

平成28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：5枚、生物化学：4枚「はじめ」の合図の後に、問題用紙の枚数を確認すること。
- 3) 解答用紙の指定欄に、受験科目名、問題番号、受験番号および氏名を記入すること。採点時に太い線の箇所切り離すので、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：4枚（専用用紙2枚を含む）、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：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。

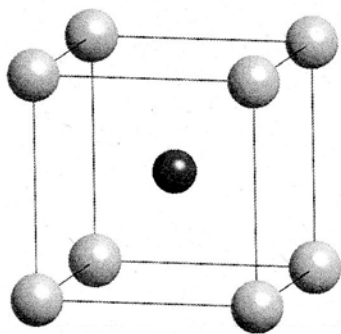
無機化学

1. 以下の設問 (a)、(b) に答えよ。

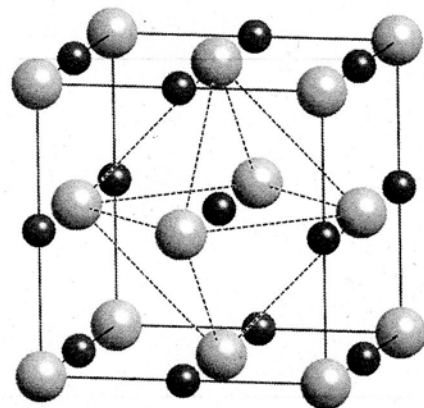
(a) HF 分子の分子軌道について、以下の設問 (1)~(3) に答えよ。ここで、H-F 結合の方向を z 軸とする。

- (1) HF 分子の原子価軌道の軌道相関図ならびに電子配置を描け。
- (2) 各分子軌道について、分子軌道を形成する原子軌道を図示して説明せよ。
- (3) HF の結合次数について説明せよ。

(b) 塩化セシウムおよび塩化ナトリウムは、それぞれ下図に示す立方体の単位格子をもつ。以下の設問 (1)~(5) に答えよ。塩化ナトリウムの結晶構造中の点線は、構造を見やすくするために示している。尚、計算には $\sqrt{2} = 1.41$, $\sqrt{3} = 1.73$, $\sqrt{5} = 2.24$ を用いよ。



塩化セシウムの単位格子
(Cs^+ は黒、 Cl^- は灰色の球)



塩化ナトリウムの単位格子
(Na^+ は黒、 Cl^- は灰色の球)

- (1) 塩化セシウムと塩化ナトリウムの結晶格子において、各イオンを等価な格子点とみなした場合の結晶格子の名称を答えよ。
- (2) Cl^- の半径を 1 としたとき、 Cs^+ および Na^+ の半径を少数第二位まで求めよ。
- (3) 常温常圧で塩化セシウムの単位格子の一辺の長さは 0.412 nm である。このときの塩化セシウムの密度 (g/cm^3) を求めよ。原子量は Cs: 133、Cl: 35.5、アボガドロ数は 6.02×10^{23} を用いよ。
- (4) イオン結晶中のクーロン相互作用によるエネルギーの総和は、結晶構造によって求められる級数値(マーデルング定数)によって決まる。塩化ナトリウムの第三隣接イオンまでを用いて、マーデルング定数の近似値を少数第一位まで求めよ。
- (5) 設問 (4) で求めた値は、一般的に用いられる塩化ナトリウムの真のマーデルング定数と大きく異なる。この結果が何を意味するかを説明せよ。

2. 以下の設問 (a)~(c) に答えよ。

(a) 次の設問 (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) 700°Cの気体中の塩化ベリリウム
- (2) 炭酸イオン
- (3) 亜硝酸イオン
- (4) 硫黄の常温常圧下で最も安定な同素体
- (5) 四フッ化キセノン

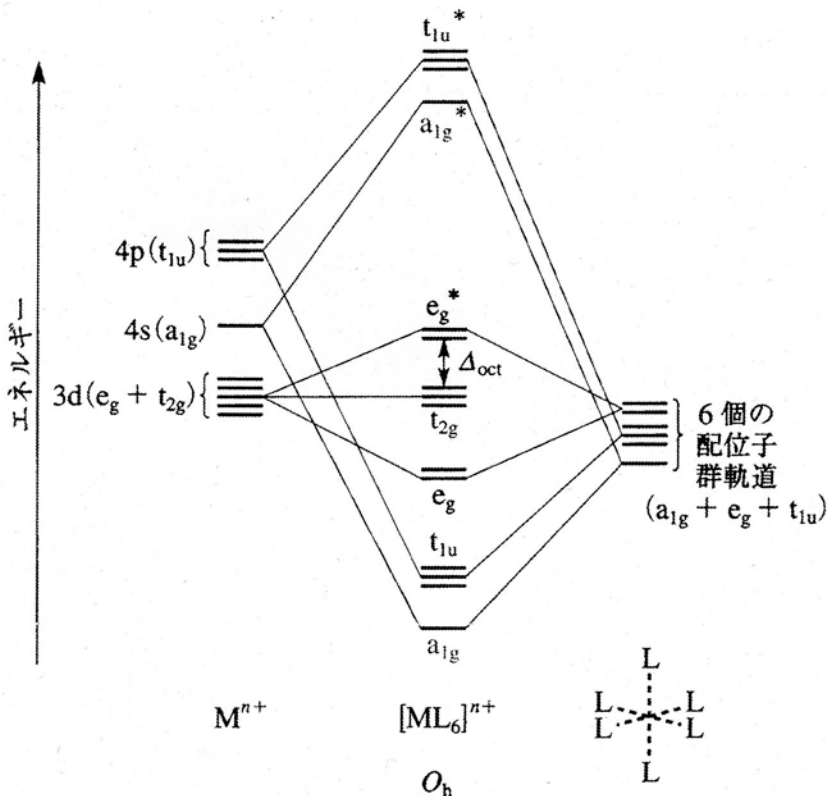
(b) 次の設問 (1) と (2) の反応の化学反応式を書け。

- (1) ヨウ化タリウム(I) へのヨウ素の付加
- (2) 過酸化水素と過マンガン酸カリウムの硫酸酸性水溶液中での反応

(c) 金属の水素脆化について説明せよ。

3. 八面体型の ML_6 錯体の分子軌道を下図に示した。これに関する以下の設問 (a)~(e) に答えよ。

- (a) この ML_6 錯体が低スピン $Co(III)$ 錯体であると仮定し、その d 軌道由来の電子がどのように配置されるか図示せよ。解答では、 a_{1g} 、 t_{1u} 、 e_g 、 t_{2g} 、 e_g^* 、 a_{1g}^* 、 t_{1u}^* のいずれの軌道に電子が配置されるのかが明確となるように示せ。
- (b) 6つの配位子群軌道を全て図示せよ。その際、 a_{1g} 、 e_g 、 t_{1u} の分類がわかるように解答せよ。
- (c) (b) で解答した各群軌道は、中心金属のどのような軌道と相互作用して分子軌道を形成するか、説明せよ。その際、中心金属の軌道と群軌道をそれぞれ図示して説明せよ。結合性及び反結合性分子軌道の両者についても触れること。
- (d) $Fe(II)$ と結合して下図の分子軌道を与える配位子の例を一つ挙げよ。また、その理由も簡単に述べよ。
- (e) 配位子の π 供与性 (π ドナー性) や π 受容性 (π アクセプター性) によって分子軌道は大きく変化する。両者の場合について、それぞれ配位子の例を挙げ、かつ分子軌道図がどのように変化するかを図示し、説明せよ。



有機化学

1. 以下の設問(a)~(d)に答えよ。

(a) 次の化合物の構造式を記せ。立体異性体が存在する場合は、立体化学を明確に示せ。

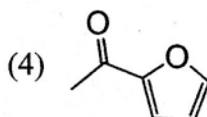
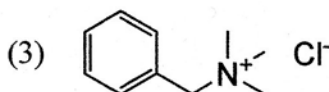
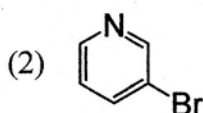
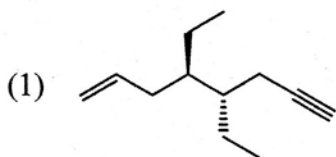
(1) penta-1,2-diene

(2) 3-aminopropane-1-thiol

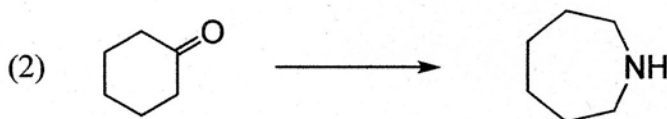
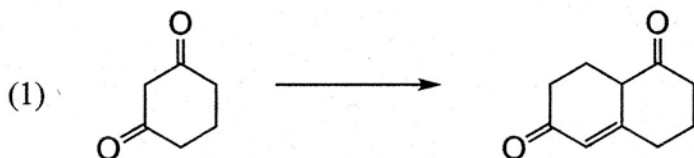
(3) butyl (*R*)-3-chloroheptanoate

(4) *m*-chloroperoxybenzoic acid

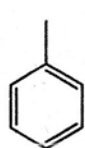
(b) 次の化合物を命名せよ（日本語でもよい）。必要があれば立体化学も示せ。



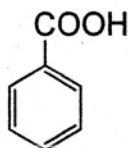
(c) 次の変換を行うための合成経路を示せ（必要な試薬、反応条件、および中間体の構造を示すこと）。



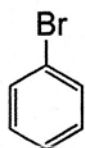
(d) 次に示す芳香族化合物 A~E のニトロ化反応（反応剤：HNO₃, H₂SO₄）について、以下の設問(1)、(2)に答えよ。



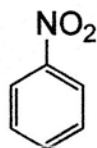
A



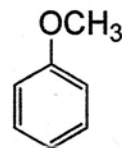
B



C



D



E

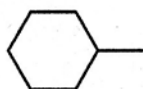
(1) ベンゼンより反応性が高いものをすべて選び、アルファベットで答えよ。

(2) ベンゼンより反応性が低く、パラ位がニトロ化される化合物をすべて選び、

アルファベットで答えよ。また、その反応性と配向性について理由を述べよ。

2. 以下の文章を読み設問(a)~(g)に答えよ。構造式は例にならって記せ。

①メチルシクロヘキサンには 2 つのいす形配座が存在し、その内の一方が熱力学的により安定である。メチルシクロヘキサンに対して塩素を用いてラジカル的にモノ塩素化を行うと、異性体の関係にある化合物 **A**~**H** が得られた。なお、ラジカル的モノ塩素化において、②第一級水素、第二級水素、第三級水素の相対的反応性は 1:4:5 である。化合物 **A**、**B**、**C**、**D** には光学異性体は存在しないが、化合物 **E**、**F**、**G**、**H** には光学異性体が存在する。化合物 **C** と **D**、化合物 **E** と **F**、化合物 **G** と **H** は互いにジアステレオマーの関係にある。化合物 **E** と **F** をそれぞれエタノール中、ナトリウムエトキシドと反応させると、どちらからもオレフィン **I** と **J** が生成した。一方、化合物 **G** と **H** をそれぞれエタノール中、ナトリウムエトキシドと反応させると、化合物 **G** からはオレフィン **I** と **K** が生成したが、③化合物 **H** からはオレフィン **I** のみが生成した。



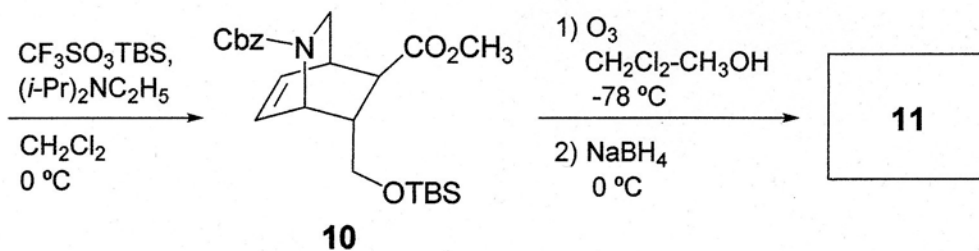
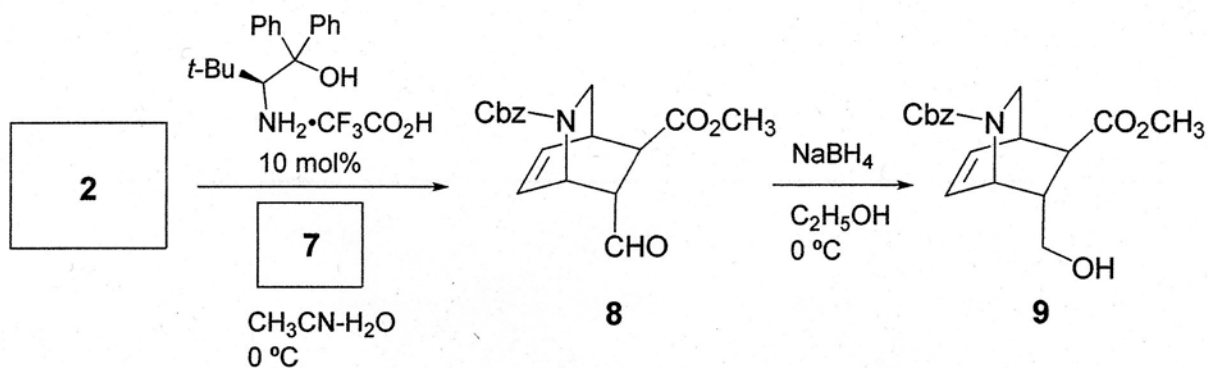
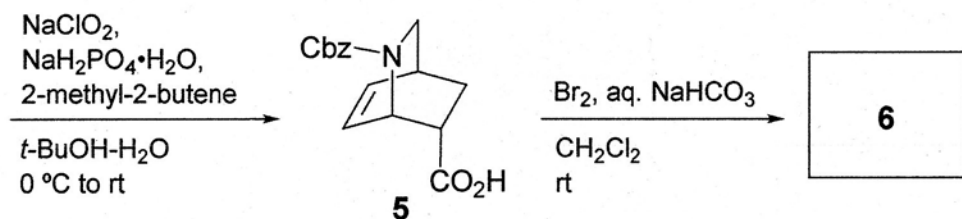
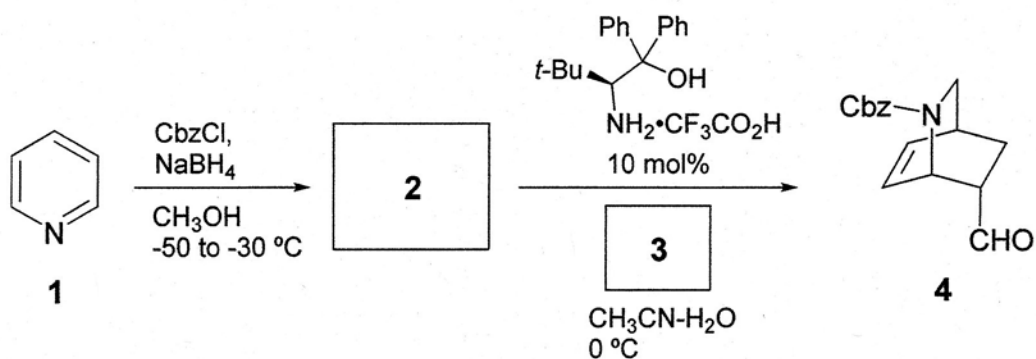
(例) メチルシクロヘキサンの構造式

- (a) 下線部①について、熱力学的により安定ないす形配座を記せ。環上の C-H 結合も省略せずに記すこと。
- (b) メチルシクロヘキサンに含まれる水素の種類を下線部②にならって分類し、その数とともに答えよ。(例) 第○級水素:○個
- (c) 化合物 **A** の生成量よりも **B** の生成量の方が多い。化合物 **B** の構造式を記せ。
- (d) 化合物 **C** よりも **D** の方が熱力学的により安定である。化合物 **D** の構造式を立体化学がわかるように記せ。
- (e) オレフィン **K** の $^1\text{H NMR}$ データを以下に示す。オレフィン **K** の構造式を記せ。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 5.38 (broad t, $J = 6.6$ Hz, 1H), 2.05–1.85 (m, 4H), 1.70–1.50 (m, 4H), 1.60 (d, $J = 1.0$ Hz, 3H).

- (f) 下線部③について、化合物 **H** およびオレフィン **I** の構造式を立体化学がわかるように記せ。ただし、化合物 **H** の塩素原子に結合した不斉炭素原子の絶対配置が *R* であるエナンチオマーについて答えること。
- (g) 化合物 **H** からオレフィン **I** のみが生成した理由について、反応機構を含めて答えよ。

3. 次の合成経路について、以下の設問(a)~(g)に答えよ。



Cbz = $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{Ph}$

TBS = $\text{Si}(t\text{-Bu})(\text{Me})_2$

(a) 化合物 **2** から **4**、および **2** から **8** への変換反応は、光学活性な触媒を用いた不斉 Diels-Alder 反応である。化合物 **2**、**3** および **7** の構造式を記せ。なお、化合物 **7** についてはその立体化学を明確に示すこと。

(b) 次の文章は一般的な Diels-Alder 反応について説明したものである。(ア)~(オ)にあてはまる語句を答えよ。

Diels-Alder 反応は、共役ジエンがアルケンに付加して 6 員環が生成する反応である。この反応は関与する π 電子数から(ア)付加環化とも呼ばれている。共役ジエンに対して反応するアルケンをも(イ)と呼び、(イ)に(ウ)が存在する時にこの反応は起こりやすくなる。1,3-シクロペンタジエンとマレイン酸ジメチルとの反応では、生成物の二環骨格に結合しているエステル官能基がメチレン架橋鎖(-CH₂-)と同じ側にある(エ)付加と、反対側にある(オ)付加が考えられるが、通常は(オ)付加が選択的に進行する。

(c) 化合物 **4** から **5** への変換反応において用いられている 2-methyl-2-butene の役割について説明せよ。

(d) 化合物 **6** の構造式を立体化学がわかるように記せ。

(e) 化合物 **5** から **6** への変換反応の反応機構を記せ。

(f) 化合物 **11** の構造式を立体化学がわかるように記せ。

(g) 化合物 **10** から **11** への変換反応の反応機構を記せ。なお、反応する部位以外の部分は R と省略してよい。

構造化学

1. 次の文章を読み、設問(a)～(f)に答えよ。

原子核の周囲を運動する電子の波動関数は、3種類の量子数 n, l, m により特徴付けられる。水素原子の場合、エネルギーは n のみによって定まり

$$E_n = -\frac{\mu e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^2}$$

となる。ただし、 μ は原子核と電子の換算質量、 e は電気素量、 ε_0 は真空の誘電率、 h は Planck 定数である。一方、 l および m は、電子がもつ軌道角運動量に関係した量子数である。

(a) 量子数 n, l, m についてそれぞれの名称を答えよ。

(b) 水素原子の $1s$ 電子に対する波動関数は

$$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \exp(-r/a_0) \quad \text{ただし} \quad a_0 = \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi \mu e^2}$$

となる。 r は原子核と電子の距離である。 $1s$ 電子を $r \sim r + dr$ に見出す確率が最大となるのは $r = a_0$ のときであることを示せ。

(c) 電子の位置座標を (x, y, z) 、運動量を (p_x, p_y, p_z) とすると、電子がもつ軌道角運動量の x 成分は $l_x = yp_z - zp_y$ で与えられる。これに対応する演算子を記せ。

(d) ある演算子に対応した物理量を測定する実験を行ったとき、測定値として得られる値はその演算子の固有値に限られる。水素原子の $2p_z$ 電子について(1)～(4)の物理量を測定したとき、どのような結果が得られるか答えよ。(1) エネルギー、(2) 軌道角運動量の 2 乗、(3) 軌道角運動量の x 成分、(4) 軌道角運動量の z 成分。

(e) 基底状態にある水素原子のイオン化エネルギーを表す式を答えよ。導出の過程も記すこと。

(f) 水素原子について、電子配置が $(3d)^1$ である状態に対するスペクトル項を求めよ。全角運動量の量子数 J の値も示すこと。

2. 分子軌道に関する以下の設問(a)~(f)に答えよ。

- (a) 等核二原子分子の軌道エネルギー準位を考える。二つの 2s 軌道、六つの 2p 軌道はそれぞれ相互作用により図 2.1 のように分裂すると考えられる。ただし、2s 軌道と 2p 軌道の間の相互作用は無視できるとする。図中の σ_s および σ_s^* の例にならって、 σ_p 、 σ_p^* 、 π_p および π_p^* の軌道の形を図示せよ。なお、二つの縮退した π 型軌道は一方のみを図示すればよい。

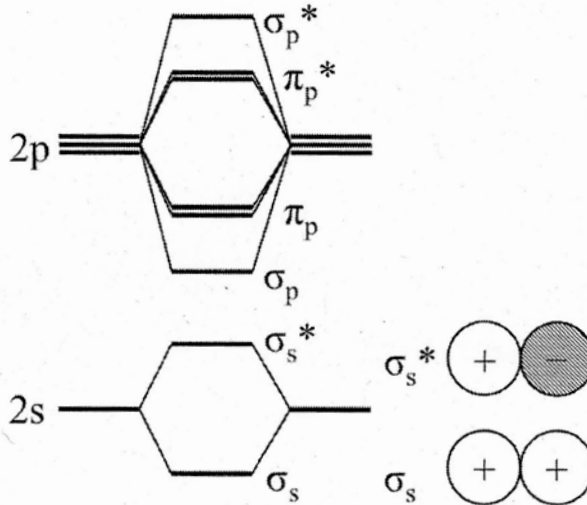


図 2.1 2s、2p 軌道からできる分子軌道の準位と、 σ_s および σ_s^* 軌道の形

- (b) 設問(a)の図をもとに、分子軌道のエネルギー準位が $\sigma_p < \pi_p < \pi_p^* < \sigma_p^*$ の順序になる理由を説明せよ。
- (c) 2s 軌道と 2p 軌道のエネルギー差が小さい場合には、2s 軌道と 2p 軌道の相互作用により、エネルギー準位が変化する二原子分子がある。このことに注意して、 C_2 分子および O_2 分子の価電子のエネルギー準位図および基底状態の電子配置を描け。なお、図を描くにあたって、図 2.2 を参考にせよ。

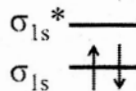


図 2.2 H_2 分子のエネルギー準位図および基底状態の電子配置

- (d) 次に原子 A、B からなる異核二原子分子を考える。それぞれの原子の原子軌道 ϕ_A と ϕ_B は、軌道エネルギーが α_A と α_B ($\alpha_A \geq \alpha_B$) で、二つの軌道間の共鳴積分が β ($\beta < 0$) であるとする。単純ヒュッケル法を用いると、これら二つの原子からなる分子の永年方程式は、軌道エネルギーを ε として以下のように表される。

$$\begin{vmatrix} \alpha_A - \varepsilon & \beta \\ \beta & \alpha_B - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

この永年方程式を解き、軌道エネルギーを求めよ。

- (e) 設問(d)で得られた二つの軌道エネルギーを ε_a および ε_b ($\varepsilon_a > \varepsilon_b$) としたとき、

$$\varepsilon_a > \alpha_A \geq \alpha_B > \varepsilon_b$$

となることを示せ。また、

$$|\beta| \geq \alpha_B - \varepsilon_b$$

となることを示せ。

- (f) 設問(d)の分子の結合性軌道が

$$\psi_b = C_A^b \phi_A + C_B^b \phi_B$$

であるとき、

$$|C_A^b| \leq |C_B^b|$$

となることを示せ。

3. 次の文章を読み、設問(a)~(i)に答えよ。

ジクロロメタン分子 (CH_2Cl_2) は、図 3.1 のように点群 C_{2v} に属する分子構造をもつ。この分子の運動の対称性を群論に基づいて考える。なお、点群 C_{2v} の対称操作は、 E 、 C_2 、 σ_v (xz 平面に関する鏡映)、 σ_v' (yz 平面に関する鏡映) の四つであり、指標表を表 3.1 に示す。

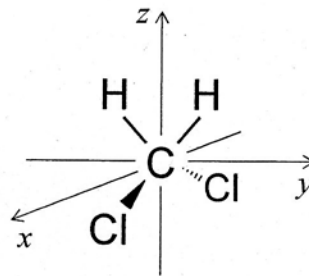


図 3.1 ジクロロメタン分子

(H-C-H は yz 平面に、Cl-C-Cl は xz 平面に、それぞれ配置されている。)

表 3.1 点群 C_{2v} の指標表

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_v'		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz

- ジクロロメタン分子の並進、回転、振動運動について、各運動の自由度の数を答えよ。
- 並進運動にはどの対称性がいくつあるか、指標表を利用して答えよ。
- 回転運動にはどの対称性がいくつあるか、指標表を利用して答えよ。
- この分子は球コマ分子か、対称コマ分子か、非対称コマ分子か、答えよ。ただし、球コマ分子とは三つの主慣性モーメントのすべてが等しいもの、対称コマ分子とは三つのうち二つが等しいもの、非対称コマ分子は三つがいずれも異なるものである。

- (e) 振動を含めたすべての分子運動の対称性を扱うには、五つの構成原子のそれぞれの変位ベクトルに対する対称操作を考える。各対称操作について、これら 5 原子の変位ベクトルの変換行列から表 3.2 の可約表現の指標 χ_R が得られることを示せ。

ヒント：対称操作で位置を変えない原子に着目し、その変位を表すベクトル (x, y, z) の変換行列の跡（トレース：対角成分の和）を考えよ。位置を変えない原子が複数ある場合には、それらの総和をとる。

表 3.2 ジクロロメタン分子の運動に関する可約表現の指標

	E	C_2	σ_v	σ_v'
χ_R	15	-1	3	3

- (f) 指標表を利用すると、表 3.2 の χ_R を既約表現の指標の和に簡約できる。 $\chi_R = 5\chi_{A_1} + 2\chi_{A_2} + 4\chi_{B_1} + 4\chi_{B_2}$ であることを示せ。

ヒント：指標の直交性から導かれる関係式

$$a_\Gamma = \frac{1}{g} \sum_{\text{すべての } G} \chi_R(G) \chi_\Gamma(G)$$

を利用せよ。ただし、

a_Γ は対称性 Γ (A_1, A_2, B_1, B_2 のそれぞれ) をもつ既約表現の数、

g は対称操作の数（ここでは、 $E, C_2, \sigma_v, \sigma_v'$ の四つ）、

G はこれら四つの対称操作、

$\chi_R(G)$ は対称操作 G の可約表現の指標（表 3.2 を参照）、

$\chi_\Gamma(G)$ は対称性 Γ の対称操作 G の既約表現の指標（表 3.1 を参照）

である。

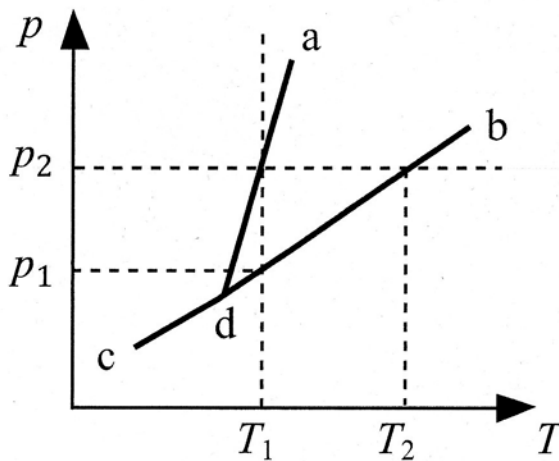
- (g) 振動運動にはどの対称性がいくつあるか、設問(b)、(c)、(f)に基づいて答えよ。
- (h) 赤外活性を示す基準振動はいくつあるか、答えよ。
- (i) ジクロロメタン分子の基準振動の振動数は、高いものから順に三つまでが、 $3040, 2999, 1467 \text{ cm}^{-1}$ である。 3040 cm^{-1} と 2999 cm^{-1} の基準振動について、それぞれの名称を答え、原子の動きの概略を矢印で図示せよ。

物理化学

1. 純成分および2成分系の相平衡に関する以下の設問 (a)~(d) に答えよ。

(a) 非電解質である純成分 A の化学ポテンシャル (モルギブズエネルギー) μ_A^* の全微分を書け。ただしモルエントロピーおよびモル体積はそれぞれ s_A 、 v_A で表されるものとする。

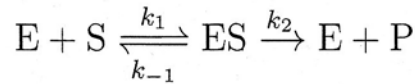
(b) 純成分 A の温度 T と圧力 p を用いて表した状態図は下図のようになっている。この状態図において固体-液体の相境界を表す直線 ad の勾配 dp/dT を与えるクラペイロン式を導け。



(c) 圧力 p_2 では、純成分 A の液体は温度 T_1 において凝固し、 T_2 において沸騰する。成分 A (溶媒) に不揮発性の非電解質である成分 B (溶質) を少量加えた溶液では純成分 A に比べてこれらの温度は上昇するか、それとも下降するか、 $\mu_A^* - T$ 曲線を実線で、溶液中での成分 A の化学ポテンシャルを μ_A とするとき、 $\mu_A - T$ 曲線を破線で描いて説明せよ。ただし、溶液は理想溶液であり、成分 A および B のモル分率をそれぞれ x_A 、 x_B とする。また、成分 B は固体として析出せず、 μ_A^* および μ_A は温度とともに直線的に変化するものとする。

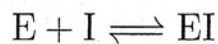
(d) 温度 T_1 では、純成分 A の液体は圧力 p_2 において凝固し、 p_1 において沸騰する。設問 (c) の溶液では純成分 A に比べてこれらの圧力は上昇するか、それとも下降するか、 $\mu_A^* - T$ 曲線を実線で、 $\mu_A - T$ 曲線を破線で描いて説明せよ。ただし、 μ_A^* および μ_A は圧力とともに直線的に変化するものとする。

2. 酵素反応は以下のように進行すると考えられる。酵素 E と基質 S が結合して酵素基質複合体 ES を形成し、これが解離して生成物 P を与え、酵素 E は再生される。この一連の反応機構は以下のようにかける。ここで、 k_1 、 k_{-1} および k_2 は各反応の反応速度定数である。



酵素反応では、酵素濃度は基質濃度に対して無視できるほど小さいとして、以下の設問 (a)~(f) に答えよ。ただし、問題文中で $[\dots]$ は各成分の濃度を表すものとする。

- (a) ES の濃度の時間変化 $d[ES]/dt$ を k_1 、 k_{-1} 、 k_2 、 $[E]$ 、 $[S]$ 、 $[ES]$ を用いて示せ。
- (b) ES が定常状態に達したときの ES の濃度 $[ES]$ を k_1 、 k_{-1} 、 k_2 、 $[E]$ 、 $[S]$ を用いて示せ。
- (c) $K_m = (k_{-1} + k_2)/k_1$ とし、E の全濃度を $[E_0]$ とするとき、生成物 P の生成速度 $d[P]/dt$ を k_2 、 K_m 、 $[E_0]$ 、 $[S]$ を用いて示せ。
- (d) P の生成速度 $d[P]/dt$ の最大値 v_{\max} を求めよ。また、 K_m はどのような情報を与える定数であるかを述べよ。
- (e) 阻害剤 I の存在によって酵素 E が以下の様に反応するとする。



阻害剤 I の解離定数を K_I 、酵素 E の全濃度を $[E_0]$ とするとき、阻害がある場合の P の生成速度 $d[P]/dt$ を k_2 、 K_m 、 K_I 、 $[E_0]$ 、 $[S]$ および阻害剤の濃度 $[I]$ を用いて表せ。

- (f) 阻害剤があるときと無いときの $d[P]/dt$ と $[S]$ の関係を示す曲線を、両者の違いがわかるように描け。

3. 質量 m の粒子 N 個よりなる古典統計にしたがう単原子分子理想気体が、一様な重力場の中に立てられた無限に高い円筒型の容器に入れられ、熱平衡状態にある。以下の設問 (a)~(e) に答えよ。Boltzman 定数を k_B とし、また必要であれば、以下に示す積分公式および近似式を用いてよい。

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}, \quad \ln N! \simeq N \ln N - N = N \ln \left(\frac{N}{e} \right)$$

- (a) 粒子の座標を x, y, z 、その正準共役な運動量を p_x, p_y, p_z とするとき、粒子 1 個のハミルトニアン ε は、運動エネルギー ε_k と位置エネルギー ε_p の和で与えられる。このとき $\varepsilon_k, \varepsilon_p$ および ε を記せ。ただし、円筒状の容器の高さ方向の軸を z にとり、重力加速度は g とする。
- (b) 粒子 1 個の分配関数 q を求めよ。ただし、容器の底面を $z = 0$ に選び、その底面積を S であるとする。
- (c) 粒子 N 個の分配関数 Q 、および Helmholtz の自由エネルギー F を求めよ。
- (d) 系の平均エネルギー E 、および熱容量 C を求めよ。
- (e) 単原子分子理想気体の定積熱容量は $C_V = (3/2)Nk_B$ である。この値を設問 (d) で得られた結果と比較し、その大小関係について簡潔に議論せよ。

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、解を求めた関係式を示せ。必要な場合は単位を明示せよ。なお、 $\log 2 = 0.30$ 、 $\log 3 = 0.48$ 、 $\log 5 = 0.70$ 、 $\sqrt{10} = 3.2$ とせよ。

1. 以下の設問(a)、(b)に答えよ。

(a) 塩酸と酢酸の混合溶液 (0.020 mol dm⁻³ 塩酸、0.080 mol dm⁻³ 酢酸) 100 cm³ を 0.10 mol dm⁻³ 水酸化ナトリウム水溶液で滴定する。水酸化ナトリウム水溶液をそれぞれ下記に示す(1)~(3)の量を滴下した時の pH を求めよ。ただし、酢酸の酸解離定数 pK_a は 4.8 とする。

(1) 20 cm³

(2) 80 cm³

(3) 100 cm³

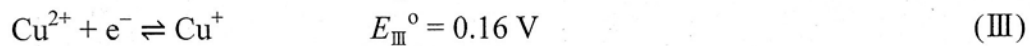
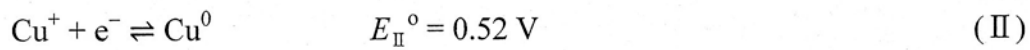
(b) Ag⁺ は NH₃ と 1:1 および 1:2 の錯体を生成する。各錯体の逐次生成定数は K₁ および K₂ で表される。以下の問(1)、(2)に答えよ。

(1) 溶液中の遊離の NH₃ の濃度 [NH₃] を用いて、銀化学種の全濃度に対する Ag⁺ の濃度 [Ag⁺] の分率を表す式を導け。

(2) 0.010 mol の AgCl に 1.0 dm³ のアンモニア水を加えて AgCl を完全に溶解するのに必要なアンモニア水の濃度は何 mol dm⁻³ 以上か。ただし、K₁ = 1.0 × 10³、K₂ = 1.0 × 10⁴、および AgCl の溶解度積を K_{sp}(AgCl) = 1.0 × 10⁻¹⁰ とする。また、銀錯体の生成に伴う遊離の NH₃ 濃度の減少は無視できるものとし、沈殿平衡と錯生成平衡以外の副反応は考慮しなくてよい。

2. 次の文章を読み、以下の設問(a)~(d)に答えよ。解答は有効数字 2 桁で示し、必要であれば、 $2.303RT/F = 0.060 \text{ V}$ を用いよ。また、解答に必要な記号は随時定義して用いよ。

Cu_2SO_4 水溶液は Cu^+ の不均化反応(I)により Cu^{2+} と金属銅 Cu^0 を生じる。その反応の標準電位を E_{I}° とする。また、 Cu^+ と Cu^{2+} の一電子電極反応は (II) と (III) で表され、それぞれの標準電位を E_{II}° 、 E_{III}° とする。



- (a) 反応(I)の Nernst 式を示し、その標準電位 E_{I}° の値を求めよ。
- (b) 反応(I)の平衡定数 K の値を求めよ。
- (c) 濃度が 0.10 mol dm^{-3} で体積が 1.0 dm^3 の Cu_2SO_4 水溶液が不均化平衡になったとき、析出した Cu^0 の物質質量(mol)を求めよ。
- (d) 電極反応(IV)の標準電位 E_{IV}° を求めよ。



3. 化学炎（空気－アセチレン混合ガス、2300 °C）を用いる原子吸光法に関する設問(a)～(d)に答えよ。解答の数値は有効数字3桁で示せ。プランク定数を $6.63 \times 10^{-19} \text{ J s}$ 、光速を $3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ とする。

(a) 希薄塩化ナトリウム水溶液中でのナトリウムの溶存状態を化学式で示せ。

(b) 希薄塩化ナトリウム水溶液を原子吸光装置にネブライザー（霧化器）を通して導入した場合、中空陰極ランプの光を吸収するナトリウムの電子配置を例にならって示せ。

（例 $\text{H}(1s)^1$: H は水素の元素記号、(1s)は 1s 軌道、上付数字はその軌道に含まれる電子の数を示す）

(c) 化学炎中で設問(b)の状態のナトリウムは中空陰極ランプから出た光を吸収する。その光励起エネルギーが $3.37 \times 10^{-19} \text{ J}$ の場合、ナトリウムが吸収した光の波長はいくらか、計算せよ。さらに、励起されたナトリウムの電子配置を設問(b)の例にならって示せ。

(d) カリウム濃度が 1000 ppm になるように塩化カリウムを添加した希薄塩化ナトリウム水溶液を原子吸光装置に導入した場合、ナトリウムの吸光度は塩化カリウムを含まない同濃度の塩化ナトリウム水溶液の吸光度より大きかった。この現象が起こる理由を説明せよ。

4. 次の文章を読み、以下の設問(a)～(d)に答えよ。

現在ウランは世界で原子力発電の燃料として利用されている。ウラン燃料の化学形態は二酸化ウランであり、 ^{235}U が3～5%程度濃縮されたものである。発電には① ^{235}U の誘導核分裂反応で得られる熱エネルギーが利用されている。一方で、天然に存在する② ^{235}U は放射壊変して安定な ^{207}Pb へと変化する。この壊変系列はアクチニウム系列と呼ばれ、その③主要な経路を抜き出して図1に示している。通常安定に稼動する原子炉内において電源供給の停止などで冷却装置の機能が失われると、燃料棒近傍が高温状態となり燃料自体が溶融し、格納容器下部へと溶け落ちることもある。このような深刻な事故の際は④溶けた燃料物質を水で冷やして冷温停止状態にすることが優先される。

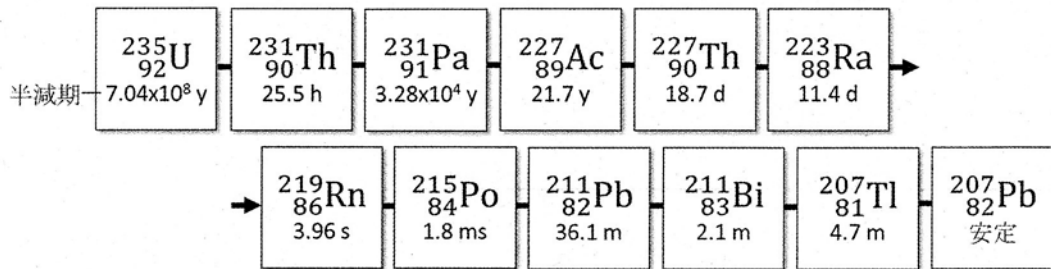


図1

- (a) 下線部①について、 ^{139}I と ^{95}Y に核分裂する反応の式を書け。中性子は n で表すこと。
- (b) 下線部②について、放射壊変が ^{207}Pb で止まる理由を答えよ。
- (c) 下線部③について、以下の問(1)～(7)に答えよ。
- (1) この壊変系列において気体として存在する核種を答えよ。
 - (2) ^{235}U でおこる壊変は、一般に半減期が放出される放射線のエネルギーと相関が見られる。その相関の傾向を答え、なぜそのような傾向になるか説明せよ。
 - (3) この系列の中で、 ^{231}Th から ^{231}Pa に壊変する際に出る放射線が物質と相互作用をするときに起こる5つのプロセスをすべて挙げよ。
 - (4) 図1に見られるように、放射壊変系列では娘核種も壊変する場合が多い。このように娘核種も壊変する場合、親核種1と娘核種2の核種数を N_1 、 N_2 、壊変定数を λ_1 、 λ_2 としたとき、核種2の壊変率 dN_2/dt を N_1 、 N_2 、 λ_1 、 λ_2 で表せ。
 - (5) (4)の場合、時間 $t=0$ の時の核種1、2の数をそれぞれ $N_{1,0}$ と0にすると、ある時間 t における N_1 の個数は $N_1 = N_{1,0} \exp(-\lambda_1 t)$ で表される。このとき、 N_2 を $N_{1,0}$ 、 λ_1 、 λ_2 で表せ。導出の過程も示すこと。
 - (6) (5)で求められた関係式を参考にして、核種1、2が過渡平衡にある場合の核種数の

比 N_2/N_1 を λ_1 、 λ_2 を用いて表せ。

- (7) 図 1 のような壊変系列が放射平衡にある場合、 ^{235}U と ^{231}Th の核種数の比 $N_{235\text{U}} / N_{231\text{Th}}$ を有効数字二桁で求めよ。
- (d) 下線部④で、溶融した後に固まった燃料物質は、冷温停止状態において周囲の水とどのような反応を起こすと考えられるか答えよ。

生物化学

1. 次の文章を読み、以下の設問(a)~(e)に答えよ。

酵素学は、1810年、酵母による糖分解の主生成物が [①] と [②] であると示された発酵研究から始まった。1878年に W. F. Kühne は、酵母自身ではなく、酵母の中にある何かが発酵反応を行うとして酵素 (enzyme, ギリシャ語: en(中に)+ zyme(酵母)) という概念を提案した。しかし、酵素はアミノ酸が [③] 結合でつながった [④] であることが受け入れられたのは、1920年代後半になってからである。

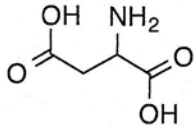
酵素は、それ自身は反応の前後で物質的に変化せず、反応を促進させるだけであるので、 [⑤] の一種である。しかし、ふつうの化学 [⑤] とはいくつかの点で異なる。まず、酵素反応は穏やかな条件で進む。さらに、酵素反応では、基質に対して [⑥] が高く、副反応がほとんどない。一方、酵素活性について、酵素の活性中心とは異なる場所に結合して、活性中心への基質結合に影響を与える物質が存在する場合がある。これによる調節は [⑦] 効果と呼ばれる。

[⑦] 酵素である⁽¹⁾アスパラギン酸カルバモイルトランスフェラーゼ (ATCアーゼ) は、アスパラギン酸とカルバモイルリン酸を基質とし、*N*-カルバモイルアスパラギン酸を産生する。さらに6段階の酵素反応を経たのちの最終生成物は、核酸合成の前駆体となるシチジン三リン酸 (CTP) である。核酸塩基には大きく分けて [⑧] 塩基と [⑨] 塩基の2つがあるが、CTPに含まれる塩基は前者である。このATCアーゼの酵素活性は [⑦] 効果を示すCTPにより阻害される。なお、このようにして、代謝経路の下流の生成物が上流の反応を阻害することを [⑩] 阻害という。

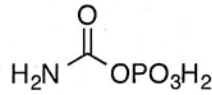
ATCアーゼは触媒サブユニットと調節サブユニットからなる。これを *p*-ヒドロキシメルクリ安息香酸のような、⁽²⁾水銀を含んだ化合物で処理し、超遠心分離すると、触媒サブユニットと調節サブユニットが分離される。ATCアーゼは、このようにして分離された後でも酵素活性を示す。

(a) [①] ~ [⑩] に該当する語句を答えよ。

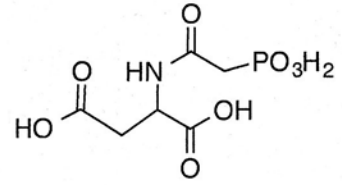
(b) 下線部(1)について、ATC アーゼの活性は、*N*-(ホスホノアセチル)-*L*-アスパラギン酸 (PALA)により強く阻害される。この理由を答えよ。なお、アスパラギン酸、カルバモイルリン酸、PALA の構造は下のとおりである。



アスパラギン酸



カルバモイルリン酸



PALA

(c) 酵素は、関与する反応の種類により6つに分類される。ATC アーゼは、転移酵素 (トランスフェラーゼ) である。これ以外の残りの5つを答えよ。

(d) 下線部(2)について、この処理により酵素はどのように変化したか、答えよ。

(e) ATC アーゼに関する、以下の設問(1)~(3)に答えよ。

(1) 水銀を含んだ化合物が共存するとき、PALA を加えることによって酵素活性はどのように変化するか、答えよ。さらに、その理由を答えよ。

(2) 水銀を含んだ化合物が共存するとき、CTP を加えることによって酵素活性はどのように変化するか、答えよ。さらに、その理由を答えよ。

(3) ある酵素が、ATC アーゼのように、活性中心とは異なる場所に結合する物質により調節される酵素であるかどうかは、どのような実験により調べられるか、答えよ。

2. ピルビン酸はエネルギー代謝のみならず、生体における種々の代謝に関与する重要な化合物である。ピルビン酸代謝に関する以下の設問(a)~(e)に答えよ。

(a) ピルビン酸の構造式（示性式でも良い）を書き、 ^1C のように、炭素原子に位置番号を記せ。

(b) $[1-^{14}\text{C}]$ ピルビン酸（1位炭素が放射標識）を、ラット心筋細胞を懸濁させた溶液に加え、嫌氣的、適切な条件下で反応させたところ、速やかに代謝され、放射標識された炭素はある化合物中にほぼ全てが存在していた。この化合物名を答えよ。

(c) ラット心筋細胞から高純度のミトコンドリアを単離して、適切な溶液に懸濁した。この溶液に $[1-^{14}\text{C}]$ ピルビン酸を加え、好氣的条件下で反応させたところ、ピルビン酸は速やかに代謝され、ピルビン酸の放射標識された炭素のほぼ全てが、ある化合物に変換された。ピルビン酸の代謝反応を反応式で示し、放射標識された化合物の名称を答えよ。

(d) ラット肝臓細胞から高純度のミトコンドリアを単離して、適切な溶液に懸濁した。好氣的条件下でミトコンドリアを含む溶液に $[1-^{14}\text{C}]$ ピルビン酸を加えたところ、ピルビン酸は速やかに代謝された。しかし、心筋細胞ミトコンドリアとは違い、設問(c)で答えた化合物以外にも、放射標識された炭素数4の化合物Aがそれと同程度得られた。しかもこの化合物Aはほぼ全部がミトコンドリア外の溶液中に存在していた。なお、ミトコンドリア内膜は膜透過に選択性があり、 NAD^+/NADH 、アセチル-CoA やオキサロ酢酸を通さないが、ピルビン酸、クエン酸、イソクエン酸、2-ケトグルタル酸やリンゴ酸を良く通すことが知られている。以下の設問(1)~(4)に答えよ。

(1) ピルビン酸がどのような経路で化合物Aに変換されるかを明らかにするために、ラット肝臓および心筋ミトコンドリアに、非標識ピルビン酸、 $[^{14}\text{C}]\text{HCO}_3^-$ およびATPを加え、最適な条件下で生成物への $[^{14}\text{C}] \text{CO}_2$ の取り込み反応を測定することにより、ピルベートカルボキシラーゼの酵素活性を調べた。その結果を表1に示してある。この酵素が触媒する反応式を書け。

表1 ピルベートカルボキシラーゼ酵素活性

細胞	酵素活性 ((nmol/min)/mg protein)
肝臓	7.9 ± 0.3
心筋	0.06 ± 0.0

- (2) 表 1 の結果に加え、ホスホエノールピルビン酸カルボキシキナーゼ活性が肝臓細胞では検出されたが、心筋細胞では検出されなかった。この結果は、両細胞におけるある糖代謝の有無を反映している。その代謝経路名を答えよ。
- (3) 肝臓ミトコンドリアのピルベートカルボキシラーゼにより生成した化合物（以後化合物 B とする）はその後、ホスホエノールピルビン酸カルボキシキナーゼ反応を細胞質ゾルで受けるため、ミトコンドリア外に出ることが必要である。しかし、化合物 B はミトコンドリア膜を透過できない。そこで、一度、化合物 B はクエン酸回路を構成する酵素を使って、化合物 A となり、その化合物 A が細胞質ゾルに出る。細胞質ゾルに出た化合物 A は、ミトコンドリアマトリックスと同じ反応を触媒する酵素により化合物 B に戻される。ミトコンドリアマトリックスでの化合物 B から化合物 A が生成する酵素反応式とその酵素名を記せ。
- (4) 肝臓細胞では、細胞質ゾルの化合物 B はホスホエノールピルビン酸カルボキシキナーゼによりホスホエノールピルビン酸に変換され、(2)で答えた経路を進む。しかし、この実験では細胞質ゾルの混入のないミトコンドリアだけで行っている。これらの点を踏まえ、なぜ、肝臓ミトコンドリア懸濁液に加えたピルビン酸が化合物 A に変換され、ミトコンドリア外に存在したかを簡潔な文章にまとめよ。
- (e) ピルベートカルボキシラーゼは、脂肪酸合成にも必要で、脂肪細胞もこの活性が高いことが知られている。脂肪細胞では、細胞質ゾルに存在するリンゴ酸酵素が NADP^+ を使い、リンゴ酸を酸化的脱炭酸によりピルビン酸と NADPH に変換する。これは、脂肪酸合成反応に必要な NADPH の生成反応の一つである。脂肪酸合成反応自体は細胞質で進行するが、炭素の供給はミトコンドリアが行っている。この供給のためにピルベートカルボキシラーゼ反応は脂肪酸合成には必須である。以上を踏まえ、ピルベートカルボキシラーゼと脂肪酸合成とがどのように関わっているかを説明せよ。