

平成 31 年度 総合化学院修士課程

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

科目記号	試験科目
A1-1	化学結合論
A1-2	基礎物理化学
A1-3	基礎有機化学
A1-4	基礎無機化学
A1-5	基礎分析化学
A1-6	基礎生物化学
A1-7	基礎分子生物学

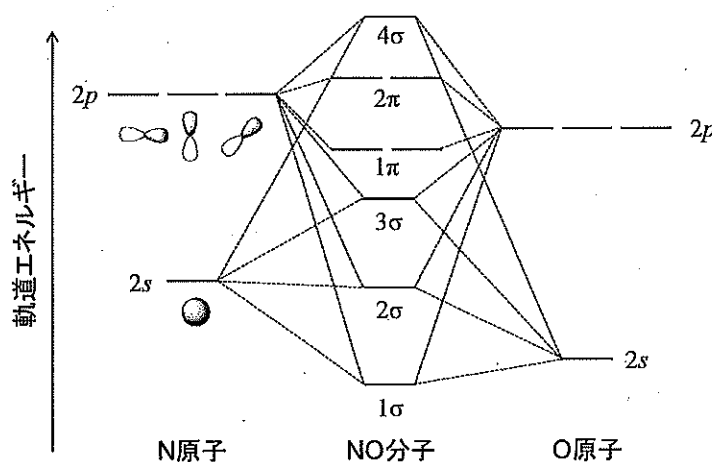
- (1) 上記の試験科目の中から合計 4 科目を選択して解答しなさい。
- (2) 配点は 1 科目 50 点, 合計 200 点である。
- (3) 解答は各試験科目につき 1 枚の答案用紙に書きなさい。
また, 各答案用紙には科目記号, 試験科目および受験番号を必ず記入しなさい。解答を用紙の表面に書ききれない場合は, 同じ答案用紙の裏面に記入してもよい。ただしその場合は, 裏面に記入があることを明記すること。
- (4) 答案用紙は全部で 4 枚ある。4 枚ともすべて提出しなさい。
- (5) 草案用紙は全部で 2 枚あり, 1 枚にはマス目が印刷されている。
草案用紙は提出する必要はない。

総合化学院 総合化学専攻

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

(注) 解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

設問 二原子分子 NO の分子軌道エネルギー準位は以下のように図示される。ここでは、 $1s$ 軌道は省略している。以下の問 (1) ~ (7) に答えなさい。



- (1) N 原子, O 原子, NO 分子の基底状態の電子配置を↑と↓を用いて図示しなさい。答案用紙には上図と同じように図示すること。原子軌道の形は図示しなくてよい。
- (2) 上図の原子軌道にならって, すべての結合性軌道の形を図示しなさい。
- (3) NO 分子では電子分布はどちらの原子に偏っているか答えなさい。また, その理由を原子軌道エネルギーと分子軌道の関係に注目して50字程度で説明しなさい。
- (4) 不対電子はどちらの原子の近くに存在しているか答えなさい。また, その理由を50字程度で説明しなさい。
- (5) NO, NO⁺, NO⁻ について, どの化学種の結合距離が最も短くなるか, それぞれの結合次数をもとに答えなさい。
- (6) N₂ 分子では分子軌道エネルギー準位が一部 NO 分子と異なっている。どの分子軌道が異なっているかを述べなさい。
- (7) ¹⁴N¹⁶O 分子の回転定数を B とする。以下の問1), 2) に答えなさい。ただし, ここでは原子の質量は質量数に原子質量単位をかけたものとする。
 - 1) ¹⁴N¹⁸O の回転定数を B' として, B'/B を有効数字二桁で求めなさい。
 - 2) ¹⁴N¹⁶O⁺ の回転定数は ¹⁴N¹⁶O の回転定数と比較するとどのようになるか。次の (a) ~ (c) の中から一つ選びなさい。
(a) 大きい (b) 小さい (c) 同じ

総合化学院 総合化学専攻

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

(注) 解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

設問 以下の文章を読み、次の問 (1) ~ (5) に答えなさい。

熱力学第一法則と第二法則を組み合わせた基本式は、式 (i) のように表される。

$$dU = TdS - pdV \quad (i)$$

また理想気体の状態方程式は式 (ii) に従い、理想気体の内部エネルギー U は式 (iii) に従うものとする。

$$p = \frac{nRT}{V} \quad (ii)$$

$$U = cnRT \quad (iii)$$

ただし、 n 、 p 、 T 、 V は、それぞれ気体の物質質量、圧力、温度、体積であり、 R は気体定数で、 c は分子の内部運動の自由度で決まる定数である。

- (1) 理想気体 1 mol の状態変化に伴うエントロピー変化 ΔS を変数 U 、 V で表したい。初期状態 (U_0, V_0) から状態 (U, V) まで変化させたときの ΔS を導出過程とともに記しなさい。必要に応じて式 (i) ~ (iii) を用いなさい。
- (2) 容積 V_1 の 1 mol の理想気体を容積 $V_1 + V_2$ まで不可逆的に膨張させた (図1)。容器は、気体も熱も通さないものとする。この変化にともなう内部エネルギー変化 ΔU 、エントロピー変化 ΔS および温度変化 ΔT を求めなさい。

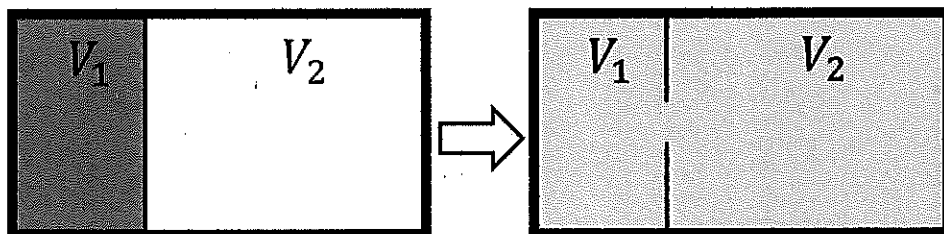


図1

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) 解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

- (3) 実在気体は理想気体の法則には従わない。気体を構成する分子の排除体積および分子間に働く相互作用を取り入れることで実在気体を表す式を求めたい。気体分子 1 mol あたりが持つ排除体積を b , 分子間に働く相互作用を a/V として, 実在気体 1 mol のエントロピー変化 ΔS を表す式を問 (1) で求めた理想気体の式 $S(U, V)$ より導出しなさい。
- (4) 問 (3) で表した 1 mol の実在気体を断熱条件下で不可逆的に体積 V_1 から $V_1 + V_2$ まで膨張させた。気体のエントロピー変化 ΔS および温度変化 ΔT を求めなさい。
- (5) 温度 300 K, 体積 1.0 m^3 のアルゴン 1.0 mol を体積 2.0 m^3 まで断熱的に自由膨張させたときの温度変化 ΔT を問 (3) および問 (4) で導出した式より求めなさい。ただし, アルゴンの a, b は, それぞれ $1.3 \text{ atm dm}^6 \text{ mol}^{-2}$, $3.2 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ とする。また気体定数 R は $0.082 \text{ atm dm}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とする。

総合化学院 総合化学専攻

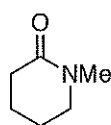
科目記号	A 1-3 (1/3)	試験科目	基礎有機化学
------	-------------	------	--------

(注) 解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

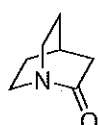
設問 以下の問 (1) ~ (4) に答えなさい。

(1) 以下のアミド **A, B** および **C, D** の組 1), 2) について, 水酸化ナトリウム水溶液中での加水分解速度の速いものをそれぞれ選び, その理由を簡潔に記しなさい。

1)

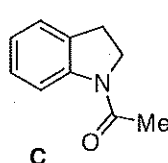


A

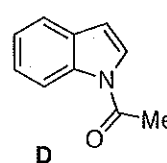


B

2)



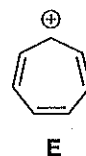
C



D

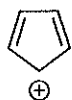
(2) 以下の問 1) ~ 3) に答えなさい。

1) 右図に示すシクロヘプタトリエンルカチオン **E** は, 正電荷を帯びているにもかかわらず, 比較的安定に存在する。その理由を簡潔に記しなさい。

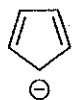


E

2) 下図に示すイオン **F, G, H, I** のうち, 1) と同様の理由で安定化されているものをすべて選択して記しなさい。



F



G



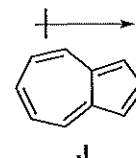
H



I

3) 右図に示すアズレン **J** は, ナフタレンの異性体である。ナフタレンと異なり, **J** は図のような双極子モーメントを有する。その理由を簡潔に記しなさい。

双極子モーメント



J

(つづく)

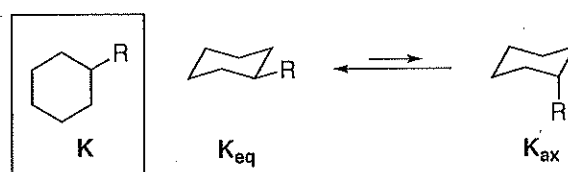
総合化学院 総合化学専攻

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

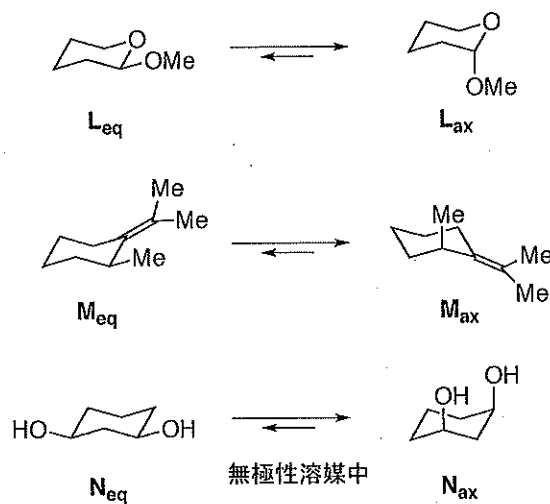
(注) 解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

(3) 置換シクロヘキサンの配座異性体について、以下の問1), 2) に答えなさい。

1) 一般的に、構造式 **K** であらわされる一置換シクロヘキサンでは、置換基 **R** がエクアトリアル位を占める配座 **K_{eq}** が、アキシアル位を占める配座 **K_{ax}** よりエネルギー的に有利である。この理由を簡潔に記しなさい。



2) 以下に示す化合物 **L, M, N** では、置換基がアキシアル位を占める配座 **L_{ax}, M_{ax}, N_{ax}** が、エクアトリアル位を占める配座 **L_{eq}, M_{eq}, N_{eq}** よりエネルギー的に有利であることが知られている。それぞれの化合物について、その理由を簡潔に記しなさい。



(つづく)

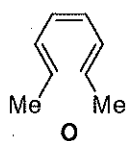
総合化学院 総合化学専攻

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

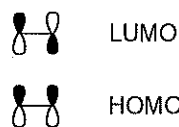
(注) 解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

(4) ポリエン化合物について、以下の問1) ~ 3) に答えなさい。

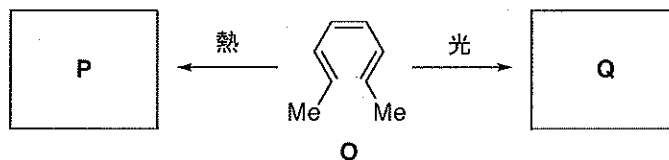
1) 2*E*,4*Z*,6*E*-オクタトリエン **O** の HOMO の軌道と LUMO の軌道を、エチレンの例を参考に図示しなさい。



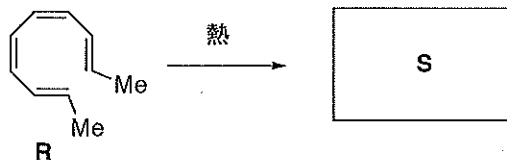
例:エチレンのHOMO,LUMO



2) トリエン **O** を加熱すると化合物 **P** が生成した。一方で、トリエン **O** に光照射すると化合物 **Q** が生成した。立体化学に注意して、**P** および **Q** の構造をそれぞれ記しなさい。



3) 2*E*,4*Z*,6*Z*,8*E*-デカテトラエン **R** を加熱すると、化合物 **S** が生成した。立体化学に注意して、**S** 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) 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) 以下の問1) ~5) に答えなさい。

1) 第二周期に属する4つの元素C, N, O, Fについて, 第一イオン化エネルギーが小さいものから順に例にならって並べなさい。また, その理由についても答えなさい。

例) $C < N < O < F$

2) C, N, O, Fについて, 第三イオン化エネルギーが小さいものから順に例にならって並べなさい。また, その理由についても答えなさい。

例) $C < N < O < F$

3) C, N, O, Fについて, 電子親和力が最も小さい原子はどれか。その理由とともに答えなさい。

4) 17族に属するF, Cl, Br, Iについて, 電子親和力が最も大きいのはどれか。その理由とともに答えなさい。

5) 以下の表はHe から Be までの第二イオン化エネルギー IE_2 を示している。Li の第三イオン化エネルギー $IE_3(\text{Li})$ を予測し, 有効数字3桁で答えなさい。また, その理由についても答えなさい。

	H	He	Li	Be
$IE_2 / \text{kJ mol}^{-1}$	-	5259	7297	1757

(つづく)

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) 解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

(2) マンガン酸化物 MnO は NaCl 型構造をとり、室温での格子定数は $a = 4.445 \text{ \AA}$ である。磁気的には、122 K 以下で反強磁性体となる。以下の問 1) ~ 4) に答えなさい。

1) MnO の結晶構造を図示し、Mn および O の最近接原子の数をそれぞれ答えなさい。

2) 結晶構造因子は、 $F_{hkl} = \sum_j f_j \exp\{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)\}$ であり、 f_j は単位格子中の j 番目の原子の原子散乱因子、 (x_j, y_j, z_j) は j 番目の原子の分率座標、 hkl はミラー指数を表している。MnO について Mn の原子散乱因子を f_{Mn} 、O の原子散乱因子を f_{O} として、結晶構造因子 F_{hkl} を求めなさい。

3) MnO の粉末 X 線回折を行うと観測されるブラッグ反射について、面間隔の大きい順に面指数を 2 つ示しなさい。また、その面間隔をそれぞれ有効数字 3 桁で答えなさい。

4) Mn^{2+} イオンの電子配置を例にならって示しなさい。また、 Mn^{2+} イオンがもつと期待される磁気モーメントの値をボーア磁子の単位 (μ_B) で小数第一位まで答えなさい。ここで、Mn の原子番号 Z は 25 である。

例) Na (原子番号 $Z = 11$): $[\text{Ne}](3s)^1$

総合化学院 総合化学専攻

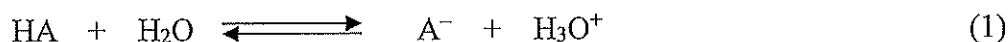
科目記号	A 1-5 (1 / 2)	試験科目	基礎分析化学
------	---------------	------	--------

(注) 解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

設問 以下の文章を読み、問 (1) ~ (5) に答えなさい。

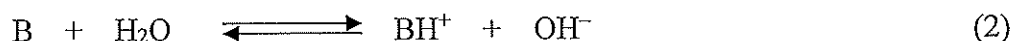
酸 (HA)・塩基 (B) の定義として、それぞれをプロトン供与体・受容体とする [ア] 説と電子受容体・供与体とする [イ] 説がある。酸・塩基の定義としては [ウ] 説の方がより適切であるが、分析化学では [エ] 説を用いて酸・塩基平衡を考えることが多い。

酸・塩基は単独では存在しない。例えば、HAを水に溶解すると



の平衡が成立するが、 A^- はHAの [オ]、 H_2O は H_3O^+ の [カ] として存在し、酸・塩基には必ず [キ] が存在する。

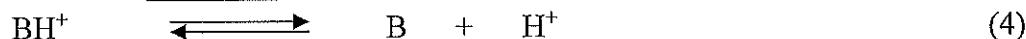
同様に、Bを水に溶解すると



の化学平衡が成立する。Bの塩基解離平衡定数を K_b とする。化学種のモル濃度を[B]のように表記すると

$$K_b = \text{[ク]} \quad (3)$$

となる。 BH^+ はBの [ケ] である。 BH^+ の解離平衡を簡単のために



とすると、 BH^+ の酸解離平衡定数 K_a は

$$K_a = \text{[コ]} \quad (5)$$

である。ここで、互いに [サ] であるBと BH^+ の K_b 、 K_a を用いて

$$K_a K_b = \text{[シ]} \quad (6)$$

を得る。 $-\log K_a = \text{p}K_a$ 、 $-\log K_b = \text{p}K_b$ 、水の自己プロトリス定数を K_w ($-\log K_w = \text{p}K_w$) として

$$\text{p}K_a + \text{p}K_b = \text{[ス]} = \text{p}K_w \quad (7)$$

となる。(7)式は水中において最も強い酸は [セ]、最も強い塩基は [ソ] であることを意味し、これを [タ] とよぶ。

上記の記述は酸・塩基濃度あるいはイオン強度が低い場合である。イオン強度が高い場合、モル濃度では無くイオン*i*のモル濃度を c_i 、活量係数を γ_i として、イオン*i*のA) 活量 (a_i) に基づいて考えなければならない。

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) 解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

- 1) 空欄ア) ~ タ) にあてはまる適切な語句あるいは式を答えなさい。なお、空欄には同一の語句あるいは式が入ることもある。
- 2) 下線部 A) の活量に関連し、イオン強度が高い場合にはモル濃度では無く活量を考えなければならない理由を「イオン濃度」、「イオンのクラスター化」、「遮蔽効果」をキーワードとして100字程度で答えなさい。
- 3) 下線部 A) に関連し、活量係数はイオンサイズに逆比例する。この理由を50字程度で説明しなさい。
- 4) 0.1 mol dm^{-3} の NaCl, Na_2SO_4 , CuSO_4 水溶液のイオン強度をそれぞれ答えなさい。
- 5) 問 (4) の計算結果を基に、 0.1 mol dm^{-3} の NaCl, Na_2SO_4 , あるいは CuSO_4 の1種類の塩が共存する弱酸の HA 水溶液において最も解離度が高くなる溶液を答えるとともに、その理由を30字程度で説明しなさい。なお、弱酸 HA は共存する塩と反応しないものとする。

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) 解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

設問 以下の文章を読み、問 (1) ~ (4) に答えなさい。

タンパク質が生体内で働くときは、特定の領域 (ドメイン) を介して他の生体分子と特異的に結合することにより機能を果たしている。その結合様式には様々のものがあり、この結合状態をダイナミックに変化させることで、多くの生命現象が制御されている。特にタンパク質の化学修飾による制御は広く見られる制御機構である。

- (1) タンパク質間結合は非共有結合を介する場合が多い。しかし、細胞外で働くタンパク質の中には共有結合を形成してその相互作用を安定化している場合がある。この共有結合の名前を答えなさい。さらにこの結合にかかわるアミノ酸の名前を答え、その構造をフィッシャーの構造式を用いて書きなさい。
- (2) 核酸と結合するタンパク質にはその結合ドメインにリジンやアルギニンをもつものが多い。以下の問 1), 2) に答えなさい。
 - 1) その理由を40字程度で説明しなさい。
 - 2) 核酸結合ドメインに存在するリジンがメチル化修飾、アセチル化修飾を受けた場合、その結合はそれぞれどのように変化するか。それぞれ30字程度で理由とともに答えなさい。
- (3) タンパク質と生体分子の結合制御にリン酸化修飾が広くかかわっている。以下の問 1), 2) に答えなさい。
 - 1) リン酸化修飾をうけるアミノ酸を三つあげなさい。
 - 2) ホモ二量体を形成するあるタンパク質では二量体形成ドメインのアミノ酸がリン酸化修飾をうけている。このアミノ酸をアラニンに置換したところ二量体形成能が失われた。しかし、グルタミン酸に置換した場合には二量体は保たれていた。この時リン酸化修飾は二量体形成においてどのように機能しているか。理由とともに100字程度で説明しなさい。
- (4) タンパク質の修飾のうち分子量 8.6 kDaの小タンパク質による修飾がある。その修飾の名称と、修飾の標的となるアミノ酸を答えなさい。また、その修飾の機能のひとつを50字程度で説明しなさい。

総合化学院 総合化学専攻

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

(注) 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、問(1)～(6)に答えなさい。

細胞はタンパク質のアミノ酸配列をコードしている mRNA (messenger RNA) と多数のノンコーディング RNA を含んでいる。ノンコーディング RNA である rRNA (ribosomal RNA) と tRNA (transfer RNA) は協調して働き、核酸の配列をアミノ酸配列へと翻訳する。その他のノンコーディング RNA は、遺伝子発現の調節や合成された RNA のプロセッシング過程で様々な役割を担っていることが示されている。これらの RNA は、その全てに対する相補配列がゲノム DNA 中にあることから、DNA を鋳型として RNA ポリメラーゼによって合成された転写産物である。

- (1) rRNA・tRNA以外のノンコーディングRNAを一つ挙げ、その生理的機能を20字程度で説明しなさい。
- (2) 大腸菌 RNA ポリメラーゼは、DNA 鎖中の特徴的な塩基配列を見つけることにより転写開始部位に結合し、mRNA 合成が開始される。この特徴的な塩基配列の名称を答えなさい。また、大腸菌における特徴的な塩基配列について60字程度で説明しなさい。
- (3) 原核生物 mRNA と真核生物 mRNA の相違点を150字程度で説明しなさい。
- (4) 大腸菌では DNA 配列上に G と C からなる回文配列の直後に4から10個の連続した AT 塩基対があると、AT 塩基対の途中もしくは直後で転写が終結する場合が多い。このような DNA から転写された mRNA に形成される構造の名称を答えなさい。図を用いてもよい。
- (5) 真核生物の mRNA の転写は様々な因子によって制御されている。転写開始点からの距離・位置・方向に関係なく転写を調節する DNA 配列の名称を答えなさい。

(つづく)

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) 解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

(6) 真核生物の多くの mRNA 転写開始領域には, 開始エレメント (コンセンサス配列: YYAN(A/T)YY, YYA の A から転写を開始) と 5' 上流 -25 ~ 31 領域に TATA ボックス (コンセンサス配列: TATA(A/T)A(A/T)) が存在する。また真核生物の翻訳は, コンセンサス配列 GCCRCCAUGG 中の AUG から始まる場合が多い。なお, 塩基配列中の Y はピリミジン塩基, R はプリン塩基, N は GATC のいずれかの塩基である。これらの情報をもとに下記の DNA (センス鎖配列) から転写される mRNA の塩基配列を 5' 末端からの 21 塩基分およびタンパク質をコードする塩基配列 (開始 AUG を含む 21 塩基分) を答えなさい。また, この mRNA から翻訳されるタンパク質のアミノ酸 1 次配列を N 末端から 7 残基分答えなさい。

1 ACAACTCCGC CCCATTGACG CAAATGGGCG GTAGGCGTGT ACGGTGGGAG
 51 GTCTATATAA GCAGAGCTGG TTTAGTGAAC CGGCAGATCC GCTAGCGCTA
 101 CCGGTCGCCA CCATGGTGAG CAAGGGCGAG GAGATGTTCA CCGGGATGGT
 151 GCCCATGCTG GTCGAGCTGG ACGGCGACGT AAACGGCCAC AAGTTCAGCG

コドン表

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