

令和5年度

静岡大学大学院総合科学技術研究科

修士課程 理学専攻 化学コース

入学試験問題

専門（化学）

【注意事項】

- 1) 大問 [C-1] ~ [C-5] のうち、2問を選んで解答せよ。
配点比率は各大問につき50%である。
- 2) 各大問につき解答用紙を3枚使用せよ。解答欄が不足した場合は裏面を使用してもよい。提出に際しては、解答の有無に関わらず、大問ごとに3枚ずつまとめて提出せよ。
- 3) 解答に先立って、すべての解答用紙に受験番号、受験科目および問題番号を記入せよ。
- 4) 計算には、電卓（配布されたものに限る）を使用してよい。
配布された電卓の取り扱い説明書が必要であれば申し出ること。
- 5) 解答の有無に関わらず、配布されたすべての解答用紙および下書き用紙を提出せよ。

[C-1]

A. 次の文章を読み，下の問いに答えよ。

光は波長 λ で特徴づけられ，その長さに応じた名称が与えられている．たとえば，およそ100~380 nmは紫外線，およそ380~700 nmは とよばれている．光の波長 λ は，光の速さ c と振動数 ν を用いると と表すことができる．光の波長が600 nm，光の速さが $3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ であれば，この光の振動数 ν は である．

光を金属表面に入射すると，そこから電子が放出されることがある．これを (あ) 光電効果とよぶ．放出された電子の運動エネルギーは，入射した光の振動数にともなって増加するが，光の強度には依存しない．一方，弱い強度の光であっても，光の振動数がしきい値以上であれば電子は放出される．

1,3-ブタジエンなどの共役系分子に光を照射すると， π 電子の遷移が観測されることがある． π 電子を (い) 一次元の箱の中の粒子とみなせば，シュレーディンガー方程式を解いた結果を用いることにより，共役系分子が吸収する光の波長を求めることができる．

a. 空欄 ~ に入る適切な語，数式，値をそれぞれ記せ．ただし，空欄 については単位も含めて有効数字2桁で答えよ．

b. 下線部(あ)について，仕事関数が ϕ である金属に振動数 ν の光を入射したとき，金属表面から放出される電子の運動エネルギーを E_K とする．プランク定数を h とすれば，電子の運動エネルギーは次の式で表される．

$$E_K = h\nu - \phi \quad (1)$$

この電子の運動エネルギー E_K を測定する代わりに，電子の波動性に着目して電子のド・ブローイ波長を測定すると，その波長は λ_d であることがわか

次ページに続く

った。入射した光の振動数 ν を Φ , h , λ_d , および電子の質量 m のうち必要なものを用いて表せ。ただし, 電子に関する相対論効果は無視できるものとする。

- c. 下線部(i)について, 一次元の箱の中で並進運動する質量 m の粒子のハミルトニアンとその固有関数の一般解はそれぞれ次の式で表される。

$$\hat{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \frac{d^2}{dx^2} \quad (2)$$

$$\psi_n = A \sin \frac{n\pi x}{L} \quad (3)$$

ただし, 粒子は $x = 0$ と $x = L$ にある二つの壁の間に閉じ込められており, ポテンシャルエネルギーは箱の中では 0 であるが, それ以外では無限大となる。また, n は 1 以上の整数であり, h はプランク定数, A は規格化定数である。次の設問(i)~(iii)に答えよ。

- (i) ある状態 n とその一つ上の状態 $n + 1$ のエネルギーの間隔 $\Delta E = E_{n+1} - E_n$ が次の式のように表されるとき, n の値を求めよ。計算過程もあわせて示せ。

$$\Delta E = \frac{7h^2}{8mL^2} \quad (4)$$

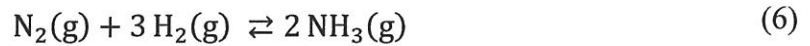
- (ii) 波動関数の規格化定数 A を, L を用いて表せ。ただし, 必要ならば次の積分公式を用いよ。

$$\int \sin^2 ax \, dx = \frac{1}{2}x - \left(\frac{1}{4a}\right) \sin 2ax + C \quad (a, C \text{ は定数}) \quad (5)$$

次ページに続く

- (iii) 1,3,5-ヘキサトリエンは6個の π 電子をもつ。電子基底状態にあるこの分子に波長 λ の光を照射すると、最も高いエネルギー準位にある2個の π 電子のうち1個が、一つ上にある空のエネルギー準位に遷移した。1,3,5-ヘキサトリエンを長さ0.870 nmの一次元の炭素鎖と仮定して、この遷移における光の波長 λ を求めよ。計算過程を示し、有効数字2桁で答えよ。ただし、電子の質量を $m = 9.11 \times 10^{-31}$ kg, プランク定数を $h = 6.63 \times 10^{-34}$ J s, 光の速さを $c = 3.00 \times 10^8$ m s $^{-1}$ とする。

B. 次の可逆反応について、下の問いに答えよ。反応はすべて温度・圧力が一定の条件下で進行するものとする。また、適切な触媒を用いて十分な速さで反応が進行する条件で考えるものとする。



a. 一般に、温度・圧力が一定の条件下における自発変化はギブズエネルギー $G = U + PV - TS$ が減少する向き ($dG \leq 0$) に起こる。このことを、熱力学第一法則 $dU = d'q + d'w$ および熱力学第二法則 $dS \geq d'q/T_{\text{ex}}$ を用いて示せ。ただし記号の意味は、 U , P , V , T , S がそれぞれ系の内部エネルギー、圧力、体積、温度、エントロピーであり、添え字 ex は外界の状態量を表す。 $d'q$ は無限小変化にともない系に吸収される熱、 $d'w$ は系が受ける仕事であり $d'w = -P_{\text{ex}}dV$ で与えられる。

b. いま、式(6)の反応が起こって $\text{N}_2(\text{g})$ の物質量が $-d\xi$ 変化したとする。このときギブズエネルギーの変化 dG を、 $d\xi$ および μ_{N_2} , μ_{H_2} , μ_{NH_3} を用いて表せ。ただし、 μ_i ($i = \text{N}_2, \text{H}_2, \text{NH}_3$) は化学ポテンシャルであり、次のように定義される。

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n'} \quad (7)$$

c. ギブズエネルギーの全微分は $dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$ で与えられる。次の式を証明せよ。ただし右辺の $V_{\text{m},i}$ は物質 i のモル体積で、 $V_{\text{m},i} = (\partial V / \partial n_i)_{T,P,n'}$ である。

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T,n} = V_{\text{m},i} \quad (8)$$

次ページに続く

- d. 化学ポテンシャルが、各物質の分圧 P_i を用いて次の式(9)のように与えられるとする。ただし、 P° は標準圧力で $P^\circ = 1 \text{ bar}$ 、 R は気体定数で $R = 8.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ である。このとき、 dG は式(10)のように与えられることを示し、 $\Delta_r G^\circ$ を $\mu_{\text{NH}_3}^\circ$ 、 $\mu_{\text{N}_2}^\circ$ 、 $\mu_{\text{H}_2}^\circ$ で表せ。

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \left(\frac{P_i}{P^\circ} \right) \quad (9)$$

$$dG = \left(\Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{(P_{\text{NH}_3}/P^\circ)^2}{(P_{\text{N}_2}/P^\circ)(P_{\text{H}_2}/P^\circ)^3} \right) d\xi \quad (10)$$

- e. いま、温度 300 K において、 $\Delta_r G^\circ = -33 \text{ kJ mol}^{-1}$ であるとする。この温度で、各物質の分圧が次のようであるとき、このあとに起こる変化の方向を判定せよ。

$$P_{\text{N}_2} = 0.50 \text{ bar}, \quad P_{\text{H}_2} = 0.20 \text{ bar}, \quad P_{\text{NH}_3} = 0.40 \text{ bar}$$

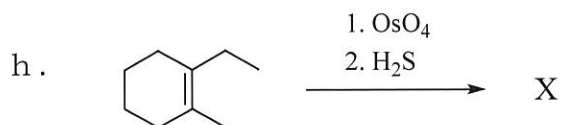
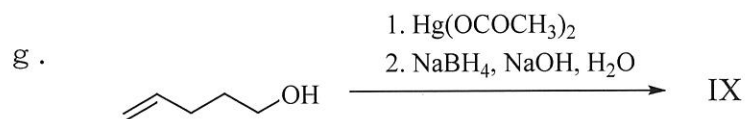
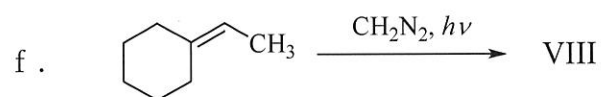
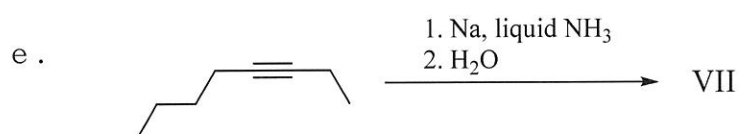
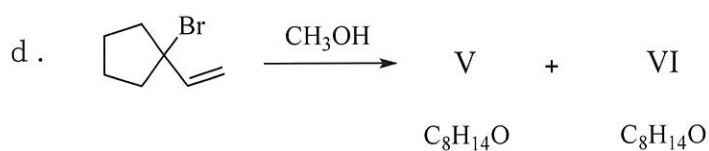
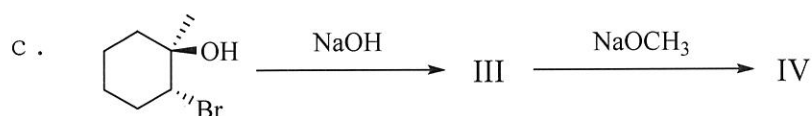
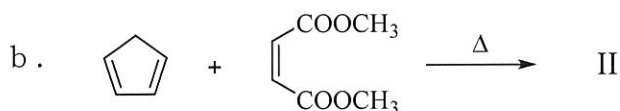
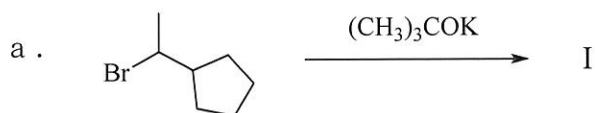
- f. 化学平衡の状態では、ギブズエネルギー G が極小となる。このとき次の式が成立することを、式(10)を用いて示せ。

$$\frac{(P_{\text{NH}_3}/P^\circ)^2}{(P_{\text{N}_2}/P^\circ)(P_{\text{H}_2}/P^\circ)^3} = \exp \left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT} \right) \quad (11)$$

- g. 式(11)が満たされている状態は確かに G の極小点であること、すなわち $(\partial^2 G / \partial \xi^2)_{T,P} > 0$ であることを示せ。分圧 P_i が、系の全圧 P と全物質量 n を用いて $P_i = (n_i/n)P$ で与えられることを用いてよい。

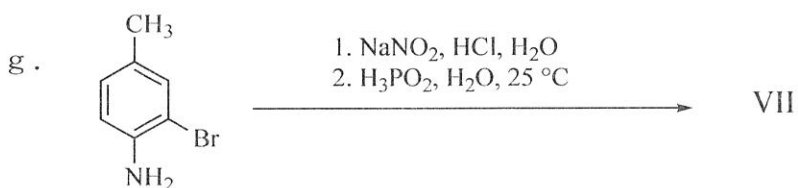
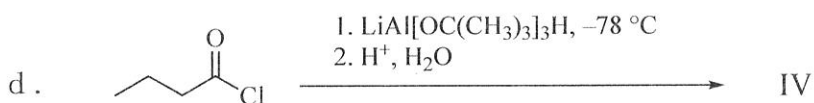
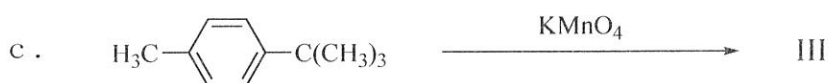
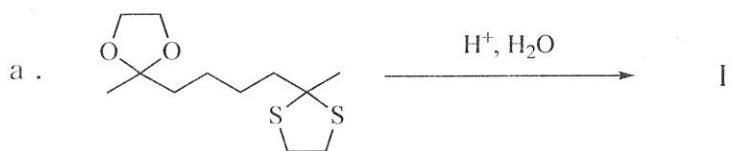
[C-2]

A. 次の反応 a ~ h の主生成物 I ~ X の構造式を記せ。ただし, II, III, IV, VII, および X に関しては, 立体化学がわかるように示せ。また, V と VI は順不同とする。



次ページに続く

B. 次の反応 a ~ g の主生成物 I ~ VII の構造式を記せ.



次ページに続く

C. アルケンに対するヒドロホウ素化とそれに続く酸化反応によって、アルコールが合成できる。次の問いに答えよ。

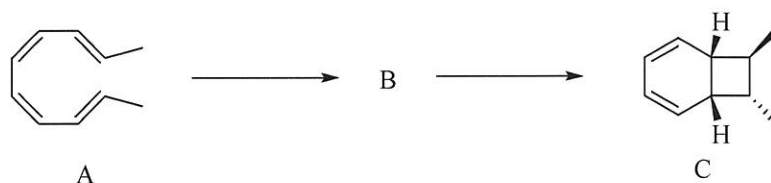
- a. 次のアルコールのうち、ヒドロホウ素化を用いて合成可能なアルコールはどちらか、記号を記せ。また、その出発物質の構造式を記せ。



- b. ヒドロホウ素化を用いた場合、ウからエを合成できない。その理由を、反応の特徴をもとに説明せよ。



D. 次の電子環状反応による2段階の閉環反応に関して答えよ。なお、化合物Bの環の上に置換しているメチル基の立体化学はトランスである。

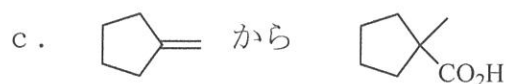
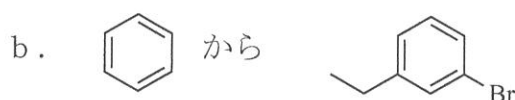


- a. 化合物Bの構造式を記せ。
- b. 化合物AからBへの反応、化合物BからCへの反応は、どのような反応過程か、それぞれ次のア～エから選べ。

- | | |
|-------------|-------------|
| ア. 光反応, 逆旋的 | イ. 熱反応, 同旋的 |
| ウ. 光反応, 同旋的 | エ. 熱反応, 逆旋的 |

次ページに続く

E. 次の化合物から効率よく選択的に目的化合物を合成する方法を，反応式を用いて示せ．



F. 次の文章を読み，下の問いに答えよ．

分子式 C_4H_8O をもつ化合物 D に水酸化ナトリウム水溶液を加えると化合物 E が生成した．化合物 E を炭素に担持したパラジウムと水素 (H_2) で水素化すると化合物 F が得られた．化合物 D と E の NMR スペクトルデータはそれぞれ次のとおりであった．

化合物 D の 1H NMR スペクトルデータ： $\delta=0.97$ (t, $J=7.3$ Hz, 3H), 1.64 (sextet, $J=7.3$ Hz, 2H), 2.37 (dt, $J=1.4, 7.3$ Hz, 2H), 9.76 (t, $J=1.4$ Hz, 1H) ppm

化合物 E の ^{13}C NMR スペクトルデータ： $\delta=13.29, 13.82, 17.31, 22.02, 30.71, 145.48, 154.40, 194.98$ ppm

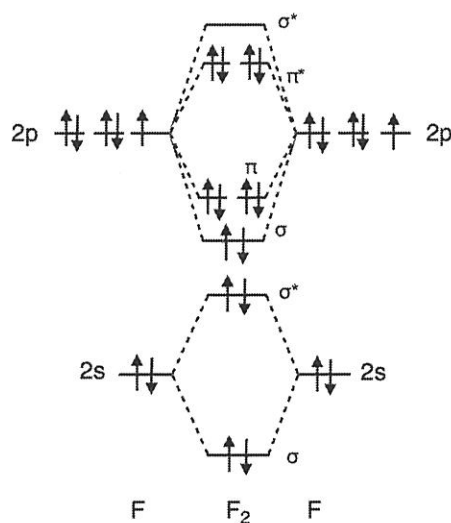
- 化合物 D の構造式を記せ．
- 化合物 E の構造式を記せ．ただし，立体化学は問わない．
- 化合物 F の IR スペクトルで観測される主な吸収の波数を下の(i)～(iv)から二つ選び，記号で記せ．

(i) 3517 cm^{-1} (ii) 2963 cm^{-1} (iii) 1850 cm^{-1} (iv) 1727 cm^{-1}

[C-3]

A. N_2 と O_2 分子について、次の問いに答えよ。

- a. 図1の F_2 分子の例にならい、それぞれの分子の分子軌道エネルギー準位図（軌道相関図）を記せ。

図1. F_2 分子の分子軌道エネルギー準位図

- b. どちらの分子の解離エネルギーの方が大きいのか、結合次数にもとづいて説明せよ。
- c. それぞれの分子を1電子酸化した場合、分子の解離エネルギーの大きさはそれぞれどのように変化するのか、根拠とともに簡潔に説明せよ。

B. 図2の水分子の例にならって、 SO_3 と SO_3^{2-} の電子式を記し、VSEPR 則にもとづいてそれぞれの構造を予想せよ。



図2. 水分子の電子式

次ページに続く

C. 図3は陽イオン A^+ と陰イオン X^- からなる塩の生成に関するボルン-ハーバーのサイクルを模式的に示している. この図と次の値にもとづいて, Ne^+Cl^- 塩の生成エンタルピーを求め, この塩が熱力学的に安定かどうかを推定せよ. Cl_2 の解離エンタルピーは 243 kJ mol^{-1} , Cl の電子親和力は 349 kJ mol^{-1} , Ne の第一イオン化エンタルピーは 2081 kJ mol^{-1} , Ne^+Cl^- 塩の格子エンタルピーは 840 kJ mol^{-1} とする.

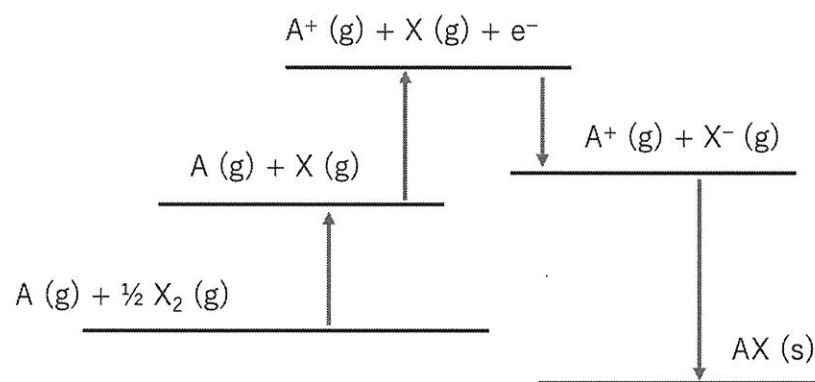


図3. 陽イオン A^+ と陰イオン X^- からなる塩の生成に関するボルン-ハーバーのサイクルの模式図

D. 次の問いに答えよ.

a. オルト二水素とパラ二水素とは何か, 簡潔に説明せよ.

b. ダウンズ法では, 融解した塩化ナトリウムと塩化カルシウムの電気分解により金属ナトリウムを得る. 次の問いに答えよ.

- (i) ダウンズ法において, 電気分解の際に純粋な塩化ナトリウムではなく, 塩化ナトリウムと塩化カルシウムの混合物を用いる理由を簡潔に説明せよ.
- (ii) 塩化カルシウムの代わりに塩化マグネシウムを用いることができない理由を, 元素の性質にもとづいて簡潔に説明せよ.

次ページに続く

- c. トリフルオロメタンスルホン酸 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ に関する次の問いに答えよ.
- (i) $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ は SbF_5 と反応し, $\text{SbF}_5 \cdot \text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ を与える. $\text{SbF}_5 \cdot \text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ の構造式を, 立体構造がわかるように記せ.
 - (ii) $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ や $\text{SbF}_5 \cdot \text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ は超酸とよばれる. 超酸とはどのような特徴をもつ酸か, 簡潔に説明せよ.
- d. 次のア～エのうち, 誤りのあるものをすべて選べ.
- ア. 三重項酸素は Diels-Alder 反応を容易に起こす.
 - イ. 酸素を沸点以下に冷却すると, 無色透明の液体となる.
 - ウ. オゾン分子は折れ線構造をとる.
 - エ. 過酸化水素は酸化剤としても還元剤としても働く.
- e. 水素原子の共有結合半径に対し, ヒドリドイオンのイオン半径は著しく大きいことが知られている. ヒドリドイオンが水素原子にくらべて大きい理由を簡潔に説明せよ.
- E. 純水中における BaSO_4 の溶解度積 K_{sp} を $1.00 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ として, 次の問いに答えよ. 水溶液中での化学種の活量係数はすべて 1.000 とし, 計算過程を簡潔に示して有効数字 2 桁で答えよ. なお, 設問 b および c の操作による温度および体積変化は無視できるものとする.
- a. 純水中での BaSO_4 の溶解度 $[\text{mol dm}^{-3}]$ を求めよ.
 - b. $0.0200 \text{ mol dm}^{-3}$ の $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ を含む水溶液に Na_2SO_4 を加えていったとき, BaSO_4 が沈殿し始めるときの SO_4^{2-} の濃度 $[\text{mol dm}^{-3}]$ を求めよ.

次ページに続く

c. $0.0200 \text{ mol dm}^{-3}$ の $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ と $0.0400 \text{ mol dm}^{-3}$ の $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ を含む水溶液に Na_2SO_4 を加えていくと、まず、 BaSO_4 の沈殿が生じ始め、続いて CaSO_4 ($K_{\text{sp}} = 1.00 \times 10^{-5} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$) の沈殿が生じる。 CaSO_4 の沈殿が生じ始めるときの溶液中に残存する Ba^{2+} の濃度 $[\text{mol dm}^{-3}]$ を求めよ。

F. 金属錯体に関して、次の問いに答えよ。

a. 八面体型の金属錯体と四面体型の金属錯体における d 軌道の結晶場分裂のエネルギー準位図を描き、それぞれの分裂した軌道に含まれる d 軌道の名称を記せ。

b. d^4 電子状態をもつ八面体型の金属錯体が、高スピン型電子配置をとった場合と、低スピン型電子配置をとった場合の結晶場安定化エネルギーを、結晶場分裂の大きさ Δ_{oct} 、および電子対形成エネルギー P を用いて表せ。

c. 設問 b において、高スピン型電子配置をとった方が安定になるのはどのような場合か、簡潔に説明せよ。

d. 四面体構造をもつ Co^{II} 錯体と八面体構造をもつ Co^{II} 錯体では、d-d 遷移の吸収強度に大きな差がある。この理由を簡潔に説明せよ。

G. 平面四角形錯体の配位子置換反応について、次の問いに答えよ。

- a. トランス効果について簡潔に説明せよ。
- b. 反応物として $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ 、 NH_3 、 PPh_3 を用いて、*cis*- および *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)(\text{PPh}_3)]$ を 2 段階で効率よく合成する経路をそれぞれ記せ。ここで、トランス効果の序列は $\text{PPh}_3 > \text{Cl}^- > \text{NH}_3$ である。
- c. 錯体を次のようにした場合、置換反応速度にどのような影響を及ぼすか。理由とともに簡潔に述べよ。
- (i) シス位の配位子に嵩高い置換基を導入する。
- (ii) 錯体の中心金属の正電荷を増加させる。

H. エチレン錯体について、次の問いに答えよ。

- a. エチレンが金属に配位するとき、次の相互作用 (i) と (ii) に使われるエチレンの分子軌道の名称をそれぞれ記せ。また、図 4 の例にならって (i) と (ii) の軌道相互作用の概略図をそれぞれ描け。

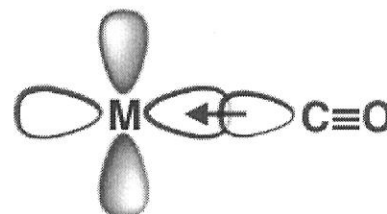


図 4. 概略図の例

- (i) σ 供与 (ii) π 逆供与
- b. エチレン配位子への逆供与が強くなったとき、エチレン配位子の炭素-炭素結合の距離はどのように変化すると予想されるか。理由とともに簡潔に説明せよ。
- c. ツァイゼ塩 $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$ は最初に単離されたエチレン錯体である。この塩の白金の形式酸化数と白金周りの価電子総数を答えよ。ただし、白金は 10 族の元素である。

[C-4]

A. タンパク質はアミノ酸がペプチド結合でつながったポリペプチド鎖からなる。このポリペプチド鎖が折りたたまれ、特有の立体構造をとることにより、タンパク質はその固有の機能をもつ。図1はあるポリペプチド鎖の一部を記したものである。Xはチロシン残基の側鎖を表している。下の問いに答えよ。

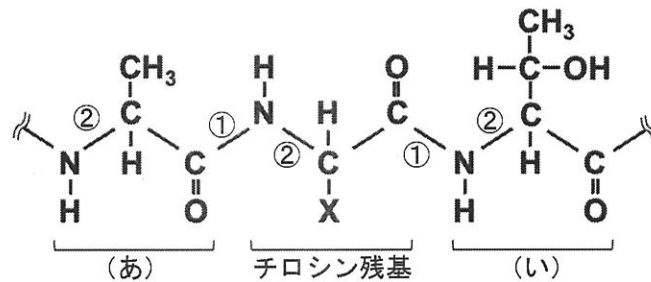


図1. ポリペプチド鎖の一部

- 図1の(あ)および(い)のアミノ酸残基の名称をそれぞれ記せ。
- 図1のチロシン残基の1文字表記, およびその側鎖Xの構造式を記せ。
- 図1の(い)のアミノ酸残基の側鎖は不斉炭素をもつ。このアミノ酸残基以外に, 側鎖に不斉炭素をもつアミノ酸残基を一つあげ, その名称および側鎖の構造式を記せ。
- 図1の①のC-N結合は, ②のC-N結合に比べ短く, また, ①の結合まわりの回転は②に比べ起こりづらい。その理由を簡潔に記せ。
- 図1の②のC-N結合まわりの回転は, 起こるものの完全に自由には起こらず, ポリペプチドのコンホメーションの自由度には制約がある。回転が制限される理由を簡潔に記せ。
- ポリペプチド鎖が形成する二次構造には, 規則的な反復構造をもつ α ヘリ

次ページに続く

ックスがある。αヘリックスの構造の安定化に関わる相互作用と、構造の特徴について簡潔に記せ。

B. 主な炭素源としてグルコースを含む培地を用い、酵母を培養した。嫌気的条件下で培養すると解糖によってグルコースが消費され、によってエタノールとが生産された。次に⁽¹⁾酸素を供給し、好気的条件下で培養を続けると、の一連の反応が起こり、エタノールの生産が停止した。このとき⁽²⁾細胞のATPの生産量は減少しなかった。次の問いに答えよ。ただし、培地中にグルコースは十分量あり、欠乏しないものとする。

- a. 空欄 および に当てはまる代謝経路の名称、および に当てはまる分子の名称をそれぞれ記せ。
- b. 下線部(1)について、取り込まれた酸素によって生成される分子の名称、および代謝反応における酸素の役割について、簡潔に説明せよ。
- c. 下線部(2)について、このとき細胞のグルコースの消費量は増加したか、あるいは減少したか。理由とともに答えよ。
- d. 嫌気的条件下では、 が起こらないと解糖の反応は起こらない。この理由を簡潔に記せ。
- e. 解糖において、グルコースは始めにグルコース 6-リン酸に変換される。この反応の標準ギブズエネルギー変化は $-16.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ である。またグルコース 6-リン酸の加水分解の標準ギブズエネルギー変化は $-13.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ である。ATPが加水分解され、ADPが生成するときの標準ギブズエネルギー変化 ΔG° を求め、計算過程とともに記せ。

次ページに続く

C. 真核生物では、クロマチン構造が遺伝子発現に影響している。一般的に活発に転写されるクロマチン領域は、ユークロマチンとよばれる構造を形成しており、転写されないクロマチン領域はヘテロクロマチンとよばれる構造を形成している。(1)これらの構造形成には様々なヒストンの修飾が関与しており、ヘテロクロマチンおよびユークロマチンでは、ヒストンのリン酸化などの状態が異なっている。(2)ユークロマチン中の TATA ボックスを含むプロモーターとよばれる領域には、基本転写因子が結合し、RNA ポリメラーゼ II によって転写が開始される。(3)また組織特異的に発現する遺伝子では、エンハンサーとよばれる領域に転写因子が結合し、プロモーターと RNA ポリメラーゼ II の結合を促進するものもある。 RNA ポリメラーゼ II は転写開始部位から DNA を RNA に転写する。次の問いに答えよ。

- a. ユークロマチンとヘテロクロマチンをその構造を維持したまま細胞から取り出し、DNA 分解酵素によって処理したとき、分解されやすいのはユークロマチンとヘテロクロマチンのどちらか。理由とともに記せ。
- b. 下線部(1)について、ヒストンの修飾状態を調べるにはどのような実験方法があるか。リン酸化を例にあげて簡潔に記せ。
- c. 下線部(1)について、リン酸化以外にもヒストンは様々な修飾をうける。どのような修飾をうけるか。例を二つ記せ。
- d. 下線部(2)について、TATA ボックスは、DNA 鎖上で転写開始部位に対して特定の位置にある。TATA ボックスはどのような位置にあるか。簡潔に記せ。
- e. 下線部(3)について、DNA 鎖上で転写開始部位に対するエンハンサーの位置が TATA ボックスとは異なる。どのように異なっているか簡潔に記せ。

次ページに続く

f. タンパク質を用いずに試験管内において DNA を二本鎖から一本鎖にする方法を一つあげ、簡潔に説明せよ。

g. 二本鎖 DNA を含む水溶液中に Na^+ や Mg^{2+} を加えると、DNA の二本鎖構造が安定化して一本鎖になりにくくなる。その理由を簡潔に記せ。

h. 原核生物では、タンパク質をコードする複数の遺伝子が同じ DNA 鎖上に連続して配置され、一つの制御部位によってまとめて転写されることが多い。この制御部位を含め、複数の遺伝子から構成される遺伝的な単位は何とよばれるか。その名称を記せ。

D. DNA ポリメラーゼ I は、最初に発見された大腸菌由来の DNA ポリメラーゼである。DNA ポリメラーゼ I は、ポリメラーゼ活性以外に (1)3'→5'エキソヌクレアーゼ活性と(2)5'→3'エキソヌクレアーゼ活性を有する。(3)DNA ポリメラーゼ I をプロテアーゼによって限定分解すると、クレノウフラグメントと小フラグメントにわけられる。クレノウフラグメントは DNA ポリメラーゼのモデルとして広く研究され、DNA 複製機構の解明に貢献した。次の問いに答えよ。

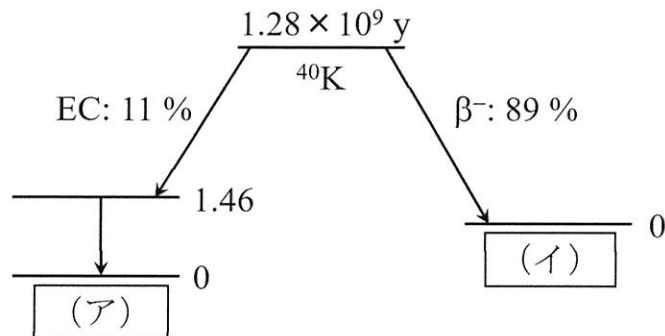
a. 下線部(1)について、DNA 複製機構における DNA ポリメラーゼ I の 3'→5'エキソヌクレアーゼ活性の役割を記せ。

b. 下線部(2)について、DNA ポリメラーゼ I の 5'→3'エキソヌクレアーゼ活性は、DNA の不連続複製において重要な働きをする。その役割を記せ。

c. 下線部(3)について、クレノウフラグメントと小フラグメントの分子量を調べるには、どのような手法があるか。その手法の名称と原理を簡潔に記せ。

[C-5]

A. 次の壊変図式を見て、下の問いに答えよ。

図 ^{40}K の壊変図式

- 図中の (ア), (イ) に入る核種を記せ.
- ^{40}K の壊変で見られるような、二つ以上の様式による競合的壊変の名称を記せ.
- EC 壊変と同じような原子番号の変化が起こる壊変様式の名称を記せ.
また、その壊変様式と EC 壊変との違いを簡潔に説明せよ.
- 1.20 kBq の ^{40}K について、46 億年前の原子数を有効数字 2 桁で求めよ.
ただし、 $1.28 \times 10^9 \text{ y} = 4.0 \times 10^{16} \text{ s}$ とする.
- 体重 60 kg の人について、質量パーセントで 0.20% のカリウムが含まれるとして、 ^{40}K の放射能 [Bq] を有効数字 2 桁で求めよ. ただし、 ^{40}K の天然存在比を 0.012%, アボガドロ数を 6.0×10^{23} とする.
- ^{40}K のような複数の様式による壊変が起こる場合、全体の壊変定数はそれぞれの壊変における壊変定数の和で表すことができる. EC 壊変の半減期 [年] および β^- 壊変の半減期 [年] を有効数字 2 桁で求めよ.

次ページに続く

B. 吸収線量を空洞電離箱法により測定する場合について考える. 次の問いに答えよ.

- a. X線および γ 線を照射して電離電荷 Q [C]を得たとすると, このとき空洞気体に生じたイオン対数 N はどのように表されるか. ただし, 電気素量は e [C]とする.
- b. 空洞電離箱の内容積を V [m^3], 空洞気体の密度を ρ [kg m^{-3}], W 値を W [eV]とすると, 空洞気体における吸収線量 D_g [Gy]はどのように表されるか. ただし, 電離電荷を Q [C], 電気素量を e [C], $1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$ とする.
- c. He, Arおよび空気のうち, 最も W 値が大きいものはどれか.
- d. ブラッグ・グレイの空洞原理を用いると, 空洞気体の吸収線量から, 壁物質の吸収線量を求めることができる. 空洞気体の吸収線量 D_g [Gy], 二次電子に対する壁物質の平均質量阻止能を a , および二次電子に対する空洞気体の平均質量阻止能を b とすると, 壁物質の吸収線量 D_w [Gy]はどのように表されるか.
- e. 空洞気体が空気, 壁物質がアルミニウムの空洞電離箱 (体積 1.5 cm^3)を用いて ^{60}Co γ 線照射したときに吸収線量を測定したところ, 32 nC の電荷を得た. このとき, 壁物質であるアルミニウムの吸収線量 [Gy]を有効数字2桁で求めよ. ただし, 空気の密度および W 値をそれぞれ 1.2 kg m^{-3} および 34 eV とし, 二次電子に対するアルミニウムと空気の平均質量阻止能比 (アルミニウム/空気)は 0.88 とする.
- f. 容積 1.00 L の空気充填電離箱に 1.5 MBq のトリチウムガス (β -線の平均エネルギー: 5.7 keV)を注入したとき, 得られる飽和電流 [A]を有効数字2桁で求めよ. ただし, β -線に対する空気の W 値は 34 eV とし, トリチウムガスの注入により W 値は変化しないものとする. 壁効果も無視する. また, 電気素量は $1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$ とする.

次ページに続く

C. 宇宙における元素合成および核反応に関して、次の問いに答えよ。

- a. 次の表の核種について、下の問いに答えよ。なお、 ^{110}Cd は ^{110}Ag または $^{110\text{m}}\text{Ag}$ の β^- 壊変で生じる核種である。

表 Cd, In, Sn, Sb および Te の主な同位体

元素	原子番号	安定核種 (長半減期核種を含む)	放射性核種
Cd	48	^{110}Cd , ^{111}Cd , ^{112}Cd , ^{113}Cd , ^{114}Cd , ^{116}Cd	^{109}Cd , ^{115}Cd , ^{117}Cd , ^{118}Cd , ^{119}Cd
In	49	^{113}In , ^{115}In	^{111}In , ^{112}In , ^{114}In , ^{116}In , ^{117}In , ^{118}In
Sn	50	^{112}Sn , ^{114}Sn , ^{115}Sn , ^{116}Sn , ^{117}Sn , ^{118}Sn , ^{119}Sn , ^{120}Sn , ^{122}Sn , ^{124}Sn	^{110}Sn , ^{111}Sn , ^{113}Sn , ^{121}Sn , ^{123}Sn , ^{125}Sn , ^{126}Sn
Sb	51	^{121}Sb , ^{123}Sb	^{119}Sb , ^{120}Sb , ^{122}Sb , ^{124}Sb , ^{125}Sb , ^{126}Sb
Te	52	^{120}Te , ^{122}Te , ^{123}Te , ^{124}Te	^{118}Te , ^{119}Te , ^{121}Te , ^{127}Te , ^{129}Te , ^{131}Te , ^{132}Te

- (i) 表に記された In, Sn, Sb および Te の安定核種のうち、s 過程でのみ生成するものをすべて記せ。
- (ii) 表の安定核種の中で、p 過程でのみ生成するものをすべて記せ。
- (iii) ^{232}Th は、s 過程、r 過程、p 過程のうち、どの過程によって生成されたと考えられるか。理由を付して答えよ。
- b. 設問 a の表の安定核種を標的核として、形式上、(d, α p) 反応で生成できる放射性核種を一つ記せ。ただし、表の中のものに限る。

次ページに続く

- c. 核反応 $^{14}\text{N}(\alpha, p)^{17}\text{O}$ の Q 値を MeV 単位で小数第 2 位まで求めよ. ただし, ^{14}N , ^{17}O , ^4He および ^1H の原子質量 (u) は, それぞれ 14.003074, 16.999131, 4.002603, 1.007825 とする. また, $1\text{ u} = 931.5\text{ MeV}$ とする.

D. 次の問いに答えよ.

- a. ある試料中の化合物 X を定量するために, 化合物 X の標識化合物 (比放射能 150 Bq mg^{-1}) を試料に 20 mg 添加し, よく混合して均一にした. その後, 化合物 X の一部を分離したところ, 比放射能は 50 Bq mg^{-1} であった. もとの試料中の化合物 X の質量 [mg] を有効数字 2 桁で求めよ.
- b. ある試料溶液中の化合物 A (比放射能 $S \neq 0$) の質量 M [mg] を求めるため, その試料溶液を二等分し, 溶液 a および溶液 b とした. 放射性同位体を含まない化合物 A を, 溶液 a には M_a [mg], 溶液 b には M_b [mg] 添加し, よく混合した. なお, $M_a \neq M_b$ である. その後, 溶液 a および溶液 b から化合物 A の一部を分離して比放射能を求めたところ, それぞれ, S_a [Bq mg^{-1}] および S_b [Bq mg^{-1}] であった. もとの試料溶液中の化合物 A の質量 M を M_a , M_b , S_a および S_b を用いて表せ.

E. 強塩基性陰イオン交換樹脂をカラムに充填し, 9 mol L^{-1} 塩酸で調整した. そのカラム上部に, $^{59}\text{Fe}^{3+}$, $^{60}\text{Co}^{2+}$ および $^{63}\text{Ni}^{2+}$ を含む少量の 9 mol L^{-1} 塩酸溶液を加えた. その後の各イオンの分離に関し, 次の問いに答えよ.

- a. 9 mol L^{-1} 塩酸をカラム上部より加えていったところ, $^{63}\text{Ni}^{2+}$ のみが溶出してきた. $^{63}\text{Ni}^{2+}$ が分離された理由を記せ.
- b. 設問 a の操作の後, $^{59}\text{Fe}^{3+}$ と $^{60}\text{Co}^{2+}$ を別々に溶出させる方法を理由とともに簡潔に記せ.