

平成26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。

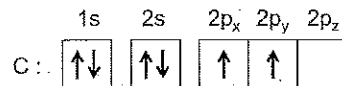
問題 (総合化学院 総合化学専攻)

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

(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

**設問** メタンに関する以下の文章を読み、問 (1) ~ (4) に答えなさい。

炭素原子の基底状態の電子配置は次のように示される。



メタンが安定に存在することを説明するためには、2s 軌道にある電子1個を2p 軌道に昇位させ、1つの2s 軌道と3つの2p 軌道を混合した4つの混成軌道を考えればよい。この混成軌道を次のように表す。

$$\begin{aligned}
 \chi_1 &= a_1 \cdot 2s + b_1 \cdot 2p_x + c_1 \cdot 2p_y + d_1 \cdot 2p_z \\
 \chi_2 &= a_2 \cdot 2s + b_2 \cdot 2p_x + c_2 \cdot 2p_y + d_2 \cdot 2p_z \\
 \chi_3 &= a_3 \cdot 2s + b_3 \cdot 2p_x + c_3 \cdot 2p_y + d_3 \cdot 2p_z \\
 \chi_4 &= a_4 \cdot 2s + b_4 \cdot 2p_x + c_4 \cdot 2p_y + d_4 \cdot 2p_z
 \end{aligned}$$

ここで、2s や  $2p_r$  ( $r=x, y, z$ ) はそれぞれ原子軌道の 2s、 $2p_r$  軌道を表している。各原子軌道は規格化され、たがいに関交している。 $a_i, b_i, c_i, d_i$  ( $i=1\sim 4$ ) は係数であり、以下のように各係数を決定して混成軌道を作ることができる。

(1) 2s 軌道は1つで、各混成軌道における s 成分の寄与が等しくなるように、係数  $a_i$  は式 (i) の条件を満たす。

$$a_1^2 + a_2^2 + a_3^2 + a_4^2 = 1; \quad a_1 = a_2 = a_3 = a_4 \quad \text{(i)}$$

(2)  $\chi_1$  の混成軌道を z 軸の正の向きに取ると (図1)、 $2p_x$  と  $2p_y$  の係数は 0 になるので、式 (ii) のように書くことができる。

$$\chi_1 = a_1 \cdot 2s + d_1 \cdot 2p_z \quad \text{(ii)}$$

次に、(3)  $\chi_2$  の混成軌道を x-z 面内にとると (図2)、 $2p_y$  の係数は 0 になるので、式 (iii) となる。

$$\chi_2 = a_2 \cdot 2s + b_2 \cdot 2p_x + d_2 \cdot 2p_z \quad \text{(iii)}$$

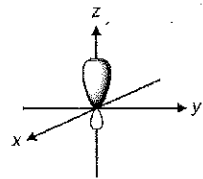


図1

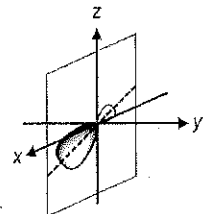


図2

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。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

- (1) 下線部 (ア) について、係数  $a_1$  の値を求めなさい。ただし、 $a_1 > 0$  とする。
- (2) 下線部 (イ) について、混成軌道は規格化されなければならないことから、式 (ii) の係数  $d_1$  を求め、 $\chi_1$  を表しなさい。ただし、 $d_1 > 0$  とする。
- (3) 下線部 (ウ) について、 $\chi_1$  と  $\chi_2$  が直交することから、式 (iii) の係数  $b_2$  と  $d_2$  を求め、 $\chi_2$  を表しなさい。ただし、 $b_2 > 0$  とする。
- (4)  $\chi_3$  と  $\chi_4$  の各係数を求めると、下の式のようにになった。

$$\chi_3 = a_3 \cdot 2s - \sqrt{\frac{1}{6}} \cdot 2p_x + \sqrt{\frac{1}{2}} \cdot 2p_y - \sqrt{\frac{1}{12}} \cdot 2p_z$$

$$\chi_4 = a_4 \cdot 2s - \sqrt{\frac{1}{6}} \cdot 2p_x - \sqrt{\frac{1}{2}} \cdot 2p_y - \sqrt{\frac{1}{12}} \cdot 2p_z$$

(2) と (3) で求めた  $\chi_1$  と  $\chi_2$  を含めた  $\chi_1^2 \sim \chi_4^2$  における 2s 軌道と 2p 軌道の寄与の割合をそれぞれ求めなさい。例えば、

$$\varphi = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot s + \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot p$$

であれば、s軌道 : p軌道 = 1:1 である。

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。解答は設問毎に別の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) van der Waalsの式 (i) に従う実在気体の熱的性質と物質の三態について考える。

$$p = RT \cdot (V_m - b)^{-1} - a \cdot V_m^{-2} \quad (\text{i})$$

ここで,  $p$ ,  $V_m$ ,  $T$ , はそれぞれ, 圧力, モル体積, 絶対温度,  $a$  と  $b$  は気体分子の種類で決まる定数であり,  $R$  は気体定数である。

以下の問 1) ~ 3) に答えなさい。

- 一般的な純物質の三態を表す状態図の概略を, 縦軸を圧力  $p$ , 横軸を温度  $T$  にとって図示し, 図中に三重点と臨界点を記しなさい。さらにこの図中に, 気体, 液体, 固体の領域が解るように名称を記し, 臨界温度を  $T_c$ , 臨界圧力を  $p_c$  で示しなさい。
- van der Waalsの式 (i) に従う気体は臨界点 ( $p_c$ ,  $V_c$ ,  $T_c$ ) を持つため, 液化できることが解る。気体の近似計算に使われることがある次の式 (ii)

$$p \cdot (V_m - b) = RT \quad (\text{ii})$$

に従う気体は臨界温度を持つか持たないか, 根拠を示して説明しなさい。

- 一般的な熱力学状態方程式 (iii)

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \quad (\text{iii})$$

を用いて, van der Waals の式 (i) に従う気体1モルの, 温度一定における内部エネルギー  $U_m$  のモル体積  $V_m$  依存性を導きなさい。

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。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

(2) 実在気体 1モルの定圧熱容量は、下の式で与えられるものとする。

$$C_{p,m} \equiv \left( \frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_p = \alpha + \beta T$$

ただし  $\alpha > 0$ ,  $\beta > 0$  で温度に依存しないものとする。

以下の問 1), 2) に答えなさい。

- 1) 一定圧力  $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$  で、この気体 1モルの温度を  $300 \text{ K}$  から  $600 \text{ K}$  に上げたときの、エンタルピー変化  $\Delta H_m$  を  $\alpha$  と  $\beta$  で表しなさい。
- 2) 1) の変化に伴う、この気体 1モルのエントロピー変化  $\Delta S_m$  を  $\alpha$  と  $\beta$  で表しなさい。

総合化学院 総合化学専攻

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

(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること(答案用紙1枚)。

設問 以下の文章を読み、以下の問(1)～(5)に答えなさい。

*cis*-3-ヘキセンに対して Pd/C を触媒として重水素(D<sub>2</sub>)を付加させると、化合物 **A** が得られた。① 水中で *cis*-3-ヘキセンに塩素を作用させ、得られた生成物に水酸化ナトリウムを作用させると、化合物 **B** が生じた。 また、クロロホルムと水酸化ナトリウムから発生させたジクロロカルベンを *cis*-3-ヘキセンに反応させると、化合物 **C** が選択的に得られた。同様の条件で、*trans*-3-ヘキセンにジクロロカルベンを作用させると、化合物 **D** が選択的に生成した。THF 中で1-メチルシクロヘキセンに BH<sub>3</sub> を作用させたのち、水酸化ナトリウムと過酸化水素を作用させると、アルコール **E** が得られた。

- (1) 化合物 **A** において C3-C4 結合の回転で生じる最も安定な立体配座を、Newman 投影式で記しなさい。
- (2) 下線部 ① における、*cis*-3-ヘキセンから化合物 **B** への変換について、各段階の反応機構を曲がった矢印を用いて記しなさい。また、その際に出発物および各段階の生成物の立体化学を明示しなさい。
- (3) 化合物 **C** と **D** のうち、アキラルな化合物を選んで記号を記しなさい。 また、その構造を記しなさい。ただし、立体化学を明示すること。
- (4) アルコール **E** の最も安定ないす形配座異性体の構造を記しなさい。
- (5) 二重結合を1つだけ持つキラルな炭化水素 **F** は、Pd/C を触媒として水素を付加させると、光学活性を示さない化合物になった。**F** に該当する化合物を1つ考案し、IUPAC 名とともにその構造を記しなさい。

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。解答は設問毎に別の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) 下の図 1 は, N と O の 2s および 2p 軌道からなる NO 分子軌道の相対的なエネルギー準位の位置関係を示している。この図に関して以下の問 1) ~ 4) に答えなさい。

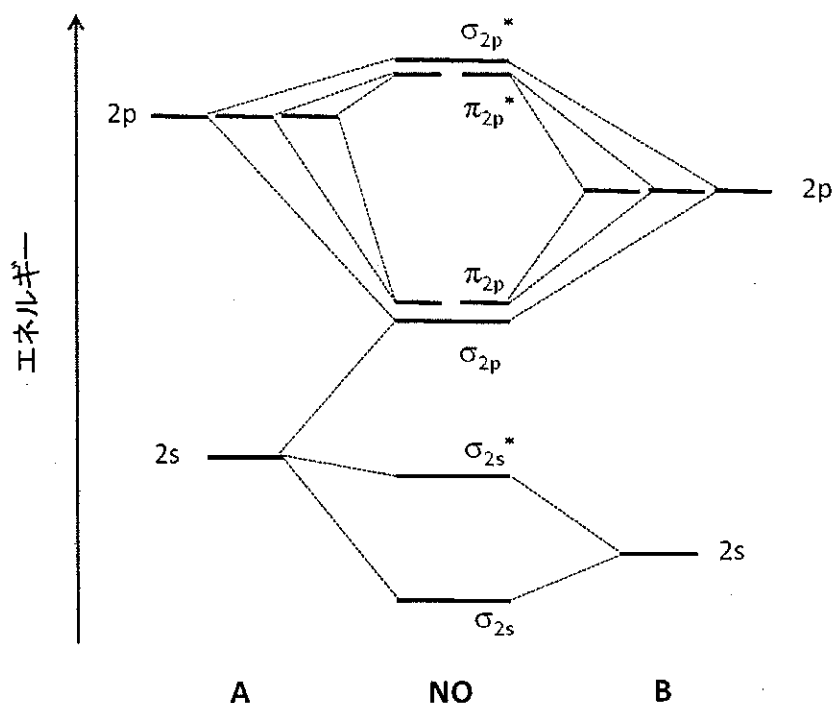


図 1 NO の分子軌道エネルギー準位図

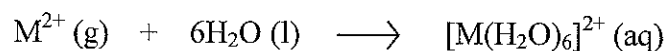
- 1) 図 1 の A, B はそれぞれ N, O のどちらの原子に相当するか。その理由とともに答えなさい。
- 2) NO 分子のエネルギー準位図を解答用紙に書き写し, NO の電子配置を記入しなさい。
- 3) NO と NO<sup>+</sup> の結合次数を求め, どちらの結合距離が短い, 説明しなさい。
- 4) NO, NO<sup>+</sup>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> のなかで常磁性を示すものをすべて挙げなさい。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A1-4 (2/2)	試験科目	基礎無機化学
------	------------	------	--------

(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

(2) 下の図2は、2価の金属イオン  $M^{2+}$  が八面体配位のアクア錯体をつくる反応



の水和エンタルピーの変化を、各金属イオンに対してプロットしたものである。以下の問1), 2) に答えなさい。

- 1) 図2において  $Ca^{2+}$  と  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  の水和エンタルピーのデータを結ぶと、ほぼ一つの直線上にのり、負方向に大きくなる (右上がりする)。この一般的傾向を示す理由を記しなさい。
- 2) 原子番号が増加するにつれ、水和エンタルピーが波状に変化する (2つの山をとる) 理由を記しなさい。

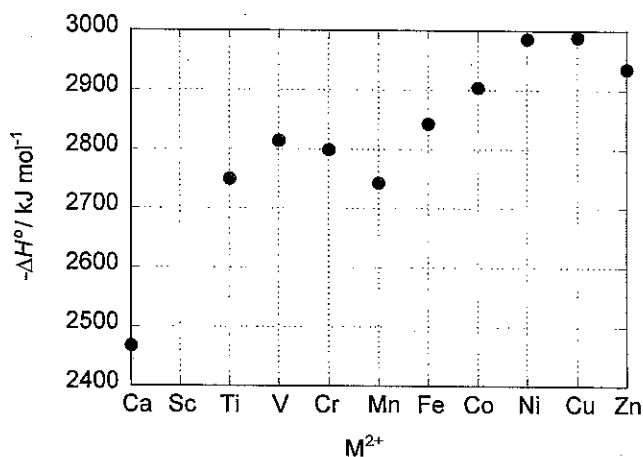


図2  $Ca^{2+}$  および 3d 系列の  $M^{2+}$  イオンの水和エンタルピー  
( $Sc^{2+}$  については報告がない)



総合化学院 総合化学専攻

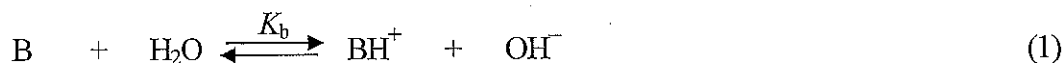
科目記号	A1-5 (1/2)	試験科目	基礎分析化学
------	------------	------	--------

(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の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) 以下の文章を読み、問1) ~ 4) に答えなさい。

塩基Bの水溶液中における解離平衡は式 (1) で表すことができ、塩基Bの解離平衡定数を  $K_b$  とする。水溶液中において、Bは塩基としてのBと、酸としての  $BH^+$  のように互いに  対として存在する。ここで  $BH^+$  の酸解離反応を式 (2) で表し、その解離平衡定数を  $K_a$  とする。一方、式 (3) のように水もわずかに解離しており、その解離平衡定数  $K_w$  は  として知られており、25°C では  $1.0 \times 10^{-14}$  である。 $K_a$ ,  $K_b$ ,  $K_w$  の関係は式 (4a) で与えられる。酸を  $H^+$ 、塩基を  $OH^-$  とすれば式 (4a) は式 (4b) と書くこともできる。式 (4b) は水溶液中における酸・塩基の a 水平化効果 を意味している。純水中の酸や塩基は定温・定圧で固有の値を持つが、酸・塩基と反応しない異種イオンを溶液に添加した場合には溶液の  が変化するため、酸・塩基はモル濃度ではなく有効濃度としての  を考える必要がある。すなわち、酸・塩基の解離平衡には b 異種イオン効果 があらわれる。



$$pK_a + pK_b = pK_w = 14 \quad (pK_a = -\log K_a, pK_b = -\log K_b, pK_w = -\log K_w) \quad (4a)$$

$$pH + pOH = pK_w = 14 \quad (pH = -\log [H^+], pOH = -\log [OH^-]) \quad (4b)$$

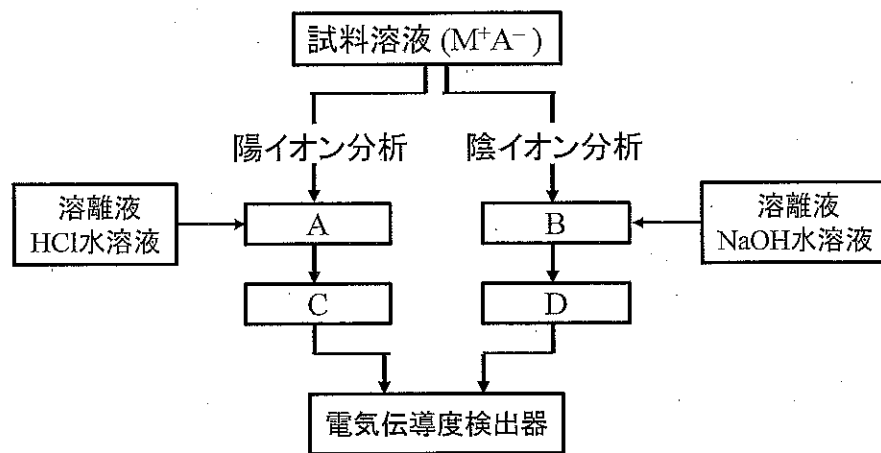
- 1) 空欄  ~  に入る適切な語句を答えなさい。
- 2)  $H^+$  と  $H_3O^+$  は同じ化学種とみなし、式 (4b) を導出しなさい。
- 3) 下線部 a の水平化効果について 50 字程度で説明しなさい。
- 4) 下線部 b の酸・塩基平衡に対する異種イオン効果について、これを表す式を用いて 50 字程度で説明しなさい (式は文字数に含めない)。

総合化学院 総合化学専攻

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

(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

(2) 下図は無機・有機イオン ( $M^+A^-$ ) の分離・分析に用いられるイオンクロマトグラフィー分析の概念図である。以下の問1) ~ 5) に答えなさい。なお、イオン交換樹脂の樹脂部分は  $O^-$  (まる) と略記し、 $O-COO^-H^+$  のように答えなさい。



- 1) A, B, C, Dのカラムで用いる樹脂のイオン交換基の化学構造を答えなさい。
- 2) カラムB中において起こる  $M^+A^-$  とのイオン交換反応を答えなさい。
- 3) カラムBと  $M^+A^-$  の反応後に、樹脂に吸着しているイオンをNaOH水溶液で溶離した。溶離反応を答えなさい。
- 4) カラムBから溶出する全てのイオンのカラムD中におけるイオン交換反応を答えなさい。
- 5) C, Dで用いられるカラム (2番目に用いるカラム) の名称とともに、その役割を50字程度で答えなさい。

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。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

**設問** 細胞膜に関する以下の問(1), (2)に答えなさい。

(1) 細胞膜の主な構成成分は、グリセリン脂質である。グリセリン脂質は、ホスファチジン酸(グリセロール( $C_3H_8O_3$ ), 脂肪酸, リン酸よりなる)のリン酸にアルコールがエステル結合した構造をもつ。すなわち, グリセリン脂質は, 親水性のリン酸基部分の頭部と疎水性である脂肪鎖2本の尾部を持つ  性の分子であり, 自己組織化によって  膜を形成する。一方, 動物脂肪は, グリセロールと脂肪酸3分子からなるトリアシルグリセロールであり, 細胞膜にはほとんど含まれない。

以下の問1)~3)に答えなさい。

- 1) 空欄  と  に, 最も適切な語を入れなさい。
- 2) 1-パルミトイル-2-ステアロイル-3-ホスファチジルセリンの化学構造を記しなさい。パルミチン酸は16:0, ステアリン酸は18:0である。なお, 脂肪鎖部分は,  $CH_3(CH_2)_n-$  の表記を用いること。
- 3) トリアシルグリセロールが細胞膜にほとんど含まれない理由について, 50字程度で説明しなさい。

(2) ある種のタンパク質は, いろいろな様式で細胞膜に局在することが知られている。

以下の問1)~3)に答えなさい。

- 1) あるタンパク質Aは, 7回膜貫通型受容体である。膜貫通ドメインの立体構造について, 簡単に説明しなさい。
- 2) タンパク質Aの膜貫通ドメインに存在するThr残基を, ValまたはArgに置換した場合, どちらの置換がより大きな構造不安定化効果を与えると考えられるか。理由とともに答えなさい。
- 3) あるタンパク質Bは膜に局在する脂質結合タンパク質である。タンパク質BのC末端部に存在するCys残基をSerに置換したところ, この変異体の局在に異常が見られた。この現象について, 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。解答は設問毎に別の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。

大腸菌のゲノムには約4,000の遺伝子が存在し、それぞれの遺伝子から1種類のタンパク質が合成される。DNAの塩基配列の情報がタンパク質のアミノ酸配列情報へと変換される過程には「転写」と「翻訳」の二段階がある。転写は  という酵素がDNAの塩基配列と相補的な配列をもつ mRNA を合成する段階で、翻訳は mRNA の塩基配列をもとにタンパク質と RNA の複合体である  がタンパク質を合成する段階である。大腸菌では機能の関連した遺伝子が並んで存在し、一本の長い mRNA として読み取られ、同じ発現制御を受ける場合が多い。このような制御単位を  と呼ぶ。例えばトリプトファン合成にかかわる6つの遺伝子はトリプトファン  を形成し、トリプトファンが培地から欠乏するとそれらの遺伝子の発現がまとめて誘導される。

一方、ヒトのゲノムには約25,000の遺伝子が存在し、約10万種以上のタンパク質が合成される。これらの遺伝子の発現は発生・分化や外界からの刺激に応じて時空間的に制御を受けている。ヒト細胞ではDNAは核内に存在し、 が細胞質に存在するために、遺伝子発現の過程には転写、翻訳の段階の他に合成された mRNA を核膜の  を通して細胞質に運搬する段階が存在する。

- (1) 空欄  ～  に入る適切な語句をいれなさい。
- (2) トリプトファン  の発現が培地へのトリプトファンの添加で誘導される分子機構を次の語句を使って説明しなさい。  
[リプレッサー, プロモーター, オペレーター]
- (3) ヒト細胞で一つの遺伝子から多種類のタンパク質が生じる機構のひとつに mRNA のスプライシングがある。スプライシングについて以下の語句を用いて説明しなさい。  
[イントロン, エキソン, mRNA]

総合化学院 総合化学専攻

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

(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

- (4) ヒト細胞の X, Y 遺伝子は熱によりその発現が誘導される。細胞を短時間高温処理し、一定時間後に、遺伝子上に存在する ア の量、核内および細胞質に存在する mRNA 量、発現しているタンパク質量を X, Y について測定した。それぞれ X 遺伝子の高温処理をしないときの測定値を 1 とした時の相対値を下表に示している。ただし、mRNA については高温処理をしないときに細胞質に存在する X 遺伝子 mRNA 量を 1 としている。X, Y それぞれの遺伝子において、高温処理の有無でどのように遺伝子発現が制御されているか説明しなさい。

遺伝子	高温処理	<span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">ア</span>	mRNA		タンパク質
			核	細胞質	
X	無し	1	0.1	1	1
	有り	10	1	10	10
Y	無し	1	0.1	0.1	0.1
	有り	10	1	10	10