

筆答専門試験科目（午後）
生命理工学系

3 1 大修

時間 13：30～16：00

注 意 事 項

1. 次の8題から4題を選択して解答せよ。解答する問題は4題を超えてはならない。
(5題以上解答した場合はすべての答案をゼロ点とする。)
2. 解答は1題ごとに答案用紙1枚を用い記入せよ。裏面は使用しないこと。
3. 各答案用紙には、1枚ごとに必ず問題番号及び受験番号を記入せよ。
4. 問題番号は各答案用紙の左上に大きくわかりやすいように記入すること。
5. 定規、コンパス、電卓の持ち込みは不可とする。
6. 通信機能や計算機能を持つ機器を使用してはならない。
7. 試験問題は試験終了後持ち帰ってよい。

① 以下の I および II の間に答えよ。

I. ミトコンドリア機能を調べる目的で、密閉容器内をミトコンドリア（あらかじめミトコンドリア内の呼吸基質は全て消費させてある）を含むリン酸緩衝液で満たし、次の A～C の操作を図に示すタイミングで行った。

A : α mol の ADP を加えた。

B : 一定量のコハク酸と過剰量のロテノン（複合体 I の阻害剤）を加えた。

C : 2α mol の ADP を加えた。

このときの緩衝液の酸素濃度の変化を模式的に示すと図のようになるものとして、以下の 1) ~ 4) の間に答えよ。ただし、緩衝液はミトコンドリアが機能するのに十分なリン酸濃度、温度、および pH で維持されているものとする。また、緩衝液の体積や圧力の変化は無視できる程度であり、酸素濃度の低下によって呼吸が停止しない条件であるとする。

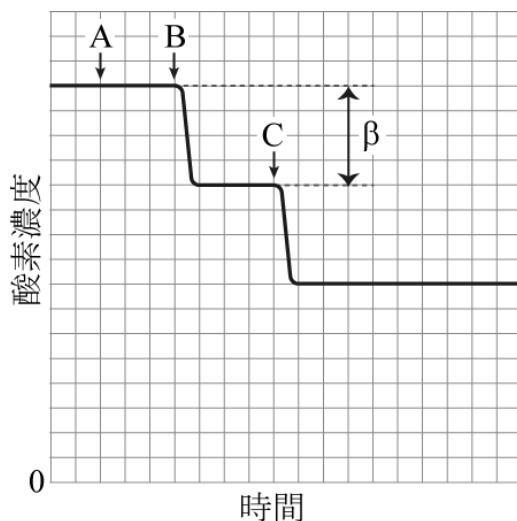


図 密閉容器内の緩衝液の酸素濃度変化の模式図

- 1) コハク酸はコハク酸デヒドロゲナーゼが触媒する脱水素反応の基質となる。この反応で還元され、かつコハク酸デヒドロゲナーゼと共有結合している補因子は次のうちのどれか。1つ選べ。

NAD^+ 、 NADP^+ 、FAD、補酵素 A、シトクロム c

(次ページへ続く)

- 2) A の操作で α mol の ADP の代わりに 3α mol の ADP を加えた後、B の操作を行ったが C の操作は行わなかった。この場合、緩衝液の酸素濃度はどのように変化するか。次の（ア）～（エ）の記述のうち適切なものを 1 つ選べ。また、その理由を 1 行程度で述べよ。
- (ア) 変化しない。
(イ) 図の β と同じ値だけ減少し、その後は変化しない。
(ウ) 図の β の 2 倍の値だけ減少し、その後は変化しない。
(エ) 図の β の 3 倍の値だけ減少し、その後は変化しない。
- 3) A の操作で α mol の ADP とともに過剰量のシアノ化カリウムを加えた後、B の操作を行ったが C の操作は行わなかった。この場合、緩衝液の酸素濃度はどのように変化するか。2) の（ア）～（エ）の記述のうち適切なものを 1 つ選べ。
- 4) A の操作を行った後、B の操作でコハク酸とロテノンとともに過剰量の 2,4-ジニトロフェノール（脱共役剤）を加えて、C の操作は行わなかった。この場合、緩衝液の酸素濃度はどのように変化するか。2) の（ア）～（エ）の記述のうち適切なものを 1 つ選べ。

(次ページへ続く)

II. 次の文章の（ア）～（カ）に入る適切な語句を、以下の語句群から選択し、記せ。

ほとんどの生物はヌクレオチドを新規に (*de novo*) 合成することができる。プリンヌクレオチドの *de novo* 合成は、（ア）経路のリボース 5-リン酸を出発材料として 5-ホスホリボシル 1 α -二リン酸 (PRPP) を生成する反応で始まり、（イ）の生成に至る。（イ）は別経路で AMP と GMP に変換される。ピリミジンヌクレオチドの *de novo* 合成は、カルバモイルリン酸の合成で始まり、UMP の生成に至る。（ウ）のリン酸基の転移反応により、UMP から順次 UDP および UTP が生じる。さらに、UTP のアミノ化によって（エ）が生じる。多くの細胞では、核酸の分解で生じたアデニン、グアニン、ヒポキサンチンは（オ）経路で再利用されてモノヌクレオチドに変換される。ヒトにおけるプリン塩基の最終分解産物は難溶性の（カ）である。

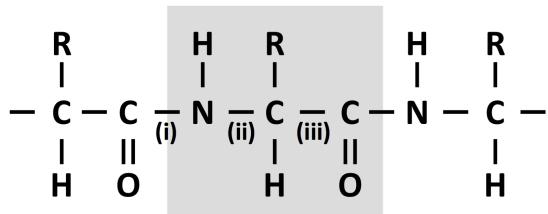
[語句群]

イノシトールリン酸、ペントースリン酸、乳酸、サルベージ、
リンゴ酸-アスパラギン酸シャトル、 β 酸化、アンモニア、尿酸、 β -アラニン、
3-アミノイソ酪酸、ミコフェノール酸、ADP、ATP、CMP、CDP、CTP、GDP、GTP、
TMP、TDP、TTP、IMP

(2) 以下の I および II の間に答えよ。

I. タンパク質の性質を詳細に調べるために、目的のタンパク質を細胞粗抽出液から精製することができる。細胞の粗抽出液から、酵素 A の(a)酵素活性を指標として、イオン交換クロマトグラフィーと(b)ゲル汎過クロマトグラフィーによる分画で、酵素 A を精製した。精製の程度は、(c)ドデシル硫酸ナトリウム-ポリアクリルアミドゲル電気泳動 (SDS-PAGE) によって確認した。以下の 1) ~ 4) の間に答えよ。

- 1) タンパク質の構造の一部分を下図に示す。このうち、アミノ酸由来の構造単位（灰色部分）はアミノ酸残基とよばれる。アミノ酸残基内あるいはアミノ酸残基間の結合 (i) ~ (iii) の中で、部分的な二重結合性を帶びているために回転自由度が減少しているものを答えよ。



- 2) 下線部 (a) に関して、以下の文章の (ア) ~ (ウ) に当てはまる数値を答えよ。有効数字は 2 術とする。ただし、光路長は 1.0 cm、波長 340 nm における酵素 A の還元型基質 α のモル吸光係数は $6.2 \times 10^3 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ 、酵素 A の分子量は 1.0×10^4 、酵素 A は溶液中では単量体で存在し、酵素活性部位はその単量体中 1 ヶ所のみとする。

酵素 A は還元型基質 α を酸化型に変換する。還元型基質 α は 340 nm の光を吸収するが、酸化型は吸収をもたない。精製された酵素 A の溶液 ($2.0 \mu\text{g mL}^{-1}$) に十分量の還元型基質 α を加えたのち、340 nm での吸光度を測定したところ、最初 1.0 だったのが 1 分後には 0.38 に減少した。酵素 A のみ添加しなかったコントロール測定では、340 nm での吸光度に変化はなかった。最初 1 分間での酵素反応速度は (ア) M min^{-1} 、酵素 A の 1 mgあたりの酵素活性である比活性は (イ) $\text{mol min}^{-1} \text{ mg}^{-1}$ と求まる。よってこの 1 分間に、酵素 A は 1 分子あたり平均で (ウ) 回、反応を触媒したことになる。

(次ページへ続く)

- 3) 下線部 (b) によって、カラムから早く溶出したタンパク質と遅く溶出したタンパク質のどちらの方が、分子量がより小さいと予想されるか。その理由とともに 2 行程度で答えよ。
- 4) 下線部 (c) に関する次の文章の (エ) ~ (ク) にもっともふさわしい語句や数値を、以下の語句群から選んで答えよ。

SDS-PAGE では、SDS によって水溶液中のタンパク質を (エ) に帶電させる。この際、SDS (分子量 : 288) はタンパク質にほぼ同じ割合 (タンパク質 1 g に対して 1.4 g の SDS) で結合する。アミノ酸残基の平均分子量を 100 とすると、アミノ酸 (オ) 残基あたり約 1 分子の SDS が結合する。また通常は、タンパク質分子内のジスルフィド結合を切断するために、SDS だけでなく 2-メルカプトエタノールのような (カ) も加える。その後の電気泳動では、タンパク質は (キ) 側に移動し、その移動度は分子量の (ク) タンパク質ほど大きい。

[語句群]

正、負、陽極、陰極、変性剤、プロテアーゼ、酸化試薬、還元試薬、キレート試薬、1、2、3、4、小さい、大きい

(次ページへ続く)

II. 精製したタンパク質 B を質量分析法で解析したところ、その分子量は 10730 であった。次にタンパク質 B を、(d)リシン残基またはアルギニン残基のカルボキシ末端側のアミド結合のみを加水分解するプロテアーゼ X で分解し、各分解産物を質量分析法で解析した。分解後得られたペプチド断片は全部で 4 種類あり、それらの分子量が 1618、1846、2574、4746 であることがわかった。ただし、リシン残基とアルギニン残基の分子量はそれぞれ 128 と 156、その他のアミノ酸残基の分子量は 100、酸素と水素の原子量はそれぞれ 16 と 1、タンパク質 B のカルボキシ末端残基はリシンとアルギニン以外とする。また、プロテアーゼによる分解は完全で、未分解産物はなく、タンパク質 B にはジスルフィド結合も翻訳後修飾もないものとして、以下の 1) ~ 3) の間に答えよ。

- 1) 下線部 (d) の、質量分析法によるタンパク質の同定によく使われるプロテアーゼ X の名称を 1 つ記せ。
- 2) タンパク質 B は何個のアミノ酸からなるか答えよ。
- 3) プロテアーゼ X の代わりに、リシン残基のカルボキシ末端側のアミド結合のみを加水分解するプロテアーゼ Y を使ってタンパク質 B を分解したのちに質量分析法で解析した。得られたペプチド断片は全部で 3 種類であり、それらの分子量は、1846、4174、4746 であった。タンパク質 B のアミノ酸配列において、リシンとアルギニンはアミノ末端から何番目にあると予想されるか。可能性のある組み合わせをすべて答えよ。

(3) 次の文を読み、以下の I～IV の間に答えよ。

細胞の恒常性維持や機能制御には、細胞を構成する成分を合成するだけではなく、それらを適宜分解することも重要である。細胞内にはさまざまな分解機構が備わっている。(ア) プロテアソーム系はタンパク質の主要な分解機構の1つである。この系では、まず、(ア) という小さなタンパク質の(イ)末端が E1 酵素によって活性化され、E2 酵素に受け渡される。E2 酵素は E3 酵素と結合して働き、基質タンパク質(分解すべきタンパク質)の(ウ)残基の側鎖のアミノ基に(ア)を結合させる。続いて、結合した(ア)内部の(ウ)残基に、別の(ア)が同様の反応を経て結合する。これを繰り返すことにより(エ)が形成され、これが(a)プロテアソームによる分解の目印となる。

リソソームは分解に特化した細胞小器官であり、種々の分解酵素(以下、リソソーム酵素と記す)を含む。(b)リソソーム酵素は、リボソームで合成され、小胞体、ゴルジ体、エンドソームを経て、リソソームにたどり着く。続いて、(c)リソソーム酵素は、リソソーム内のプロテアーゼによりその一部分が切除されることで活性型となる化する。また、活性型のリソソーム酵素はリソソーム内の酸性環境下で高い活性を示す。細胞内の成分はオートファジーを介して、細胞外や細胞膜の成分はエンドサイトーシスを介して、リソソームに輸送され、分解される。

I. 上の文中の(ア)～(エ)内にあてはまる適切な語句を答えよ。

II. 下線部(a)に関する次の文を読み、以下の間に答えよ。

プロテアソームは、筒状の 20S 複合体の両端に 19S 複合体が 1 つずつ結合した巨大なタンパク質複合体である。20S 複合体のプロテアーゼ活性中心はすべて筒の内部に位置しており、筒の両端の穴は 19S 複合体に含まれる環状の ATP アーゼの中心の穴とつながっている。

- 1) 上記のプロテアソームの構造的特徴をふまえて、プロテアソームが基質タンパク質を認識し、分解する過程を 3～4 行程度で説明せよ。その中で、19S 複合体が果たす役割についても述べること。
- 2) プロテアソームのプロテアーゼ活性中心が筒状構造の内部にあることの生理的意義を 1 行程度で記述せよ。

(次ページへ続く)

III. 下線部 (b) に関する以下の間に答えよ。

ゴルジ体のトランスゴルジ網に到達したリソソーム酵素には、末端にマンノース 6-リン酸を含む糖鎖が付加されている。この糖鎖に特有な役割を 1 行程度で記述せよ。

IV. 下線部 (c) について、リソソーム酵素の活性がこのように制御されていることの生理的意義を 1~2 行程度で記述せよ。

④ ヒトの代謝と臓器分業に関して、以下のⅠ～Ⅲの間に答えよ。

Ⅰ．次の文章中の（ア）～（ク）にあてはまる最も適切な語句を答えよ。

脂肪細胞はエネルギー貯蔵物質としてトリアシルグリセロールを細胞内に貯蔵し、空腹時や絶食時には脳や心臓を含む様々な器官に対し燃料を供給する。空腹時、血中の（ア）濃度が低下すると、膵臓はグルカゴンを分泌する。脂肪細胞はグルカゴンに応答して細胞内に貯蔵するトリアシルグリセロールのエステル結合を加水分解し、（イ）と（ウ）を産生して血中に放出する。血中に放出された（イ）は心臓を含む全身の様々な器官により直接取り込まれて主要な燃料として利用されるが、脳においては直接燃料として利用されない。一方（エ [器官名]）は（イ）と（ウ）の両方を吸収して（イ）を燃料として利用し、（ウ）から（ア）を生成する。後者の代謝経路は（オ）と呼ばれ、グルカゴンにより促進される。また（オ）では、骨格筋から血中に放出された（カ）や糖原性（キ）といった物質も取り込まれて（ア）に変換される。（エ）から血中に放出された（ア）は脳を含む様々な器官に取り込まれて燃料として利用される。絶食時、（エ）は（イ）から（ク）を産生して血中に放出する。（ク）は脳において（ア）を代替する主要な燃料となるほか、全身の様々な器官においても燃料として利用される。

Ⅱ．食後、トリアシルグリセロールは主に2種類のリポタンパク質に取り込まれ、血中を循環する。この2種類のリポタンパク質の名称、産生される器官、及び生理的な役割について、リポタンパク質ごとに2行程度で説明せよ。

(次ページへ続く)

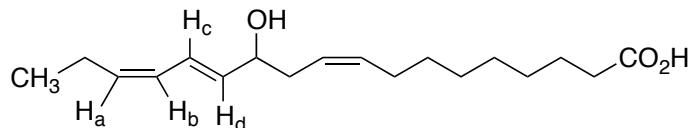
III. 次の文章中の（あ）～（お）にあてはまる最も適切な語句を答えよ。

コレステロールは細胞膜など生体膜の構成成分として、また様々な生理活性物質の原料として重要である。コレステロールは食物から摂取されるほか、体内でも生合成される。体の様々な組織で余剰となったコレステロールは、善玉コレステロールとしても知られる血中のリポタンパク質（あ）により吸収され、（い）[器官名]に運ばれる。（い）ではコレステロールの一部はコレステロール 7α -ヒドロキシラーゼなどの作用により最終的に（う）に変換される。（う）はヘムの代謝産物である（え）などと共に（お）[器官名]に輸送されて濃縮され、その後、腸内に分泌される。腸内に分泌された（う）は食物由来の脂質の消化・吸収を助けたのちに、約99%は腸により再吸収されて（い）に運ばれる。残りは吸収を免れ糞便中に出していくが、これはコレステロール排出の主要な経路となっている。

⑤ 以下の I および II の間に答えよ。

I. NMR スペクトルに関する以下の間に答えよ。

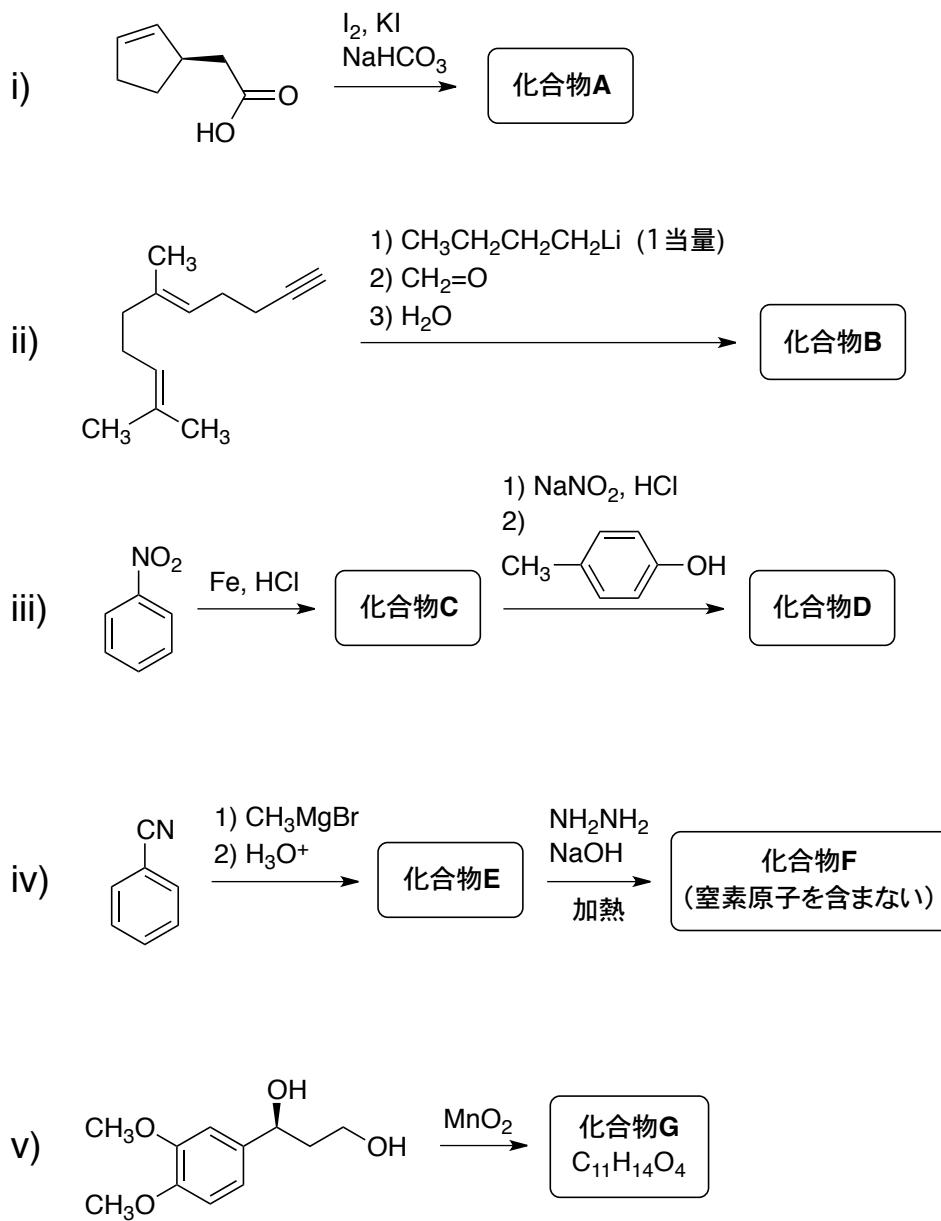
- 1) (i) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OH}$ および (ii) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OC(O)CH}_3$ の ^1H NMR スペクトルにおいて、下線で示した水素のシグナルがより低磁場に現れる方の化合物は (i) あるいは (ii) のどちらであるか選び記せ。また、その理由も 2 行程度で説明せよ。
- 2) (iii) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Br}$ 、(iv) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Cl}$ 、および (v) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$ の ^1H NMR スペクトルにおいて、下線で示した水素のシグナルが、最も低磁場に現れる化合物と最も高磁場に現れる化合物を (iii) ~ (v) から選び、それぞれ記せ。
- 3) クロトン酸メチルの 300 MHz ^1H NMR スペクトルにおいて、ある水素のシグナルは二重線として δ 5.83 ppm と δ 5.88 ppm に現れる。この二重線の化学シフトからカップリング定数 (Hz) を計算し、整数で答えよ。
- 4) 次の化合物に関する以下の問 (a)、(b) に答えよ。



- (a) この化合物の 300 MHz ^1H NMR スペクトルを測定したところ、共役ジエン部分の水素 $\text{H}_a \sim \text{H}_d$ は以下の (ア) ~ (エ) のシグナルとして現れた。分裂パターンとカップリング定数 (J 値) に基づいて、(ア) ~ (エ) のシグナルを $\text{H}_a \sim \text{H}_d$ に帰属し、それぞれ記せ。
 - (ア) δ 5.42 ppm (二重線の三重線, $J = 11 \text{ Hz}$ (二重線), 7 Hz (三重線))
 - (イ) δ 5.69 ppm (二重線の二重線, $J = 15 \text{ Hz}$, 7 Hz)
 - (ウ) δ 5.97 ppm (三重線, $J = 11 \text{ Hz}$)
 - (エ) δ 6.52 ppm (二重線の二重線, $J = 15 \text{ Hz}$, 11 Hz)
- (b) この化合物のプロトンデカップリング 75 MHz ^{13}C NMR スペクトルを測定したところ、以下の (オ) ~ (キ) のシグナルが現れた。この化合物の化学構造式を描き、これらのシグナルに対応する炭素原子を (オ) ~ (キ) と共に矢印で示せ。
 - (オ) δ 14 ppm (最も高磁場に現れたシグナル)
 - (カ) δ 73 ppm
 - (キ) δ 177 ppm

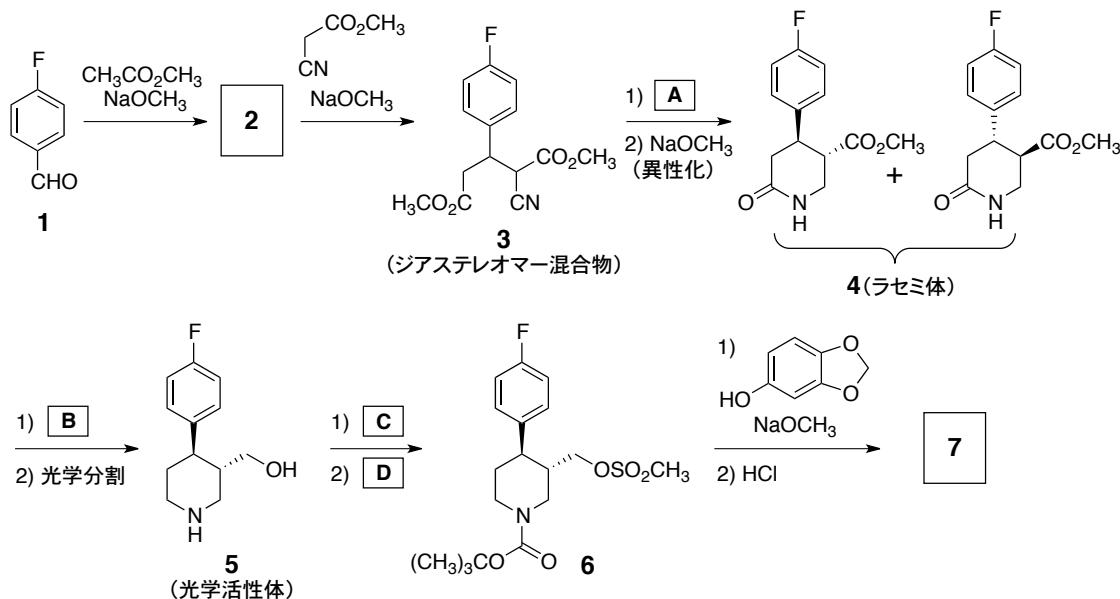
(次ページへ続く)

II. 次の反応 i) ~ v)において、主に生成する化合物 **A** ~ **G** の化学構造式を描け。ただし、不斉炭素をもつ化合物については、その立体化学がわかるよう描け。また、化合物 **G** は枠内に書かれた分子式をもつものとする。

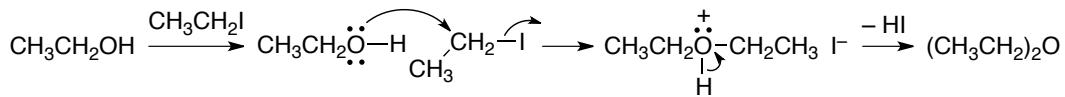


⑥ 以下の I および II の間に答えよ。

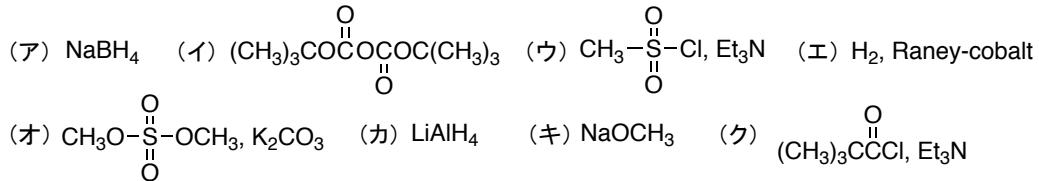
I. 以下の合成スキームは、選択的セロトニン再取り込み阻害薬 **7** の合成経路を示したものである。



1) 化合物 **2** の化学構造式を描け。また、化合物 **1** から化合物 **2** の反応機構も描け。なお、記載する際は、下記の例にならうこと。



2) **A** ~ **D** に適した試薬を以下の試薬群から 1 つずつ選び、(ア) ~ (ケ) で答えよ。

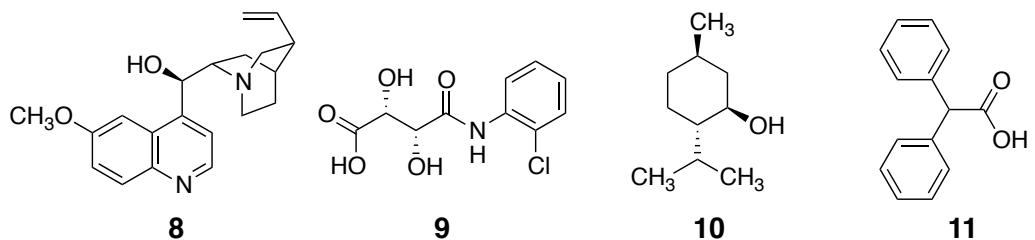


3) 化合物 **3** と化合物 **5** の IR スペクトルにおいて、シアノ基 (CN) と水酸基 (OH) の伸縮振動の吸収は、以下のどの波数範囲 (cm^{-1}) で観測されるかそれぞれ記せ。

1100~1600 1600~2100 2100~2600 2600~3100 3100~3600

(次ページへ続く)

- 4) 化合物 **5** は、化合物 **4** に試薬 **B** を作用させて生じたラセミ体を光学分割して得られる。この光学分割では、このラセミ体に「ある試薬」を添加して塩を形成させ、再結晶により目的の光学異性体を含む塩を分離した後、化合物 **5** を遊離させる。この「ある試薬」として最も適切なものを以下の化合物 **8** ~ **11** から 1つ選び記せ。



- 5) 阻害薬 **7** の化学構造式を立体化学がわかるように描け。

II. 次の記述 1 ~ 5 のうち正しいものを 1つまたは2つ選び、番号で答えよ。

1. ヨードメタンと塩化物イオンによる求核置換反応では、溶媒にメタノールを用いた場合の方が、*N,N*-ジメチルホルムアミドを用いた場合より反応速度が速い。
2. (*1S,2R*)-2-ブロモシクロペンタノールが、水酸化ナトリウム存在下、オキサシクロプロパン環を形成する反応は、(*1R,2R*)-2-ブロモシクロペンタノールが同条件下でオキサシクロプロパン環を形成する反応より速い。
3. ラジカル付加反応による 1-ブテンの臭化水素化反応では、1-ブロモブタンが主生成物として得られる。
4. 3種類のジメチルベンゼン (*o*-、*m*-、および *p*-キシレン) を、それぞれ Lewis 酸触媒存在下で塩素と反応させたとき、*m*-キシレンが最も速くモノクロロ化される。
5. ベンゼンをシクロヘキサンに還元する反応の水素化熱の絶対値は、1,3-シクロヘキサジエンをシクロヘキサンに還元する反応の水素化熱の絶対値の 1.5 倍よりも大きい。

⑦ 以下の I~III の間に答えよ。

I. 光では、その電場と磁場が互いに（ア）に振動しているが、電場と磁場がそれぞれ一つの面内で振動しているとき、その光を（イ）という。このとき、電場の振動方向と光の伝搬方向は互いに（ア）である。いま、伝搬方向および波長は同じであるが、電場の振動方向は直交する二つの（イ）の位相を（ウ）ずらして重ねると、電場と磁場が進行方向のまわりに回転する（エ）をつくることができる。（オ）の溶液に回転方向が異なる（エ）を通すと、同じ波長であるにも関わらずその吸収が異なる場合がある。この性質を（カ）という。(a)タンパク質を構成する20種類のアミノ酸はひとつを除いて（カ）を有する。また、タンパク質が（キ）や（ク）の構造をとるとき、それぞれ特異な（カ）スペクトルを与える。

1) 文章中の（ア）～（ク）に入る適切な語句を以下の語句群の中から選んで答えよ。

[語句群]

垂直、平行、45度、90度、180度、異方性、円偏光二色性、光電効果、表面プラズモン共鳴、プラズマ状態、 α -ヘリックス、 β -シート、A型、B型、Z型、白色光、平面偏光、円偏光、散乱光、キラルな分子、アキラルな分子

2) 下線部 (a) に関し、タンパク質を構成する20種類のアミノ酸のうち、(カ)の性質を有しないものを答えよ。

II. 以下の間に答えよ。ただし、 $1 \text{ dm} = 0.1 \text{ m}$ である。

1) $2.5 \times 10^{-3} \text{ dm}^3$ 中に 3.0×10^{17} 個のシトシン分子のみが存在する水溶液を考える。セル長 5.0 mm のセルを使って測定すると、波長 267 nm の光の透過率は 0.25 であった。ただし、溶媒には吸収は無く、 $\log 4 = 0.60$ 、 $10^{0.12} = 1.3$ 、アボガドロ数は 6.0×10^{23} とする。

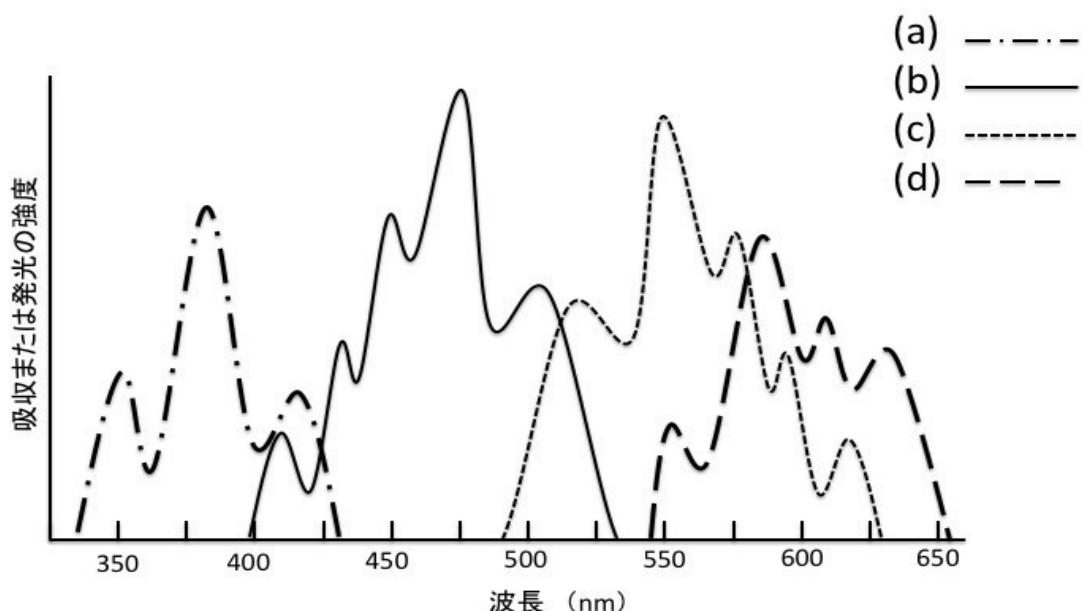
- この波長における、この溶液のセル長 1.0 cm での吸光度を求めよ。
- この波長におけるシトシンのモル吸収係数を求めよ。
- 同じ試料を同じ光を使ってセル長 1.0 mm のセルで調べたときの透過率を求めよ。

(次ページへ続く)

- 2) 分子Xと分子Yの波長260 nmにおけるモル吸収係数は、それぞれ 2.0×10^2 $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ と 4.0×10^3 $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ であり、280 nmにおけるモル吸収係数は、それぞれ 1.0×10^2 $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ と 5.6×10^3 $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ である。いま、両者の混合溶液の260 nmと280 nmにおける吸光度をセル長1.0 mmのセルを使って測定すると、それぞれ0.46と0.59であった。この混合物中のXとYの濃度を求めよ。ただし、XとYは反応しないと仮定する。

III. 次の文章を読み、以下の間に答えよ。

蛍光物質Zの吸収スペクトルと蛍光スペクトル、蛍光物質Mの吸収スペクトル、蛍光物質Nの吸収スペクトルを測定して以下のスペクトルが得られた。



- 1) スペクトル (b) と (c) は、一方が物質Zの吸収スペクトルであり、他方が蛍光スペクトルである。物質Zに、強度は同じであるが波長の異なる光を照射すると、照射波長が(ア)のときに、最も強い蛍光が波長(イ)で得られた。(ア)と(イ)に入る波長として最も適当なものを以下からそれぞれ選択して答えよ。

350 nm, 375 nm, 400 nm, 425 nm, 450 nm, 475 nm, 500 nm, 525 nm
550 nm, 575 nm, 600 nm, 625 nm, 650 nm

- 2) スペクトル (a) と (d) はそれぞれ物質Mと物質Nの吸収スペクトルである。物質Z共存下で、1)の(ア)の波長の照射光により蛍光を発するのは、MとNのどちらであるかを、その理由とともに2行程度で答えよ。

⑧ 分子軌道法に関する以下の I および II の間に答えよ。

I. 次の文章中の（ア）～（ソ）に入る最適な語句または数値などを以下の語句群から選択せよ。

分子軌道法では、分子全体にわたって広がった軌道を考え、これを分子オービタルと呼ぶ。分子オービタルは分子中の核間の距離に依存するが、電子の運動は核の運動に比べて速いので、通常は核の位置は固定されていると考える。これを（ア）近似と呼ぶ。原子 A と原子 B からなる二原子分子を考えると、分子中を動き回る電子は、あるときは A に近づき A の原子オービタル ψ_A に沿って運動し、あるときは B に近づき B の原子オービタル ψ_B に沿って動くと仮定できる。そのようなふるまいを、数学的に記述するには、2つの原子オービタルの線形結合をつくればよい。すなわち、分子オービタルは、

$$\psi = c_A \psi_A + c_B \psi_B \quad (1)$$

となる。係数 c_A と c_B は原子 A と B の性質に依存して決まり、等核二原子分子では $|c_A| = |c_B|$ である。波動関数に関する（イ）の解釈に従えば、分子オービタルの絶対値の2乗は、そのオービタル中に存在する電子の確率密度を与える。

式(1)のような2つの原子オービタルの重ね合わせには、同位相で重ねる場合と反位相で重ねる場合の2通りのパターンがある。前者によってできる分子オービタルを（ウ）性オービタル、後者を（エ）性オービタルと呼ぶ。

（ウ）性オービタルの場合は、（オ）めあいの干渉によって2つの原子間の波動関数の振幅は（カ）するので、電子を見出す確率も（カ）する。この原子間の電子は両方の原子核と（キ）相互作用するので結合の形成に寄与する。一方、（エ）性オービタルの場合、（ク）めあいの干渉によって2つの原子間に波動関数の振幅が（ケ）の面、すなわち、（コ）面が生じる。言い換えると、原子間において電子は（サ）されるので、（エ）性オービタルに電子が入ると結合（シ）は小さくなる。

1つの分子オービタルには、最大（ス）個までの電子を収容できる。ただし、（セ）の排他原理にしたがって、それらは（ソ）のスピン状態になつていなければならない。

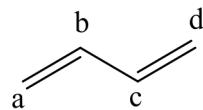
[語句群]

ボルン-オッペンハイマー、ボルン、シュレーディンガー、ハイゼンベルク、ディラック、プランク、パウリ、結合、非結合、反結合、引力、斥力、こぶ、節、発散、増大、減少、 ∞ 、0、1、2、3、 $1/2$ 、 $3/2$ 、強、弱、平行、反平行、非平行、直交、蓄積、排除、次数、解離定数

(次ページへ続く)

II. ヒュッケル法を用いてブタジエンの π 分子オービタルを求めた。その結果はエネルギーの順に以下の通りであった。

$$\begin{aligned}\psi_1 &= 0.371\psi_a + 0.602\psi_b + 0.602\psi_c + 0.371\psi_d \\ \psi_2 &= 0.602\psi_a + 0.371\psi_b - 0.371\psi_c - 0.602\psi_d \\ \psi_3 &= 0.602\psi_a - 0.371\psi_b - 0.371\psi_c + 0.602\psi_d \\ \psi_4 &= 0.371\psi_a - 0.602\psi_b + 0.602\psi_c - 0.371\psi_d\end{aligned}$$



ただし、 $\psi_a \sim \psi_d$ は各炭素原子上の2pオービタルである。

以下の間に答えよ。

- 1) π 電子数は何個か。
- 2) 最高被占オービタル (highest occupied molecular orbital; HOMO) と最低空オービタル (lowest unoccupied molecular orbital; LUMO) はどれか。
- 3) 各 π 分子オービタルの節面の数はいくつか。また、節面の数とエネルギーの高低の間にはどのような関係があるか。合わせて2行程度で述べよ。
- 4) ブタジエンのような共役二重結合系の分子では、二重結合と単結合の交替性が弱められ、単結合は若干二重結合性を帯びる。基底状態において、このような性質に最も大きく寄与している分子オービタルはどれか。2行程度で理由をつけて答えよ。必要ならば図を用いてもよい。
- 5) 与えられた分子オービタルにおいて、各原子上の電子密度は、個々の原子オービタルの係数を2乗し、その分子オービタル中に存在する電子の数を乗することによって求められる。基底状態において、HOMOの各原子上の電子密度を求めよ。
- 6) 第一励起状態に遷移したとき、各原子上の π 電子密度は増大するか、減少するかあるいは変化しないか。2行程度で理由をつけて答えよ。
- 7) 第一励起状態に遷移するとどの結合が強くなり、どの結合が弱くなると予想されるか。2行程度で理由をつけて答えよ。
- 8) ブタジエン分子の第一イオン化エネルギーの近似値を理論的に予測したい。そのためには、 $\psi_1 \sim \psi_4$ のうちどの分子オービタルのエネルギーを知ればよいか。