

平成31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：4枚、有機化学：3枚、構造化学：6枚  
物理化学：6枚、分析化学：4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ので切り離すので、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：4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：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11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)~(c) に答えよ。

(a) フントの規則について説明せよ。

(b)  $H_2$  分子と  $H_2^-$  イオンの結合の強さについて、分子軌道法の観点から説明せよ。

(c) 図 1.1 に K と Ca の第 1, 第 2, 第 3 イオン化エネルギー ( $I_1, I_2, I_3$ ) を示している。この変化の傾向が K と Ca で異なる理由を説明せよ。

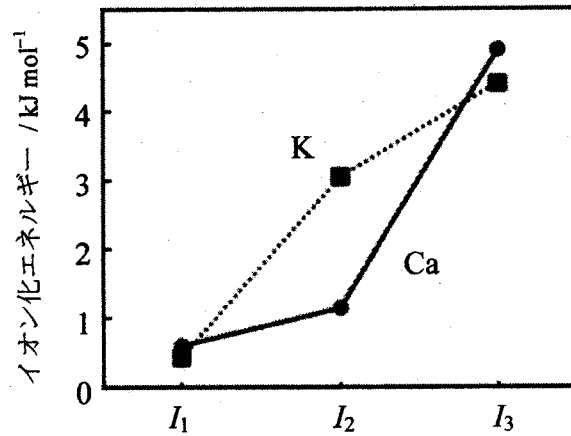


図 1.1 K と Ca のイオン化エネルギー  $I_1, I_2, I_3$

2. 図 2.1 に  $\text{BF}_3$  の構造を, 表 2.1 には  $\text{BF}_3$  の構造が属する点群の指標表を示している。  
 $\text{BF}_3$  に関する以下の設問 (a)~(f) に答えよ。

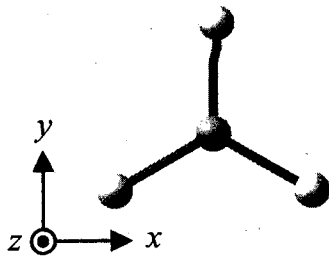


図 2.1  $\text{BF}_3$  の構造

表 2.1 指標表

	$E$	$2C_3$	$3C_2$	$\sigma_h$	$2S_3$	$3\sigma_v$		
$A_1'$	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2, z^2$
$A_2'$	1	1	-1	1	1	-1	$R_z$	
$E'$	2	-1	0	2	-1	0	$(x, y)$	$(x^2-y^2, xy)$
$A_1''$	1	-1	1	-1	-1	-1		
$A_2''$	1	1	-1	-1	-1	1	$z$	
$E''$	2	-1	0	-2	1	0	$(R_x, R_y)$	$(xz, yz)$

(a)  $\text{BF}_3$  の構造が属する点群を答えよ。

(b) 表 2.1 の指標表を用いて, B の  $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$  軌道の対称性を答えよ。

(c)  $\text{BF}_3$  の赤外吸収スペクトルにおいて, B-F 結合の伸縮振動に基づく吸収は何本観測されると予想されるか答えよ。また, その理由を 80 文字程度で説明せよ。

(d)  $\text{BF}_3$  の全ての F を H に置換した化合物は, 不安定で二量体を形成しやすい。この二量体の構造を立体構造がわかるように図示し, その構造が属する点群を答えよ。

(e) (d) の化合物には, 結合長の異なる B-H 結合が存在する。この結合長が異なる理由を説明せよ。

(f)  $\text{BF}_3$  の全ての F を Cl または Br に置換すると, そのルイス酸性は  $F < \text{Cl} < \text{Br}$  の順に大きくなる。その理由を答えよ。

3. 無機化合物に関する以下の設問 (a)～(c) に答えよ。

(a) 次の (1)～(4) のイオンや分子の化学式を書き，立体構造を図示せよ。

(1) テトラヒドロキシドベリリウム(II)酸イオン

(2) 尿素

(3) *cyclo*-六硫黄

(4) 三ヨウ化物イオン

(b) 次の (1)～(3) の反応の化学反応式を書け。

(1) 水素化リチウムと三塩化アルミニウムの反応

(2) 二酸化窒素と水の反応

(3) 四フッ化キセノンの加水分解反応

(c)  $\text{Bi}^{3+}$ を含む  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  は安定なイオン結晶として存在するが， $\text{Bi}^{5+}$ を含むイオン結晶の  $\text{Bi}_2\text{O}_5$  は存在しない。その理由を述べよ。

4. Pt および Pd 錯体に関する以下の設問 (a)~(c) に答えよ。

(a)  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  は二種の異性体を有する。二種の構造を描き、それぞれについて IUPAC 命名法に基づく化合物名 (英語) を書け。

(b) 上記化合物に関して、二種の異性体をそれぞれ選択的に合成する反応経路を反応式で記せ。その際、構造式を用いて式を記せ。また、選択性が得られる理由についても説明せよ。

(c)  $\text{Pd}(\text{II})\text{L}_4$  錯体は、通常平面正方形の錯体 (あるいは錯イオン) を与える (L は配位子である)。配位子 L が電子対で満たされた p 軌道で四個配位結合をするとして、 $\text{Pd}(\text{II})$  イオンがどのような軌道を提供して配位結合が形成されるかを示す分子軌道図を描き、結合の成り立ちについて説明せよ。その際、配位子から提供される満たされた軌道を群軌道として取扱い、金属イオン由来の軌道と各群軌道がどのような軌道間相互作用によって結合性軌道と反結合性軌道を形成するかも図示せよ。各 Pd-L 間の結合次数についても説明せよ。

# 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。

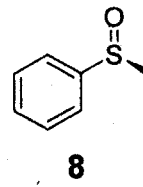
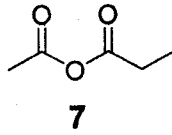
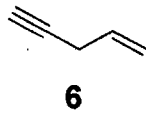
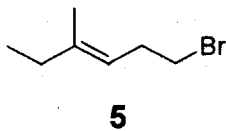
**1:** 5-methyl-2-(1-methylethyl)phenol

**2:** propa-1,2-diene

**3:** (*E*)-3-methylhex-2-enoic acid

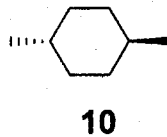
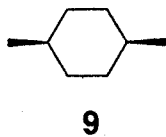
**4:** (*R*)-4-ethylnonan-4-ol

(b) 化合物 **5**~**8** の IUPAC 名(日本語でもよい)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。

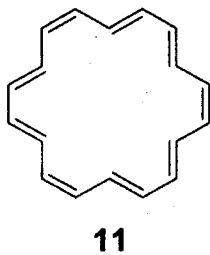


(c) *n*-butane の C2-C3 軸に関する配座異性体のうち、回転のポテンシャルエネルギーが極小になる配座異性体を Newman 投影式で示し、それぞれの名称を答えよ。

(d) 化合物 **9** と **10** のうち燃焼熱が小さいものはどちらか。また、その理由も述べよ。

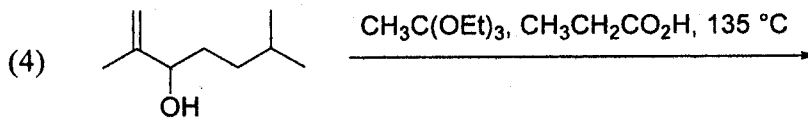
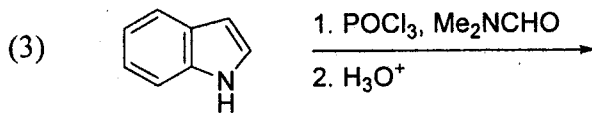
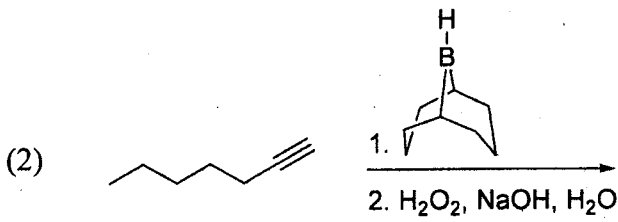
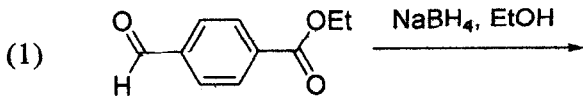


(e) 化合物 **11** の <sup>1</sup>H NMR を室温で測定すると、化学シフトが大きく異なる二種類の吸収が観測された。その理由を述べよ。



2. 以下の設問(a), (b)に答えよ。

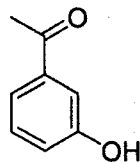
(a) 次の反応(1)~(4)について、主生成物の構造式を記せ。また、反応(2)~(4)については、中間体の構造式も記すこと。



(b) 化合物 **A** から **B** を合成する経路を一つ記せ(複数の解答は不可)。反応条件および合成中間体の構造式も記すこと。

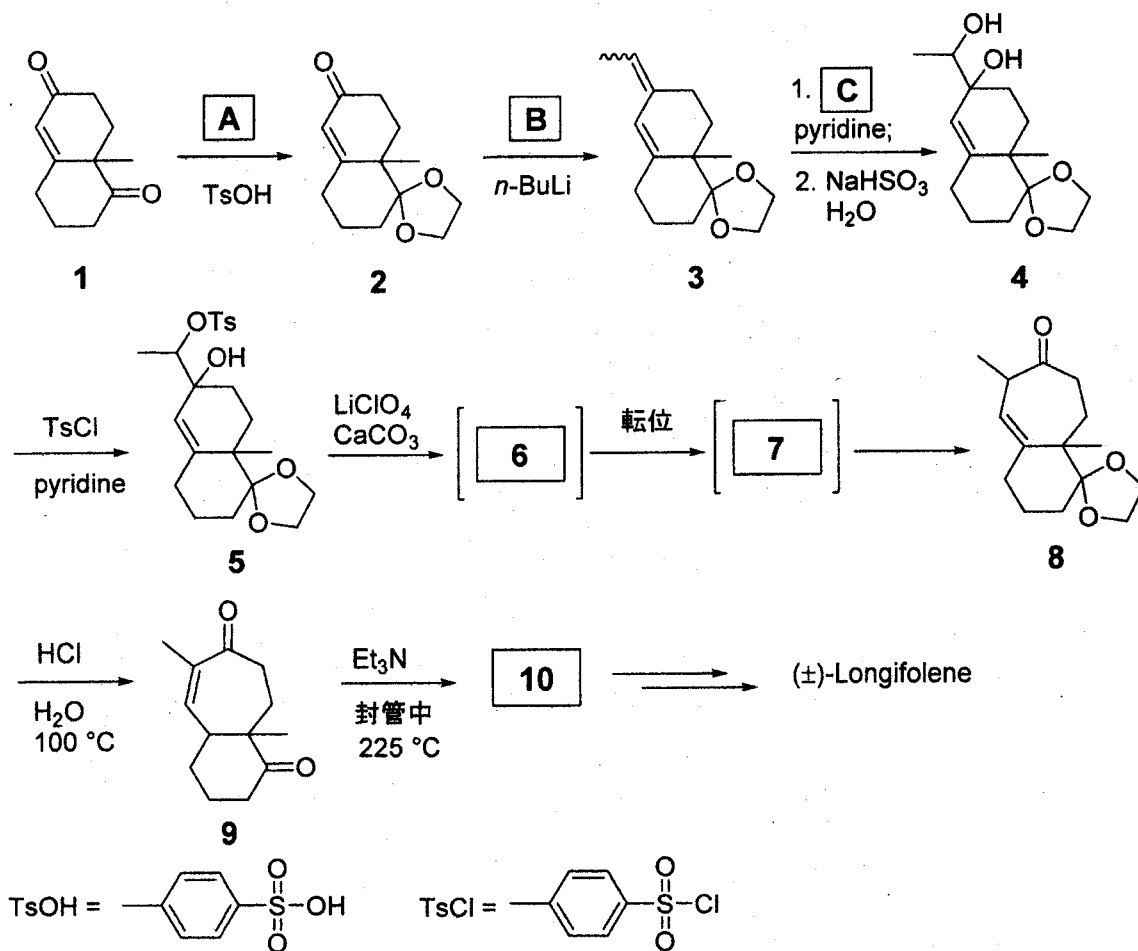


**A**

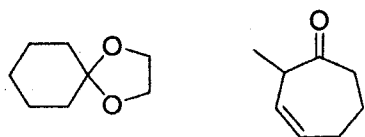


**B**

3. 次の合成経路（溶媒は省略してある）について、以下の設問(a)~(f)に答えよ。なお、反応機構を記す場合、電子の動きは曲がった矢印を用いて示すこと。



- (a) 試薬 A~C の構造式あるいは名称を記せ。
- (b) 化合物 8 は、5 から生じるカルボカチオンの転位反応を経由して生成した。化合物 5 から 8 が生成する転位反応の名称を答えよ。
- (c) 最初に生じたカルボカチオン 6 と転位後のカルボカチオン 7 の構造式、および転位反応の機構を記せ。
- (d) 化合物 8 から 9 の反応では、アセタールの除去と二重結合の移動が起こった。以下に示した部分構造を用いて、それぞれの反応機構を記せ。



- (e) 化合物 9 から 10 が生成する反応の名称を答えよ。
- (f) 三環性化合物である 10 の構造式、および 10 が生成する反応機構を記せ。



# 構造化学

1. 一次元調和振動子(以下, 調和振動子)に関する以下の文章を読み, 設問(a)~(g)に答えよ。

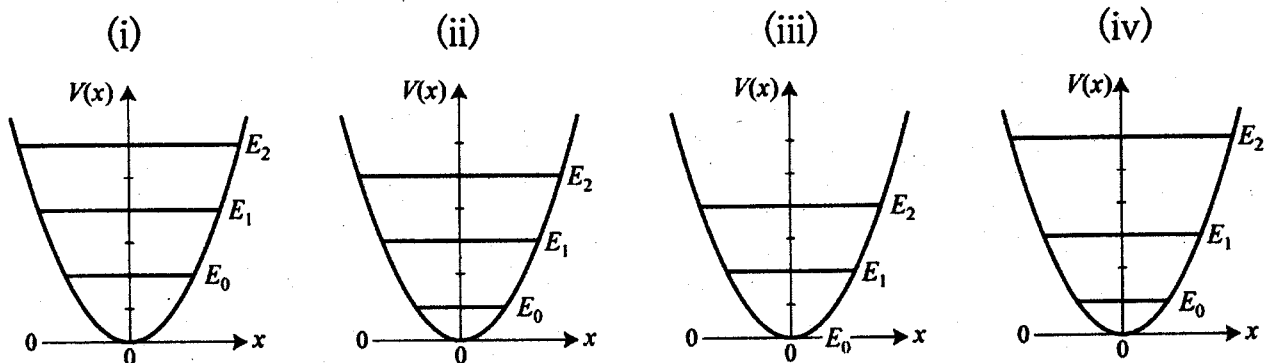
二原子分子の各原子の質量を  $m_1$  および  $m_2$  とすると換算質量  $\mu$  は, (ア) と表される。二原子分子の振動が調和振動子で近似できるとすると, その振動数  $\nu$  は,  $\mu$  とバネ定数  $k$  を用いて, (イ) と表される。この  $\nu$  とプランク定数  $h$  を用いると, 量子化された調和振動子の振動エネルギー  $E_n$  は, (ウ) と表される。ここで  $n$  は振動量子数  $n=0, 1, 2, \dots$  である。

(a) 空欄(ア)~(ウ)に入る適切な数式を以下より選び, 解答用紙に記せ。

$$\mu = \sqrt{\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}} \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad \mu = \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \quad \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{k\mu}$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\mu}{k}} \quad E_n = h\nu^2 \left( n + \frac{1}{2} \right) \quad E_n = \frac{h}{\nu} \left( n + \frac{1}{2} \right) \quad E_n = h\nu \left( n + \frac{1}{2} \right)$$

(b) 調和振動子のポテンシャルエネルギー  $V(x)$  に対して, 振動量子数  $n=0, 1, 2$  のエネルギー固有値  $E_0, E_1, E_2$  を示した図として適切なものを, 以下の(i)~(iv)から選び記号で答えよ。



(c) 振動量子数  $n=0, 1, 2$  に対応する調和振動子の固有関数  $\phi_0(x), \phi_1(x), \phi_2(x)$  は, 以下の式で表される。ここで  $A, B, C$  は定数である。各固有関数の節の数を答え, 節がある場合はその  $x$  座標の値を答えよ。

$$\phi_0(x) = A \exp\left(-\frac{1}{2}x^2\right)$$

$$\phi_1(x) = Bx \exp\left(-\frac{1}{2}x^2\right)$$

$$\phi_2(x) = C(2x^2 - 1) \exp\left(-\frac{1}{2}x^2\right)$$

- (d) 設問(c)の $\phi_0(x)$ ,  $\phi_1(x)$ ,  $\phi_2(x)$ について,  $\phi_0(x)$ と $\phi_1(x)$  および  $\phi_0(x)$ と $\phi_2(x)$ の直交性を示せ。必要があれば以下の公式を用いてよい。

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-x^2) dx = \sqrt{\pi}$$

- (e) 二原子分子の実際のポテンシャルエネルギー曲線を描くと, 図 1.1 の実線のようになる。破線で表された調和振動子近似のポテンシャルエネルギー曲線との違いについて, 「解離」と「核間反発」の語句を用いて説明せよ。

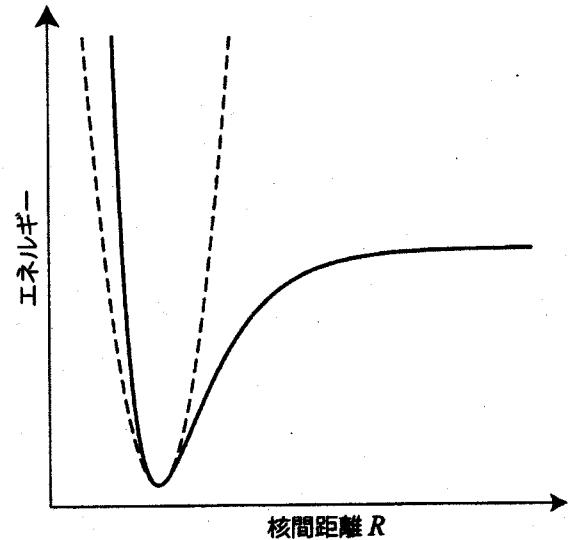


図 1.1 二原子分子のポテンシャルエネルギー (実線) と調和振動子近似のポテンシャルエネルギー (破線)

- (f) 図 1.1 の実線は, 以下のモーソ関数  $f(R)$  で近似される。ここで,  $\alpha$  は定数,  $R$  は核間距離を表す。平衡核間距離が  $R_e$ , 結合エネルギーが  $D_e$  にそれぞれ対応することを示せ。

$$f(R) = D_e [1 - \exp\{-\alpha(R - R_e)\}]^2 - D_e$$

- (g) 水素分子  $H_2$  について考える。振動量子数  $n=0$  の状態にある  $H_2$  を解離させるために必要なエネルギー  $E_{H_2}$  と, 同じく  $n=0$  の状態にある重水素分子  $D_2$  を解離させるために必要なエネルギー  $E_{D_2}$  では, どちらが大きいのか, 理由とともに答えよ。ただし, 重水素化により, ポテンシャルエネルギー曲線は変わらないものとする。

2. 多電子原子, および, 水素原子に関する以下の設問(a), (b)に答えよ。ただし, 本問では計算を容易にするため, 特別な単位系を使用する。そのため, すべての解答で, 単位を記す必要はない。

(a) 多電子原子の原子軌道のエネルギーについて考察する。以下の問(1)~(3)に答えよ。なお, 必要があれば以下の数値を用いてよい。

$$\sqrt{2}=1.4142, \sqrt{3}=1.7321, \sqrt{5}=2.2361, \sqrt{7}=2.6458$$

- (1) 多電子原子では, 水素原子や水素様原子とは異なり, 主量子数  $n$  が等しくても, 方位量子数  $l$  が異なれば, 原子軌道のエネルギーが異なる。その理由を 100 字程度で述べよ。
- (2) 方位量子数が異なれば原子軌道のエネルギーが異なる効果は, 水素様原子のエネルギーにおいて, 原子核の電荷  $Z$  を調整することによって取り入れることができる。ただし, 水素様原子のエネルギーは, 特別な単位系を用いて次式で与えられる。

$$E_n = -\frac{Z^2}{2n^2} \quad (n=1, 2, \dots)$$

この調整された原子核の電荷  $Z$  を有効核電荷とよぶ。ここで, 炭素原子の 2s 軌道のエネルギーを  $-1.0$  であるとする。炭素原子の 2s 軌道の有効核電荷を小数点以下1桁まで求めよ。

- (3) 2p 軌道の有効核電荷を 2.0 であるとする。炭素原子の第 1 イオン化エネルギーを, 水素様原子のエネルギーとクーブマンズの定理に基づいて, 小数点以下1桁まで求めよ。

- (b) 水素原子の基底状態の波動関数とエネルギーを変分法によって考察する。  
以下の問(1)~(3)に答えよ。なお、必要があれば以下の公式を用いてよい。

$$\nabla^2 f(r) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial f(r)}{\partial r} \right) \quad \int f(r) dv = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f(r) dx dy dz = 4\pi \int_0^{\infty} r^2 f(r) dr$$

$$\int_0^{\infty} r^n e^{-2ar} dr = \frac{n!}{(2a)^{n+1}} \quad (n=0, 1, 2, \dots; a > 0)$$

水素原子の基底状態に対する波動関数が次式で与えられるものとする。

$$\Psi(x, y, z) = \sqrt{\frac{a^3}{\pi}} e^{-ar} \quad (r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}; a > 0)$$

ただし、 $\Psi(x, y, z)$  は変分法における試行波動関数で、 $a$  は変分パラメータである。また、 $\Psi(x, y, z)$  はあらかじめ規格化してある。変分法によれば、 $\Psi(x, y, z)$  に対するエネルギー期待値が最小になるように変分パラメータ  $a$  を定めることによって、その関数の形の中で最良の波動関数を得ることができる。ここで、水素原子の電子のハミルトニアンは、特別な単位系では次式で与えられる。

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r}$$

右辺第1項が運動エネルギー項、第2項がポテンシャルエネルギー項である。

- (1) 試行関数  $\Psi(x, y, z)$  に対する運動エネルギーの期待値を求めよ。
- (2) 試行関数  $\Psi(x, y, z)$  に対するポテンシャルエネルギーの期待値を求めよ。
- (3) 変分法に基づいて、最良の波動関数とそれに対応する最良のエネルギーを求めよ。

3. アミノラジカル  $\text{NH}_2$  は  $C_{2v}$  点群に属する。表 3.1 は  $C_{2v}$  点群の指標表である。ただし、座標軸は図 3.1 のようにとる。 $\text{AH}_2$  型分子の分子軌道エネルギー ( $\epsilon$ ) の結合角 ( $\theta$ ) による変化(ウォルシュダイアグラム)を図 3.2(次ページ)に示す。 $\text{NH}_2$  の基底電子状態(X状態)における結合角は  $\theta = 103.4^\circ$  であり、電子配置は  $(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(1b_1)^1$  である。また、第1励起状態(A状態)の電子配置は  $(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^1(1b_1)^2$  であり、第2励起状態(B状態)の電子配置は  $(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^1(3a_1)^2(1b_1)^2$  である。以下の設問(a)~(h)に答えよ。

- (a)  $1a_1$  軌道はどの原子のどの軌道からなる分子軌道か答えよ。
- (b)  $1b_2$  軌道は N 原子の  $2p_y$  軌道と疑似水素分子の軌道からなる分子軌道である。図 3.2 中にある例にならって  $1b_2$  軌道の概略図を描け。波動関数の符号も示すこと。
- (c) 図 3.2 中の  $\phi_7$  はどの既約表現に属するか、理由とともに答えよ。
- (d) X 状態はどの対称種に属するか、スピン多重度を含めた記号を用いて答えよ。
- (e) A 状態と X 状態ではどちらの結合角が大きいか、理由とともに答えよ。
- (f) A 状態から X 状態への光学遷移は許容である。遷移双極子モーメントの方向を答えよ。
- (g) A 状態から X 状態への発光スペクトルには振動プログレッションが観測される。その理由について、ポテンシャルエネルギー曲線を描いて説明せよ。
- (h) B 状態と X 状態の間の光学遷移は許容であるか禁制であるか、理由とともに答えよ。

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	$y, yz$

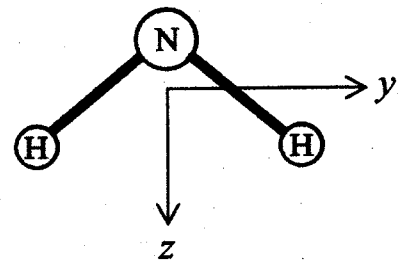


図 3.1 座標軸 ( $yz$  面が分子面)

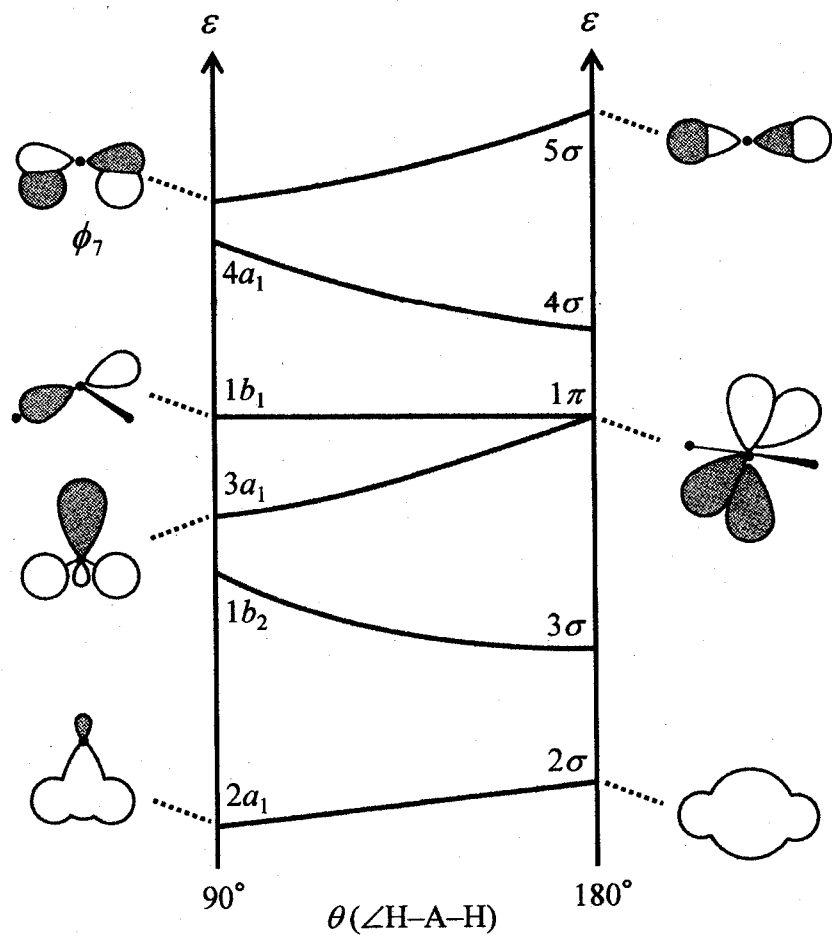


図 3.2  $AH_2$  型分子のウォルシュダイヤグラムと分子軌道の概略図。  
 $1a_1$  軌道は省略されている。

# 物理化学

1. 溶液に関する以下の設問 (a)~(d) に答えよ。

(a) 温度  $T$ , 圧力  $p$  において  $n_A$  mol の成分 A と  $n_B$  mol の成分 B を混合した均一な溶液 (溶液 I) を調製した。両成分の混合に伴うギブズエネルギー変化  $\Delta_{\text{mix}}G$ , エントロピー変化  $\Delta_{\text{mix}}S$ , エンタルピー変化  $\Delta_{\text{mix}}H$  を求めよ。ただし両成分は非電解質であり, 溶液中の成分 A と B のモル分率をそれぞれ  $x_A^0, x_B^0$  とし, 溶液は理想溶液 (完全溶液) であるとする。

(b) 次に, (a) で調製した溶液に温度  $T$ , 圧力  $p$  一定下で成分 B をさらに添加したところ, 成分 B のみが会合した (溶液 II)。成分 B の会合平衡反応が



で与えられるとき, 会合反応の平衡定数  $K$  を求め, 反応の標準ギブズエネルギー  $\Delta_r G^0$  と  $K$  との関係式を導け。ただし, 溶液中の単量体および会合体のモル分率をそれぞれ  $x_B, x_C$  とする。

(c) 成分 B の会合体形成が発熱を伴うとき, 溶液全体の温度を上昇させると会合平衡はどのように移動するか, 平衡定数  $K$  の温度依存性を表す関係式を導き, 答えよ。

(d) 溶液 II ( $\alpha$  相とする) を成分 A のみを透過できる半透膜を介して成分 A の純液体 ( $\beta$  相とする) と接触させたところ, 一定時間経過後, 平衡に到達した。溶液 II 中における単量体のモル分率  $x_B$  は無視できるほど小さく, 溶液が理想的に振る舞うと仮定するとき, この半透膜に掛かる浸透圧  $\Pi$  と会合体のモル分率  $x_C$  との間に成り立つ束一的性質を表す関係式を導け。ただし, 溶液中の成分 A のモル分率を  $x_A (x_A \gg x_C)$  とし, モル体積  $V_{A,m}$  は一定であると仮定する。

2. 以下の設問 (a), (b) に答えよ。

(a)  $\text{H}_2$  と  $\text{O}_2$  の混合気体が爆発的に燃焼するためには、活性種である H 原子の濃度が時間とともに増加することが必要である。そのときの化学反応は、次に示す素反応 (i)~(iii) からなる連鎖反応で近似的に表すことができる。ここで、燃焼の初期反応では  $\text{H}_2$  と  $\text{O}_2$  の濃度は一定で、各反応の逆反応は無視できるとし、 $k_1, k_2, k_3$  ( $\text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) は、それぞれの反応の反応速度定数である。以下の問 (1)~(3) に答えよ。



(1) H, O, OH の濃度  $[\text{H}]$ ,  $[\text{O}]$ ,  $[\text{OH}]$  の時間変化を表す微分方程式を記せ。

(2)  $k_1 \ll k_2, k_3$  であるとき、反応 (i) が律速となり、O や OH の濃度も一定と見なす。このとき、O および OH の濃度  $[\text{O}]$ ,  $[\text{OH}]$  を求め、H 生成の時間変化を表す式を  $k_1$ ,  $[\text{H}]$  および  $[\text{O}_2]$  を用いて記せ。

(3) 問 (2) で求めた微分方程式を解き、H 原子の濃度  $[\text{H}]$  を時間の関数として求めよ。ただし、H 原子の初期濃度を  $[\text{H}]_0$  ( $\text{mol m}^{-3}$ ) とせよ。



- (b)  $\text{H}_2$  と  $\text{O}_2$  とを 2 : 1 の割合で混合し、反応容器に満たし、 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1.013 \times 10^5\text{ Pa}$  に保ったが燃焼は起こらなかった。これは設問 (a) に挙げた 3 つの素反応 (i)~(iii) のほかに



なる反応 (iv) により、比較的安定な  $\text{HO}_2$  分子が生成して  $\text{H}$  が減少するためである。ここで、 $\text{M}$  は第三物質で、その濃度は  $\text{H}_2$  と  $\text{O}_2$  の濃度の和と考えてよい。ところが、温度を一定にしたまま圧力を徐々に下げていくと、ある圧力になったときに燃焼反応が開始した。以下の問 (1)~(3) に答えよ。

- (1) 素反応 (iv) が存在するとき、 $\text{H}$  生成の時間変化を  $k_1$ ,  $k_4$ ,  $[\text{H}]$ ,  $[\text{O}_2]$  および  $[\text{M}]$  を用いて記せ。
- (2) 燃焼反応が開始する条件を、第三物質の濃度  $[\text{M}]$  と  $k_1$ ,  $k_4$  との関係式で示せ。
- (3)  $500\text{ }^\circ\text{C}$  における反応 (i) および反応 (iv) の反応速度定数をそれぞれ  $k_1 = 4.0 \times 10^3\text{ m}^3\text{ mol}^{-1}\text{ s}^{-1}$ ,  $k_4 = 1.0 \times 10^4\text{ m}^6\text{ mol}^{-2}\text{ s}^{-1}$  として、燃焼反応が開始する際の圧力  $p$  を求めよ。気体は理想気体として扱ってよい。ただし、気体定数を  $R = 8.314\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$  とし、有効数字 2 桁で答えよ。

3. 系の内部エネルギー  $U$  は、 $dU = TdS - PdV + \mu dN$  と表される。ここで  $T$ ,  $S$ ,  $P$ ,  $V$ ,  $\mu$ ,  $N$  は、それぞれ系の温度、エントロピー、圧力、体積、化学ポテンシャル、物質質量（粒子数）である。なお、 $N \gg 1$  が成立しているものとする。以下の設問 (a)~(c) に答えよ。

(a) 図 3.1 のような温度  $T$  の熱浴と接する体積  $V$  の箱に質量  $m$  の単原子分子が  $N$  個入っている。この単原子分子は互いに相互作用しない理想気体分子であるすると、この気体の古典カノニカル分配関数  $Z(T, V, N)$  は、

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N!h^{3N}} \int_V d\mathbf{r}^N \int d\mathbf{p}^N \exp \left[ - \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2mk_B T} \right]$$

$$= \frac{V^N}{N!h^{3N}} (2\pi mk_B T)^{3N/2}$$

のように計算できる。上記の式中の最初の積分は、分子が自由に運動できる空間  $V$  での積分を示している。ここで、 $h$  はプランク定数、 $k_B$  はボルツマン定数、 $\mathbf{r}_i$ ,  $\mathbf{p}_i$  は、それぞれ  $i$  番目の粒子の位置ベクトルと運動量ベクトルである。また、 $d\mathbf{r}^N$  および  $d\mathbf{p}^N$  は、それぞれ  $3N$  次元座標空間の体積要素と  $3N$  次元運動量空間の体積要素である。このとき、この理想気体のヘルムホルツの自由エネルギー  $A[T, V, N]$  を、積分記号および  $Z(T, V, N)$  を使わずに求めよ。

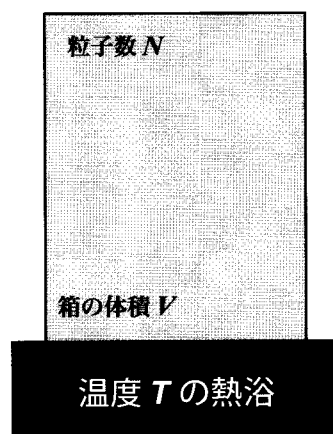


図 3.1 体積  $V$  の箱の中には  $N$  個の理想気体が入っており、温度  $T$  の熱浴に接している。

(b) 次に、理想気体分子ではない黒丸単原子分子（以後●と書く）を図 3.2 のように外部から理想気体内に挿入する過程を考える。挿入のための準静的仕事を求めたい。以下の問 (1), (2) に答えよ。計算過程も簡潔に示すこと。

(1) 1 個の●を挿入する。このとき、箱内にある理想気体分子は●の内部には入れず、その排除体積は  $c$  とする。また、導入される●は系の中央に固定されるものとするとき、この系のカノニカル分配関数  $Z(T, V, N; \bullet \text{固定})$  を求めよ。

(2) (1) で考えた●挿入の準静的仕事を求めよ。

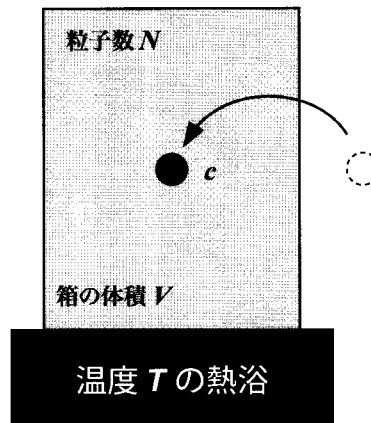


図 3.2 箱の中には  $N$  個の理想気体が入っている。さらに、その箱の中に排除体積  $c$  の粒子●を挿入する過程を考える。

(c) 次に、 $N$  個の●から成る希薄な非理想気体を考える。以下の問 (1), (2) に答えよ。計算過程も簡潔に示すこと。なお、必要ならば  $\varepsilon \ll 1$  であるとき成立する以下の近似式を使って良い。

$$\ln(1 - \varepsilon) = 0 - \varepsilon - \frac{\varepsilon^2}{2} + \dots, \quad \frac{1}{1 - \varepsilon} = 1 + \varepsilon + \dots$$

(1) カノニカル分配関数  $Z(T, V, N)$  を書き、状態方程式を求めよ。なお、気体は希薄なので  $i$  番目の●以外の複数の●が互いに接近する確率は低く、接近に伴う排除体積の変化は無視できると仮定せよ。すなわち、 $i$  番目の●は、残りの  $N - 1$  個の●からそれぞれ体積  $c$  ずつ排除されているとして計算せよ。図 3.3 では、(イ)  $i = 1$  の場合と (ロ)  $i = 2$  の場合を例示した。

(2) 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、van der Waals の状態方程式は

$$\left( P + \frac{aN^2}{V^2} \right) (V - Nb) = Nk_B T$$

と書かれる。分子間引力が存在していない ( $a = 0$ ) 場合、希薄条件、すなわち気体密度  $\rho = N/V \ll 1$  を仮定して、 $b = c$  となることを示せ。

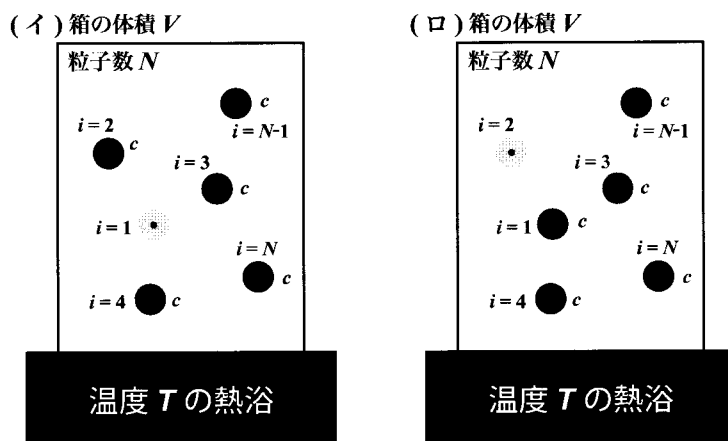


図 3.3 (イ)  $i = 1$  の分子は残りの  $N - 1$  個の粒子からそれぞれ体積  $c$  ずつ排除されている。(ロ)  $i = 2$  の分子は残りの  $N - 1$  個の粒子からそれぞれ体積  $c$  ずつ排除されている。例えば、 $i = 3$  と  $i = 4$  の●が近接するとこれらの 2 粒子が作る排除体積の合計は  $2c$  より減少するが、その減少は無視する。

# 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,  $L = \text{dm}^3$ ,  $\text{mL} = \text{cm}^3$ ,  $M = \text{mol dm}^{-3}$ と定義する。

1. 以下の設問(a), (b)に答えよ。なお,  $\log 2 = 0.30$ ,  $\log 3 = 0.48$ ,  $\sqrt{2} = 1.4$ ,  $\sqrt{3} = 1.7$ とせよ。

(a) 酢酸について以下の問(1), (2)に答えよ。ただし, 酢酸の酸解離定数  $\text{p}K_a = 4.8$ , 水の自己解離定数  $K_w = 1.0 \times 10^{-14} \text{ M}^2$ とする。

(1) 0.10 M 酢酸ナトリウム水溶液の pH を求めよ。

(2) 0.10 M 酢酸ナトリウム水溶液 100 mL に 0.10 M 塩酸を加えたところ, 水溶液の pH は 5.4 になった。加えた塩酸の容量を求めよ。

(b) エチレンジアミン四酢酸 (EDTA) のキレート生成について, 以下の問(1)~(5)に答えよ

(1) EDTA は四塩基酸であり,  $\text{H}_4\text{Y}$  と表される。EDTA の逐次酸解離定数  $K_{a1}$ ,  $K_{a2}$ ,  $K_{a3}$ ,  $K_{a4}$  および水素イオン濃度  $[\text{H}^+]$  を用いて,  $\text{Y}^{4-}$  の分率 (EDTA のすべての化学種の総和に対する  $\text{Y}^{4-}$  の割合) を求める式を導け。

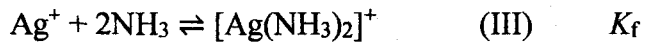
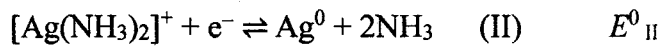
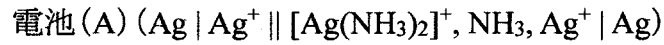
(2) (1)の式を用いて, pH 10.0 における  $\text{Y}^{4-}$  の分率を計算せよ。ただし,  $K_{a1} = 1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ ,  $K_{a2} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ ,  $K_{a3} = 1.0 \times 10^{-6} \text{ M}$ ,  $K_{a4} = 1.0 \times 10^{-10} \text{ M}$  とする。

(3) pH 10.0 の緩衝液中において 0.10 M の  $\text{Mg}^{2+}$  溶液 100 mL を 0.10 M の EDTA 溶液で滴定した。EDTA 溶液を 100 mL 滴下した際の遊離の  $\text{Mg}^{2+}$  の濃度を求めよ。ただし,  $\text{MgY}^{2-}$  の生成定数は  $5.0 \times 10^8 \text{ M}^{-1}$  とする。

(4) (3)の滴定実験で, EDTA 溶液を 300 mL 滴下した際の  $\text{Mg}^{2+}$  の濃度を求めよ。

(5) 緩衝液の pH を 12.0 にしたところ, EDTA による  $\text{Mg}^{2+}$  の滴定実験はうまくいかなかった。この理由を答えよ。

2. 電池(A)に関して以下の設問(a)~(d)に答えよ。ただし、 $E^0_{\text{I}}$ と $E^0_{\text{II}}$ は反応(I)と反応(II)の標準電極電位、 $K_f$ は反応(III)の生成定数である。また、 $(RT/F) \ln 10 = 0.060 \text{ V}$  ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ )とする。



- (a) 反応(I)の Nernst 式を示せ。  
(b) 反応(II)の Nernst 式を示せ。  
(c) 電池(A)が平衡(起電力が0)のとき、 $E^0_{\text{I}}$ を $E^0_{\text{II}}$ と $K_f$ の関数として求めよ。  
(d)  $E^0_{\text{I}} = 0.800 \text{ V}$ 、 $E^0_{\text{II}} = 0.380 \text{ V}$ のとき、 $K_f$ の値を求めよ。

3. 分光分析法についての文章(a)~(e)を読み、それぞれの設問に答えよ。

- (a) 紫外可視吸収分光法は、分子中の特定の種類の結合および官能基における電子遷移による光吸収を利用して分子の同定、定量を行う分析法である。このように分子中で光を吸収する原子団を発色団とよぶ。発色団の例を1つ答えよ。
- (b) 赤外吸収分光法は、分子の振動遷移による光吸収を利用して分子の同定を行う分析法である。分子振動の吸収ピークは、電子遷移の吸収に比べてはるかに鋭いため物質をより容易に同定できる。このようなスペクトルを高感度、短時間で測定するために干渉計を用いた分光計が一般に用いられている。この分光計の名称を答えよ。
- (c) 近赤外吸収分光法は、スペクトル構造に特徴が無い反面、溶媒の影響を受けにくく、高濃度の試料でも測定できる。そのため固体試料などの非破壊定量検査に用いられる。近赤外領域(750-2500 nm)で観測される分子の吸収にはどのような遷移があるか答えよ。
- (d) 蛍光分析法は、分子の電子励起状態からの発光を検出する分析法である。この手法は、光吸収分光法に比べて極めて感度が高いため多くの分野で用いられている。この手法が高感度である理由について説明せよ。
- (e) 原子吸光分析法は、試料を原子状態にし、その原子の光吸収から試料に含まれる原子を同定する分析法である。このような分析装置において試料を原子化する手段を2つ答えよ。

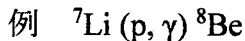
4. 次の文章を読み、以下の設問(a)~(d)に答えよ。

エネルギーをもつ粒子線や光子が原子核と反応すると核反応が起こり、新しい核種が生成する。例えば、①大気中の  $^{14}\text{N}$  に  $\alpha$  線が照射されると  $^{17}\text{O}$  が生成する。近年では、加速器で  $^{70}\text{Zn}$  を加速させて  $^{209}\text{Bi}$  に衝突させると、原子番号 113 番の元素が生成することが知られている。また、核反応で新しい元素を生成するだけでなく、②長半減期の放射性核種から安定核種に核変換する研究もなされてきている。

(a) 下線部①について以下の問(1)~(3)に答えよ。

(1)  $\alpha$  線はある核種の原子核である。その元素記号を答えよ。

(2) 下線部①の核反応の式を例にならって記せ。



(3) この核反応のしきい値はクーロン力によるエネルギー障壁よりも低くなる。その理由を答えよ。

(b) 113 番元素の元素名を答えよ。

(c) 下線部②について、以下の問(1)~(3)に答えよ。

(1)  $^{135}\text{Cs}$  は半減期  $2.3 \times 10^6$  年の放射性核種であり、中性子と反応させると  $^{136\text{m}}\text{Cs}$ ,  $^{136}\text{Cs}$ ,  $^{136\text{m}}\text{Ba}$  を経て最終的に安定な  $^{136}\text{Ba}$  へと変化させることができる。この反応経路で発生する放射線をすべて答え、それらのエネルギーの特徴を記せ。

(2) 下線部②のように核変換によって安定核種にする方法は、実現が困難な側面がある。核変換の反応にどのような問題があるか述べよ。

(3) 放射性核種の人体への影響は、確定的影響と確率的影響の二種類に分けられている。これらの違いを説明せよ。

(d) 粒子の照射によって核反応がおこり放射性核種が生成する場合、単位時間あたりに生成する生成核の原子数  $N$  は以下のように示すことができる。

$$N = F \cdot \sigma \cdot N_{\text{target}} \cdot (1 - e^{-\lambda t}) / \lambda$$

$F$  は入射粒子の流束、 $\sigma$  は反応断面積、 $N_{\text{target}}$  は標的核種の原子数、 $\lambda$  は生成する放射性核種の壊変定数である。このとき以下の問(1), (2)に答えよ。

(1) 生成核種の半減期と比べて十分に長い時間照射をした場合の生成核種の放射能  $D$  を近似式で表せ。

(2) 照射時間  $t$  が生成核種の半減期よりも十分に短い場合の生成核種の放射能  $D$  を近似式で表せ。



# 生物化学

1. 次の文章を読み、以下の設問 (a)~(e) に答えよ。

核酸は 1869 年に使用済みの包帯についた白血球（膿）の細胞核から初めて単離された。これはタンパク質と違い、多量の（ア）酸を含むことから酸性を示したために、後に核酸（nucleic acid）と命名された。1886 年には、酵母の核酸からアデニンとグアニンが分離された。これらは化学的には塩基（base）とよばれる物質である。さらに、1893 年にはチミン、翌年にはシトシンという塩基が分離された。1900 年にはウラシルという塩基が分離された。こうして核酸のなかには、5 種の塩基が存在することが明らかにされた。さらに核酸から、1909 年には糖のリボースが、1929 年にはデオキシリボースが単離され、それらを含む核酸は①それぞれリボ核酸（ribonucleic acid:RNA）、デオキシリボ核酸（deoxyribonucleic acid:DNA）とよばれることになった。このような核酸の分解実験から、核酸の構成単位は塩基、糖、（ア）酸からなる（イ）であることが明らかにされた。

上記 5 種の塩基のうち、RNA を構成する塩基は、（ウ）、（エ）、（オ）、（カ）である。この中で、（ウ）と（エ）はピリミジン塩基とよばれ、（オ）と（カ）はプリン塩基とよばれる。DNA を構成する塩基には、（ウ）の 5 位がメチル化された（キ）が含まれる。DNA では、（エ）と（カ）の残基数が等しく、（オ）と（キ）の残基数も等しい。これを（ク）の法則といい、1940 年代の後半に提唱された。

さらにフランクリンによる X 線回折で、DNA は主軸に沿って  $3.4 \text{ \AA}$  ( $0.34 \text{ nm}$ ) の繰り返し構造をもつらせん分子であることが判明した。1953 年に、こうした情報を元にワトソンとクリックが DNA 構造のモデルを発表した。このモデルは現在でも本質的に正しく、2 本のポリ（イ）鎖が、（ケ）巻きに、 $20 \text{ \AA}$  の幅の二重らせんを作る。2 本の鎖の向きは（コ）であり、塩基がらせんの（サ）側に、糖と（ア）酸が（シ）側に向き、（ア）酸基の電荷の反発を抑えている。

(a) （ア）～（シ）に該当する語句を答えよ。

(b) 下線部①に関して、DNA は化学的に RNA より安定である。この理由を答えよ。

- (c) リボースとアデニンの構造を図 1.1 に示す。デオキシアデノシン三リン酸 (dATP) の構造式を、これらの構造式を参考にして書け。

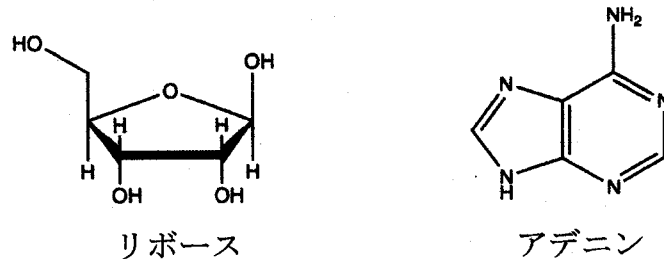


図 1.1

- (d) 2 本鎖の DNA の水溶液は、260 nm 付近で極大となる紫外吸収スペクトルを示す。水溶液を加熱して一定温度以上になると、260 nm の吸光度は急激に増大する。さらに加熱するとやがて 260 nm の吸光度は一定となる。これは 2 本鎖の DNA が変性したことを示す。以下の問 (1)~(3) に答えよ。

(1) このように吸光度が上昇する現象を何というか、答えよ。

(2) なぜ、このように 260 nm の吸光度が上昇するのか、理由を説明せよ。

(3) 加熱後の DNA の水溶液を次第に冷却すると、260 nm の吸光度はどのようになるか、答えよ。

- (e) 特定の DNA を検出する方法に、サザンブロット法がある。この方法では、ゲノム DNA などを①制限酵素で適切な長さに切断し、その DNA を電気泳動の後、変性させて膜に転写し、標的 DNA 配列と相補的な塩基配列をもつ放射標識された DNA (プローブ) と二本鎖を形成させることで、標的 DNA のバンドを検出する。非特異的な二本鎖形成による DNA のバンドは、プローブを添加した後、膜を洗う溶液の温度および NaCl 濃度を変えることで抑制することができる。以下の問 (1)~(3) に答えよ。

(1) 下線部②の制限酵素について知ることを述べよ。

- (2) 260 nm における DNA の吸光度を温度に対してプロットしたものを融解曲線といい、その中点を融点（融解温度）という。40 塩基からなる 2 本鎖 DNA の一方の鎖の塩基配列が、図 1.2 の A と B のものがある。どちらの融点の方が高いと考えられるか、理由とともに答えよ。

A 5' - ATGGATATAAAAACTCACCATCTAGCCTTAATTCTCCTT - 3'

B 5' - CGACGGGCTCTGGGGCTGCGGGGCAGGGCTGGCGCCCGGA - 3'

図 1.2

- (3) ある標的 DNA をサザンブロット法を用いて検出しようとしたところ、非特異的な DNA のバンドが多く検出された。この非特異的な DNA のバンドを抑制するには、サザンブロット法の条件をどのように変えれば良いと考えられるか、理由とともに答えよ。

2. エネルギー代謝に関する以下の設問 (a)~(e) に答えよ。

メトホルミン (Metformin 図 2.1) は血中グルコース濃度が高くなる 2 型糖尿病治療薬として知られている。この薬は細胞質の NADH の電子をミトコンドリアに運ぶことに関与するミトコンドリア型グリセロール-3-脱水素酵素 (mGPDH) を阻害することがわかっている。

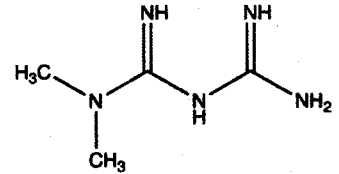


図 2.1

- (a) グルコースが血中から細胞内に取り込まれ、解糖系で代謝される初発反応はリン酸化である。細胞内に取り込まれたグルコースの解糖における初発反応を触媒する酵素の名称と化合物名からなる反応式を書け。
- (b) リン酸化は ATP 産生には必須であるが、グルコースの中間代謝物を細胞外に出さない役割も持つ。このため、解糖における代謝物のなかで、血液中 (血漿) に検出される化合物はグルコース以外には 2 種類だけである。これら化合物 A と化合物 B の名称を書け。なお、化合物 A のほうが化合物 B よりも解糖系の上流にあり、化合物 B は最終産物である。
- (c) メトホルミンを絶食ラットに静脈投与した 1 時間後の血漿グルコース濃度は対照の約 8 割に減少、化合物 B の濃度は 10 倍近く上昇し、細胞質ゾルにおける NADH と NAD<sup>+</sup> の濃度比 ( $[NADH]/[NAD^+]$ ) も数倍増えていた。そこで、細胞質の NADH の電子をミトコンドリアに運ぶ酵素系への作用を調べたところ、FAD を補因子とする mGPDH がメトホルミンで非競争阻害を受けていた。一方、細胞質型グリセロール-3-リン酸脱水素酵素 (cGPDH) はメトホルミンによる影響は受けなかった。以下の問 (1)~(3) に答えよ。
- (1) 化合物 B と化合物 A および NADH と NAD<sup>+</sup> との相互変換を触媒する酵素名を書き、その相互変換を反応式で示せ。

- (2) メトホルミンとグリセロール 3-リン酸の mGPDH への結合は完全に独立している (阻害剤の結合は基質結合に影響を与えず酵素を不活性化する) と仮定すれば、阻害剤存在下での見かけの最大速度  $V_{(app)max}$  は下記の式のようにになる。メトホルミン濃度が 0.1 mM のときの最大速度は阻害剤のないときの最大速度の 50%,  $K_m$  は、8.0 mM であった。メトホルミンの mGPDH への阻害定数を求めよ。

$$V_{(app)max} = \frac{V_{max}}{1 + \frac{[I]}{K_i}}$$

[I]: 阻害剤濃度

$K_i$ : 阻害定数 (= 阻害剤解離定数)

- (3) グリセロール 3-リン酸シャトルでは、細胞質ゾル側に局在する cGPDH が NADH を  $NAD^+$  に変換し、ミトコンドリア内膜に局在する mGPDH が FAD を  $FADH_2$  に変換することで、細胞質の電子をミトコンドリア内に送り込み、複合体 II を介して電子伝達系で消費している。cGPDH が触媒する反応式を記せ。
- (d) 初代培養ラット肝細胞において、グリセロール、ジヒドロキシアセトン、化合物 A、化合物 B およびアラニンを増地に添加したところ、全ての増地で増地中のグルコース濃度が上昇した。このときメトホルミンを 0.2 mM 加えたところ、グリセロールと化合物 B によるグルコース濃度の上昇はほとんどみられず、他の化合物によるグルコース濃度は変化しなかった。以下の問(1)~(4)に答えよ。

(1) 上記化合物からグルコースが作られる反応経路の名称を答えよ。

(2) グリセロールはグリセロキナーゼによってグリセロール 3-リン酸に変換される。さらに mGPDH による反応を受け、グルコース生成に進む。グリセロールからグルコースになる際に必要なメトホルミンが阻害する mGPDH の反応式を示せ。

(3) ラット肝細胞による化合物 B からグルコースを作る反応経路では、化合物 A を経てホスホエノールピルビン酸 (PEP) になるために、ミトコンドリア内のオキザロ酢酸への変換と細胞質ゾルでのオキザロ酢酸に対する PEP カルボキシキナーゼによる触媒反応が必要である。オキザロ酢酸はミトコンドリア内膜を透過できないので、リンゴ酸-オキザロ酢酸シャトルを使って、ミトコンドリア内のオキザロ酢酸を細胞質ゾルに移動させている。この過程で、細胞質ゾルでオキザロ酢酸が再生される際に  $\text{NAD}^+$  が消費される。 $\text{NAD}^+$  が消費される反応とこれを触媒する酵素名を記せ。

(4) 化合物 A からのグルコース生成過程ではグリセルアルデヒド-3-リン酸脱水素酵素 (GAP3DH) が触媒する反応により  $\text{NAD}^+$  が生成される。この反応式を書け。

(e) 化合物 A からグルコース生成過程にはメトホルミンで阻害される反応が関与しないため、化合物 A からのグルコース生成はメトホルミンで阻害されない。このこととグルセロールと化合物 B からのグルコース生成はメトホルミンで阻害されること、さらにこれまでに示した化合物の濃度変化などから、メトホルミンによる糖尿病改善効果の仕組みを考察せよ。