

平成30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	A1-1 (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 以下の問 (1), (2) に答えなさい。

(1) 第二周期の等核二原子分子について、以下の問1), 2)に答えなさい。

- 1) B_2 , C_2 , F_2 , それぞれについて、一電子付着の際に当該電子が収容される分子軌道を答えなさい。(例: H_2/σ_{1s}^*)
- 2) B_2 , C_2 , F_2 の中で、一電子付着によって結合長が伸びるものを全て答えなさい。

(2) 異核二原子分子の分子軌道について、以下の問1)~5)に答えなさい。

- 1) HF分子の結合に関与する分子軌道を ϕ とし、H原子の1s軌道 ϕ_1 とF原子の軌道 ϕ_2 の線形結合で表す。F原子の軌道 ϕ_2 として最も適切なものを答えなさい。ただし、結合軸をz軸とする。
- 2) ハミルトニアンを h とした場合に、 ϕ のエネルギー ε の表式を示しなさい。
- 3) ここで、 ε の表式に含まれる以下の積分 α_n , β_{nm} , S_{nm} の呼称を答えなさい。

$$\alpha_n = \int \phi_n^* h \phi_n d\tau$$

$$\beta_{nm} = \int \phi_n^* h \phi_m d\tau$$

$$S_{nm} = \int \phi_n^* \phi_m d\tau$$

- 4) 分子軌道を $\phi = C_1\phi_1 + C_2\phi_2$ とし、変分原理を適用して、各原子軌道の係数が満たすべき方程式を導出しなさい。その際、積分は上記 α_n , β_{nm} , S_{nm} で表しなさい。また、得られた方程式が解をもつ条件を答えなさい。
- 5) 原子軌道の係数 C_1 と C_2 の絶対値の大きさの関係 (どちらが大きいか) を、HF分子の結合性軌道、反結合性軌道それぞれについて答えなさい。また、係数値の関係から、HF分子が極性を持つ原因を75字以内で答えなさい。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 1-2 (1/1)	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 n molの完全気体を初期状態 A (圧力 p_1 , 体積 V_1 , 温度 T_1) から, 最終状態 B (圧力 p_2 , 体積 V_2 , 温度 T_1) まで, 以下の二つの過程で等温膨張させた。

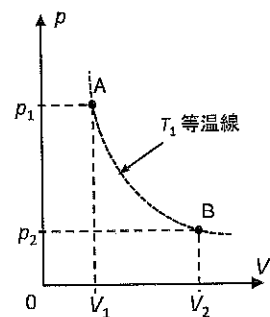
過程①: 気体の圧力・体積を徐々に変化させながら, 可逆的に膨張させた。

過程②: 気体の最終圧力に等しい一定の外圧 (最終圧力 p_2) に対して, 不可逆的に膨張させた。

以下の問 (1) ~ (7) に答えなさい。気体定数は $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とする。

- (1) ①および②の過程について, それぞれ気体に加わる仕事, 熱量, 気体の内部エネルギー変化, エンタルピー変化を示す式を導出しなさい。
- (2) ①および②の過程について, それぞれ, 気体, 外界, 系全体 (気体および外界) について, エントロピー変化を示す式を導出しなさい。
- (3) 右図 (V - p 図) を答案用紙に写し, ①および②の過程により, 外界が受け取る仕事をそれぞれ図示しなさい。
- (4) 熱効率 (η) を次式で定義するとき, ①および ②の過程における熱効率を求めなさい。

$$\text{熱効率}(\eta) = \frac{\text{気体が外界にする仕事}}{\text{気体が外界から受け取る熱量}}$$



- (5) 温度 353.0 K において, 1.000 mol の完全気体を $3.000 \times 10^{-2} \text{ m}^3$ から, $4.844 \times 10^{-2} \text{ m}^3$ まで膨張させた。初期状態と最終状態 が同じであっても, ①および ②の過程によって, 外界が受けとる仕事量は異なる。この仕事量の差を有効数字3桁で求めなさい。
- (6) 問 (5) の仕事量の差は過程の可逆性に起因する。この差とエンタルピー変化の関係について, 40字程度で説明しなさい。
- (7) 問 (5) の①の過程で膨張を起こすために, 例えば熱源として液体のナフタレンの凝固を利用する。ナフタレンの必要量を有効数字3桁で求めなさい。ナフタレンの分子量は $128.17 \text{ g mol}^{-1}$, ナフタレンの融解点および融解エンタルピーはそれぞれ 353.0 K , $1.907 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}$ である。ただし, ナフタレンは昇華しないものとする。

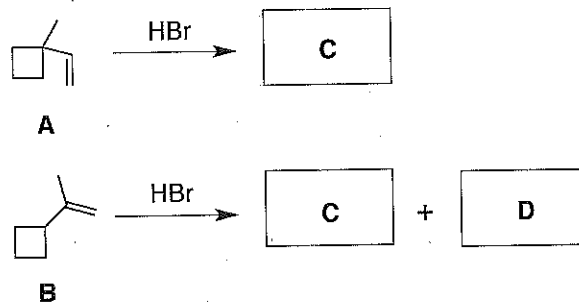
総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 1-3 (1/2)	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)。

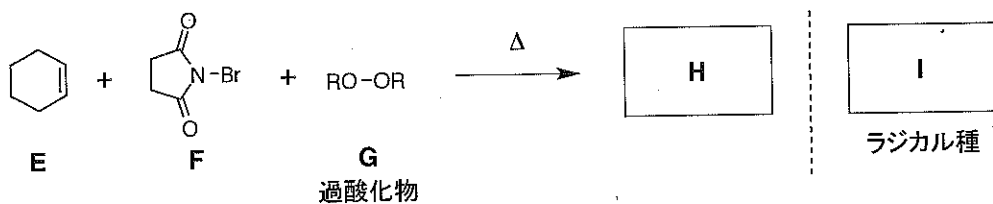
設問 以下の問 (1) ~ (3) に答えなさい。

- (1) アルケン **A**, **B** に対する HBr の求電子付加反応における生成物 **C**, **D** の構造式を記しなさい。ただし、生成物 **C** は両反応で共通している点に注意しなさい。

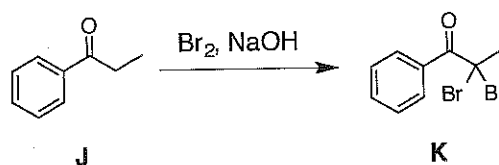


- (2) 臭素化反応に関する以下の問 1), 2) に答えなさい。

- 1) アルケン **E** に対して加熱条件下, N -ブromoコハク酸イミド **F** と過酸化物 **G** を作用させた場合, 臭素化物 **H** が生成する。その構造式を記しなさい。また, この反応において最初に生じるラジカル種 **I** の構造式を記しなさい。



- 2) ケトン **J** に対して塩基性条件下, Br_2 を作用させると化合物 **K** が生成する。反応がモノブロモ体で止まらず, ジブロモ体まで進行する理由を説明しなさい。



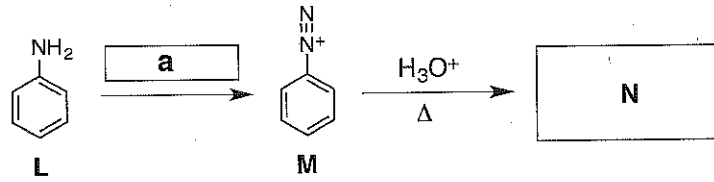
(つづく)

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 1-3 (2/2)	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) アレーンジアゾニウムに関する以下のスキームについて、問1), 2) に答えなさい。



- 1) アニリン **L** からジアゾニウムイオン **M** を合成する場合の空欄 **a** に適した反応剤の組み合わせを答えなさい。また、この反応の反応機構を曲がった矢印を用いて記しなさい。
- 2) 合成したジアゾニウムイオン **M** を酸性水溶液中で加熱した場合、生じる化合物 **N** の構造式を記しなさい。

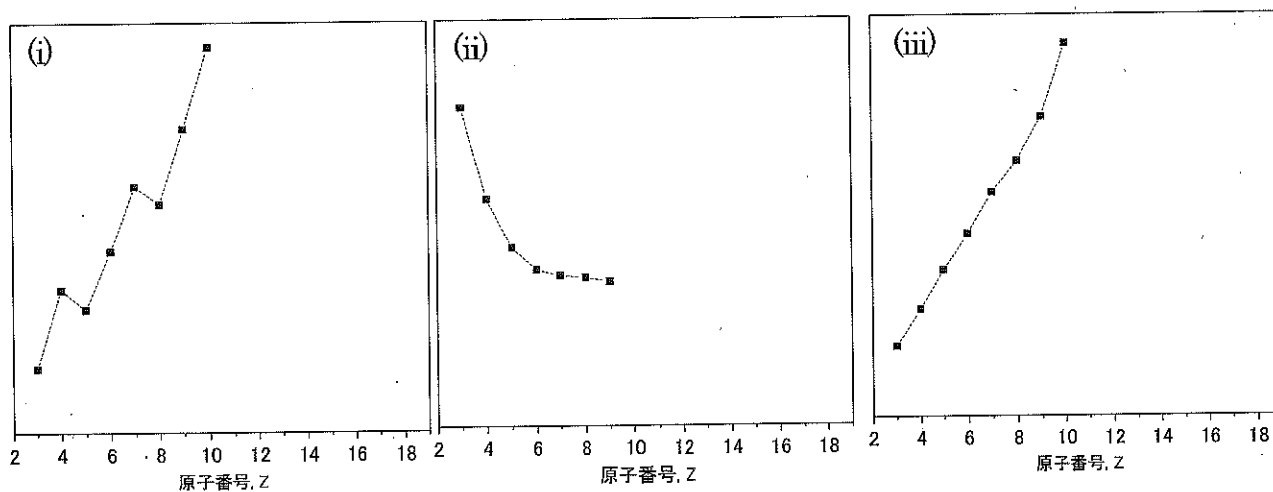
総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A1-4 (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) 次のグラフ(i)~(iii)は、原子番号 $Z=3\sim 10$ の元素について諸量の変化をプロットしたものである。ただし、グラフ(ii) は原子番号 $Z=3\sim 9$ までの値を示している。以下の問 1), 2) に答えなさい。



1) グラフ(i)~(iii)の縦軸として、それぞれ最も適切なものを、下の①~⑤のうちから1つ選び、記号で答えなさい。ただし、縦軸の値は上に向かって大きくなるものとする。

- ① 電子親和力
- ② 原子半径
- ③ 単体のモル体積 (原子容)
- ④ Allred-Rochow の電気陰性度
- ⑤ 第一イオン化エネルギー

2) 原子番号 $Z=11\sim 18$ の元素では、諸量はどのように変化するか。答案用紙にグラフ(i)~(iii)の概略を写した上で、 $Z=11\sim 18$ の元素に予想されるデータをプロットしなさい。ただし、グラフ(ii)では原子番号 $Z=11\sim 17$ のデータをプロットすること。

(つづく)

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) 解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

(2) 固体の構造に関する次の文を読み、以下の問1)～7)に答えなさい。

典型的なイオン結晶の構造では、陰イオンが最密充填に並び、その陰イオン格子がつくる空孔(間隙)を陽イオンが占める。

- 1) 陰イオンのつくる最密充填構造には2種類の空孔が存在し、そのどちらかに陽イオンが入りイオン結晶となる。2種類の空孔に入った陽イオンについて、最近接の陰イオンの配位構造をそれぞれ図示し、その近接する陰イオンの数を答えなさい。
- 2) 最密充填構造には2種類ある。NaCl型構造では、陰イオンはどちらの最密充填構造をとり、陽イオンは問1)のどちらの空孔に入るか、それぞれの名称を答えなさい。
- 3) NaClのX線回折実験を行った際、観測される回折線はどの結晶面の反射に相当するか、最も低角度に観測される回折線から順に、3つの回折線に指数付けしなさい。
- 4) KClもNaCl型構造をとるが、問3)のNaClで最も低角度にあらわれる回折線はKClでは観測されない。その理由を答えなさい。
- 5) FeCo合金は730℃以下でCsCl型構造をとるにもかかわらず、X線回折測定ではFeCo合金のブラベ格子は体心立方であるような結果を与える。その理由を答えなさい。
- 6) 問5)に関し、FeCo合金中のFe原子とCo原子を区別するためには、どのような回折実験を行うとよいか、その名称を答えなさい。
- 7) 室温でのFeCo合金のブラベ格子を答えなさい。

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 以下の問 (1) ~ (7) に答えなさい。

- (1) HClおよびNaOH水溶液は酸塩基(中和)滴定の第一次標準溶液とはならず、適切な試薬によって標定することにより第二次標準溶液となる。HCl および NaOH が第一次標準物質とならない理由をそれぞれ30字以内で答えなさい。また、HCl および NaOH 水溶液の標定に用いるべき第一次標準物質の名称を答えなさい。
- (2) 酸化還元滴定で用いる KMnO_4 水溶液は第一次標準溶液とはならず、適切な試薬によって標定することにより第二次標準溶液となる。 KMnO_4 が第一次標準物質とならない理由を化学反応式とともに 10 字程度 (反応式は含めない) で答えなさい。また、 KMnO_4 水溶液の標定に用いるべき第一次標準物質の名称を答えなさい。
- (3) キレート (錯) 滴定においてエチレンジアミン四酢酸は第一次標準物質とはならず、純度 99.99%以上の亜鉛を用いた第一次標準溶液によって標定する必要がある。また、亜鉛は希塩酸水溶液、純水、エチルアルコール、ジエチルエーテルの順に洗浄し、デシケータ中で12時間以上乾燥してから用いる。下線部の手順が必要であることを、要点を絞って簡潔に答えなさい。
- (4) 沈殿反応の例は数多いが、沈殿滴定法の例は少ない。沈殿滴定法の例が限られている主な理由を3つ、簡潔に答えなさい。
- (5) $0.1 \text{ M} (= \text{mol/dm}^3)$ の NaOH 水溶液により 10 mL の 0.1 M HCl 水溶液を滴定した時、終点における pH は 5.0 であった。滴定誤差を%で答えなさい。
- (6) キレート滴定における1) 逆滴定法、および2) 置換滴定法について、その考え方を、それぞれ 100 字程度で答えなさい。

(つづく)

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 1-5 (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)。

- (7) 25°C 硫酸酸性下において、0.1 M の Fe(II)水溶液 50 mL を 0.1 M の Ce(IV)水溶液により滴定した。Fe³⁺/Fe²⁺および Ce⁴⁺/Ce³⁺の標準酸化還元電位 (E^0) は以下の通りである。

$$E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0.68 \text{ V (vs. NHE)} \quad E^0(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = +1.44 \text{ V (vs. NHE)}$$

Ce(IV)水溶液を 1) 10 mL, 2) 25 mL, 3) 50 mL 滴下した際の電位を, 計算式を含めて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 1-6 (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)～(6)に答えなさい。

タンパク質の構造は、その機能と密接に関係しており、一次構造から四次構造まで階層的に取り扱うことができる。多くのタンパク質は球状の三次構造を有しており、タンパク質の立体構造の形成やその安定性には、ペプチド結合間とアミノ酸側鎖間の相互作用が重要である。タンパク質は、加熱処理などにより変性するが、適切な条件により ^(ア) 天然型の三次構造に戻ることもある。細胞内において、タンパク質はリボソームによって ^(イ) mRNA の情報をもとに 生合成される。ある種のタンパク質は細胞外に分泌されるが、これはタンパク質のN末端部に ^(ウ) 分泌されるための配列が存在するためである。また、多くのタンパク質は四次構造をとり、ホモあるいはヘテロ多量体を形成する。

- (1) 下線部(ア)～(ウ)を示す最も適切な語句を答えなさい。
- (2) タンパク質三次構造の形成における重要性の点から、ペプチド結合について、C α 原子を含む関連原子の立体的な特徴がわかる図を用いて150字程度で答えなさい。
- (3) 加熱以外で、タンパク質の変性を起こす要因(条件・試薬など)を3つ答えなさい。
- (4) ある球状タンパク質中の1つのプロリン残基をバリン残基に置換したところ、タンパク質の立体構造は著しく不安定化した。この現象が起こった原因について、2つのアミノ酸残基の構造を記し、文章で説明しなさい。
- (5) 遺伝子DNAの変異によってmRNAの配列が変化する。ある遺伝子DNAを解析したところ、コード領域に変異が起きたにもかかわらず、タンパク質の一次構造には変化が見られなかった。この理由について50字程度で説明しなさい。
- (6) 600アミノ酸残基よりなるタンパク質Aは、タンパク質Bとヘテロ二量体を形成する。タンパク質Aの各種変異体を作製しタンパク質Bとの複合体形成能を測定したところ、タンパク質Aの1-520位、400-600位、400-520位の3種のフラグメントは複合体を形成した。一方、400-500位と420-520位の2種のフラグメントは複合体を形成しなかった。また、400-420位あるいは500-520位を欠損させた2種の変異体についても複合体の形成は見られなかった。タンパク質Aにおけるタンパク質Bとの相互作用部位について考えられるモデルを2つあげ、この実験結果を説明しなさい。

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
------	------------	------	---------

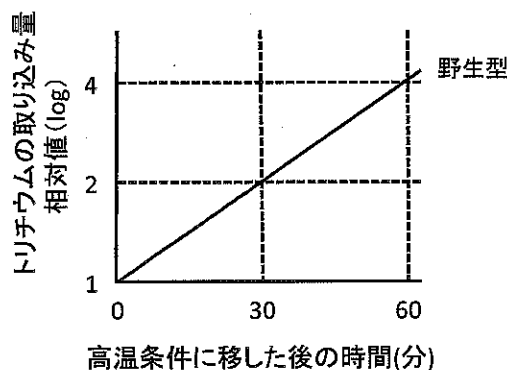
(注) 解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

設問 次のDNA複製に関する文を読み、以下の問(1)～(4)に答えなさい。

DNA複製は複製開始点と呼ばれる特定の領域から開始する。大腸菌ではゲノムDNAに1か所の複製開始点が存在し、DnaAと呼ばれるDNA結合タンパク質が結合する。DnaAはDNAポリメラーゼを含むDNA複製に必要な酵素を複製開始点に呼び込み、複製開始点から両方向にDNA合成が進行する。DNA合成反応そのものにはDnaAは必要ない。

DNA複製反応の解析は、複製に関与するタンパク質の単離・精製による生化学的解析と、DNA複製関連タンパク質の遺伝子に変異を生じた突然変異株の遺伝学的解析を組み合わせで進められてきた。DNA複製に関係するタンパク質のほとんどは大腸菌の生育に必須なので、低温条件ではタンパク質が正常に機能するが、高温条件では変性・失活する高温感受性変異株を用いて解析する。

- (1) 大腸菌の野生型、DNAポリメラーゼの高温感受性変異株 (A株) およびDnaAタンパク質の高温感受性変異株 (B株) それぞれを、トリチウムで標識したチミジン存在下で培養し、DNAに取り込まれるトリチウムの量からDNA合成量を測定した。低温条件下で培養した野生型大腸菌を高温条件に移した後のDNA合成量を測定した結果を下図に示している。A株、B株それぞれについて、高温条件に移した後のDNA合成がどのように変化するか、下図を解答用紙に写して記入しなさい。また、そのように考えた理由を100字以内で説明しなさい。ただし、DNAポリメラーゼ、DnaAタンパク質のどちらも高温条件に移すと直ちに活性を完全に失うものとする。



- (2) 精製したDNAポリメラーゼと鋳型の一本鎖DNAを混合し、基質となる4種のデオキシリボヌクレオチド三リン酸を加えただけではDNA合成反応はおこらない。DNA合成を行わせるためには何を加えどのような操作を行う必要があるか、理由とともに100字以内で答えなさい。

(つづく)

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) 解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

- (3) イギリスのサンガーは問(2)の反応を使ってDNA配列を決定する方法を考案した(サンガー法)。この方法では反応に特殊なヌクレオチド三リン酸の誘導体を加える。その構造を答えなさい。ただし、塩基部分はアデニンとする。
- (4) 大腸菌に放射性同位元素で標識したヌクレオチドを与え、新生DNAを標識することができる。さらに、新生DNAの長さは、二本鎖DNAを一本鎖に変性した条件で電気泳動できるアルカリアガロース電気泳動により測定できる。DNAの3'末端と5'末端を結合するDNAリガーゼの高温感受性変異株を使い、新生DNAをアルカリアガロース電気泳動で解析した。低温条件下では100 kb以上の長いDNAのみが検出されたが、高温条件下では長いDNAの他に1000-2000 ntの短いDNAが検出された。
- 1) この短いDNAの名称を答えなさい。
 - 2) DNAリガーゼが機能しないときに、このような短い新生DNAが検出される理由を100字以内で答えなさい。