

平成25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。

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 水素原子に関する以下の文章を読み、問 (1) ~ (3) に答えなさい。

- (1) 水素ガスの中で2つの電極の間に高電圧をかけて放電させると、次式に従う離散的な波長 $\lambda$ (nm)を持つ一連の光が放出される。

$$\frac{1}{\lambda} = R \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

ここで、 $n_1$ と $n_2$ は $0 < n_1 < n_2$ を満たす整数であり、 $R$ はリュードベリ定数とよばれる。問1)、2)に答えなさい。

- 1)  $n_1 = 1, 2, 3$ それぞれのスペクトル系列について、最長および最短の波長 $\lambda$ (nm)を有効数字4桁で求めなさい。ただし、 $R = 1.097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ を用いなさい。
- 2) 可視光の波長領域にある水素原子のスペクトル線はバルマー系列とよばれる。バルマー系列は $n_1$ がいくつのスペクトル系列か答えなさい。

- (2) ボーアの水素原子モデルでは、1個の電子(質量 $m$ 、電荷 $-e$ )が1個の原子核(電荷 $+e$ )のまわりを半径 $r$ の円軌道を描きながら速度 $v$ で運動している。このとき、電子にはたらく遠心力とクーロン力とのつり合いから式 (a) が成り立つ。ボーアは円運動している電子の角運動量が量子化され、 $h/2\pi$  ( $h$ はプランク定数)の整数倍( $n$ 倍)しかとれないという仮説(式 (b))を立てた。これにより、水素原子のエネルギーは $1/n^2$  ( $n = 1, 2, 3, \dots$ )に比例した離散的な値となり、離散的なスペクトルを説明することができた。また、このモデルによれば、電子の軌道半径も $r = n^2 a_0$ の形で表せる離散的な値をとる。この $a_0 (= \epsilon_0 h^2 / \pi m e^2)$  ( $\epsilon_0$ は真空の誘電率)はボーア半径とよばれている。問3) ~ 5)に答えなさい。

- 3) 遠心力とクーロン力のつり合いの式 (a) を記しなさい。
- 4) ボーアの量子条件の式 (b) を記しなさい。
- 5) 物質波の波長と運動量についてのドブローイの関係式を式 (b) に代入し、得られた式の物理的意味を説明しなさい。

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)。

- (3) 水素原子の動径波動関数  $R_{nl}$  ( $n$  は主量子数,  $l$  は方位量子数) は, 各軌道関数の原子核からの距離  $r$  に対する依存性を表す。これを用いれば, 各軌道にある電子を観測する確率が最も高い  $r$  の値を求めることができる。水素原子の 1s, 2p および 3d 軌道の動径波動関数  $R_{1,0}$ ,  $R_{2,1}$ ,  $R_{3,2}$  は, ボーア半径  $a_0$  を用いて以下の式で表すことができる。問6), 7) に答えなさい。

$$R_{1,0} = 2 \left(1/a_0\right)^{3/2} e^{-r/a_0}$$

$$R_{2,1} = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(1/a_0\right)^{3/2} \left(r/a_0\right) e^{-r/2a_0}$$

$$R_{3,2} = \frac{4}{81\sqrt{30}} \left(1/a_0\right)^{3/2} \left(r/a_0\right)^2 e^{-r/3a_0}$$

- 6) 水素原子の 1s 軌道にある電子を観測する確率が最も高い  $r$  の値は, ボーア半径  $a_0$  と等しくなることを示しなさい。
- 7) 水素原子の  $l=n-1$  の軌道 (1s, 2p, 3d, 4f, ...) にある電子を観測する確率が最も高い  $r$  の値は  $n$  と  $a_0$  を用いてどのように表されるか, その導出過程とともに答えなさい。

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  $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$   
 $R = 0.08205 \text{ atm dm}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$   
 Avogadro 定数  $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

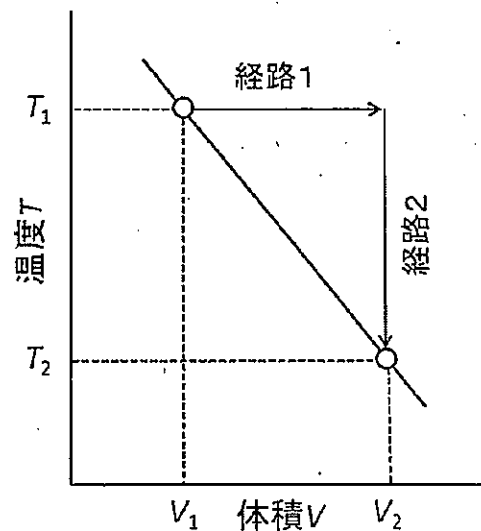
設問 次の問 (1) ~ (3) に答えなさい。

(1) 断熱可逆膨張を起こす完全気体の温度は体積を使って以下の式で求められる。

$$T_2 = T_1 \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma/c}, \quad c = C_V/R \quad (i)$$

始状態と終状態の体積を  $V_1$  および  $V_2$ , 始状態と終状態の温度を  $T_1$  および  $T_2$  とする。 $R$  は気体定数,  $C_V$  は定容熱容量である。ただし, 定容熱容量  $C_V$  は温度に依存しないものとする。また, 気体の物質量 (モル数) を  $n$  とする。

完全気体が体積  $V_1$  から  $V_2$  まで等温過程 (経路 1) で変化し, 温度が  $T_1$  から  $T_2$  まで等容過程 (経路 2) で変化するときの内部エネルギー変化の和より式(i)を導きなさい。



(2) エントロピー  $S$  の無限小変化 ( $dS$ ) の熱力学的な定義は以下の式で与えられる。

$$dS = \frac{dq_{\text{rev}}}{T}$$

$q_{\text{rev}}$  は可逆過程で熱として出入りするエネルギーで,  $T$  は熱が出入りする際の温度である。

完全気体を用いた Carnot サイクルを考慮し, エントロピー  $S$  が状態関数であることを証明しなさい。ただし, 定容熱容量  $C_V$  は温度に依存しないものとする。

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)。

- (3) 1つの容器の中央に固定した仕切りを入れ、同じ容積をもつ2つの空間とした。一方の空間には 10.00 mol の気体 A を、もう一方の空間には 10.00 mol の気体 B を導入した。気体 A は完全気体の状態方程式に従い、気体 B は以下に示す van der Waals の気体の状態方程式に従うものとする。

van der Waals の気体の状態方程式

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - a \left( \frac{n}{V} \right)^2$$

ただし、 $n, p, T, V$  は気体の物質量 (モル数)、圧力、温度、体積であり、 $R$  は気体定数、 $a, b$  はその気体の van der Waals 係数である。

- ア) 系全体の温度を 273.15 K、それぞれの容積を  $1.00 \text{ dm}^3$  とするとき、それぞれの気体の圧力を有効数字 2 桁で求めなさい。ただし、気体 B の van der Waals 係数は  $a = 4.552 \text{ (atm dm}^6 \text{ mol}^{-2})$ 、 $b = 5.82 \times 10^{-2} \text{ (dm}^3 \text{ mol}^{-1})$  とする。
- イ) この状態でのそれぞれの気体について、圧縮因子 ( $Z$ ) を有効数字 2 桁で求めなさい。圧縮因子の値から、それぞれの気体の分子間に働く相互作用は引力か斥力か、説明しなさい。
- ウ) 気体分子を剛体球と考えることで、気体分子の半径を概算することができるか。それぞれの気体分子について、できるのであれば、気体分子の半径を有効数字 2 桁で求めなさい。できない場合、できない理由を説明しなさい。
- エ) 仕切りを可動にすると、仕切りはどちらの気体側に動くか、答えなさい。
- オ) 次に系全体の温度を変化させたところ、再び仕切りが中央に戻った。この時の温度を有効数字 2 桁で求めなさい。

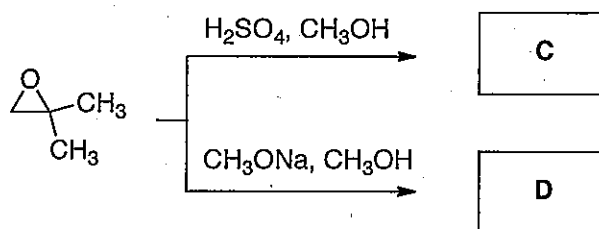
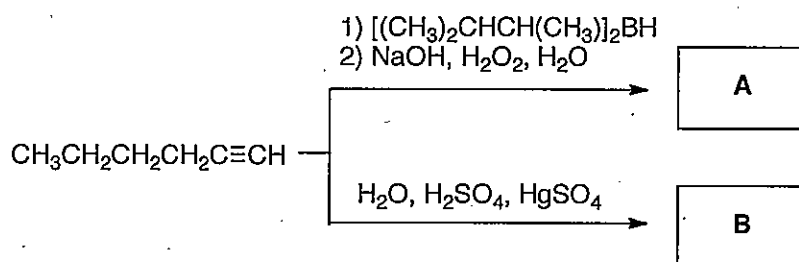
総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A1-3 (1/2)	試験科目	基礎有機化学
------	------------	------	--------

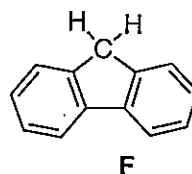
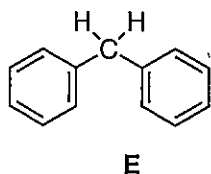
(注) 全設問に解答すること。解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

設問 次の問 (1) ~ (4) に答えなさい。

- (1) 以下の反応式の **A**~**D** の構造式を記しなさい。ただし、**A**~**D** はそれぞれの反応の主生成物であり、**A** と **B**、**C** と **D** はそれぞれ互いに異性体である。



- (2) 化合物 **E** と **F** のうち、酸性度が高いものはどちらか。記号を記しなさい。また、その理由を説明しなさい。

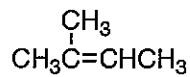


総合化学院 総合化学専攻

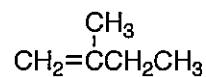
科目記号	A1-3 (2/2)	試験科目	基礎有機化学
------	------------	------	--------

(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)。

- (3) 化合物 **G** と **H** のうち、水素化熱が大きいものはどちらか。記号を記しなさい。  
また、その理由を説明しなさい。

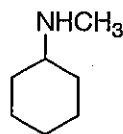


**G**

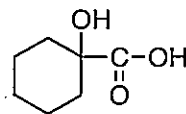


**H**

- (4) シクロヘキサノンから次の化合物 **I** および **J** を合成する方法をそれぞれ示しなさい。  
それぞれの合成における各段階の生成物と反応剤を明示すること。



**I**



**J**

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 1-4 (1/2)	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) および (2) に答えなさい。

- (1) 図 1 は C, O 原子の軌道エネルギー準位図および CO の分子軌道エネルギー準位図を表している。また、図 2 は  $N_2$  の分子軌道を結合軸に対して垂直な方向から表した模式図である。以下の問に答えなさい。

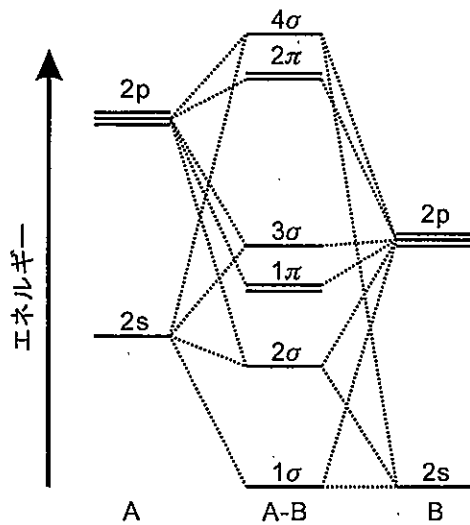


図 1 CO の分子軌道のエネルギー準位図

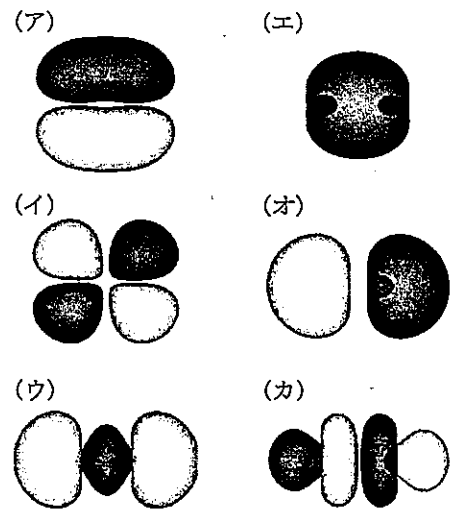


図 2  $N_2$  の分子軌道の模式図

- (a) 図 1 の A, B はそれぞれ C, O のどちらの原子に対応するか。その理由とともに答えなさい。
- (b)  $N_2$  の分子軌道エネルギー準位図を、図 1 にならって N 原子の軌道エネルギー準位図とともに書きなさい。
- (c) CO と  $N_2$  の結合次数をそれぞれ答えなさい。



総合化学院 総合化学専攻

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

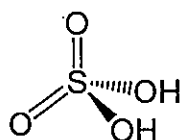
(注) 全設問に解答すること。解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

(d)  $N_2$  の最高被占軌道 (HOMO) および最低空軌道 (LUMO) を図2から1つずつ選び、記号で答えなさい。

(e)  $N_2$  と  $N_2^+$  では、どちらが強い N-N 結合をもつか、答えなさい。

(2) オキソ酸の酸性度定数 (酸解離定数,  $pK_a$ ) は Pauling の規則によれば, オキソ酸の一般式  $O_pE(OH)_q$  に対して, 経験的に  $pK_a \approx 8 - 5p$  で与えられる。以下の問に答えなさい。

例)



(a) 塩素酸と亜塩素酸の構造を例にならって書きなさい。また, Pauling の規則を利用してそれぞれの  $pK_a$  を答えなさい。

(b) リン酸  $H_3PO_4$  の  $pK_a$  は 2.12 で Pauling の規則にほぼ従っている。これに対し,  $H_3PO_3$  および  $H_3PO_2$  の  $pK_a$  はそれぞれ 1.80 および 2.0 であり,  $H_3PO_4$  の  $pK_a$  に近い値をとっている。このことから予測される  $H_3PO_3$  および  $H_3PO_2$  の構造を例にならってそれぞれ書きなさい。

(c) 炭酸  $H_2CO_3$  の  $pK_a$  は, Pauling の規則によれば  $pK_a = 3$  となるのに対し, 実測値は  $pK_a = 6.4$  である。このように実測値が, Pauling の規則から予想される値よりも小さくなる理由について答えなさい。

総合化学院 総合化学専攻

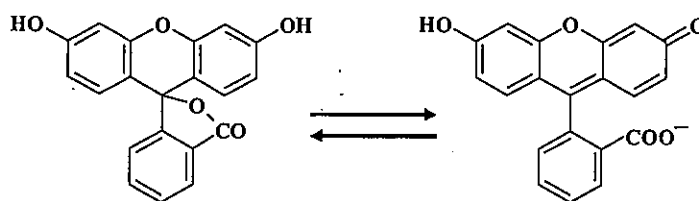
科目記号	A 1-5 (1/3)	試験科目	基礎分析化学
------	-------------	------	--------

(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) および (2) に答えなさい。

(1) 重量分析および溶解平衡に関する以下の問 ア) ~ エ) に答えなさい。

- ア) 重量分析を精度良く行うためには共沈を防ぐ必要があるが、共沈は沈殿生成速度が速い場合に起こりやすい。その理由について、沈殿生成速度を与える式を含めて答えなさい。
- イ) 重量分析では沈殿物のろ過を行う前に温浸を行うことが望ましい。沈殿物の温浸について、沈殿純度に対する温浸の効果を含めて答えなさい。
- ウ) 沈殿滴定の一つの方法として知られている Fajans 法は共沈を利用している。Fajans 法による沈殿滴定の例として、Fluorescein (FL) を指示薬とする水中の塩素イオンの  $\text{AgNO}_3$  標準水溶液による定量があげられる。これを例とし、終点前後における沈殿物表面構造の変化を含め、Fajans 法と共沈との関係について、図を示して答えなさい。



Fluorescein の化学構造

- エ)  $\text{AgCl}$  飽和水溶液および  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  の  $\text{NaCl}$  を含む  $\text{AgCl}$  飽和水溶液中における  $\text{Ag}^+$  と  $\text{Cl}^-$  のモル濃度を答えなさい。 $\text{AgCl}$  の溶解度積は  $K_{\text{sp}} = 1.0 \times 10^{-10}$  とする。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 1-5 (2/3)	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) 吸光分析に関する以下の文章を読み、問オ) ~ キ) に答えなさい。

吸光分析においては図のように光路長  $l$  ( $= 10 \text{ mm}$ ) の光学セルに試料溶液を入れ、ある波長における試料溶液への入射光強度 ( $I_0$ ) と透過光強度 ( $I$ ) の比を測定する。 $I_0$  と  $I$  の比をパーセント表示した時、これを  という。測定波長における試料のモル吸光係数 ( $\epsilon$ ) が既知であれば、吸光度 ( $Abs$ ) を測定することにより試料のモル濃度 ( $c$ ) を決定することができる。 $Abs$  と  $c$  の関係式は  $I_0$  と  $I$  を用いて  で与えられ、この関係式は  とよばれている。吸光度は無次元であるがモル吸光係数は  の単位をもつ。多重結合や芳香環を有する化合物が示す  吸収は  遷移で  $\epsilon$  値は大きい。また、カルボニル化合物等が示す  吸収は  遷移で  $\epsilon$  値は小さい。また、試料が混合物の場合においても化合物間に相互作用が無く、吸収スペクトルに加成性が成り立つ条件で、 の関係式を用いて各成分を分離して濃度定量を行うことができる。

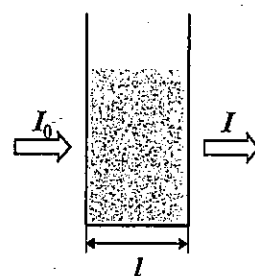


図 試料溶液への入射光強度 ( $I_0$ ) と出射光強度 ( $I$ )

- オ) 空欄  ~  に当てはまる用語、あるいは式を答えなさい。
- カ) 下線部に関連し、弱酸 HB の酸解離平衡定数 ( $K_a$ ) を吸光分析から見積もることを考える。弱酸 HB のプロトン付加体 (HB), 解離型 ( $B^-$ ) はそれぞれ 380 nm, 620 nm に吸収極大波長を示し、この波長における HB および  $B^-$  のモル吸光係数は以下の表の通りである。この水溶液の 380 nm および 620 nm における吸光度はそれぞれ 0.50, 1.10 であった。弱酸 HB の  $K_a$  を計算しなさい。

	380 nm	620 nm
$\epsilon(\text{HB})$	40	50
$\epsilon(\text{B}^-)$	1000	6000

## 総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 1-5 (3/3)	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)。

- キ) カ) で述べた水溶液を引き続きエーテル抽出し、抽出後の水相の吸収を測定したところ、380 nm および 620 nm における吸光度はそれぞれ 0.022, 0.094 であった。弱酸 HB の分配係数 ( $K_D$ ) および分配比 ( $D$ , 有効数字 2 桁) を計算しなさい。なお、エーテル相には HB のみが抽出されるものとする。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A1-6 (1/2)	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 以下の問 (1), (2) に答えなさい。

(1) 配列 X: CATGGACTATTGAGGATTAATAGGCGCTGGCACATAGCA

- 1) 配列 X をもつペプチドの C 末端アミノ酸残基の名称, 三文字略号および構造を記しなさい。なお, 構造は遊離アミノ酸の形とし, フィッシャーの投影式を用いて pH=7.0 でのイオン型で記すこと。
- 2) 配列 X をもつ DNA の 3' 末端のヌクレオチドの構造を記しなさい。
- 3) 配列 X をもつ DNA の相補鎖 DNA がある。この相補鎖 DNA の配列 Y を, 配列 X にならって記しなさい。
- 4) 配列 X をもつ DNA を鋳型鎖として生合成されるポリペプチドのアミノ酸配列を, 三文字略号および一文字略号で記しなさい。ただし, 合成は, 表1の標準遺伝暗号にしたがい, 最初の開始コドンで始まるとする。

表1 標準遺伝暗号

第1字	第2字								第3字
	U		C		A		G		
U	UUU	?	UCU	Ser	UAU	Tyr	UGU	Cys	U
	UUC	Phe	UCC	Ser	UAC	Tyr	UGC	Cys	C
	UUA	Leu	UCA	Ser	UAA	?	UGA	?	A
	UUG	Leu	UCG	Ser	UAG	?	UGG	Trp	G
C	CUU	Leu	CCU	Pro	CAU	His	CGU	Arg	U
	CUC	Leu	CCC	Pro	CAC	His	CGC	Arg	C
	CUA	Leu	CCA	Pro	CAA	Gln	CGA	Arg	A
	CUG	Leu	CCG	Pro	CAG	Gln	CGG	Arg	G
A	AUU	?	ACU	Thr	AAU	Asn	AGU	Ser	U
	AUC	Ile	ACC	Thr	AAC	Asn	AGC	Ser	C
	AUA	Ile	ACA	Thr	AAA	Lys	AGA	Arg	A
	AUG	?	ACG	Thr	AAG	Lys	AGG	Arg	G
G	GUU	Val	GCU	Ala	GAU	Asp	GGU	Gly	U
	GUC	Val	GCC	Ala	GAC	Asp	GGC	Gly	C
	GUA	Val	GCA	Ala	GAA	Glu	GGA	Gly	A
	GUG	Val	GCG	Ala	GAG	Glu	GGG	Gly	G

(ただし, 一部のコドンについては表記されていない。)

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A1-6 (2/2)	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)。

- (2) タンパク質の機能制御には、大きく①活性調節, ②量的調節, ③局在化調節の3つの機構が存在する。
- 1) アミノ酸残基の多様な修飾が、タンパク質の活性化に関わっていることが知られている。次の5種のアミノ酸残基の側鎖におこる修飾の名称を、それぞれ1種ずつ記しなさい。  
(アルギニン, グルタミン酸, セリン, チロシン, プロリン)
  - 2) タンパク質の量的調節における機構の1つとして、その遺伝子の転写活性化を介した mRNA レベルの上昇による、細胞内のタンパク質の量の増大がある。しかし、mRNA レベルに変化がないにも関わらず、タンパク質の量が増大する場合がある。この機構について、100 字程度で説明しなさい。
  - 3) 2種類のタンパク質の細胞内局在を解析する手法を2つ挙げ、簡単に説明しなさい。

総合化学院 総合化学専攻

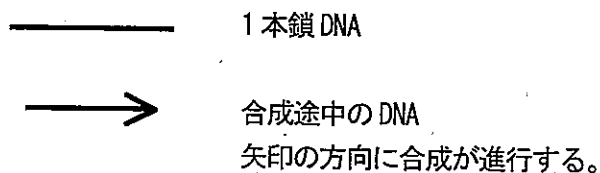
科目記号	A1-7 (1/2)	試験科目	基礎分子生物学
------	------------	------	---------

(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** DNA複製に関する以下の文章を読み、問(1)～(5)に答えなさい。

WatsonとCrickが示したDNAの二重らせん構造はDNA複製の基本メカニズムを示唆するものであった。構成単位のヌクレオチドのつながり方のためにDNA鎖には化学的な極性(方向性)が生じ、一方の末端は3'末端と呼ばれ  基が存在する。もう一方の末端は5'末端と呼ばれ  基が存在する。そのため、DNAポリメラーゼはDNA鎖の合成を決まった方向に進行させる。この時、合成反応には必ず  基を必要とする。細胞内で複製中のDNAを電子顕微鏡で調べると、Y字型の構造である  が観察される。この構造は、二重らせん構造をほどきながらDNA複製が進行していることを示している。このときDNAの極性とDNAポリメラーゼ反応の関係から、 でのDNA合成は二本のDNA鎖上で非対称に起こることになる。

- (1) 文中の空欄  ～  に入る適切な語句を答えなさい。
- (2) 下線部のDNA複製の基本メカニズムを、下記の3つのキーワードをすべて用いて説明しなさい。使ったキーワードには下線を引くこと。また、そのような複製様式を表す用語を記しなさい。  
[鑄型, 二重らせん, 一本鎖DNA]
- (3) 文章を参考にして  でDNAがどのように合成されるか図示しなさい。その時、下図の標記方法を用いるとともに、DNAの極性(5'および3'末端)を示し、DNA合成の方向がわかるように図を書くこと。



- (4) 線状DNAをもつ生物では非対称性のDNA複製様式の結果として、DNA複製を繰り返すごとにDNA鎖長が短くなる。
- このDNA末端部の短縮がおこるメカニズムを説明しなさい。
  - 線状DNAをもつ生物では、この短縮を防ぐためにDNA末端部にDNAとタンパク質とからなる特別な構造を持っている。この構造の名称を書きなさい。

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)。

- (5) DNA複製反応を巧妙に利用して目的DNAを効率よく増幅する方法に、好熱性細菌由来の耐熱性DNAポリメラーゼを用いたPCR (polymerase chain reaction)法がある。
- 1) PCR法の概略を段階にわけて説明しなさい。
  - 2) 通常のDNAポリメラーゼでなく耐熱性DNAポリメラーゼを用いる理由を説明しなさい。