

無機化学

1. (a) 次の元素について以下の問いに答えよ。

Al Au Br Eu Li Mg Ne Ru U

- (1) s ブロック元素、p ブロック元素、d ブロック元素、f ブロック元素に分類せよ。
 - (2) 常温常圧で単体が固体、液体、気体であるものをそれぞれ書け。
 - (3) 両性元素をあげて「両性」の意味を簡潔に説明せよ。
- (b) 有効核電荷について説明せよ。また、C, N, O, F の元素について有効核電荷と第一イオン化エネルギーの関係を述べよ。

2. (a) 金属イオンと配位原子の相性を「かたさ・やわらかさ」の概念に基づいて簡潔に説明せよ。

- (b) 窒素とリンがとりうる最大原子価の違いとその理由を、それぞれフッ化物を例にあげて述べよ。

3. 以下の化合物について問いに答えよ。

$K_2Ba[Co(NO_2)_6]$ $[Mn(H_2O)_6](ClO_4)_2$ $[Co(NH_3)_5(NO_2)]Cl_2$ $[Cu(gly)_2]$
 $Na_2[CrO_4]$ $[Cr(H_2O)_6]SO_4$ $K_4[Fe(CN)_6]$ $K_3[TiCl_6]$
(gly⁻ = glycinato)

- (a) 異性体が存在するものについて、その異性体の構造を示せ。
- (b) スピン許容 d - d 吸収を示さないものをあげよ。
- (c) ヤーン・テラー効果による構造歪が予想されるものをあげよ。
- (d) $K_4[Fe(CN)_6]$ の結晶場安定化エネルギーを Dq 単位で示せ。
- (e) $K_3[TiCl_6]$ の有効磁気モーメントをスピン・オンリーの式で予測せよ。
- (f) $Na_2[CrO_4]$ においては Cr^{6+} 状態が安定に存在する理由を説明せよ。

有機化学

1. 下の設問(a)~(c)に答えよ。

(a) 次の化合物(1)~(5)の構造式を記せ。ただし、立体化学が問題となるときは立体構造がわかるように記せ。

(1) 2,2,4-trimethylpentanal (2) *trans*-2-ethyl-3-methylcyclopentanone

(3) 3-methyl-4-heptyn-3-ol (4) (*R*)-3-methylcyclooctene

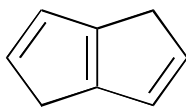
(5) (*2E*, *4E*)-2,4-hexadienoic acid

(b) *cis*-4-*tert*-butylcyclohexanol の 2 - 位の水素の一つをメチル基で置換した化合物について、次の問い(1)~(2)に答えよ。

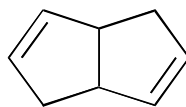
(1) エネルギー的に最も安定な異性体の構造式を、その立体配座がわかるように記せ。

(2) その最安定構造体の 1 - 位と 2 - 位の置換基の立体的な位置関係を表す化学用語を二つ記せ。

(c) 次の化合物 A は、2 当量の強塩基と反応してジアニオンを与える。一方、化合物 B はそのような反応を起こさない。化合物 A から生ずるジアニオンの構造式を書き、化合物 A と化合物 B の反応性の違いを説明せよ。

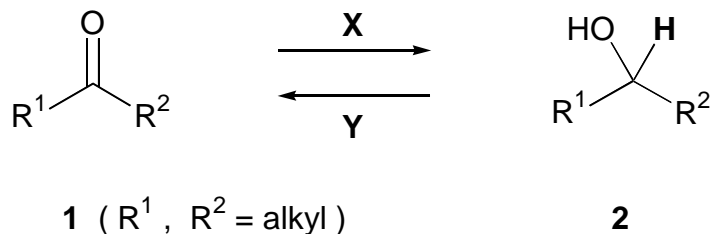


A



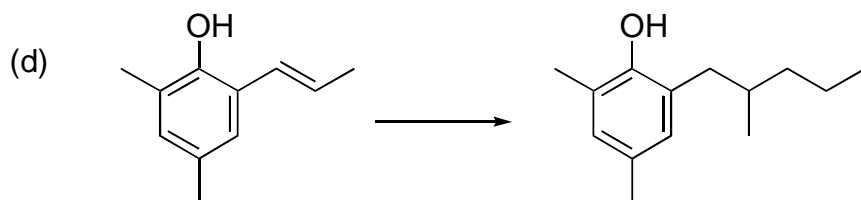
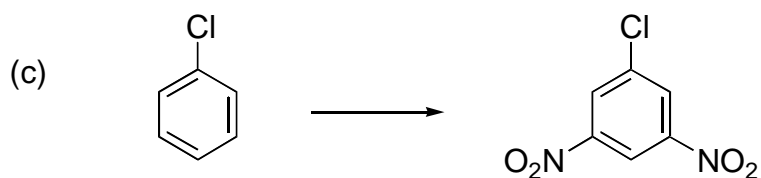
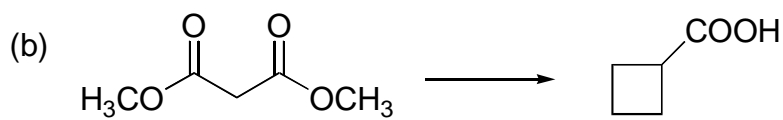
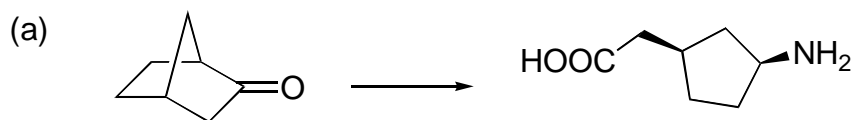
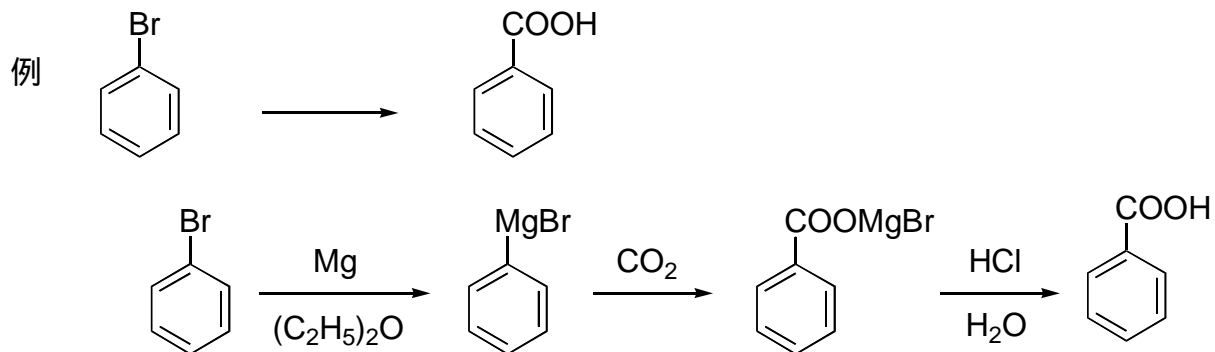
B

2. ケトン1とアルコール2の相互変換(XおよびY)について、下の設問(a)~(c)に答えよ。



- (a) ケトン1からアルコール2への変換Xには、反応様式の違いにより大別できる三つの方法、つまり、HをH⁺イオン、H⁻イオン、あるいはH・ラジカルとして供給する方法、が考えられる。その中の二つの方法について、反応剤を例示して説明せよ。
- (b) アルコール2からケトン1への変換Yに用いられる反応剤を一つあげ、その反応の機構(反応の経路、遷移状態や中間体の構造式、電子の移動)を示す図を記せ。
- (c) アルコール2からケトン1への変換Yにおいて、反応の進行状況を調べるのに有効と思われる機器分析法を三つあげ、それぞれの場合における判定法について、適切な数値をあげて説明せよ。

3. 下の変換(a) ~ (d)を行うための可能な合成経路を次の例にならって示せ。
 合成中間体の構造を示し、工程毎に必要な試薬や条件を記すこと。



構造化学

1. ポテンシャル $V(x)$ が、 L を正の定数として、

$$V(x) = \begin{cases} + & x < -\frac{L}{2} \\ 0 & -\frac{L}{2} \leq x \leq \frac{L}{2} \\ + & x > \frac{L}{2} \end{cases}$$

で与えられる1次元空間内を運動する質量 m の1個の粒子のシュレーディンガー方程式

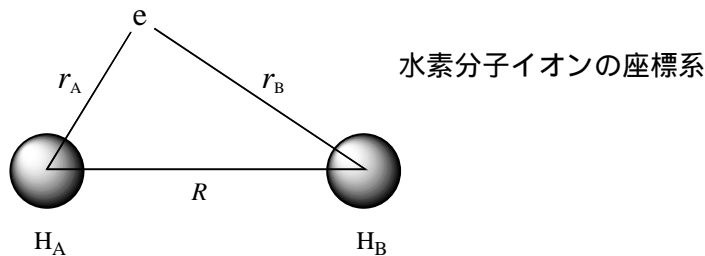
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_n}{dx^2} + V(x)\psi_n(x) = E_n\psi_n(x)$$

について考える。

以下の問いに答えよ。

- 波動関数 $\psi_n(x)$ とエネルギー $E_n (> 0)$ を求めよ。ここで、添字 n はいろいろな波動関数とエネルギーを区別する量子数である。また、波動関数は規格化する必要はない。
- 量子数 n をもつ状態と量子数 n' をもつ状態間の電気双極子遷移が許されるとき、波動関数の偶奇性を考えて、量子数 n と n' の間にどのような関係(選択則)が成立するか答えよ。

2. 次の図は水素分子イオン H_2^+ を示している。



H_A および H_B はプロトン A および B を、また e は電子を表す。 R はプロトン A、B 間の距離を、 r_A および r_B はそれぞれ電子とプロトン A および B 間の距離を表す。水素分子イオン H_2^+ の電子状態の波動関数を次のように表す。

$$\phi = c_1 1s_A + c_2 1s_B \quad (1)$$

ただし、 $1s_A$ および $1s_B$ は水素原子の $1s$ 波動関数を表す。このとき水素分子イオン H_2^+ の電子エネルギーは次のように表せる。

$$E_{\pm} = -E_H + (J \pm K)/(1 \pm S) \quad (2)$$

(複合同順)

- (a) 水素分子イオン H_2^+ の電子エネルギーに関するハミルトニアンを書け。ただし、プロトン A、B 間の距離 R は一定として良い。
- (b) 式(2)の記号 E_H 、 J 、 K および S を H_2^+ のハミルトニアンの項と波動関数を用いて示せ。また E_H 、 J 、 K および S は何と呼ばれるか記せ。
- (c) プロトン A、B 間の距離 R を零から無限大まで変化させると電子エネルギー E_{\pm} はどう変化するかグラフを描いて説明せよ。
- (d) 電子エネルギー E_{\pm} に対応する波動関数(1)の係数 c_1 および c_2 を求めよ。また、波動関数をグラフで示して、電子エネルギー E_{\pm} および水素分子イオン H_2^+ の化学結合について考察せよ。

3. 表 1 は、水分子が属する C_{2v} 点群の指標表である。ただし、 C_2 軸を z 座標とし、分子面を $y z$ 面とする。これを参考にして、以下の問いに答えよ。

- (a) 水分子は基準振動として、対称伸縮振動(ν_1)、変角振動(ν_2)、および、逆対称伸縮振動(ν_3)を有する。3種類の振動それぞれについて、各原子の変位の様子を図示せよ。
- (b) ν_1 および ν_2 は a_1 対称種に属する。 ν_3 はどの対称種に属するか答えよ。
- (c) ν_1 は赤外活性であるかどうか判定せよ。また、ラマン活性であるかどうか判定せよ。
- (d) 水分子の最高被占軌道は b_1 対称種に属する。この軌道から b_2 対称種に属する空軌道へ電子が 1 つ励起された結果生じる励起状態は、どの対称種に属するか答えよ。
- (e) A_1 対称種に属する電子状態から A_2 対称種に属する電子状態への遷移は、電気双極子禁制であることを示せ。また、振動状態の変化をともなう場合には、許容遷移となりうることを示せ。

表 1 C_{2v} 点群の指標表

	E	C_2	$\nu(xz)$	$\nu(yz)$	
A_1	1	1	1	1	z, xx, yy, zz
A_2	1	1	-1	-1	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, xz
B_2	1	-1	-1	1	y, yz

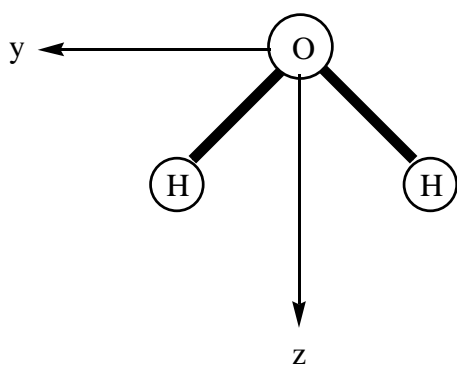


図 1

物理化学

注意：記号として、気体定数に R 、ボルツマン定数に k 、絶対温度に T を用いよ。

1. 次の問いに答えよ。

- (a) (1) 理想気体(完全気体)と実在気体の相違点を二つ記せ。
(2) ファン・デル・ワールズ式は、実在気体の状態方程式の一つである。
 n モルの実在気体についてファン・デル・ワールズ式を書き、用いた記号とその符号も含めて説明を加えよ。
- (b) (1) 熱力学第 1 法則と第 2 法則を組み合わせた内部エネルギー (U) の微分
量を表す熱力学基本方程式を書け。ただし、仕事は体積変化によるもの
のみとし、体積を V 、圧力を P とする。
(2) 次の関係式を導け。

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$$

- (c) (1) 理想気体とファン・デル・ワールズ式に従う実在気体について $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$
を求めよ。
(2) 実在気体が理想気体に近づく条件を記せ。

2. 気体反応 $A \rightarrow B$ について次の問いに答えよ。

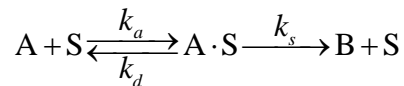
(a) 反応容器に n_A^0 モルの成分 A を入れ、温度 T に保ったところ、 $A \rightarrow B$ の反応が可逆的に進行し、成分 B が生成した。次の問いに答えよ。

(1) B に変化した A の割合を $n_B/n_A^0 = x$ とおき、理想気体を仮定して、反応容器内の混合気体の平均モルギブズ(自由)エネルギー g を x の関数として表わす式を導け。ただし、この条件における純物質 A、B の化学ポテンシャルをそれぞれ μ_A^0 、 μ_B^0 とする。

(2) 反応開始から十分な時間が経過し、平衡状態に達した。平衡状態における x を表わす式を導け。

(3) $\mu_A^0 > \mu_B^0$ のときの g の x による変化の概略を図に描き、平衡状態の位置を矢印で示せ。

(b) ある固体触媒 S を用いると、この反応の速度は増加する。この不均一触媒反応は触媒表面への反応物 A の吸着平衡から始まり、続いて起きる表面反応によって、吸着した A が生成物 B へ変換される。その反応過程は



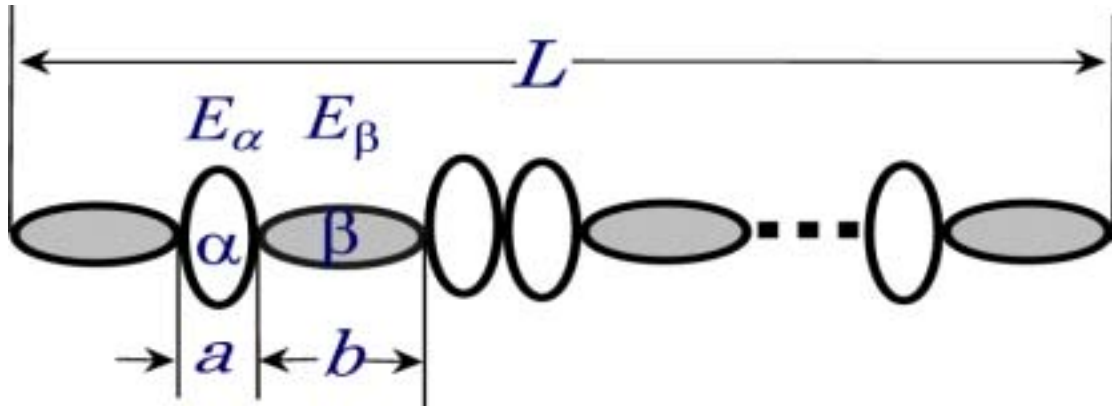
で与えられる。ここで、 k_a と k_d はそれぞれ吸着および脱着反応の速度定数、 k_s は吸着種 $A \cdot S$ の生成物への変換反応の速度定数である。気相中の成分 A のモル濃度を $[A]$ 、触媒表面の反応物の結合サイトの全数を M 、吸着した A によって占められているサイト数を N として、次の問いに答えよ。

(1) A の触媒表面への吸着速度 v_a および触媒表面からの脱着速度 v_d を表わす式を記せ。

(2) 吸着反応の平衡係数を $K_{ads} (= k_a / k_d)$ として、触媒表面のサイト占有率 $\theta (= N / M)$ を表わす式を導け。

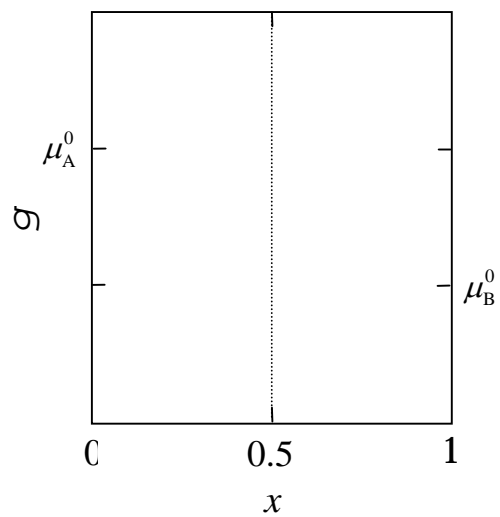
(3) B の生成速度 v_s を M 、 K_{ads} 、 $[A]$ および k_s を用いて記せ。

3. 羊毛ケラチン分子のような、 N 個の単量体が1次元につながってできたひも状分子を考える。各単量体は、 α 、 β の二つの状態を取り、状態 α では長さ a 、エネルギー E_α 、状態 β では長さ b 、エネルギー E_β である。ただし、単量体間の相互作用はないものとする。次の問いに答えよ。



- (a) 状態 α の単量体数が N_α であるとき、ひも状分子のエネルギー $E(N_\alpha)$ 、長さ $L(N_\alpha)$ を与える式を求めよ。
- (b) 状態 α の単量体数が N_α であるとき、ひも状分子の取り得る状態数 $\Omega(N_\alpha)$ を求めよ。
- (c) 温度 T の熱浴に接している、このひも状分子のカノニカル(正準)集団に対する分配関数 Z を E_α 、 E_β 、 N の関数として求めよ。
- (d) 状態 α の単量体数が N_α である確率 $\text{Pr}(N_\alpha)$ を表す式を書け。
- (e) N_α の平均値 $\langle N_\alpha \rangle$ を E_α 、 E_β の関数として求めよ。また、長さ L の平均値 $\langle L \rangle$ を a 、 E_α 、 b 、 E_β の関数として求めよ。

物理化学の問題 2 の解答用紙



分析化学

注意：全ての溶存種の活量係数は1とする。数値計算の場合には、導出の過程がわかるように解答すること。数値は有効数字2桁で示せ。また、単位を必要とする場合には、単位を明記すること。

1. 以下の問いに答えよ。

(a) 酢酸（濃度 C_{HA} ）と酢酸ナトリウム（濃度 C_{NaA} ）からなる pH 緩衝溶液について以下の問いに答えよ。ただし、酢酸の酸解離定数は $\text{p}K_{\text{a}} = 4.7$ とする。必要なら $\log 2 = 0.30$ を用いよ。

(1) 酢酸と酢酸ナトリウムの濃度が十分に高い場合、この緩衝溶液について次の関係式が成り立つことを示せ。

$$K_{\text{a}} = \frac{[\text{H}^+] C_{\text{NaA}}}{C_{\text{HA}}}$$

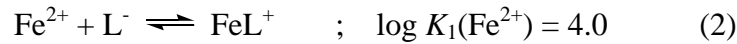
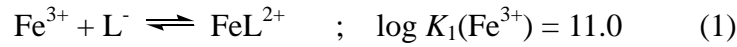
(2) $\text{pH} = 5.0$ で $C_{\text{HA}} + C_{\text{NaA}} = 0.60 \text{ mol dm}^{-3}$ の緩衝溶液がある。この溶液の C_{HA} と C_{NaA} の値を求めよ。

(3) $\text{pH} = 4.7$ で $C_{\text{HA}} + C_{\text{NaA}} = 0.60 \text{ mol dm}^{-3}$ の緩衝溶液 100 cm^3 に濃度 C_{NaOH} mol dm^{-3} の水酸化ナトリウム水溶液 100 cm^3 を加えると $\text{pH} = 5.0$ になった。 C_{NaOH} の値を求めよ。

(b) 水と $\text{pH} = 1.0$ の水溶液に対するホタル石 (CaF_2) の溶解度をそれぞれ求めよ。ただし、フッ化水素酸の酸解離定数を $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ 、ホタル石の溶解度積を $4.0 \times 10^{-11} \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9}$ とする。また、 $\sqrt{10} = 3.2$ 、 $\sqrt[3]{10} = 2.2$ 、

$\sqrt[3]{100} = 4.6$ とする。

2. 酸性水溶液中での鉄イオンと配位子 L^- の錯形成と酸化還元反応について以下の問いに答えよ。ただし、温度 $T = 298 \text{ K}$ 、Faraday 定数 $F = 10^5 \text{ C mol}^{-1}$ 、 $RT \ln 10 = 6.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ とし、次の反応の生成定数 $K_1/\text{mol}^{-1} \text{ dm}^3$ および標準酸化還元電位 E° を用いよ。



- (a) 錯形成平衡の平衡定数 K と標準ギブズエネルギー変化 ΔG° の間に成立する一般式を示せ。また、この関係式を用いて、反応 (1) および (2) に対する標準ギブズエネルギー変化 $\Delta G^\circ(\text{Fe}^{3+})$ および $\Delta G^\circ(\text{Fe}^{2+})$ を計算せよ。
- (b) 標準酸化還元電位はガルバニ電池の起電力で定義される。反応 (3) の起電力を与えるガルバニ電池の構成を例にならって示せ。
例) $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+}(1 \text{ mol dm}^{-3}) || \text{Cu}^{2+}(1 \text{ mol dm}^{-3}) | \text{Cu}$
- (c) 酸化還元反応 $M^+ + e \rightleftharpoons M$ の平衡電位は Nernst 式を用いて $E = E^\circ + \alpha \log [M^+]$ で表される。酸化還元反応 $\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ の平衡電位 E を各イオンの濃度 $[\text{Fe}^{3+}]$ および $[\text{Fe}^{2+}]$ を用いて表せ。また、係数 α/V の値を計算せよ。
- (d) 反応 (3) の標準ギブズエネルギー変化 $\Delta G^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$ を計算せよ。
- (e) 反応 $\text{FeL}^{2+} + e \rightleftharpoons \text{FeL}^+$ の標準ギブズエネルギー変化 $\Delta G^\circ(\text{FeL}^{2+}/\text{FeL}^+)$ を $\Delta G^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$ 、 $\Delta G^\circ(\text{Fe}^{3+})$ および $\Delta G^\circ(\text{Fe}^{2+})$ を用いて表せ。また、この反応の標準酸化還元電位を計算せよ。

3. 次の(a) ~ (d)から3項目を選び、それぞれ100 ~ 200字にまとめて説明せよ。

- (a) GM計数管の不感時間と数え落とし
- (b) 電磁波の共鳴吸収を利用した分析法1例についての原理と特徴
- (c) キレート滴定における指示薬の役割とその原理
- (d) 強酸性陽イオン交換樹脂への Li^+ と K^+ の吸着能の違いとその理由

生物化学

1. 次の文章を読んで下の設問に答えよ。

1953年 F. Sanger らはウシのインシュリンの全アミノ酸配列の解析に成功したが、これがタンパク質の一次構造が決定された最初の例である。この成功は、遊離アミノ基と特異的に反応する試薬 1-fluoro-2,4-dinitrobenzene (FDNB) を Sanger が発見したことによる。インシュリンの構造は図 1 に示すように、A 鎖 (アミノ酸数 21) と B 鎖 (アミノ酸数 30) からなり、両鎖の間にはジスルフィド結合が 2 つ存在する。Sanger らはインシュリンを過ギ酸で酸化したのち、A 鎖と B 鎖を分離することができたが、これも成功の一因となった。

- (a) FDNB と反応したアミノ酸は 2,4-dinitrophenyl (DNP) 誘導体となる。Sanger らは A 鎖から 1 種類、B 鎖から 2 種類の DNP 誘導体を得た。これらの DNP 誘導体についてそれぞれの構造式を書け。
- (b) ペプチドやタンパク質の N 末端アミノ酸の決定においてはその後、FDNB に代わって 1-dimethylaminonaphthalene-5-sulfonyl chloride (通称: Dansyl chloride) が用いられるようになった。その理由は何か、簡潔に説明せよ。
- (c) 現在では、N 末端アミノ酸の決定法を含め、ペプチドやタンパク質の一次構造決定には phenyl isothiocyanate (PITC: 通称 Edman 試薬) が用いられる。この PITC を用いるいわゆる Edman 分解の概略を説明し、FDNB や Dansyl chloride を用いる方法より優れている点をあげよ。
- (d) インシュリンを過ギ酸で酸化したとき、システイン残基の側鎖の構造はどのように変化するか。変化してできた側鎖の構造を示性式で示せ。
- (e) Sanger らによるインシュリンの構造決定実験において、酵素のトリプシンやキモトリプシンがペプチドやタンパク質の限定的な加水分解に使用できることが初めて発見された。これらの酵素の基質特異性についてそれぞれ説明せよ。また、インシュリン A 鎖と B 鎖においてトリプシンで加水分解される部位を、図 1 においてアミノ酸間の結合 (-) に下側から矢印 で示せ。
- (f) インシュリンの A 鎖の立体構造は 2 つの α ヘリックスとこれをつなぐループ構造からなる。ヘリックス構造の一般的な特徴について記せ。
- (g) インシュリンの B 鎖の 23 ~ 26 位に形成される β 構造 (ストランド) は、もう一つのインシュリン分子の B 鎖 23 ~ 26 位 β ストランドと会合して β シートを形成する。これがインシュリン 2 量体となりやすい一因になっている。形成される逆平行 β シート構造を図示せよ。ただし、アミノ酸側鎖はそのアミノ酸の 3 文字表記で記せ。
- (h) X 線結晶構造解析の結果から、インシュリン 2 量体形成には上記 (g) の逆平行 β シート形成を始めとして B 鎖全体が関わっていることが判明している。例えば、2 ~ 18 位に形成される α ヘリックスどうしても相互作用している。ところで、29 位 Lys も 2 量体形成に必須である。Lys 残基にはどのような分子間相互作用が想定されるか、簡潔に説明せよ。また、28 ~ 29 位の Pro Lys を、順序を入れ替えて Lys Pro にすると、ホルモン活性に影響は全くないものの、2 量体になりにくくなることが実験的に証明された。2 量体になりにくくなる理由を推定せよ。

(生物化学 2)

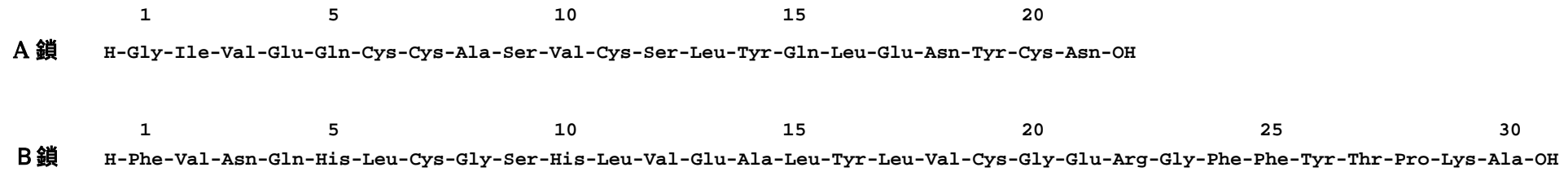


図1 . インシュリンの構造 (A 鎖内では 6 位と 1 1 位のシステイン間にジスルフィド結合がある。一方、A 鎖と B 鎖間では、7 位と 7 位、2 0 位と 1 9 位の間にジスルフィド結合がある。)

(生物化学 3)

2. 次の文章を読んで下の設問に答えよ。

最近、肥満に関係するホルモンが発見された。遺伝的にこのホルモンが作用できないマウスでは、正常なマウスに対し体重が約2倍、体脂肪は5倍増加する。このホルモンの体重調節における機能を明らかにするために、このホルモンをマウスに投与して酵素活性の変動を調べた。その結果、筋肉において、アセチル CoA カルボキシラーゼ活性の低下（生理食塩水投与の対照マウスの約40%）と、アセチル CoA カルボキシラーゼキナーゼ活性の上昇（対照マウスの約300%）が観察された。なお、このときアセチル CoA カルボキシラーゼのタンパク質量は変動しなかった。

- (a) (1) キナーゼが触媒する反応の名称を答えよ。
(2) 活性の上昇したアセチル CoA カルボキシラーゼキナーゼが、アセチル CoA カルボキシラーゼをどのようにして調節しているか説明せよ。
- (b) アセチル CoA カルボキシラーゼはCO₂の固定反応を触媒することが知られている。この反応式を示し、アセチル CoA が変化してできる生成物Pの名称を答えよ。
- (c) (b)の生成物Pは脂肪酸の合成と分解において重要な働きをしている。
(1) 脂肪酸合成におけるPの働きについて説明せよ。
(2) 脂肪酸分解の主要な反応系を何と呼ぶか。名称を記せ。
(3) この分解反応系におけるPの働きを説明し、上記の実験において、この分解系の速さがどのように変化するか予想せよ。
- (d) 実験結果および(a)～(c)の設問をもとに、このホルモンがどのようにして肥満を抑制するか説明せよ。