115.4	129.9
33	Lys	-66.2	53	Tyr	-125.7	146.3
34	Phe	-67.2	54	X	67.1	-179.0
35	Glu	-81.3	55	Ile	-42.1	-37.0

The Enzymes, 3rd Ed., ed. by P.D. Boyer, vol 7, p. 693~695, Academic Press (1972)より一部引用。

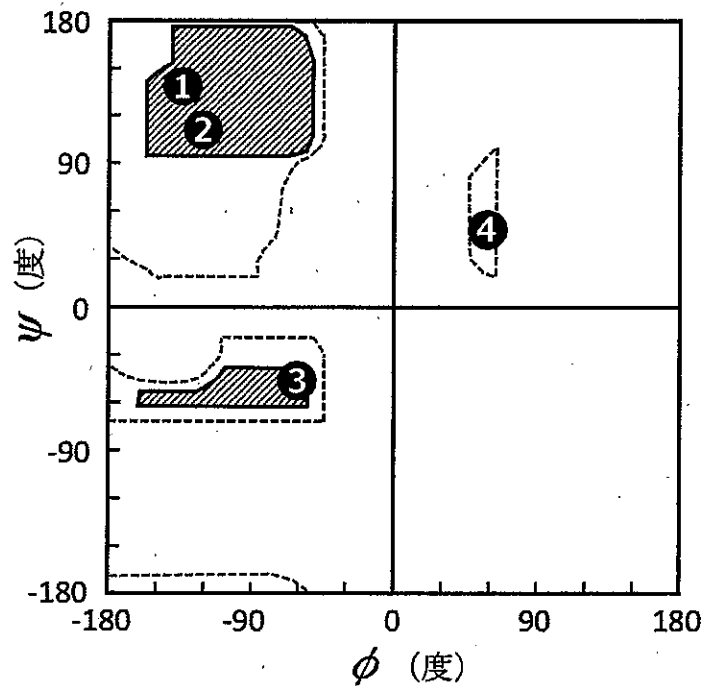


図 1.1 ポリペプチドがとりうる二面角の範囲。斜線は通常許容される ϕ と ψ の範囲，破線は ϕ と ψ の限界範囲。①および②は β シート構造、③は右巻き α ヘリックス、④は左巻き α ヘリックスを示す。

- (1) 25 番目から 35 番目までのアミノ酸残基は，どのような二次構造をとっていると考えられるか答えよ。
- (2) 42 番目から 46 番目までのアミノ酸残基は，どのような二次構造をとっていると考えられるか答えよ。
- (3) 表 1.1 の X は全て同じアミノ酸残基である。このアミノ酸残基は何であると考えられるか理由とともに答えよ。
- (e) 常温かつ同一条件で，生卵とゆで卵を保存する場合には，どちらの方が腐りにくいと考えられるか理由とともに答えよ。

(f) 下線部②に関して、次の文章の I~IV に当てはまる数値を分数で答えよ。

リボヌクレアーゼ A には合計 8 つの (キ) 残基が存在することになる。ランダムにジスルフィド結合を形成する場合、これら 8 つのアミノ酸残基の 1 つが残りの 7 つのアミノ酸残基のうちの、正しい相手と結合する確率は (I)、次に残りの 6 つのアミノ酸残基の 1 つが、残りの 5 つのうちの正しい相手と結合する確率は (II)、さらに残りの 4 つのアミノ酸残基の 1 つが、残りの 3 つのうちの正しい相手と結合する確率は (III) である。したがって、リボヌクレアーゼ A 全体が正しくジスルフィド結合を形成する確率は、(IV) である。したがって、もしランダムにジスルフィド結合を形成するのなら、わずかしか酵素活性が回復しないことがわかる。

(g) 実験条件を最適にしても、タンパク質の生体外でのフォールディングが生体内でのフォールディングより数倍遅いことがよくある。この理由の 1 つは、折りたたまれるタンパク質がしばしば誤ったジスルフィド結合を形成し、これをジスルフィド交換反応により正しい組み合わせに架けなおすのに時間がかかることである。リボヌクレアーゼ A が生体内では生体外よりも速く折りたたまれるという事実がきっかけで、Anfinsen が見つけたこの反応を触媒する酵素は何か答えよ。

2. 次の文章(a), (b)を読み, 以下の設問(1)~(12)に答えよ。

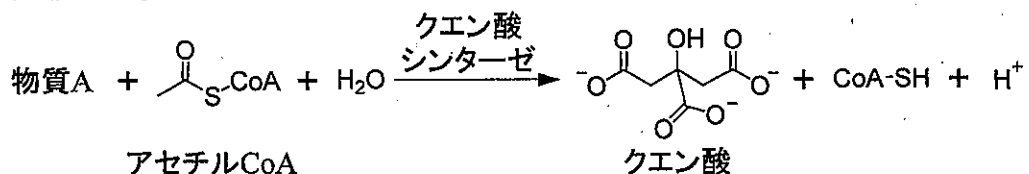
(a) 運動時の筋肉では, ヘキソキナーゼが作用するリン酸化反応から開始する①10段階の酵素反応により, グルコースから (ア) が生成する。この代謝経路は (イ) とよばれ, グルコース 1 分子につき, ATP が (ウ) 分子消費されるが, その後に (エ) 分子合成されるため, 筋収縮のエネルギー源が生み出される。一方, 休止時には, グルコースから (オ) が合成されグルコース源として貯蔵されるが, ②運動時に (オ) は再び分解され, (イ) の経路により ATP が合成される。筋肉のなかでも速筋繊維ではミトコンドリアが少なく, 運動時に (カ) とよばれる代謝経路により, (ア) から (キ) が生成する。この結果, pH が低下するため筋肉が疲労するが, 血液を通じて (キ) が他組織に送り出されるため筋肉への負担が軽減される。③大部分の (キ) は肝臓に送られ, (ク) の代謝経路によりグルコースが合成され, 血液により筋肉に送り返される。④こうして肝臓と筋肉は血液循環を介して代謝サイクルを形成する。

- (1) (ア), (イ) および (オ) ~ (ク) に該当する最も適した語句または物質名を答えよ。また, (ウ) と (エ) には該当する数字を答えよ。
- (2) 下線部①の酵素群のうち, 骨格筋において, この経路の代謝流量を制御する役割を担う中心的な酵素を答えよ。また, その酵素の活性は様々な物質により制御されるが, その活性を阻害する物質を1つ答えよ。
- (3) 下線部①の経路により ATP が合成されることを何とよぶか答えよ。
- (4) 下線部①の経路の酵素の1つであるグリセルアルデヒド-3-リン酸デヒドロゲナーゼ (GAPDH) が触媒する反応のギブズエネルギー変化 ($\Delta G^\circ = +6.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) は正であるのにも関わらず, この反応は進行する。その理由を答えよ。
- (5) 下線部②に記す (オ) の分解は, 副腎髄質より分泌されるホルモンにより促進する。このホルモンの名称を1つ答えよ。
- (6) 下線部③に記すように肝臓でグルコースが合成されると, 激しい運動の後では, 呼吸速度が正常値に戻るまでに時間がかかる。その理由を肝臓における代謝の観点から答えよ。
- (7) 下線部④の代謝サイクルの名称を答えよ。

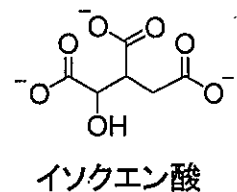
(b) 筋肉のなかでも遅筋繊維ではミトコンドリアが多く、グルコースはアセチル CoA に代謝された後に、⑤ (ケ) とよばれる代謝サイクルにより CO₂ にまで酸化される。この代謝サイクルでは、グルコース 1 分子につき、(コ) 分子の NADH, (サ) 分子の FADH₂, および (シ) 分子の GTP が生成する。GTP は酵素により ATP に相互変換されることから、ATP と同格の分子といえる。NADH と FADH₂ は、ミトコンドリア内膜に存在する電子キャリアに電子を受け渡し、O₂ にまで電子伝達される。この電子伝達に伴い、(ス) がミトコンドリアのマトリクスから膜間部に輸送され、内膜を介して (ス) の濃度勾配ができる。⑥ こうして生じる電気化学ポテンシャルを駆動力として、ATP シンターゼにより ATP が合成される。

(8) (ケ) と (ス) に該当する最も適した語句または物質名を答えよ。また、(コ) ~ (シ) には該当する数字を答えよ。

(9) 下線部⑤の代謝サイクルは、以下の反応式に示すように、クエン酸シンターゼにより物質 A とアセチル CoA が反応しクエン酸が生成するステップから開始される。物質 A の名称と化学構造式を答えよ。化学構造式は以下のクエン酸の構造式にならない記載せよ。



(10) 下線部⑤の代謝サイクルでは、問(9)の反応後にアコニターゼにより、右に示すイソクエン酸が生成する。さらに、イソクエン酸デヒドロゲナーゼにより、イソクエン酸の第二級アルコールがケトンに酸化された後に脱炭酸が起こり、2-オキソグルタル酸が生成する。右に示すイソクエン酸の構造式を解答用紙に記載し、脱炭酸されるカルボキシ基を丸で囲め。



(11) 下線部⑤の代謝サイクルでは、クエン酸が対称面のある光学不活性な分子であるのにも関わらず、アセチル CoA の炭素は 1 回目のサイクルでは、CO₂ にまで酸化されず、2 回目以降のサイクルで酸化される。1 回目のサイクルで酸化されない理由を答えよ。

(12) 下線部⑥に示す ATP 合成機構は、Peter Mitchell により提唱された学説に基づいている。この学説を何とよぶか答えよ。