

令和4年度
九州大学大学院理学府
化学専攻
入学試験問題

化 学

(13:00 ~ 16:00)

注意事項

- 1) 6科目の中から3科目を選択し、解答すること。
- 2) 問題用紙は、各科目、以下の枚数である。
無機化学：4枚，有機化学：5枚，構造化学：7枚
物理化学：4枚，分析化学：6枚，生物化学：5枚
「はじめ」の合図の後に、問題用紙の枚数を確認すること。
- 3) 解答用紙の指定欄に、受験科目名、問題番号、受験番号および氏名を記入すること。
採点時に太い線の箇所で切り離すので、科目名と問題番号は必ず上下2ヶ所の所定欄に記入すること。科目名は、無機化学，有機化学，構造化学，物理化学，分析化学，生物化学のいずれかを記入する。記入漏れがある場合，採点できず零点になることがあるので注意すること。
- 4) 解答用紙は、各科目、以下の枚数である。
無機化学：5枚（うち専用解答用紙2枚），有機化学：3枚，
構造化学：3枚，物理化学：3枚，分析化学：4枚，生物化学：3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，無機化学の問題3(a)と問題3(b)は，それぞれ専用解答用紙に解答すること。
- 5) 整理番号欄には何も記入しないこと。
- 6) 配布された解答用紙12枚は，白紙も含めてすべて提出すること。
- 7) 解答用紙の裏には何も書かないこと。

無機化学

1. 次の設問(a), (b)に答えよ。

(a) 17 族の水素化合物 HF, HCl, HBr, HI に関する以下の問(1), (2)に答えよ。

(1) ブレンステッド酸として強い酸の順に並べ, その順になる理由を答えよ。

(2) 化学結合に含まれるイオン結合性の割合の大きい順に並べ, その順になる理由を答えよ。

(b) 金属では温度が高くなると電気伝導性が減少するのに対し, 半導体では温度が高くなると電気伝導性が増加する。この理由をバンド理論により説明せよ。

2. 金属カルボニル錯体に関する以下の設問(a)~(e)に答えよ。

(a) $M(\text{CO})_4\text{X}_2$ (X はハロゲン化物イオン)には幾何異性体 A と B が存在する。化合物 A, B の固体の IR スペクトルを比較すると, CO の伸縮振動(ν_{CO})の吸収帯が A では1つ, B では4つ観測された。化合物 A および B の構造を図示せよ。

(b) 化合物 A, B において, 2つの X のうちの1つを Y に置換した $M(\text{CO})_4\text{XY}$ を考える。それぞれの構造が属する点群を答えよ。

(c) $\text{V}(\text{CO})_6$ と $\text{Cr}(\text{CO})_6$ の ν_{CO} の吸収帯を比較すると, どちらが長波長側に観測されるか。その理由と共に答えよ。

(d) $\text{Fe}(\text{CO})_6$ と $\text{Fe}(\text{CO})_5$ を比較すると, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の方が安定である。その理由を答えよ。

(e) $\text{Mn}(\text{CO})_5$ の場合は, 二量化して $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ として安定化する。この構造を図示せよ。

3. 無機化合物に関する以下の設問(a), (b)に答えよ。

(a) 次の問(1)~(3)に答えよ。

(1) Ni 触媒の存在下における約 800 °Cでのメタンと水との反応の化学反応式を書け。
また、この反応の2つの生成物の混合物は何と呼ばれるか答えよ。

(2) ナトリウムと酸素の反応によって生じる安定な酸化物の名称を答えよ。また、このナトリウムの酸化物と水との反応の化学反応式を書け。

(3) 酸化ベリリウムと四塩化炭素の反応の化学反応式を書け。また、この反応によって生じるベリリウムの化合物が結晶中においてどのような構造をとっているか、理由とともに答えよ。

(b) 必要に応じて以下に示す結合エネルギー値を用いて、問(1)~(3)に答えよ。

O-O 単結合エネルギー:142 kJ/mol

O=O 二重結合エネルギー:498 kJ/mol

S-S 単結合エネルギー:226 kJ/mol

(1) 硫黄単体において、もっとも安定な物質は S₈分子である。その分子構造を図示し、点群を決定せよ。

(2) 酸素単体において、O₈分子は取りえないことを証明せよ。

(3) ラマンスペクトル測定では、O=O と S=S の伸縮振動ピークはどちらが高波数に観測されるか、結合エネルギーの観点から説明せよ。

4. 以下の文章を読み、それに関連する設問(a)~(d)に答えよ。

$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ および $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ はいずれも高スピン錯体であり、一方は八面体形を有し、他方は八面体からの歪みを有する。後者のヤーン・テラー歪みは、一般に結晶中で固定され、溶液中においては時間とともに変化している。また、①これら二種の錯イオンの一方に対する d-d 遷移吸収帯の分子吸光係数は他方に比べ著しく小さい。

ルドルフ・マーカスは電子移動反応に関する重要な理論を提唱し、ノーベル化学賞を受賞した。マーカスは、反応物の構造を生成物の最安定構造まで変形させるために要する再配向エネルギー λ を用い、電子移動反応の活性化自由エネルギーを表す式を導いた。他方、ヘンリー・タウベは②反応に関与する錯イオンの配位子交換反応速度の違いをうまく利用し、電子移動反応の機構が外圏型と内圏型の二種に分類されることを明らかにし、ノーベル化学賞を受賞した。例えば、 $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ と $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ を弱酸性の水溶液中において1:1の比で混合した後に進行する電子移動反応について検討し、その生成物の構造を決定することにより内圏電子移動について明らかにした。

(a) 一方のマンガン錯イオンが構造上の歪みを生じる理由について、図を用いて説明せよ。どのような構造上の歪みであるかも図示せよ。

(b) 下線部①について、d軌道の電子占有状態を表すエネルギー準位図を描き、説明せよ。

(c) $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ と $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ の電子移動反応で生成する中間体、および生成物を化学反応式で記せ。ただし、反応式には各錯イオンの配位構造を表す構造式も記せ。

(d) 下線部②について説明せよ。

有機化学

1. 以下の設問(a)~(d)に答えよ。

(a) 化合物 **1**~**6** 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: prop-2-yn-1-ol

2: *N*-benzyl-*N*-ethylpropan-1-amine

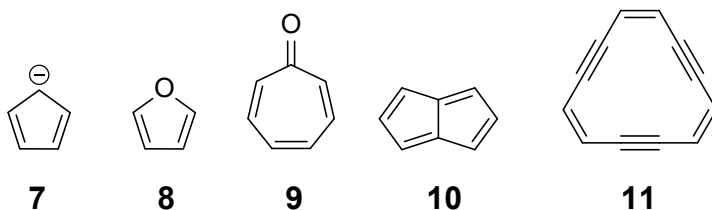
3: (*R*)-penta-2,3-diene

4: bicyclo[2.2.1]heptane

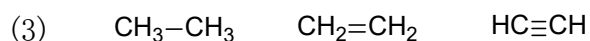
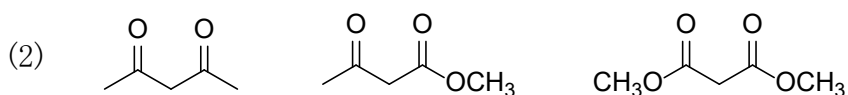
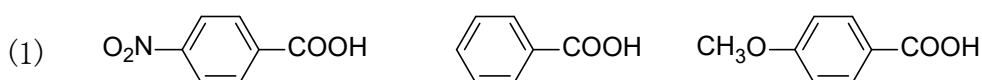
5: peroxyethanoic acid

6: (*R*)-2-(6-methoxynaphthalen-2-yl)propanoic acid

(b) Hückel 則を考えると、化合物 **7**~**11** の π 共役している電子数をそれぞれ答えよ。また、芳香族性を示すものと示さないものに分類せよ。



(c) 次の化合物の組 (1)~(3)について、それぞれ pK_a の値が最も小さいものを記し、さらに酸性度が最も高い水素原子を1つ選び丸で囲め。



(d) 次ページの図1と図2は、それぞれ *N,N*-dimethylacetamide の IR および ^1H NMR スペクトルである。これらのスペクトルに関する以下の問(1)~(3)に答えよ。

(1) *N,N*-dimethylacetamide の共鳴構造式を記せ。

- (2) IR スペクトルについて、飽和ケトンよりも低波数側 (1662 cm^{-1}) にカルボニル基の伸縮振動が観測される理由を述べよ。
- (3) $^1\text{H NMR}$ スペクトルについて、 $6\text{ }^\circ\text{C}$ において観測されるピーク **a**~**c** をそれぞれ帰属せよ。また、温度が変化するとスペクトルが変化する理由を述べよ。

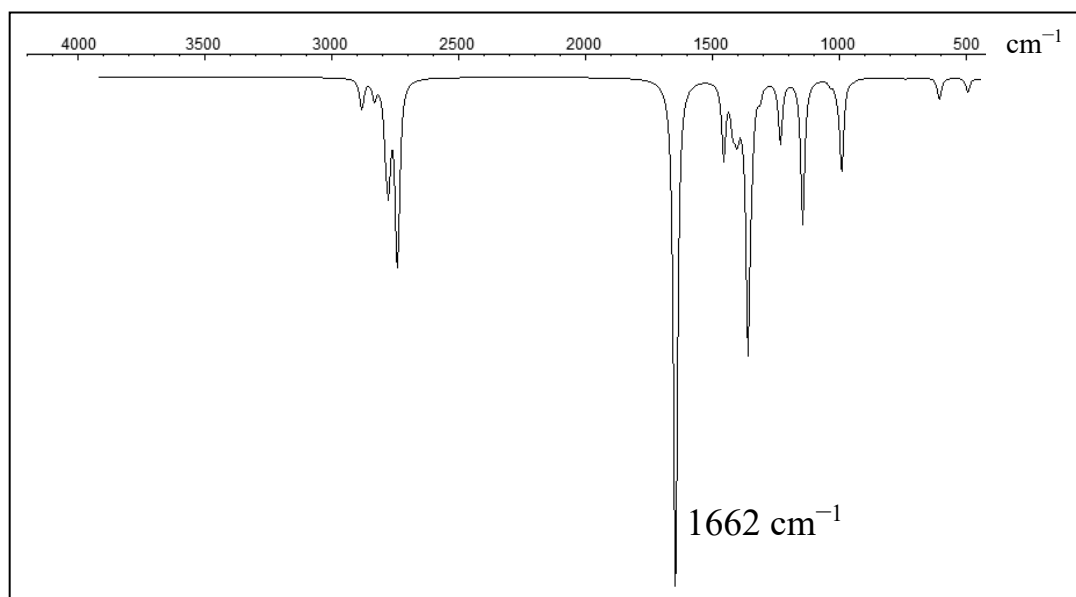


図1. *N,N*-dimethylacetamide の IR スペクトル

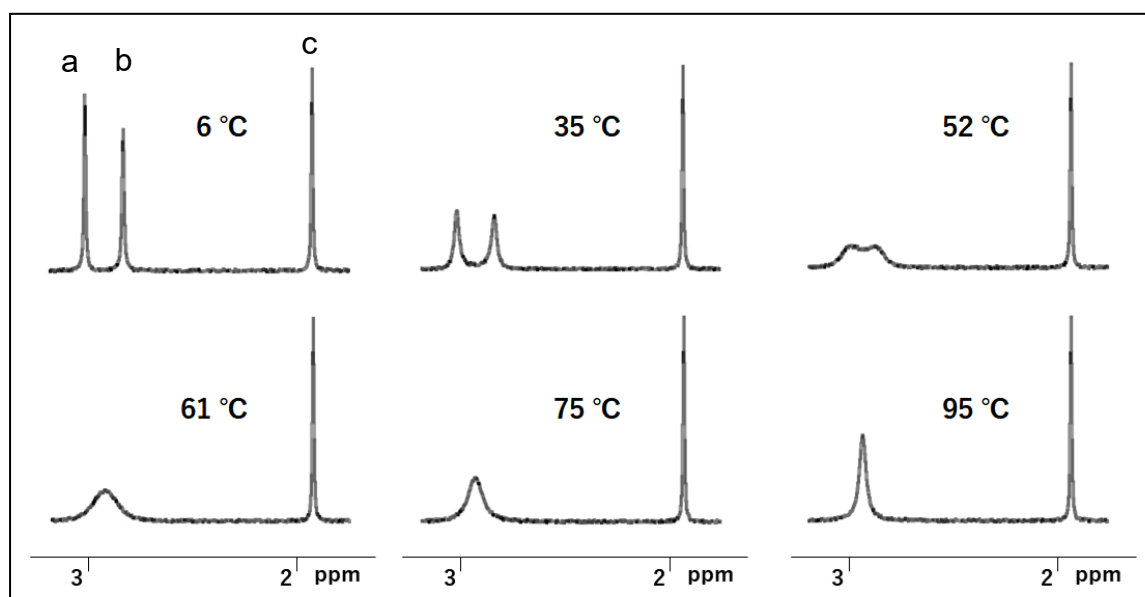
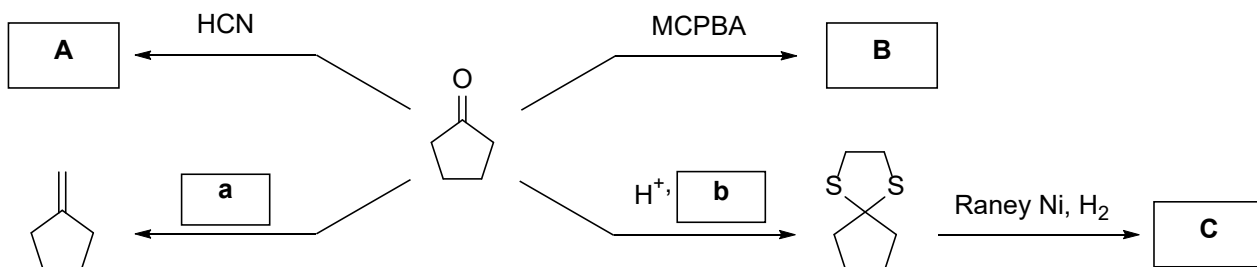


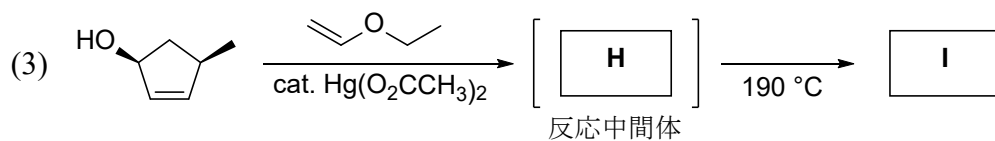
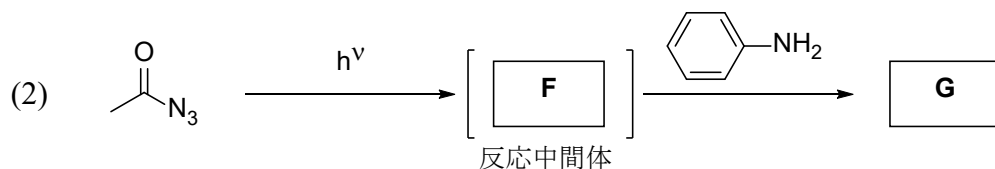
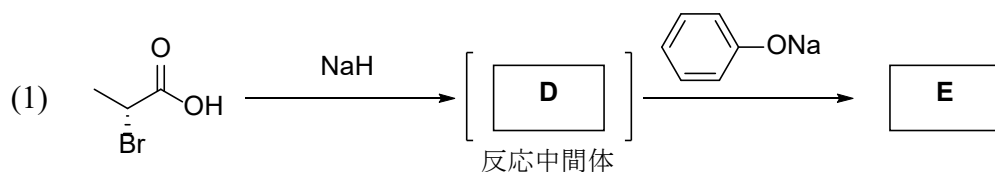
図2. *N,N*-dimethylacetamide の各測定温度における $^1\text{H NMR}$ スペクトル

2. 以下の設問(a)~(c)に答えよ。

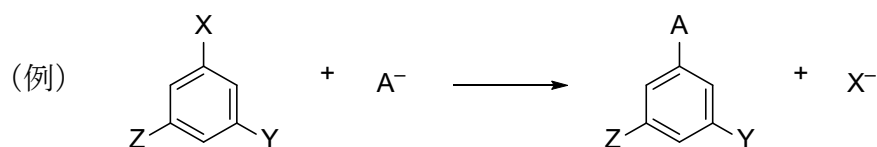
(a) 次のシクロペンタノンをもととする反応について、主生成物 **A**~**C** および試薬 **a**, **b** の構造式を記せ。MCPBA はメタクロロ過安息香酸を示す。



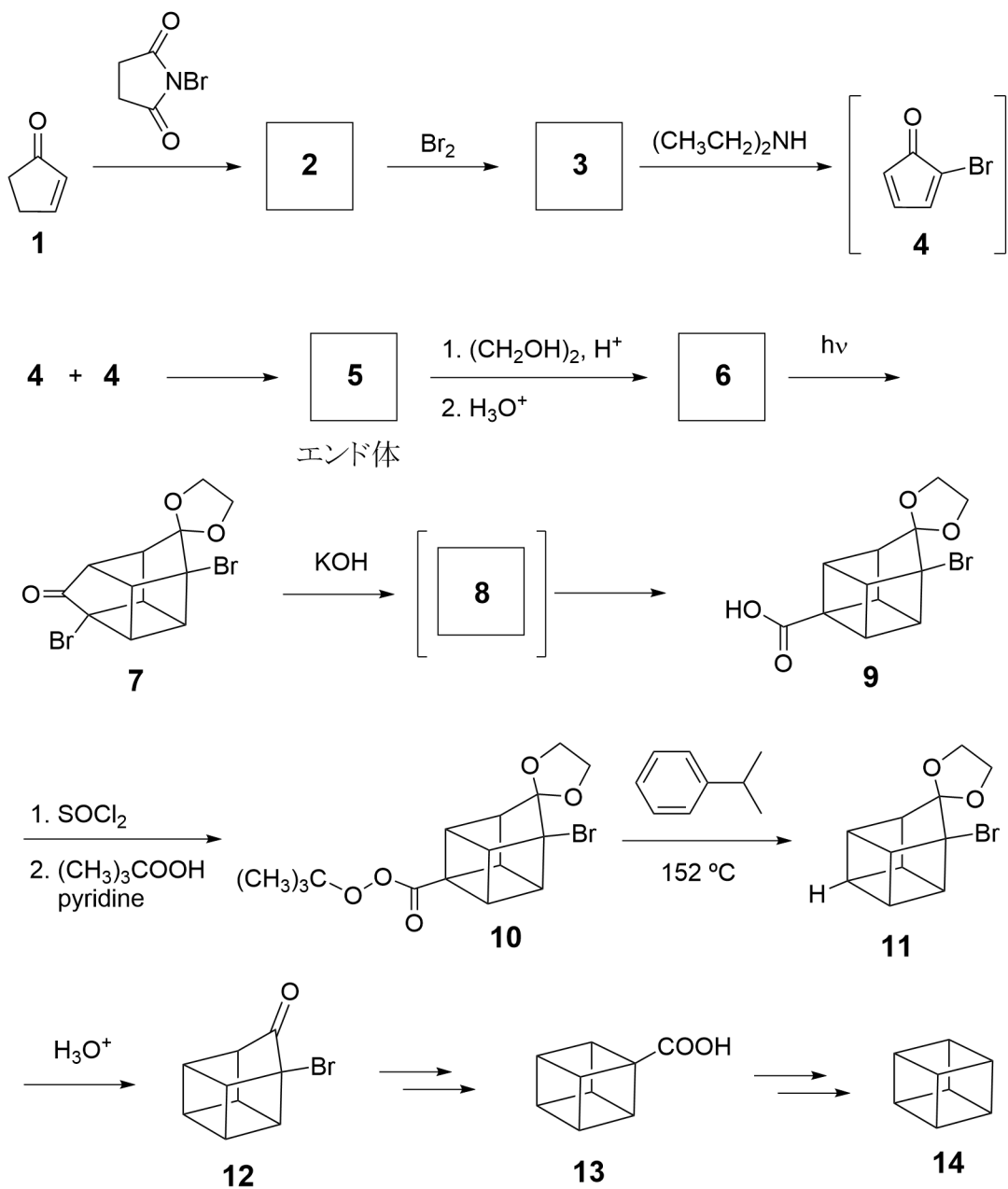
(b) 次の反応(1)~(3)について、反応中間体 **D**, **F**, **H**, および主生成物 **E**, **G**, **I** の構造式を記せ。ただし、立体異性体を考慮すべきものは、立体化学が分かるように記すこと。



(c) 芳香族求核置換反応を1つ選び、次の例にならって具体的に記せ。さらに、反応機構を反応中間体の共鳴構造式とともに記せ。なお、非共有電子対や電荷も示すこと。



3. 次の合成経路に関して、以下の設問(a)～(f)に答えよ。



(a) 化合物 **2**, **3** の構造式を記せ。ただし、立体化学は考慮しない。

(b) 化合物 **4** は単離されず、直ちに Diels-Alder 反応による二量化が進行して、エンド体 **5** が単一の生成物として得られた。次の問(1)～(3)に答えよ。

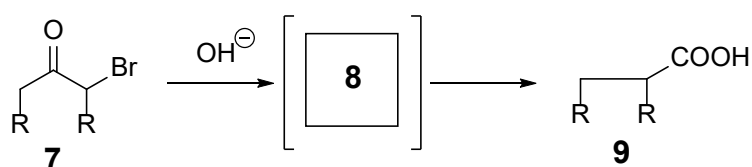
(1) 生成する可能性のあるすべてのエンド体の構造式を立体化学が分かるように記せ。分子間で新たに結合が生成した部分に関しては、水素原子を省略せずに記すこと。ただし、鏡像異性体については、どちらか一方のエナンチオマーのみを記せばよい。

(2) 問(1)で記した構造式の中で、エンド体 **5** であるものを丸で囲め。

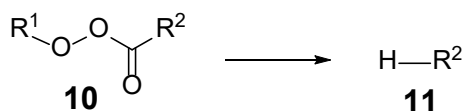
(3) エンド体 **5** が得られた理由を述べよ。

(c) 化合物 **5** に存在する2つのカルボニル基をアセタールに変換した後、部分的な加水分解を行うと、モノアセタール **6** が生成した。化合物 **6** に対して光反応を行うと、化合物 **7** が得られた。化合物 **6** の構造式を記せ。ただし、鏡像異性体については、どちらか一方のエナンチオマーのみを記せばよい。

(d) 化合物 **7** は、中間体 **8** から転位反応が起こることで化合物 **9** へと変換された。中間体 **8** の構造式を記せ。構造式は次の様に略した形を用いること。また、転位反応における電子対の移動も曲がった矢印(\curvearrowright)を使って記せ。



(e) 化合物 **10** から化合物 **11** が生成するときのラジカル反応機構を段階的に記せ。構造式は次の様に略した形を用いること。電子の移動は曲がった片羽矢印(\curvearrowright)を使って記せ。



(f) 化合物 **14** の構造から予想される性質を答えよ。

構造化学

1. ヘリウム原子に関する、以下の設問(a)～(d)に答えよ。

- (a) ヘリウム原子の基底状態の電子配置は $(1s)^2$ である。1s 軌道関数を ϕ_{1s} 、スピン関数を α, β と表したときの波動関数を書け。ただし、 ϕ_{1s} は規格化されているものとする。解答にあたって、電子の空間座標とスピン座標をまとめて、何番目の電子かだけを区別する形で $\phi_{1s}(1)\alpha(1)$ のように単に数字 1, 2 と略記してよい。
- (b) 設問(a)で答えた波動関数が電子の交換に対する反対称性を満たすことを示せ。
- (c) 次に、水素様原子の波動関数を試行関数として利用して、基底状態にあるヘリウム原子のエネルギーを、変分法により求めることを考える。ヘリウム原子核は、電子に比べ十分に重く、原点に固定されているものとする、ヘリウム原子のハミルトニアンは以下の式で与えられる。

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^2 \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i|} \right] + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}$$

ここで、 Δ_i はラプラス演算子、 \mathbf{r}_i は*i*番目の電子の座標を表し、その他の記号は次の物理量に対応する。 e : 電気素量, ϵ_0 : 真空の誘電率, m : 電子の質量, $\hbar = h/2\pi$: h はプランク定数
以下の問(1)～(4)に答えよ。

- (1) 原子番号 Z の水素様原子のハミルトニアン \hat{h}_i を答えよ。なお、水素様原子とは原子核 1 個と電子 1 個からなる原子である。
- (2) 問(1)で求めた \hat{h}_i を用いて、ヘリウム原子のハミルトニアン \hat{H} を書き表せ。
- (3) 規格化された 1s 軌道関数が

$$\phi_{1s}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Z}{a_0} |\mathbf{r}|} \quad (a_0 > 0)$$

で与えられたとき、ヘリウム原子の基底状態のエネルギー期待値を求めよ。ただし、原子番

号 Z の水素様原子に対する $\phi_{1s}(\mathbf{r})$ のエネルギー期待値が $-Z^2 e^2 / 8\pi\epsilon_0 a_0$ であることと、以下の積分公式を用いて良い。

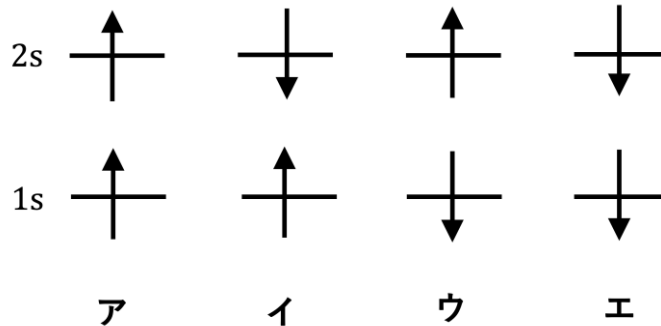
$$\int \frac{1}{|\mathbf{r}|} e^{-a|\mathbf{r}|} d\mathbf{r} = \frac{4\pi}{a^2}, \quad \int \int \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} e^{-a(|\mathbf{r}| + |\mathbf{r}'|)} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' = \frac{20\pi^2}{a^5}$$

ただし、積分区間はいずれも全空間である。

(4) Z を変分パラメータとして、ヘリウム原子のエネルギー期待値が最小となる Z を求めよ。

(d) 次に、ヘリウム原子の励起状態について考える。以下の問(1)と(2)に答えよ。

(1) $(1s)^1(2s)^1$ に対応する電子配置は、下図に示す4通りが考えられる。



配置ア～エに対して、それぞれ合成磁気量子数 M_L および合成スピン磁気量子数 M_S を求めよ。なお、一電子の磁気量子数を m_l 、スピン磁気量子数を m_s としたとき、 $M_L = \sum_i (m_l)_i$ 、 $M_S = \sum_i (m_s)_i$ であることを用いて良い。

(2) $(1s)^1(2s)^1$ に対応するスペクトル項をすべて答えよ。

2. 水分子(H₂O)の分子軌道に関する以下の文を読み、設問(a)~(h)に答えよ。

図 2.1 に示すように、二個の水素原子(以下、水素)が y 軸上かつ z 軸に対して対称な位置にあり、酸素原子(以下、酸素)が z 軸上にあるとする。以下では、水素の $1s$ 軌道と酸素の $1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ 軌道の相互作用から、水分子の分子軌道の成り立ちを考える。方針としては、水素の $1s$ 軌道が同位相および逆位相で重なり合うことで、それぞれ(ア)軌道 ϕ_α および(イ)軌道 ϕ_β ができるので、それらをまとめて扱う。

①分子軌道 ϕ_1 は、ほぼ酸素の $1s$ 軌道と見なすことができる。 そのため、②その軌道エネルギーは分子の種類に大きく依存しない。 酸素の $2p_x$ 軌道は、 yz 面に対して(ウ)であり、 ϕ_α と ϕ_β は yz 面に対して(エ)であるので、酸素の $2p_x$ 軌道は、 ϕ_α と ϕ_β のどちらとも相互作用をしない。よって、同軌道は(オ)軌道となり、単独で分子軌道 ϕ_3 となる。酸素の $2p_y$ 軌道は、 xz 面に対して(カ)であり、同じ対称性を持つ(キ)と相互作用する。その結果、二つの分子軌道 ϕ_5 および ϕ_7 ができる。酸素の $2s$ および $2p_z$ 軌道は、 xz 面に対して(ク)であるから、同じ対称性を持つ(ケ)と相互作用する。したがって、計三つの分子軌道 ϕ_2, ϕ_4, ϕ_6 ができる。以上が、水分子の7つの分子軌道 $\phi_1 \sim \phi_7$ の成り立ちである。

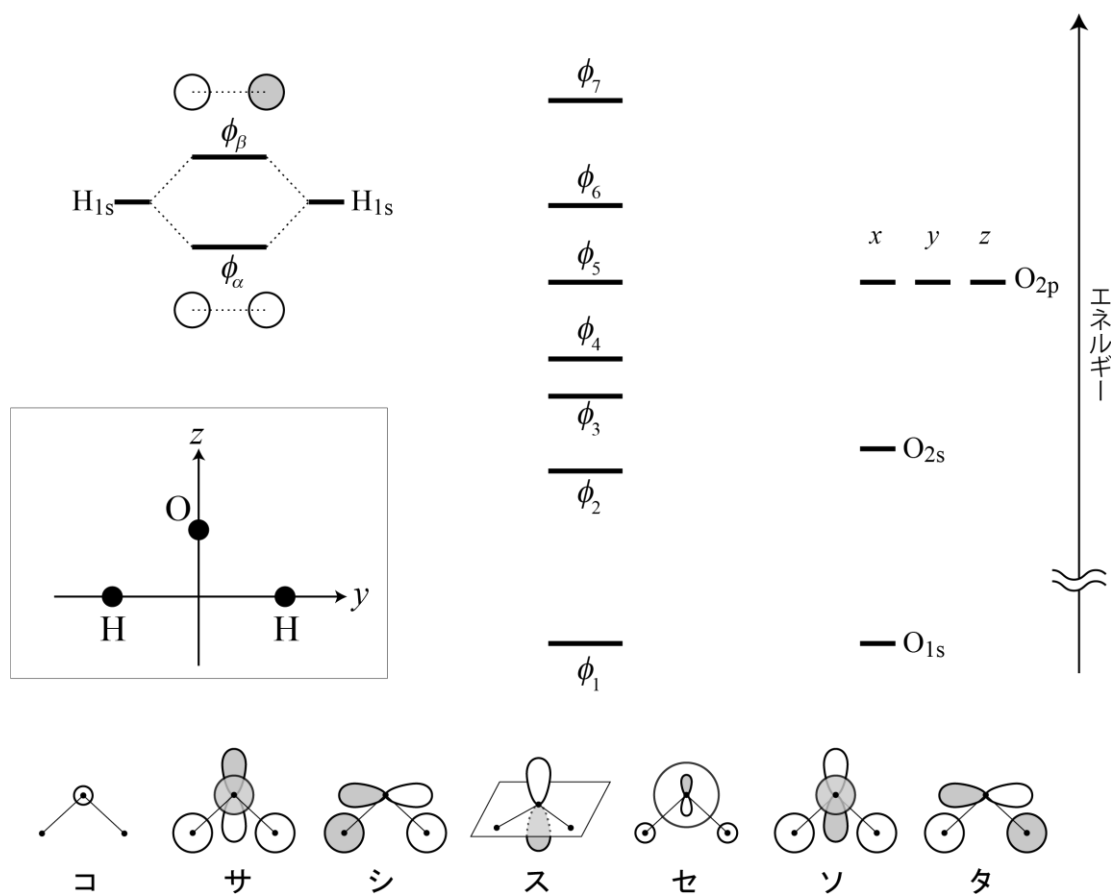


図 2.1 水分子(H₂O)の分子軌道ダイアグラム

- (a) 上記の(ア)～(ケ)に入る適切な語句または記号を以下の四角の中から選んで答えよ。(重複可)

対称	反対称	結合性	反結合性	非結合性	ϕ_α	ϕ_β
----	-----	-----	------	------	---------------	--------------

- (b) 下線部①について、その理由を簡単に説明せよ。
- (c) 下線部②について、 ϕ_1 のこのような特徴を利用すれば、酸素の元素分析が可能となる。 ϕ_1 の軌道エネルギーを -558 eV とした時、波長 1.24 nm のX線で ϕ_1 の電子一つをイオン化した際に発生する光電子の運動エネルギーを eV 単位で求めよ。なお、イオン化においてKoopmansの定理が成立すると仮定する。必要であれば以下の定数を用い、答えは有効数字3桁で記せ。

光速 $c = 2.998 \times 10^8\text{ ms}^{-1}$, 電気素量 $e = 1.602 \times 10^{-19}\text{ C}$, プランク定数 $h = 6.626 \times 10^{-34}\text{ Js}$

- (d) 図2.1に示した分子軌道の概形(サ～タ)と $\phi_2 \sim \phi_7$ を、以下の解答例にならい対応させよ。

解答例 コ: ϕ_1

- (e) 下表は C_{2v} の指標表である。以下の解答例にならい、 $\phi_2 \sim \phi_7$ の対称種(対称性)を答えよ。

解答例 $\phi_1: a_1$

表 2.1 C_{2v} 点群の指標表

C_{2v}	E	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1

- (f) $\phi_2 \sim \phi_7$ のうち、最高被占軌道(HOMO)および最低空軌道(LUMO)に対応する軌道を、それぞれ答えよ。

- (g) 図 2.2 は、水分子など、 H_2A 型分子の Walsh ダイアグラムであり、結合角 HAH に対して $\phi_2 \sim \phi_5$ のエネルギーがどのように変化するかを表している。 ϕ_5 のエネルギーが結合角に対して依存しない理由を説明せよ。
- (h) 図 2.2 の Walsh ダイアグラムを用いて、基底電子状態における水分子の最安定構造が屈曲型となる理由を説明せよ。

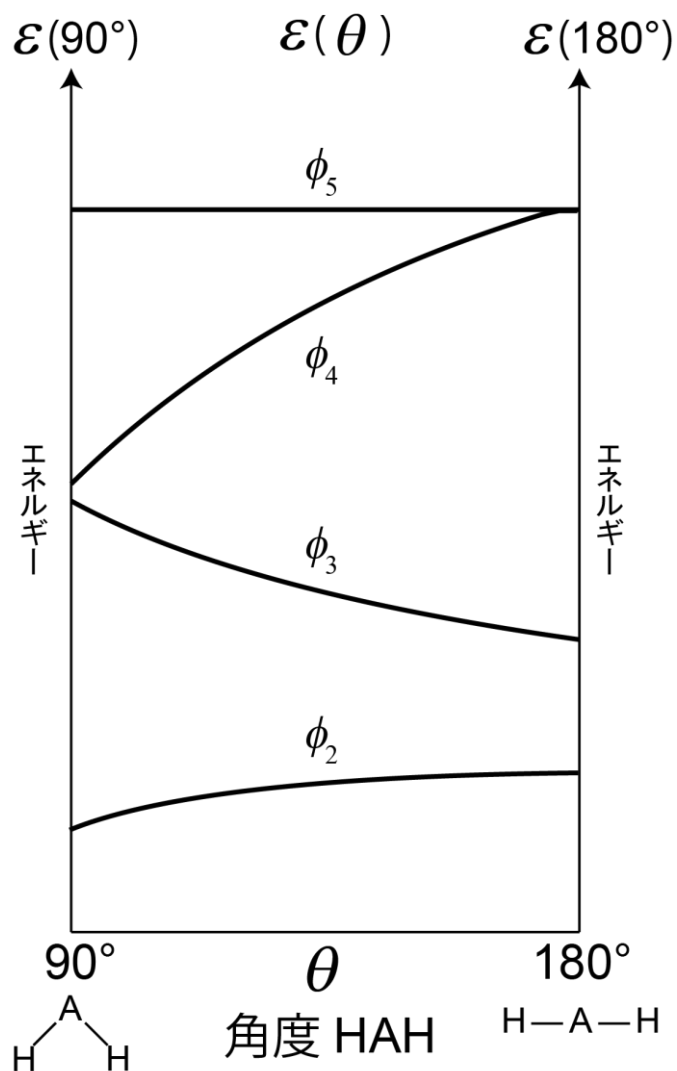


図 2.2 H_2A 型分子の Walsh ダイアグラム

3. 以下の文を読み, 設問(a)~(h)に答えよ。

フルオロベンゼン C_6H_5F は C_{2v} 点群に属する。表 3.1(次ページ)は C_{2v} 点群の指標表である。ただし, 座標軸は図 3.1(次ページ)のようにとる。フルオロベンゼンの分子軌道のうち, 最高被占軌道(HOMO)は b_1 対称種(対称性), 最低空軌道(LUMO)は a_2 対称種に属する。図 3.2(次ページ)は, フルオロベンゼンのような分子の状態図(Jablonski ダイアグラム)であり, 基底電子(S_0)状態, 最低励起一重項(S_1)状態および最低励起三重項(T_1)状態が示されている。図 3.2 中の番号 1~6 は, 種々の輻射・無輻射過程を表している。

- (a) フルオロベンゼン分子について, 振動運動の自由度の数を答えよ。
- (b) 設問(a)の個数存在する振動モードは, C_{2v} 点群の 4 種類の対称種に分類される。その中で, 赤外活性を示す振動が属する対称種を全て答えよ。
- (c) 吸収スペクトルを測定した際, S_0 状態のゼロ点振動準位から S_1 状態のゼロ点振動準位への遷移(0-0 バンド)が観測されるか否か, 理由とともに答えよ。ただし, S_1 状態は, HOMO の 1 電子が LUMO へ遷移した状態であると考えてよい。
- (d) 吸収スペクトルを測定した際, S_0 状態のゼロ点振動準位から S_1 状態の b_1 対称種に属する振動準位への遷移は観測されない。その理由を説明せよ。
- (e) 設問(d)の場合とは異なり, S_1 状態の a_2 および b_2 対称種に属する振動準位への遷移は観測される。これらの遷移によるバンド群の強度分布はどのようにして決まるか, 簡単に説明せよ。
- (f) 図 3.2 中の過程 1, 3 および 4 の速度定数の和 $k_1 + k_3 + k_4$ の値を求めるためには, どのような実験を行えばよいか, 簡単に説明せよ。
- (g) 図 3.2 中の過程 1~6 について, 真空中に孤立した分子では起こらない過程の番号を全て答え, その理由を説明せよ。
- (h) 図 3.2 中の過程 1~6 について, フルオロベンゼンとブロモベンゼン C_6H_5Br を比較したとき, 後者において速度が増大する過程の番号を全て答え, その理由を説明せよ。

表 3.1 C_{2v} 点群の指標表

	E	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	
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

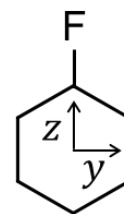


図 3.1 座標軸
(分子面は yz 面)

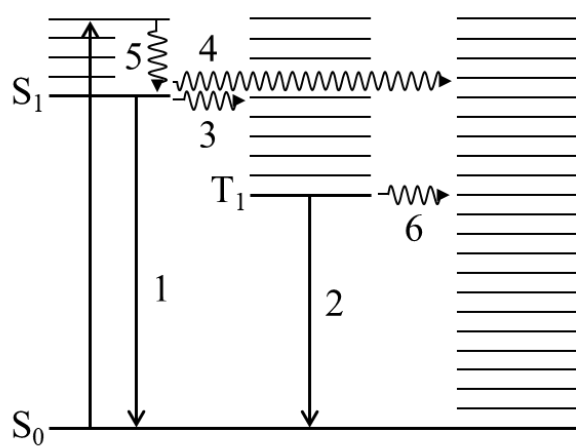


図 3.2 状態図 (Jablonski ダイアグラム)

物理化学

1. 純物質の相平衡に関して以下の設問 (a)~(e) に答えよ。

- (a) ギブズエネルギー G を温度 T と圧力 p の関数とみなした場合の全微分式を記せ。
- (b) 純物質では、1 モルあたりのギブズエネルギー (モルギブズエネルギー) G_m がその成分の化学ポテンシャルである。気相と液相が平衡状態で共存しているとき、気相のモルギブズエネルギー $G_m(g)$ と液相のモルギブズエネルギー $G_m(l)$ の間の関係式を記せ。
- (c) 物質 1 モルあたりの蒸発エントロピー $\Delta_{\text{vap}}S_m$ と蒸発エンタルピー $\Delta_{\text{vap}}H_m$ 、および沸点 T_b の間の関係式を記せ。
- (d) 物質の相図における気相-液相の相境界の傾きを表すクラペイロンの式

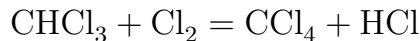
$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}S_m}{\Delta_{\text{vap}}V_m}$$

を導出せよ。ここで、 $\Delta_{\text{vap}}V_m$ は蒸発に伴うモル体積の変化である。

- (e) 1.013×10^5 Pa において $T_b = 350$ K であり、 $\Delta_{\text{vap}}H_m = 30.0$ kJ mol⁻¹ である物質について、この物質の蒸気圧が 1.013×10^4 Pa となる温度を有効数字 3 桁で求めよ。ただし、気相は理想気体の状態方程式に従うとする。必要であれば以下の定数値を用いよ。気体定数： $R = 8.31$ J K⁻¹ mol⁻¹、 $\ln 10 = 2.30$ 。答えを導く過程も書け。

2. 以下の文章を読んで、設問 (a)~(d) に答えよ。

気相におけるクロロホルムの光化学的塩素化反応



は、塩素分子の圧力が十分に高いとき、以下に示す反応機構で進むと考えられる。



ここで、 $h\nu$ は光子エネルギー (h : プランク定数, ν : 光の振動数) である。反応 (i) で、光子が単位時間、単位面積当たり塩素に吸収される数を I_1 とするとき、光化学反応 (i) の反応速度は塩素濃度によらず I_1 のみで決まるものとする。つまり反応 (i) の右向きの反応速度 v_1 は、 $v_1 = I_1$ で表せるものとする。また、 k_2, k_3, k_4 はそれぞれ反応 (ii), 反応 (iii), 反応 (iv) の速度定数である。

(a) 上記の化学反応式中の **ア** ~ **ウ** に対応する化学式を答えよ。

(b) **ア** の生成速度 $\frac{d[\text{ア}]}{dt}$ および **イ** の生成速度 $\frac{d[\text{イ}]}{dt}$ を $I_1, k_2, k_3, k_4, [\text{Cl}_2], [\text{CHCl}_3], [\text{ア}], [\text{イ}], [\text{ウ}]$ を用いて表せ。ただし **ア**, **イ**, **ウ** は設問 (a) で答えた化学式を用いて答えること。

(c) **ア**, **イ** に対して定常状態近似を適用すると、**イ** の濃度 $[\text{イ}]$ は以下の形式で表すことができる。

$$[\text{イ}] = \alpha[\text{Cl}_2]^\beta$$

このとき、設問 (b) の結果を用いて α, β を求めよ。導出過程も示すこと。

(d) 設問 (c) の結果を用いると、**ウ** の生成速度 $\frac{d[\text{ウ}]}{dt}$ は以下の形式で表せる。

$$\frac{d[\text{ウ}]}{dt} = \gamma([\text{Cl}_2])^\eta + \xi$$

このときの γ, η, ξ を求めよ。導出過程も示すこと。

3. 以下の設問 (a)~(g) に答えよ。なお、ボルツマン定数は k_B とする。また、必要に応じて以下の近似式を用いて良い。

スターリングの近似 ($N \gg 1$)

$$\ln N! \simeq N \ln N - N$$

$\ln(1 + \epsilon)$ の多項式展開の 0 次、および 1 次近似 ($\epsilon \ll 1$)

$$\ln(1 \pm \epsilon) \simeq 0 \pm \epsilon$$

図 1 に示すような格子気体系を考える。ここでは、黒丸で示された区別できない分子がマス目の中に配置されている。ただし、分子同士は互いに重ならず、1つのマス目(体積 v) に入る分子の個数は 0 か 1 であるとする。

(a) マス目の数が 4 個、分子の個数が 2 個であるときの配置のパターン数 $W(4, 2)$ を答えよ。

(b) マス目の数が N 個、分子の個数が m 個であるときの配置のパターン数 $W(N, m)$ を答えよ。階乗の記号 $!$ を用いて表せ。

(c) 設問 (b) の系のエントロピー $S(N, m)$ を $W(N, m)$ を用いて表せ。

(d) 設問 (b) の系の体積 V を上で与えられた文字を用いて答えよ。

(e) 希薄条件 $N \gg m$ で考える。このとき、スターリングの近似および多項式展開の 0 次近似を用いることで、理想気体の状態方程式 $P = mk_B T/V$ が得られることを示せ。ここで、 P は圧力、 T は系の温度である。なお、計算の過程も書け。

(f) 設問 (e) で多項式展開の 1 次近似まで含めると、 $P = k_B T[(m/V) + v(m/V)^2]$ となることを示せ。なお、計算の過程も書け。

(g) 分子間引力に由来する係数を a 、分子間斥力に由来する係数を b とするとき、ファンデルワールスの状態方程式は以下のように記述することができる。

$$\left(P + a \frac{m^2}{V^2} \right) (V - bm) = mk_B T$$

このとき、希薄高温条件では $v = b$ となることを示せ。設問 (f) で求めた式 $P = k_B T[(m/V) + v(m/V)^2]$ を用いて良い。

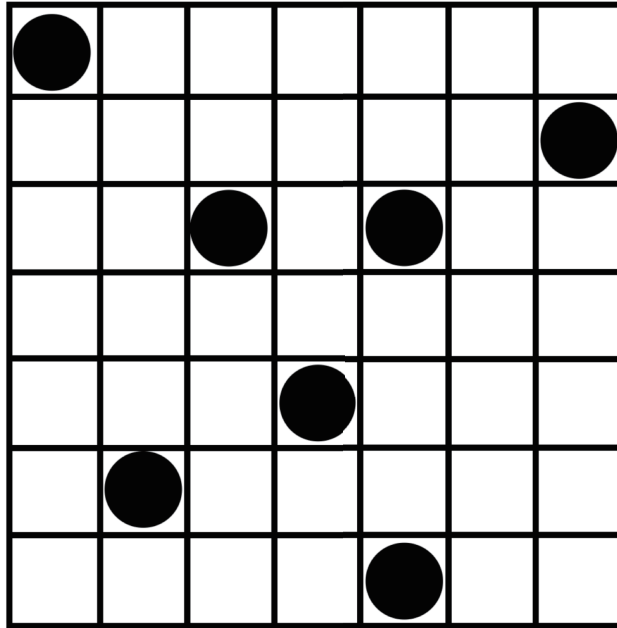


図 1. 格子気体系の模式図

分析化学

注意：全ての化学種の活量係数は 1，温度は特に指定のない限り 25 °Cとする。数値計算では，答えに至る過程も示せ。必要な場合は単位を明示せよ。体積および濃度の単位として， $L = \text{dm}^3$ ， $M = \text{mol dm}^{-3}$ と定義する。なお， $\log 2.0 = 0.30$ ， $\log 3.0 = 0.48$ ， $\log 5.0 = 0.70$ ， $\sqrt{2} = 1.4$ ， $\sqrt{3} = 1.7$ ， $\sqrt{5} = 2.2$ とせよ。

1. 以下の設問(a)，(b)に答えよ。

(a) 硫酸 (H_2SO_4) は水溶液中で二段階の酸解離をする。一段階目は強酸として完全解離するが，二段階目の K_{a2} は $1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ である。以下の問(1)~(3)に答えよ。

(1) $1.0 \times 10^{-2} \text{ M H}_2\text{SO}_4$ 水溶液について，物質平衡および電荷平衡の式をそれぞれ答えよ。

(2) $1.0 \times 10^{-2} \text{ M H}_2\text{SO}_4$ 水溶液の pH を求めよ。

(3) 硫酸水素ナトリウム (NaHSO_4) の液性は中性，酸性，塩基性のどれか答えよ。また， $1.0 \times 10^{-2} \text{ M NaHSO}_4$ 水溶液の pH を求めよ。

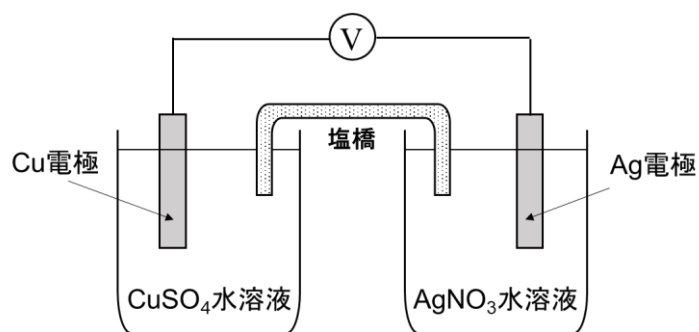
(b) 硫化ニッケル (NiS) の飽和水溶液について以下の問(1)，(2)に答えよ。ただし， H_2S の酸解離定数は $K_{a1} = 1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$ ， $K_{a2} = 1.0 \times 10^{-14} \text{ M}$ ， NiS の溶解度積は $K_{sp} = 1.0 \times 10^{-19} \text{ M}^2$ とする。

(1) この水溶液中には， S^{2-} ばかりでなく， HS^- および H_2S が共存する。 S^{2-} の分率 ($[\text{S}^{2-}]/([\text{S}^{2-}]+[\text{HS}^-]+[\text{H}_2\text{S}])$)を， K_{a1} ， K_{a2} および水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ を用いて表せ。ただし， H_2S はすべて水溶液中に留まるものとする。

(2) pH 3 と pH 7 の緩衝液中に NiS を飽和させた。このときの Ni^{2+} の濃度をそれぞれ答えよ。

2. 以下に示すガルバニセルについて設問(a)~(d)に答えよ。必要に応じて $(RT/F)\ln 10 = 0.060 \text{ V}$ (R : 気体定数, T : 温度, F : ファラデー定数)を用いよ。

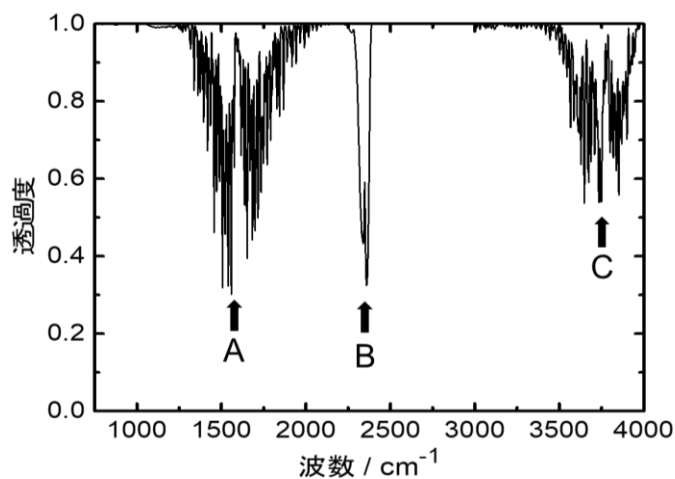
ただし, $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{固体})$ および $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{固体})$ の標準電極電位は, それぞれ $E^\circ = 0.799 \text{ V}$, $E^\circ = 0.337 \text{ V}$ とする。



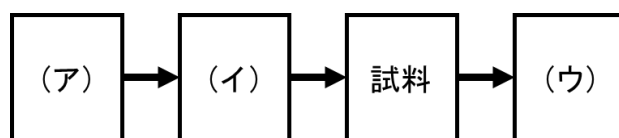
- どちらがアノードでどちらがカソードかその理由とともに答えよ。
- 標準状態におけるセル電圧を求めよ。
- Cu^{2+} の濃度が 0.0100 M , Ag^+ の濃度が 0.0100 M の時のセル電圧を求めよ。
- セルが平衡にある時の平衡定数 $K = [\text{Cu}^{2+}]/[\text{Ag}^+]^2$ の対数 $\log K$ の値を求めよ。

3. 分光分析に関する以下の設問(a)~(e)に答えよ。

- (a) 試料 1 の吸収スペクトルは 450 nm にピークをもち、ピーク波長におけるモル吸光係数は $1.0 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ である。試料 2 の吸収スペクトルは 550 nm にピークをもち、ピーク波長におけるモル吸光係数は $2.0 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ である。これらの試料の溶液を混合し、吸収スペクトルを光路長 1.0 cm のセルで測定したところ、450 nm の吸光度が 0.50、550 nm の吸光度が 0.20 であった。それぞれの試料のモル濃度を求めよ。ただし、試料 1 の 550 nm のモル吸光係数は $2.5 \times 10^1 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 、試料 2 の 450 nm におけるモル吸光係数は $1.0 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ である。また溶媒の吸収は無視できるものとし、反応は起こらないものとする。
- (b) 昆虫や鳥のはねなどには可視領域に光の吸収が無いにも関わらず人間の眼に色が付いて見えるものがある。このような色をなんと呼ぶか。また色が付く理由を答えよ。
- (c) 下図は、地球大気の赤外吸収スペクトルである。A, B, C は、それぞれ何の分子の吸収か答えよ。また A や C がこのように複雑なスペクトル形状を示す理由を説明せよ。



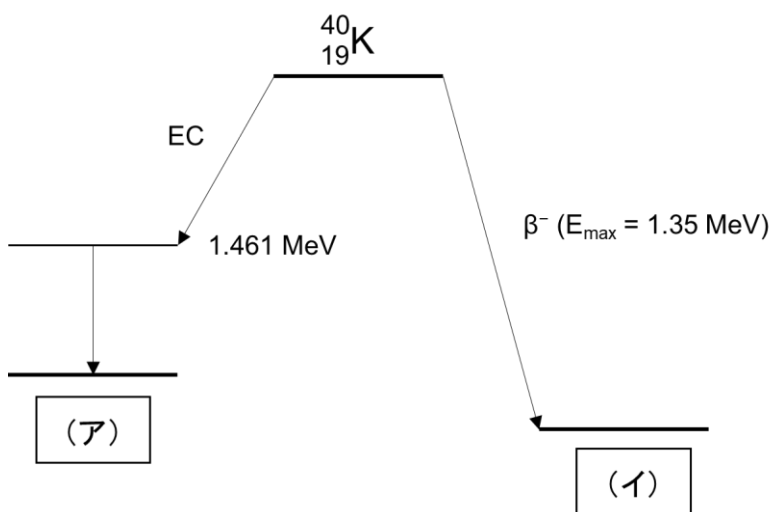
- (d) 下図は、分光光度計の構成図である。(ア)~(ウ)に入る装置を答えよ。ただし、矢印は光の経路を示しており、制御や読取りに必要なコンピューターは除いてある。



- (e) 原子吸光分析法では, しばしば中空陰極ランプと呼ばれる気体原子の発光線が放射されるランプが用いられる。その理由を説明せよ。

4. 以下の文章を読み，設問(a)~(h)に答えよ。

太陽系が形成した時に存在した放射性核種で，現在まで残っている核種を一次放射性核種とよぶ。その一つであるカリウム 40 は，下の簡略化した壊変図式で示すように，①EC (電子捕獲) 壊変と β^- 壊変の二つの様式で壊変する。カリウム 40 は天然に普遍的に存在し，②人体にも微量含まれているため常に内部被ばくが起きている。一方で，カリウム 40 の半減期は 12.7 億年であるため，③壊変して (ア) が生成する反応は年代測定法に用いられる。



(a) 図中の (ア) と (イ) にあてはまる適切な核種を例に従ってそれぞれ記せ。

例 $^{238}_{92}\text{U}$

(b) 下線部①について，カリウム 40 のように二つの核種に分かれる壊変を何と呼ぶか答えよ。

(c) (ア) の核種が生成する時に放出される放射線の名前を記せ。

(d) (イ) の核種が生成する際に放出される β 線のエネルギーは連続スペクトルになる。その理由を述べよ。

(e) EC 壊変と β^- 壊変の部分壊変定数をそれぞれ λ_{EC} , λ_{β^-} とする。このとき，カリウム 40 の壊変定数 λ を λ_{EC} , λ_{β^-} を用いて表せ。

(f) 下線部②について，体重 60 kg の成人に 0.020 g のカリウム 40 (相対原子質量 40) が含まれる時，この身体中のカリウム 40 による放射能 (Bq) をカリウム 40 の壊変定数 λ (s^{-1})，アボガドロ数 N_A で表せ。

- (g) 下線部③について、時間 t においてある物質の単位質量中に含まれるカリウム 40 の原子数と核種 (ア) の原子数をそれぞれ $[^{40}\text{K}]$, $[\text{ア}]$ で表す時、 $[\text{ア}]$ を $[^{40}\text{K}]$, λ , λ_{EC} を用いた式で表せ。
- (h) 下線部③について、ある鉱物中のカリウム 40 と核種 (ア) の同位体比 ($[\text{ア}]/[^{40}\text{K}]$) が X と測定された。 $t=0$ の時、 $[\text{ア}]=0$ として、この鉱物の年代 t を X , λ , λ_{EC} で表せ。

生物化学

1. 次の文を読んで、[ア]～[ク]に該当する語句を答えよ。また、[X]は数字、[Y]は「R」もしくは「S」で答えよ。

1953年に、Frederick Sangerはウシのペプチドホルモン、[ア]の全アミノ酸配列を決定した。[ア]は膵臓から分泌され、血糖値を一定に保つ働きをもつ。これが、タンパク質の全アミノ酸配列が決定された初めての例である。[ア]は、21アミノ酸残基からなるA鎖と、30アミノ酸残基からなるB鎖からなる。A鎖にはシステインが4つ、B鎖にはシステインが2つ存在する。A鎖とB鎖には、システインの[イ]原子を介した共有結合である[ウ]結合が存在する。[ア]中のシステインは全て[ウ]結合を形成しており、A鎖の内部には[ウ]結合が1つ存在する。したがって、A鎖とB鎖の間は[X]つの[ウ]結合が存在する。タンパク質中の[イ]原子を含むアミノ酸には、システインの他に[エ]がある。タンパク質中の全てのアミノ酸は、アミノ基とカルボキシ基が同一炭素原子につく[オ]である。タンパク質を構成する20種類のアミノ酸のうち、旋光性を持たない[カ]以外のアミノ酸は、すべてL-アミノ酸である。RS表記なら、システイン以外のアミノ酸は、[Y]-アミノ酸となる。

タンパク質のN末端アミノ酸残基の決定法は、いくつかある。最もよく使われるのは、N末端から順にアミノ酸残基を切断し、次々にフェニルチオヒダントインアミノ酸として同定できる[キ]分解である。一方、C末端アミノ酸残基の決定法においては、[ク]による酵素分解やヒドラジンによる化学的な分解法で、遊離したアミノ酸を同定する方法がある。

2. プロテアーゼに関する以下の設問(a)～(f)に答えよ。

- (a) セリンプロテアーゼはその活性中心にセリン残基を含む。通常、タンパク質のセリン残基の側鎖ヒドロキシ基はアミド結合に求核攻撃できるだけの求核性をもたないが、セリンプロテアーゼによる基質のペプチド結合切断の第一段階では、プロテアーゼのセリン残基の側鎖ヒドロキシ基がプロテアーゼに結合した基質のアミド結合のカルボニル基を求核攻撃する。このセリンプロテアーゼの触媒機構の第一段階を構造式を用いて示せ。必ず、セリンプロテアーゼの活性中心を構成する三つのアミノ酸残基の側鎖の構造式を示し、求核攻撃を受ける基質のカルボニル基を明示すること。なお、プロテアーゼはアミノ酸残基の側鎖の構造式のみを示し、基質は切断を受けるペプチド結合のみを示し、残りの部分は省略してもよい。
- (b) 設問(a)で説明したセリン残基のヒドロキシ基の求核攻撃を起点にして、プロテアーゼは基質とエステル結合を形成した後、最終的にアシル中間体に変換される。この中間体に対して「ある分子」が求核攻撃を起こすことで、基質のアミド結合開裂反応が完了しプロテアーゼが再生される。この「ある分子」は何か。化学式で示せ。また、どうしてこの「ある分子」は求核攻撃を起こすことができるか、簡潔に説明せよ。
- (c) セリンプロテアーゼの活性中心と相互作用する阻害剤 Diisopropylfluorophosphate (DFP), $((\text{CH}_3)_2\text{CHO})_2\text{POF}$ がある。DFP はセリンプロテアーゼとどのような結合を形成することで阻害剤として働くか。簡潔に説明せよ。また、その阻害は、拮抗阻害、不拮抗阻害、非拮抗阻害、混合阻害、不可逆阻害の中の、どの機構で起こるか。一つ選んで記せ。
- (d) セリンプロテアーゼに分類される、トリプシン、キモトリプシン、エラスターゼは、互いに異なる基質特異性を持っている。これら三つのプロテアーゼの基質特異性を基質認識ポケット (S1 ポケット) の構造から簡潔に説明せよ。
- (e) セリンプロテアーゼとは異なるプロテアーゼに分類されるパパインも、設問(a)と類似した触媒機構を持つが、パパインではセリン残基とは異なるアミノ酸残基が活性中心に存在する。そのアミノ酸を、アミノ酸3文字表記、および構造式でそれぞれ示せ。
- (f) パパインの阻害剤にはどのようなものがあるか。例を一つあげて、その阻害剤がパパインをどのように阻害するか簡潔に説明せよ。

3. 寄生虫である回虫は、幼虫時と宿主の小腸で棲息する成虫とではエネルギー獲得の方法（図1）が劇的に変化する。以下の設問(a)～(c)に答えよ。

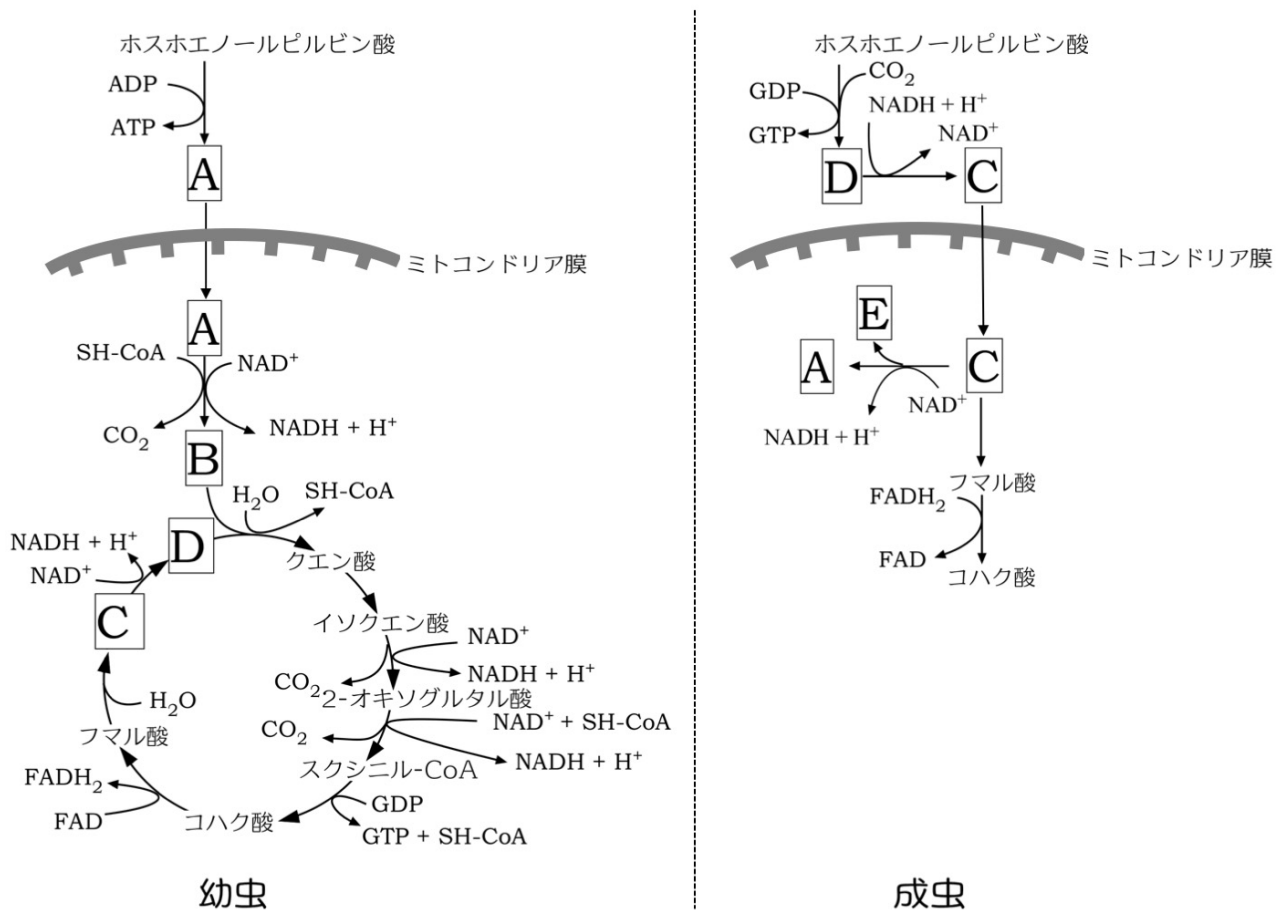


図1.

(a) 通常大気酸素分圧下で生育する回虫の幼虫は、エネルギー獲得におけるATP合成法は基本的にヒトと同じで、図1の左側のようにグルコースは代謝される。以下の問(1)～(3)に答えよ。

(1) 図1のAからDまでの化合物名を記せ。

(2) Bが入る環状の代謝反応系の名称と、この反応系のATP合成における役割を記せ。

(3) NAD^+/NADH および FAD/FADH_2 はともに酵素反応に必須の小分子化合物，すなわち補因子であるが，前者が酵素とは常時結合せず，反応時のみ結合するのに対し，後者は酵素反応とは無関係に常に結合している。同じ補因子でも酵素との相互作用の違いにより，二つのグループに分けられる。 NAD^+/NADH および FAD/FADH_2 それぞれが属すグループを何と呼ぶか答えよ。

(b) 回虫幼虫のミトコンドリアには，複合体 I から IV の呼吸鎖複合体と遊離のユビキノンおよびシトクロム *c* が存在し電子伝達系を構成している。図 2 左側は回虫幼虫のミトコンドリア電子伝達系での酸化還元における半反応の E_0' (pH 7 における標準酸化還元電位で E_m とも言う) と電子の流れを示す。電子は基本的には低 E_0' から高 E_0' へ一方向に進むが， E_0' 変化の小さい反応部位は逆行が可能である。複合体 I は NADH からの電子を，複合体 II は FADH_2 からの電子をユビキノンに渡す。回虫の場合，ユビキノン還元に関わる複合体 I の鉄/硫黄クラスタータンパク質の半反応の E_0' は -150 mV ，複合体 II のシトクロム b_{558} の半反応の E_0' は -38 mV である。以下の問(1)～(3)に答えよ。

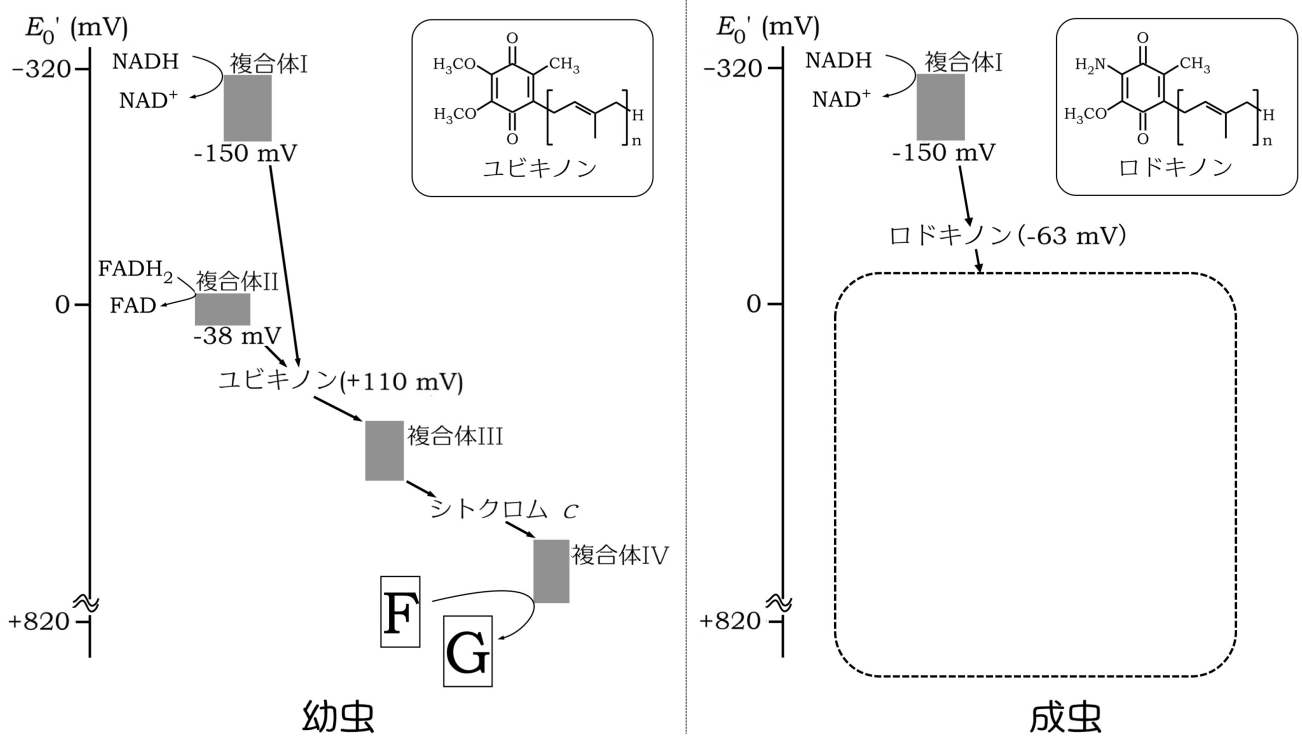


図 2.

(1) 図2の **F** および **G** の分子名を答え、 $E_0' = +820 \text{ mV}$ を示す還元反応における半反応式を完成させよ。

(2) 呼吸での **F** の役割を答えよ。

(3) 電子伝達に伴う自由エネルギー変化を利用して複合体 II 以外の電子伝達複合体が担う ATP 合成に必須な役割を記せ。なお、複合体 II にこの機能がないのは、複合体 II の各成分の E_0' はゼロに近く、電子が複体内を流れても小さな自由エネルギー変化しか生じないからである。

(c) 小腸では酸素分圧が大気の 1/4 以下で、生物個体の酸素呼吸は困難である。そこで、回虫では成虫になる時点で、エネルギー代謝に関与する酵素・タンパク質の発現が劇的に変化する。図1右側のように、グルコースを栄養源とするとコハク酸の大量蓄積と排出がみられる。電子伝達系のうち、複合体 III と IV はほとんど発現しなくなり、 $E_0' = +110 \text{ mV}$ を示すユビキノンの代わりに、 $E_0' = -63 \text{ mV}$ を示すロドキノンが合成され、呼吸鎖複合体 I からロドキノンへと電子が伝達される (図2右側; 破線枠内はロドキノン以降の電子の伝達経路を示している)。以下の問(1)~(4)に答えよ。

(1) 図1右側の回虫成虫における **C** から **A** への変化で生じる **E** の化合物名を記せ。

(2) 回虫成虫におけるグルコース代謝でできるある化合物は、電子伝達系に組み込まれ、ATP 産生に使われる。この化合物名と組み込まれる電子伝達系複合体名を記せ。

(3) 回虫成虫でのコハク酸産生に必要な電子はどのようにして供給されるか答えよ。

(4) 回虫成虫がグルコースを栄養源として、低酸素条件下で生命維持に必要な ATP をミトコンドリアを介して合成する仕組みを考察して説明せよ。