

平成24年度 総合化学院修士（博士前期）課程

入学試験問題

専門基礎科目 A群（時間 9:30～12:00）

（総合基礎科目と合わせて、2時間30分で解答のこと）

- 注意（1）「化学結合論」（A1-1）, 「基礎物理化学」（A1-2）, 「基礎有機化学」（A1-3）
「基礎無機化学」（A1-4）, 「基礎分析化学」（A1-5）
「基礎生物化学」（A1-6）, 「基礎分子生物学」（A1-7）（各1問）
の合計7科目、7問が出題されている。
上記の科目の中から4科目、合計4問を選択して解答しなさい。
- （2） 配点は1問50点、合計200点である。
- （3） 解答はそれぞれ各設問につき1枚の答案用紙に書きなさい。
また、各答案用紙には科目名および受験番号を必ず記入しなさい。
解答を答案用紙の表面に書ききれない場合は、同じ答案用紙の裏面に記入してもよい。ただしその場合は、裏面に記入があることを明記すること。
- （4） 答案用紙は全部で4枚ある。4枚ともすべて提出しなさい。
- （5） 草案用紙は全部で2枚あり、1枚にはマス目が印刷されている。草案用紙は提出する必要はない。

化学1日目 問題 (総合化学院 総合化学専攻)

科目記号	A1-1 (1/2)	試験科目	化学結合論
------	------------	------	-------

(注) 全設問に解答すること。解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

設問 以下の [1], [2] に答えなさい。

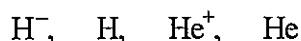
[1] 下に示す表は、いくつかの原子のイオン化ポテンシャル (I_p) と電子親和力 (E_A) のデータを示したものである。問 (1) ~ (4) に答えなさい。

原子	I_p/eV	E_A/eV	原子	I_p/eV	E_A/eV
H	(ア)	0.7542	F	17.422	(イ)
He	24.587	<0	Na	5.139	0.5479
Li	5.392	0.6180	Cl	12.967	3.617

(1) 水素の原子スペクトル線の波長 (λ) は以下のリュードベリの式で表される。表中の (ア) の値を有効数字4桁で求めなさい。ただし、 R_∞ (リュードベリ定数) = $1.097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$, h (プランク定数) = $6.626 \times 10^{-34} \text{ Js}$, c (光の速度) = $2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$, $1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$ としなさい。

$$\frac{1}{\lambda} = R_\infty \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad m, n \text{ は整数}$$

(2) 以下の4つの化学種をイオン化ポテンシャルの値を見積って大きい順に並べなさい。



(3) F_2 分子 (気体) の結合解離エネルギーは $154.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ で、 F^- イオン (気体) の標準生成エンタルピーは $-250.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。表中の (イ) の値を有効数字4桁で求めなさい。ただし、 N_A (アボガドロ定数) = $6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ としなさい。

(4) 真空中に Na^+ イオンと Cl^- イオンが互いに無限遠方の距離で存在する状態のエネルギーは、 Na 原子と Cl 原子として存在する状態に比べて、何 eV 異なるか。符号を含めて答えなさい。

化学1日目 問題 (総合化学院 総合化学専攻)

科目記号	A1-1 (2/2)	試験科目	化学結合論
------	------------	------	-------

(注) 全設問に解答すること。解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

[2] 以下の表は、いくつかの原子の電気陰性度を示している。問 (5) ~ (8) に答えなさい。

原子	電気陰性度	原子	電気陰性度
H	2.1	Na	0.9
Li	1.0	Cl	3.0
F	(ウ)	K	0.8

- (5) 気相中では NaF は二原子分子として存在する。この分子の結合に寄与する Na と F それぞれの原子軌道を答えなさい (例: H の 1s 軌道)。
- (6) 気相中の NaF 分子の結合距離は 1.93 \AA で双極子モーメントは 8.16 D である。気相中の LiCl 分子の結合距離は 2.02 \AA で双極子モーメントは 7.13 D である。それぞれの分子中のイオン性の寄与 (%) を見積りなさい (有効数字3桁)。
ただし、 e (電気素量) = $1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$, $1 \text{ D} = 3.34 \times 10^{-30} \text{ Cm}$ としなさい。
- (7) (6) の結果から、表中の (ウ) の値として適切なものを以下の数値から選び、記号で答えなさい。
(a) 2.0, (b) 2.5, (c) 3.0, (d) 4.0
- (8) 気相中の NaF 分子の結合距離は、イオン結晶 NaF の最近接異種イオン間距離と比べて長いか、短いか。その理由とともに答えなさい。

化学1日目 問題 (総合化学院 総合化学専攻)

科目記号	A1-2 (1/2)	試験科目	基礎物理化学
------	------------	------	--------

(注) 全設問に解答すること。解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

必要に応じて以下の数値を用いること。

気体定数	$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	(地球上での値)
	$R = 0.08205 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	(地球上での値)
重力加速度	$g = 9.806 \text{ m s}^{-2}$	(地球上での値)
絶対零度	$-273.15 \text{ }^\circ\text{C}$	(地球上での値)
水銀の密度	13580 kg m^{-3}	

設問 E星では地球とは異なり、液体はエタノール、気体はアルゴンを主成分として構成されており、重力加速度は地球の0.75倍である。長さおよび質量の単位は地球と同様に定義されている。この星でアルゴンの性質を調べた結果、完全気体の状態方程式が成立することが明らかになっている。以下の問(1)～(5)に答えなさい。ただし、答案には結果だけではなく、途中の導出過程も記すこと。

- (1) 大気圧を測るため、E星でトリチェリの実験を行った。断面積 1.00 cm^2 の一方を閉じた長さ 2.00 m のガラス管を水銀で満たし、水銀を張ったシャーレに鉛直に立てた。ガラス管の中の水銀の液面はシャーレの液面から高さ 166.4 mm の所まで降下した。E星の大気圧(Pa)を有効数字3桁で答えなさい。
- (2) E星の温度体系であるE氏温度 θ_E ($^\circ\text{E}$)は大気圧下でのエタノールの融点を $0 \text{ }^\circ\text{E}$ 、沸点を $100 \text{ }^\circ\text{E}$ として、その間を百等分することで温度目盛および基準値が定められている。それぞれセルシウス度(摂氏温度)の温度計では $-114.0 \text{ }^\circ\text{C}$ および $36.0 \text{ }^\circ\text{C}$ であった。摂氏温度 T ($^\circ\text{C}$)をE氏温度 θ_E ($^\circ\text{E}$)に換算する式を示しなさい。係数は分数で示すこと。
- (3) 温度 $150 \text{ }^\circ\text{E}$ および $60.0 \text{ }^\circ\text{E}$ におけるアルゴンのモル体積はE星の大気圧 (1 atm_E) 下ではそれぞれ 192.17 L および 124.63 L であった。モル体積と温度の関係から、E星における絶対零度および気体定数 R_E を求め、それぞれ $^\circ\text{E}$ および $\text{atm}_E \text{ L K}_E^{-1} \text{ mol}^{-1}$ の単位として有効数字3桁で答えなさい。E星における完全気体温度目盛 T_E (K_E)とE氏温度 θ_E ($^\circ\text{E}$)の関係式を示しなさい。
- (4) 大気圧下、アルゴン 2.00 mol を2倍の体積まで等温可逆膨張させた。以下の条件のとき、気体になされた仕事を求め、有効数字2桁で答えなさい。
 - (あ) E星上, $96.0 \text{ }^\circ\text{E}$
 - (い) 地球上, $96.0 \text{ }^\circ\text{E}$ に相当する温度

化学1日目 問題 (総合化学院 総合化学専攻)

科目記号	A 1-2 (2/2)	試験科目	基礎物理化学
------	-------------	------	--------

(注) 全設問に解答すること。解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

必要に応じて以下の数値を用いること。

気体定数	$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	(地球上での値)
	$R = 0.08205 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	(地球上での値)
重力加速度	$g = 9.806 \text{ m s}^{-2}$	(地球上での値)
絶対零度	$-273.15 \text{ }^{\circ}\text{C}$	(地球上での値)
水銀の密度	13580 kg m^{-3}	

(5) 沸点と圧力の関係は一般的に以下のクラウジウス-クラペイロンの式で与えられる。

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT^2}$$

p は圧力, T は絶対温度, R は気体定数, ΔH_{vap} は標準蒸発エンタルピーである。

$dG = -SdT + Vdp$ であることに留意して, この式を誘導しなさい。

また, E 星におけるエタノールの標準蒸発エンタルピーは 38.6 kJ mol^{-1} であった。地球におけるエタノールの標準蒸発エンタルピーを求めなさい。

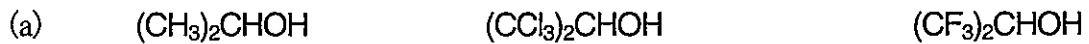
化学1日目問題 (総合化学院 総合化学専攻)

科目記号	A 1-3 (1/2)	試験科目	基礎有機化学
------	-------------	------	--------

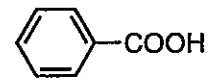
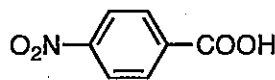
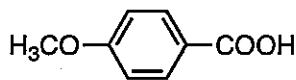
(注) 全設問に解答すること。解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)

設問 次の問 (1) ~ (6) に答えなさい。

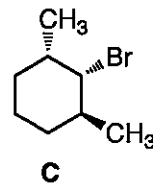
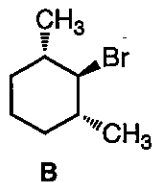
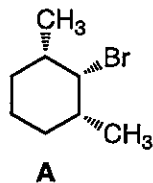
(1) 次の(a) と (b) に示す各組の有機化合物について、それぞれ酸性度の高い順に並べなさい。また、その理由を簡潔に説明しなさい。



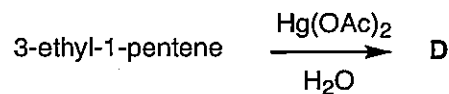
(b)



(2) 以下に示す化合物 **A**、**B**、**C** を E2 反応の起こりやすい順に並べなさい。また、その理由を簡潔に説明しなさい。



(3) 以下の反応によって生成する化合物 **D** の構造式を記しなさい。また、その反応機構を曲がった矢印を用いて記しなさい。

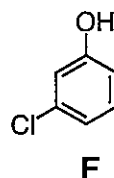
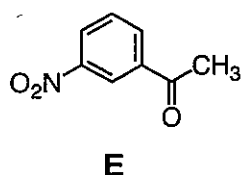


化学1日目問題 (総合化学院 総合化学専攻)

科目記号	A 1-3 (2/2)	試験科目	基礎有機化学
------	-------------	------	--------

(注) 全設問に解答すること。解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

- (4) 以下に示す化合物 **E** と **F** について、それぞれベンゼンを出発物質として選択的に多段階合成する方法を示しなさい。なお、それぞれについて、必要な反応剤と各段階で生じる合成中間体の構造式を明示しなさい。

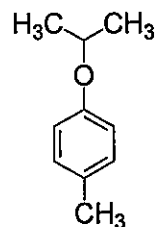
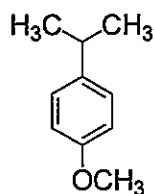


- (5) 以下の (c) と (d) に示す化合物の組み合わせについて、各化合物を $^1\text{H NMR}$ スペクトルで区別したい。各化合物のシグナルについて、予想される違いを説明しなさい。

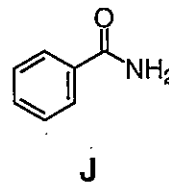
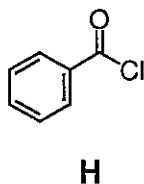
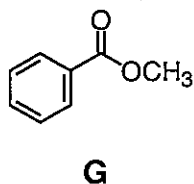
(c)



(d)



- (6) 水酸化ナトリウム水溶液を用いる求核アシル置換反応において、以下に示す化合物 **G**、**H**、**J** を反応性の高い順に並べなさい。その理由も説明しなさい。



化学1日目 問題 (総合化学院 総合化学専攻)

科目記号	A 1-4 (1/3)	試験科目	基礎無機化学
------	-------------	------	--------

(注) 全設問に解答すること。解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

設問 以下の問 (1) ~ (3) に答えなさい。

- (1) 下の図1は、原子番号に対する原子半径の変化を示したものである。Hf (原子番号72) からはじまる第3遷移元素の半径は、Zr (原子番号40) からはじまる第2遷移元素の半径とほとんど同じで、電子数をはるかに多いことから予想されるよりもずっと小さい。この理由を述べなさい。

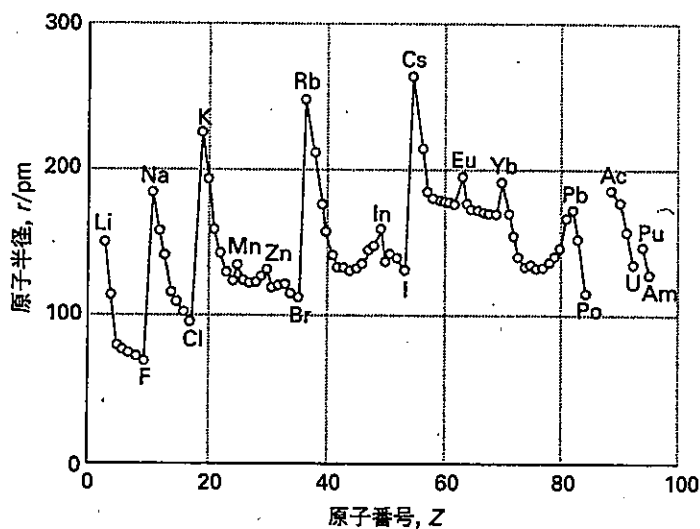


図1 原子番号に対する原子半径の変化

化学1日目 問題 (総合化学院 総合化学専攻)

科目記号	A 1-4 (2/3)	試験科目	基礎無機化学
------	-------------	------	--------

(注) 全設問に解答すること。解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

(2) 下の図2は、NとOの2sおよび2p軌道からなるNOの分子軌道とOの2sおよび2p軌道のエネルギー準位の相対的な位置関係を描いたものである。この図に関して、以下の間に答えなさい。

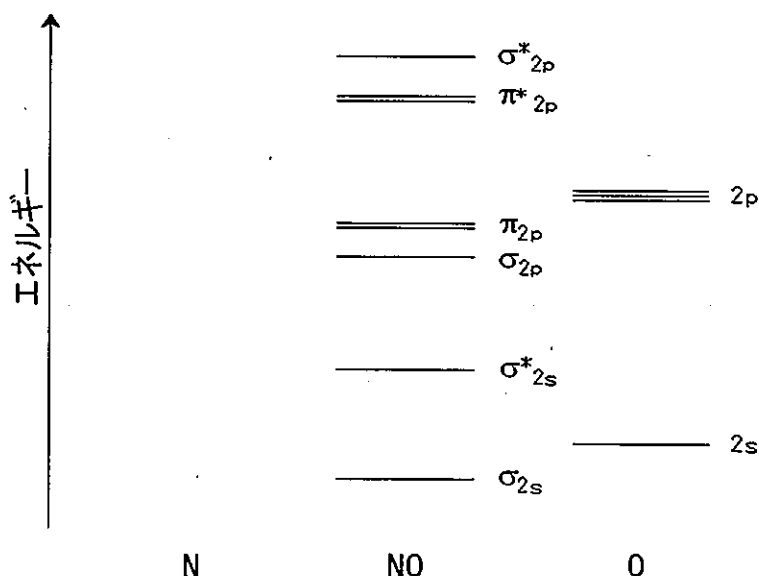


図2 NOの分子軌道エネルギー準位図

- (a) Oの場合にならってNの2sおよび2p軌道のエネルギー準位をNOの分子軌道のエネルギー準位図の左側に描き、上のエネルギー準位図を完成させなさい。完成したエネルギー準位図を答案用紙に書き写し、NO分子の電子配置を記入しなさい。
- (b) NOの分子軌道のエネルギー準位図を参考にしてNO分子の磁性について説明しなさい。
- (c) NO⁻の(A) N-Oの結合距離と(B)磁性に関する記述について正しい組み合わせを、①~④から選びなさい。

- ① (A) NOのN-O距離よりも長い、(B) 磁気モーメントをもたない
 ② (A) NOのN-O距離よりも長い、(B) 常磁性
 ③ (A) NOのN-O距離よりも短い、(B) 磁気モーメントをもたない
 ④ (A) NOのN-O距離よりも短い、(B) 常磁性

化学1日目 問題 (総合化学院 総合化学専攻)

科目記号	A1-4 (3/3)	試験科目	基礎無機化学
------	------------	------	--------

(注) 全設問に解答すること。解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

(3) 次の文章を読み、以下の問に答えなさい。

Mn_3O_4 は鉱物のスピネル($MgAl_2O_4$)と関係のある構造をとることが知られている。スピネル構造では、 O^{2-} イオンが立方最密充填型の骨格をなし、金属イオンは4つの O^{2-} イオンに囲まれた四面体サイトと、6つの O^{2-} イオンに囲まれた八面体サイトを部分的に占めることができる。スピネル構造をとる典型金属の酸化物では、イオン半径が小さく、電荷が高い方の金属イオンが八面体サイトを占めることで系が(ア)安定化する。一方、占有されたd軌道を有する金属イオンからなる酸化物は、電荷が高い方の金属イオンが四面体サイトと八面体サイトの両方に分布した逆スピネル構造とよばれる構造をとることもある。 Mn_3O_4 では、4つのd電子を有する Mn^{3+} イオンが(C)サイトを占めることによって系が(イ)安定化する。したがって、 Mn_3O_4 は(D)構造をとる酸化物であると考えられる。また、 Fe_3O_4 や Co_3O_4 もスピネルと関係のある構造を取ることが知られている。

(a) 下線部 (ア) と (イ) のそれぞれの安定化に関する語句として最もふさわしい組み合わせを①～④から選びなさい。

- | | |
|-----------------|---------------|
| ① (ア) 交換相互作用 | (イ) 格子エネルギー |
| ② (ア) 格子エネルギー | (イ) 配位子場 |
| ③ (ア) ヤーン・テラー効果 | (イ) ヤーン・テラー効果 |
| ④ (ア) 配位子場 | (イ) 交換相互作用 |

(b) (C)および (D) に入る語句としてふさわしい組み合わせを①～④から選びなさい。

- | | |
|-----------|-----------|
| ① (C) 四面体 | (D) スピネル |
| ② (C) 四面体 | (D) 逆スピネル |
| ③ (C) 八面体 | (D) スピネル |
| ④ (C) 八面体 | (D) 逆スピネル |

(c) Fe_3O_4 において、四面体サイトを占めるFeイオンの価数を答えなさい。

(d) Co_3O_4 において、八面体サイトを占めるCoイオンの価数を答えなさい。

化学1日目 問題 (総合化学院 総合化学専攻)

科目記号	A1-5 (1/2)	試験科目	基礎分析化学
------	------------	------	--------

(注) 全設問に解答すること。解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

設問 以下の問 (1) ~ (2) に答えなさい。

(1) 互いに混じりあわない水と有機溶媒間の化学種の分配係数 K_D は、水および有機相中における化学種の平衡濃度を各々 $[C]_w$, $[C]_o$ として、 $K_D = [C]_o/[C]_w$ で与えられる。以下の問ア) ~ ウ) に答えなさい。

ア) 水 500 mL に溶解している $K_D = [C]_o/[C]_w = 3$ をもつ化合物 A の 4 g を 500 mL の有機溶媒で抽出することを考える。500 mL の有機溶媒全量で1回抽出した場合と、250 mL の有機溶媒で連続して2回抽出した場合に、それぞれ有機相に抽出される A の重量を答えなさい。

イ) 水 500 mL に溶解する化合物 B を、毎回新しい 500 mL の有機溶媒を用いて n 回抽出操作を行った。水相に残る B の重量は n 回の抽出操作により、どのように変化するか 30 字程度で答えなさい。

ウ) 純水に対するヨウ素 (I_2) の溶解度は 0.3 g L^{-1} (20°C) であり、ヨウ素は水に難溶性である。しかしながら、ヨウ化物として KI や NaI 等を共存させた場合には、



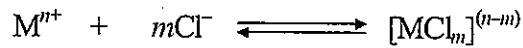
の平衡 (平衡定数 K_f) を通して I_2 は I_3^- となって水に溶解する。ヨウ素の水と有機溶媒間の分配比 D を $D = (\text{有機相中のヨウ素濃度}) / (\text{水相中の全ヨウ素濃度})$ とした時、分配比 D を水相中のヨウ化物イオン濃度の関数として表しなさい。また、導いた式に基づき、ヨウ化物イオン濃度によって I_2 の有機相への抽出率がどのように変化するかを説明しなさい。なお、水相から有機相へ抽出されるのは I_2 だけである。

化学1日目 問題 (総合化学院 総合化学専攻)

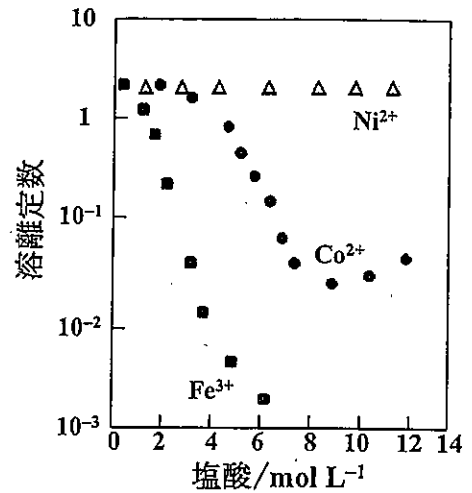
科目記号	A 1-5 (2/2)	試験科目	基礎分析化学
------	-------------	------	--------

(注) 全設問に解答すること。解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

(2) ある種の金属イオン (M^{n+}) は塩酸水溶液中において以下のような平衡を通して塩化物を与える。



これを利用して金属イオンを強塩基性イオン交換樹脂により分離することができる。右図は強塩基性イオン交換樹脂による Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} の溶離定数の塩酸濃度依存性を示している。以下の問 エ) ~ カ) に答えなさい。



- エ) 強塩基性イオン交換樹脂のイオン交換基の化学構造式を答えなさい。
- オ) 強塩基性イオン交換樹脂を用いて Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} を分離するイオン交換クロマトグラフィーの実験手順について、図を参考にしてイオン交換カラムの前処理と3つのイオンを分離するための実験条件について答えなさい。
- カ) 分離・分取した Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} 塩化物の塩酸水溶液に共通して濃度定量することのできる機器分析法の名称を2つあげ、その濃度定量を含めた分析原理を答えなさい。

化学1日目 問題 (総合化学院 総合化学専攻)

科目記号	A1-6 (1/1)	試験科目	基礎生物化学
------	------------	------	--------

(注) 全設問に解答すること。解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

設問 タンパク質に関する以下の問(1)~(4)に答えなさい。

- (1) タンパク質を構成する20種のアミノ酸において、(ア)~(オ)に最も適するアミノ酸の名称、三文字略号、一文字略号および構造式を記しなさい。なお、構造式はフィッシャーの投影式を用い、pH=7.0でのイオン型で記すこと。
- (ア) 最も小さい分子量をもつL型アミノ酸。
 - (イ) 波長280 nmに吸収があるアミノ酸のうち、最も大きいモル吸光係数をもつアミノ酸。
 - (ウ) 開始コドンに対応するイオウ原子を含むアミノ酸。
 - (エ) グアニジウム基を有するアミノ酸。
 - (オ) タンパク質の翻訳後修飾においてアセチル化されるアミノ酸。
- (2) 下に示す3種のタンパク質A~Cの混合溶液がある。この溶液から、すべてのタンパク質を精製する方法について記しなさい。なお、タンパク質AとBは単量体として存在し、タンパク質Cは安定な二量体を形成する。
- タンパク質A: 分子質量 = 40,000 Da, pI = 6.1
タンパク質B: 分子質量 = 38,000 Da, pI = 7.9
タンパク質C: 分子質量 = 41,000 Da, pI = 6.3
- (3) タンパク質Dに存在するシステイン残基一個をセリン残基に置換した変異体を作製したところ、活性を消失した。この失活の原因として考えられるものを2つ記しなさい。
- (4) タンパク質Eは281アミノ酸残基よりなる転写因子であり、89-100番目と106-125番目に転写活性化ドメイン、231-249番目にDNA結合ドメインを有する。また、253, 260, 267, 274番目にロイシン残基が存在する。タンパク質EのC末端20残基を欠損した変異体は転写活性を持たない。この理由について、200字程度で説明せよ。

化学1日目 問題 (総合化学院 総合化学専攻)

科目記号	A1-7 (1/2)	試験科目	基礎分子生物学
------	------------	------	---------

(注) 全設問に解答すること。解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

設問 次の文章を読み, 以下の問 (1) ~ (4) に答えなさい。

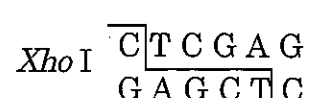
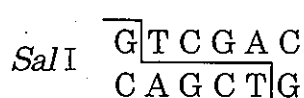
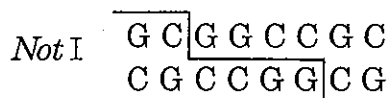
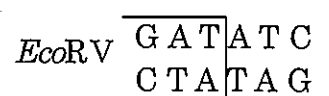
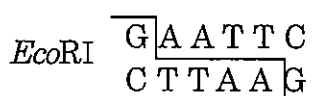
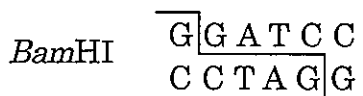
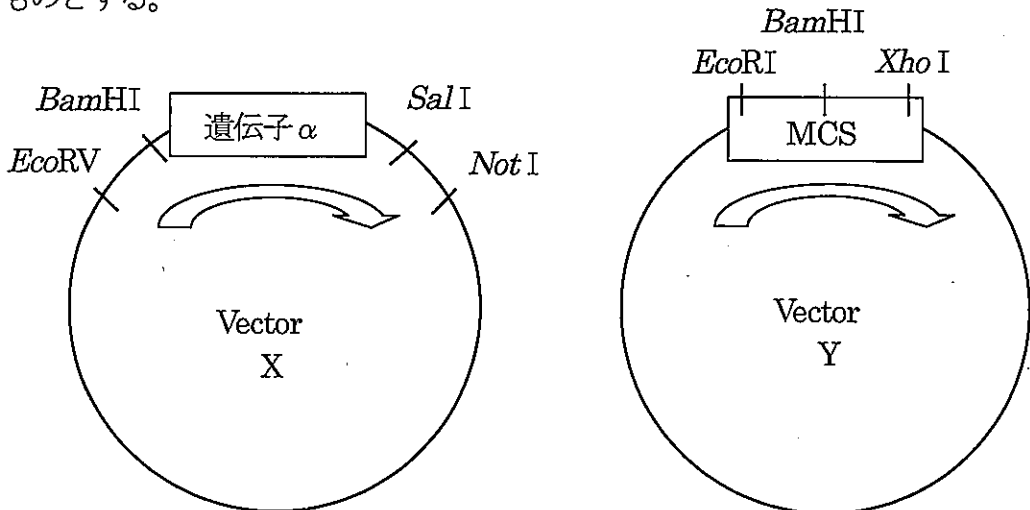
1953年のワトソン, クリックによる DNA 二重らせん構造の解明に引き続き, DNA や遺伝子を操作する分子生物学の技術は飛躍的な発展を遂げた。例えば, 二重鎖 DNA の特異的な塩基配列を認識し切断する A や二重鎖 DNA 断片を結合する B の発見は DNA のクローニングを可能とした。DNA クローニング技術を用いてインスリンなどの (a) 哺乳類の遺伝子を大腸菌に導入することにより大量のリコンビナントタンパク質を精製することが可能になり, 臨床医学や様々な分野への応用にもつながっている。さらに, さまざまな生物個体の遺伝子を操作する技術が開発され, (b) C (単細胞真核生物), D ・ E (無脊椎動物), ゼブラフィッシュ・マウス (脊椎動物) などのモデルシステムを用いてさまざまな遺伝子がコードするタンパク質の機能が明らかにされてきた。また, ノーベル化学賞を受賞した下村脩博士による (c) GFP の発見も新たな技術革新へとつながっていった。

(1) DNA クローニング技術について以下の問に答えなさい。

(a) 空欄 A, B を適切な語句で埋めなさい。

(b) 左下のベクター X に挿入されている遺伝子 α を右下のベクター Y の MCS (multiple cloning site) に順方向 (矢印の方向を保って) に挿入したい。

A の塩基認識配列を参考にしてどのようにすればよいか具体的に説明しなさい。但し, 遺伝子 α 内にはこれらの A の塩基認識配列は存在しないものとする。



化学1日目 問題 (総合化学院 総合化学専攻)

科目記号	A1-7 (2/2)	試験科目	基礎分子生物学
------	------------	------	---------

(注) 全設問に解答すること。解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

- (2) 下線部 (ア) について、大腸菌を用いて産生した哺乳類リコンビナントタンパク質が内在性の哺乳類のタンパク質と同じように機能しないことがあるのはなぜか。50字程度で答えなさい。
- (3) 下線部 (イ) について以下の問に答えなさい。
(a) 空欄 C、D、E を適切な語句で埋めなさい。
(b) C、D、E などをモデル生物として用いる利点は何か。またそれらを用いて得られた知見を哺乳類に応用する際の問題点は何か。それぞれ80字以内で答えなさい。
- (4) 下線部 (ウ) について以下の問に答えなさい。
(a) GFP とは何か。60字以内で答えなさい。
(b) 培養細胞実験系において GFP を導入した技術を用いてどのような事象を明らかにできるか二つ答えなさい (それぞれ80字以内)。