

2023・2024年度 神戸大学 大学院理学研究科化学専攻
入学試験

化学

試験時間 10:00－12:30（150分）

下の注意事項を熟読すること

- ・問題[I]～問題[IV]に解答しなさい。
- ・表紙を除いて問題用紙が6ページ、解答用紙が8ページあります。
- ・解答用紙の各ページには、氏名（用紙上端）と受験番号（用紙下端）を記入しなさい。受験番号を誤って記入すると採点の対象とならないことがあります。
- ・この表紙と問題用紙の裏面を下書き用紙として使いなさい。
- ・必要であれば以下の公式を使いなさい。 a は正の実数、 n は正の整数とする。

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$$

$$\int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx = \left(\frac{\pi}{4a}\right)^{1/2}$$

$$\int_0^{\infty} xe^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a}$$

$$\int_0^{\infty} x^{2n} e^{-ax^2} dx = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2n-1)}{2^{n+1} a^n} \left(\frac{\pi}{a}\right)^{1/2}$$

$$\int_0^{\infty} x^{2n+1} e^{-ax^2} dx = \frac{n!}{2a^{n+1}}$$

化学一問題用紙1

[I] 以下の問いに答えなさい。光速 c は $2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ ，電気素量 e は $1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$ ，プランク定数 h は $6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$ ，アボガドロ定数 N_A は $6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ としなさい。

問 1. 分子軌道法の観点から，フッ素分子 F_2 の結合次数が 1 であることを説明しなさい。

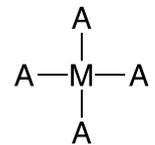
問 2. モル質量が 107.9 g mol^{-1} ，密度が 10.5 g cm^{-3} であり，面心立方格子構造をとる金属結晶がある。この面心立方単位格子の体積 (pm^3) を求めなさい。

問 3. ちょうど 4 枚の鏡映面を持つベンゼンの臭素置換体 $\text{C}_6\text{H}_n\text{Br}_{6-n}$ を考える。

(1) n の値を答えなさい。

(2) 属する点群を答えなさい。

問 4. 右の例 $[\text{MA}_4]$ にしたがって，以下の平面四角形錯体 (M: 金属, A~D: 配位子) について考えられる異性体をすべて描きなさい。



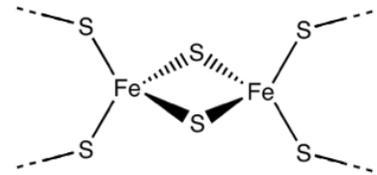
(1) $[\text{MA}_2\text{B}_2]$ (2) $[\text{MA}_2\text{BC}]$ (3) $[\text{MABCD}]$

問 5. モル濃度 E の試料を光路長 d のキュベットセルに入れ，波長 λ における吸光度を測定すると F であった。

(1) 吸光度測定の際に試料に入射した波長 λ の光強度を I_0 とし，試料を透過した光の強度を式で表しなさい。

(2) 波長 λ における試料のモル吸光係数を式で表しなさい。

問 6. 鉄-硫黄タンパク質には，複数個の鉄原子と硫黄原子 (右図ではそれぞれ 2 個) から構成される鉄-硫黄クラスターが存在する。多くの場合，鉄-硫黄クラスター中の鉄はシステインを介してタンパク質に結合している。鉄は Fe^{3+} または Fe^{2+} として存在し，鉄-硫黄クラスターは電子伝達の機能をもつことが知られている。



(1) Fe^{3+} イオン 1 個あたり p 軌道と d 軌道にはそれぞれ電子が何個存在するか答えなさい。鉄の原子番号は 26 である。

(2) 上記の鉄-硫黄タンパク質では，鉄の周りに硫黄が四面体配位している。鉄が Fe^{3+} イオンの状態にあるとき， Fe^{3+} イオン 1 個あたり 3s 軌道， $3d_z^2$ 軌道， $3d_{x^2-y^2}$ 軌道にはそれぞれ電子が何個存在するか，結晶場理論に基づき答えなさい。

問 7. 波長 394 nm の電磁波を以下の単位で表しなさい。導出の過程が分かるように答えなさい。

(1) cm^{-1} (波数) (2) eV (エネルギー)

問 8. d 金属錯体の電子遷移について，以下の語句を 40 文字程度で説明しなさい。

(1) 配位子場遷移 (2) 電荷移動遷移 (3) ラポルテ選択律

化学一問題用紙2

[II]-a 以下の問いに答えなさい。

- 問1. (1) エルミート演算子の固有値が実数であり、固有関数は互いに直交することを示しなさい。
ただし、系は縮退していないとする。
- (2) 運動量に対応する演算子はエルミート演算子であることを示しなさい。
- (3) 位置と運動量に対応する演算子は可換でないことを示しなさい。

問2. 体積 V 、温度 T の気体を考える。内部エネルギーを U としたとき、内圧 π_T は、

$$\pi_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$$

と定義される。以下の と に入る、適当な言葉を以下の(a)~(c)から選び記号で答えなさい。また、その理由を説明しなさい。

- (a) 負の値を持つ (b) ゼロである (c) 正の値を持つ

(1) 理想気体の場合、 π_T は 。

(2) 引力相互作用が優勢である実在気体の場合、 π_T は 。

化学一問題用紙3

[II]-b 以下の問いに答えなさい。

問1. 質量 m の粒子が長さ X の一次元の箱に閉じ込められているときのエネルギー準位 E_n と量子数 n の取り得る値を答えなさい。プランク定数を h として、解答欄に答えだけを書きなさい。

問2. 問1の結果を用いて、一次元で自由に運動する粒子の分配関数を求めなさい。ただし、温度 T に対応するエネルギー $k_B T$ はエネルギー準位の間隔より圧倒的に大きいとして、熱波長 $\lambda (= h/(2\pi m k_B T)^{1/2})$ を用いて表しなさい。答えだけでなく、導出の過程もわかるように答えを書きなさい。

問3. 全エネルギーは一定である、 N 個の粒子系を考える。個々の分子はエネルギー $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots$ の状態をとることができる。ある時刻に、 ε_1 のエネルギーを持つ1番目の状態に N_1 個の分子が、 ε_2 のエネルギーを持つ2番目の状態に N_2 個の分子が、それ以上の状態でも同様に分子が占拠しているとする。配置 $\{N_1, N_2, \dots\}$ が W 個の異なる取り方を許すとする。重み（取り得る場合の数） W の対数 $\ln W$ を示しなさい。答えだけを書きなさい。ただし、 N はスターリングの近似式が使えるほど大きな値で、答えはスターリングの近似式を用いて簡単な形にしなさい。

問4. 系のエントロピー S は、 W を用いて、 $S = k_B \ln W$ と表すことができる（ボルツマンの式）。一方、クラウジウスは、可逆的に系に加えた熱 q_{rev} と温度 T を用いて、エントロピーの変化 ΔS は、 $\Delta S = q_{rev}/T$ と定義した。いま、熱 q_{rev} を加えたとき粒子が1個、 i 準位から j 準位に移ったとする。すなわち、 $\{N_0, N_1, \dots, N_i, \dots, N_j, \dots\} \rightarrow \{N_0, N_1, \dots, N_i - 1, \dots, N_j + 1, \dots\}$ である。この二つの準位のエネルギー差を $\Delta \varepsilon$ とすると、 $q_{rev} = \Delta \varepsilon$ である。粒子が移動する前と後での重み W を考え、ボルツマン分布を用いることにより、エントロピー変化に対するボルツマンの式とクラウジウスの定義は同じであることを示しなさい。なお、粒子数は極めて大きいとする。

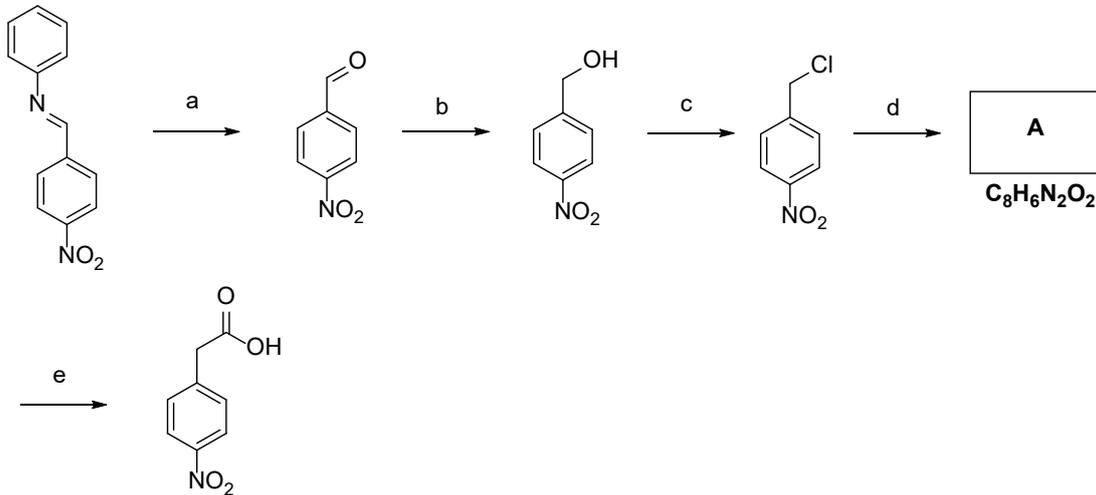
化学一問題用紙4

[III]-a 次の (1)~(3)の現象の理由を説明しなさい。構造式等，図を用いても構わない。

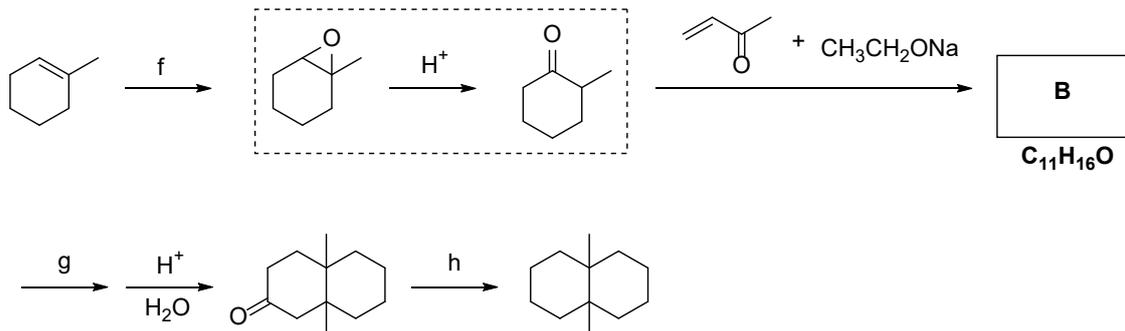
- (1) シクロペンタ-1,3-ジエンの pK_a は，プロペンの pK_a と比較して著しく低い。
- (2) (*S*)-1-フェニルエタノールの水溶液に酸を加えて加熱すると，その溶液の旋光度の値の絶対値は反応時間とともに失われていき，最終的にはゼロになる。
- (3) 安息香酸メチルの加水分解反応において，塩酸を添加すると反応が加速する。

[III]-b 次の二つの合成スキームに関して以下の問いに答えなさい。

スキーム 1



スキーム 2



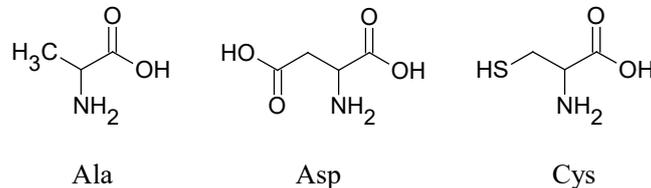
問 1. 反応剤 a~h，化合物 A と B を答えなさい。ただし，反応剤は一種類とは限らない。立体化学は考慮しなくてよい。

問 2. 点線で囲った反応の反応機構を，電子の流れが分かる矢印を用いて説明しなさい。

[IV]-a 以下の問いに答えなさい。

- 問 1. それぞれ 50.0 mM のリン酸二水素カリウム水溶液とリン酸水素二カリウム水溶液がある。この二つの水溶液を用いて pH 7.00 の緩衝液 1.00 L を作るために必要な体積をそれぞれ求めなさい。根拠の説明と計算式も示すこと。ただし、25 °C におけるリン酸の酸解離定数は $pK_{a1} = 2.15$, $pK_{a2} = 6.82$, $pK_{a3} = 12.38$ とする。
- 問 2. 問 1 で調製したリン酸緩衝溶液に対して 1.00 M の水酸化カリウム水溶液 10.0 mL を加えた場合の pH を求めなさい。計算式とその説明も示すこと。
- 問 3. シトクロム *c* (等電点 9.6) とミオグロビン (等電点 7.2) が混合した水溶液に対して陽イオン交換クロマトグラフィーを用いることで、この 2 種類のタンパク質を分離したい。移動相の pH を 6.5 とした場合の実験操作と予想される結果について簡潔に説明しなさい。

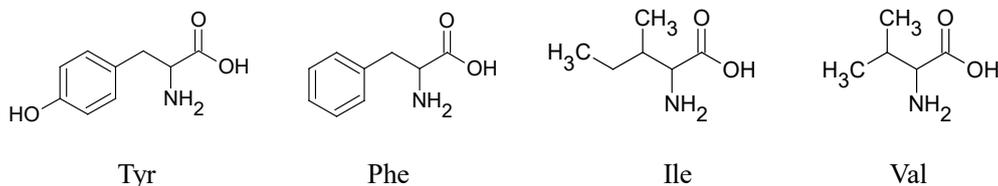
[IV]-b ペプチドおよびタンパク質に関する以下の問いに答えなさい。アミノ酸の三文字表記による名称とその構造式は下記の通りである。



- 問 1. ジペプチド Ala-Asp の等電点を求めなさい。根拠の説明と計算式も示すこと。Ala の酸解離定数は $pK_{a1} = 2.35$, $pK_{a2} = 9.87$, Asp の酸解離定数は $pK_{a1} = 1.99$, $pK_{a2} = 9.90$, および側鎖の酸解離定数 $pK_R = 3.90$ とし、ペプチド中でもこれらは変わらないものとする。
- 問 2. ラマチャンドラン・ダイアグラムについて、縦軸と横軸を定義し、概略を図示しなさい。さらに、 α -ヘリックス構造を取る領域を○で示しなさい。
- 問 3. タンパク質分子中の 2 つのアミノ酸残基を Cys に置換し、ジスルフィド結合を生じさせたところ、立体構造の熱安定性が向上した。この理由を以下の語句を含めて説明しなさい。
(Native 状態, Denatured 状態, 共有結合, エントロピー)

化学一問題用紙6

[IV]-c アミノアシル tRNA シンテターゼ (aaRS) は、正しいアミノ酸を選択して tRNA に付加させる酵素である。チロシル tRNA シンテターゼ (TyrRS) が Tyr あるいは Phe を基質とした場合、およびイソロイシル tRNA シンテターゼ (IleRS) が Ile あるいは Val を基質とした場合の k_{cat}/K_M は 25 °C で下表の通りとなった。ここで、 k_{cat} は代謝回転数、 K_M はミカエリス定数であり、関連するアミノ酸の三文字表記による名称とその構造式は下記の通りである。



問 1. TyrRS について、Phe を基質とした場合の活性化ギブズエネルギー ΔG^\ddagger は、Tyr の場合の ΔG^\ddagger に対し、下表の (A) の差 ($\Delta\Delta G^\ddagger$) だけ大きくなった。25 °C における $\Delta\Delta G^\ddagger$ を計算し、根拠とともに示しなさい。気体定数 R は $8.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とする。

問 2. TyrRS と IleRS の $\Delta\Delta G^\ddagger$ が異なる理由として、遷移状態においてどのような相互作用が aaRS と基質アミノ酸の間に生じていると考えられるか説明しなさい。

aaRS	基質アミノ酸	k_{cat}/K_M ($\text{min}^{-1} \text{ mM}^{-1}$)	活性化ギブズエネルギーの差 $\Delta\Delta G^\ddagger$ (kJ mol^{-1})
TyrRS	Tyr	5.6×10^2	
	Phe	2.0×10^{-2}	(A) (Tyr に対する Phe の値)
IleRS	Ile	2.0×10^2	
	Val	1.4	12 (Ile に対する Val の値)