

## 2022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	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

- (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 (1/2)	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)。  
 気体では完全気体の状態方程式に従うものとする。大気圧は  $1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$  とし、気体定数  $R$  は  $8.31 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  とする。

設問 次の文を読んで、以下の問 (1) ~ (8) に答えなさい。

様々な変化により、物質に体積膨張を起こさせることで仕事を得る仕組みが動力機関である。この動力機関の効率化を求めて、技術と科学が結びついたものが熱力学である。物質を体積変化できる閉じた空間に導入した以下の動力機関 A~D において、物質の変化に伴う体積膨張を考える。オクタン ( $\text{C}_8\text{H}_{18}$ , 大気圧下の沸点:  $398 \text{ K}$ ) を用い、外界が得る仕事  $w_{\text{sur}}$  について考察する。

動力機関 A: 大気圧下,  $398 \text{ K}$  の気体のオクタン  $1.00 \text{ mol}$  を導入した。気体にかかる外圧を大気圧の  $1/a$  ( $a > 1$ ) に調整して、気体の状態で等温膨張させ、体積を  $a$  倍にした。

動力機関 B: 大気圧下,  $398 \text{ K}$  の気体のオクタン  $1.00 \text{ mol}$  を導入した。気体のオクタンの体積が  $a$  倍 ( $a > 1$ ) になるまで、外圧を調整しながら、気体の状態で等温可逆的に膨張させた。

動力機関 C: 大気圧下,  $398 \text{ K}$  の液体のオクタン  $1.00 \text{ mol}$  を導入した。大気圧下でオクタンをすべて蒸発させ、 $398 \text{ K}$  の気体にした。

動力機関 D: 大気圧下,  $398 \text{ K}$  の液体のオクタン  $1.00 \text{ mol}$  と十分な量の酸素を導入した。大気圧下,  $398 \text{ K}$  の一定温度で液体のオクタンを完全燃焼させた。

- (1) 動力機関 A および動力機関 B について、外界が受け取る仕事  $w_{\text{sur}}$  を気体定数  $R$  および  $a$  を用いて、それぞれ表しなさい。
- (2) 動力機関 A と動力機関 B はどちらも物質の初期状態と最終状態が同じである。2 倍の体積変化 ( $a=2$ ) とした時、外界が受け取る仕事  $w_{\text{sur}}$  [J], 物質のエントロピー変化  $\Delta S_g$  [ $\text{JK}^{-1}$ ], 全体のエントロピー変化 (物質および外界のエントロピー変化の総和)  $\Delta S_{\text{all}}$  [ $\text{JK}^{-1}$ ] をそれぞれ有効数字 2 桁で求めなさい。

総合化学院 総合化学専攻

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

- (3) 動力機関Cについて、外界が受け取る仕事  $w_{\text{sur}}$  [J] を有効数字3桁で求めなさい。ただし、初期状態での液体のオクタン<sup>1</sup>の体積は無視できるものとする。
- (4) 動力機関Dにおける、398 Kでのオクタン<sup>1</sup>の燃焼反応の化学反応式を示しなさい。
- (5) 動力機関Dについて、外界が受け取る仕事  $w_{\text{sur}}$  [J] を有効数字3桁で求めなさい。液体のオクタン<sup>1</sup>の体積は無視でき、燃焼前において、液体のオクタン<sup>1</sup>は揮発していないものとする。
- (6) 動力機関A~Dは、いずれもオクタン<sup>1</sup> 1.00 molの変化を利用したものである。これらの動力機関のうち、外界が受け取る仕事が最も大きい動力機関はどれか。記号で答えなさい。なぜ大きいかを、物質の変化の観点から説明しなさい。
- (7) 動力機関Dの反応のギブズエネルギー変化  $\Delta G_r$  [kJ] を有効数字3桁で求めなさい。以下のデータを用いること。

物質	オクタン (液体)	水 (気体)	二酸化炭素 (気体)	酸素 (気体)
398 Kにおける生成エンタルピー [kJ mol <sup>-1</sup> ]	-231	-239	-390	2.94
398 Kにおけるモルエントロピー [J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> ]	418	198	224	214

- (8) 動力機関B以外で可逆的な機関になっているものがあれば、動力機関の記号で答えなさい。また不可逆的な機関については、不可逆的な機関と判断した理由をその動力機関の記号とともに簡潔に説明しなさい。

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)。

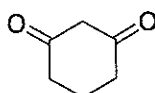
設問 以下の問 (1) ~ (3) に答えなさい。

(1) カルボニル化合物に関する以下の問1)~4)に答えなさい。

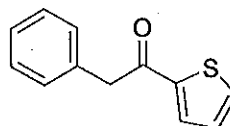
- 1) 化合物 **A**~**C** は, 5.2, 15, 19 のいずれかの  $pK_a$  を示す。各化合物に対応する  $pK_a$  を記しなさい。また, 対応付けた理由を共役塩基の共鳴構造を図示して記しなさい。



**A**

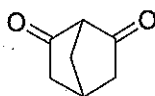


**B**



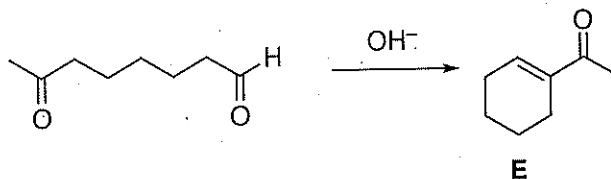
**C**

- 2) 化合物 **D** は化合物 **B** に類似した構造をもつが, 化合物 **A** と同程度の  $pK_a$  を示す。共役塩基の構造式を図示してその理由を説明しなさい。



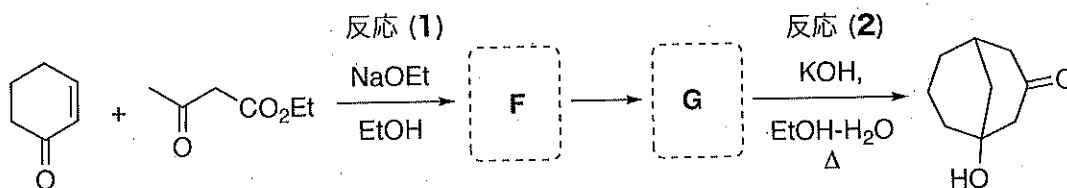
**D**

- 3) 以下の反応では, 生成物 **E** が優先的に得られた。他のカルボニル基  $\alpha$  炭素での反応で生じる可能性のある **E** の異性体の構造をすべて記しなさい。また **E** が優先的に得られる理由を簡潔に説明しなさい。



**E**

- 4) 以下の変換反応のうち反応 (1) は2段階で進行する。各段階の生成物 **F** および **G** の構造式を記しなさい。ただし, 反応 (2) は脱炭酸を伴う反応である。



(つづく)

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A1-2 (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)。

(2) 1-ブロモ-4-*tert*-ブチルシクロヘキサンのジアステレオマー**H** 及び **I** に対してナトリウムエトキシドを作用させた場合、ジアステレオマー**H** からの反応は円滑に進行しアルケンを生成するが、**I**からはほとんど進行しない。以下の問1), 2)に答えなさい。

1) 各ジアステレオマー**H** 及び **I** の安定配座を以下の例を参考に記しなさい。

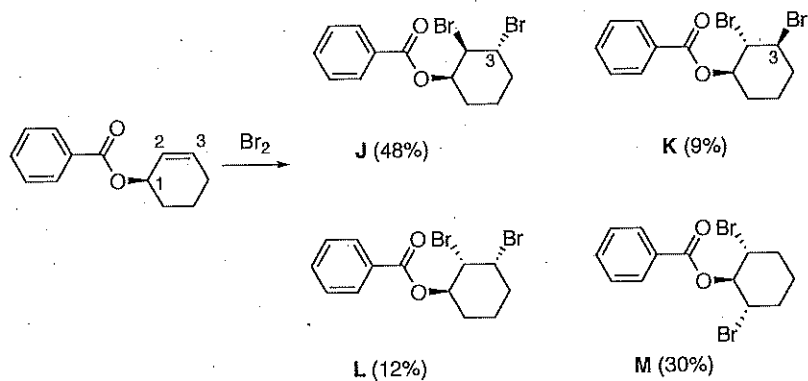


2) ジアステレオマー**I**からの反応が進行しない理由を簡潔に説明しなさい。

(3) 以下に示す分子内にアシル基を持つアルケンへの臭素付加反応において、4種の生成物**J-M**が得られた。以下の問1), 2)に答えなさい。

1) 生成物**J, K**は、ジアステレオマーの関係にある中間体**N1, N2**の3位を臭化物イオンが攻撃することで、それぞれ生成する。中間体**N1, N2**の構造式を記しなさい。

2) 残る2種の生成物**L, M**は、生成物**K**を与える中間体**N2**から変換された別の中間体**O**を経由して生成することがわかった。中間体**O**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	A1-3 (1/3)	試験科目	基礎無機化学
------	------------	------	--------

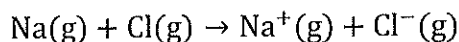
(注) 解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

設問 以下の問 (1), (2) に答えなさい。

(1) 以下の問1) ~ 3) に答えなさい。必要に応じて以下の数値を使いなさい。

Na の第一イオン化エネルギー	495 kJ mol <sup>-1</sup>
Cl の電子親和力	349 kJ mol <sup>-1</sup>
NaCl 分子の結合距離	0.236 nm
電気素量 ( $e$ )	$1.602 \times 10^{-19}$ C
真空の誘電率 ( $\epsilon_0$ )	$8.854 \times 10^{-12}$ C <sup>2</sup> J <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup>
アボガドロ定数	$6.022 \times 10^{23}$ mol <sup>-1</sup>

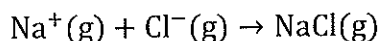
- 1) イオン化エネルギーは、気相の原子  $M$  から電子を無限に引き離すためのエネルギーである。また、電子親和力は、気相の原子  $X$  に対して無限の距離から電子を付加するためのエネルギーである。以下の反応の標準反応エンタルピー  $-\Delta H_1$  (kJ mol<sup>-1</sup>) を有効数字3桁で答えなさい。なお、gは気体状態を意味する。



- 2) 気相中の  $M^+$  イオンと  $X^-$  イオンが距離  $r$  に接近した時のクーロンエネルギー  $V(r)$  は、

$$V(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e_M e_{X^-}}{r} \quad (1)$$

と表される。ここで、 $\text{Na}^+(\text{g})$  と  $\text{Cl}^-(\text{g})$  を無限の距離から NaCl 分子の結合距離まで近づけたときの反応を、



とする。この反応の標準反応エンタルピー  $-\Delta H_2$  (kJ mol<sup>-1</sup>) を、式 (1) を参考にして有効数字3桁で答えなさい。

- 3) 図1の (ア) ~ (オ) の標準モルエンタルピー変化 (kJ mol<sup>-1</sup>) を有効数字3桁で答えなさい。その際、問1), 2) で求めた値の他に、必要に応じて以下の標準生成エンタルピー ( $\Delta_f H^\circ$ ) を使いなさい。なお、cは結晶状態を意味する。

物質	状態	$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
NaCl	c	-411
Na	c	0
Na	g	108
Cl <sub>2</sub>	g	0
Cl	g	122

総合化学院 総合化学専攻

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

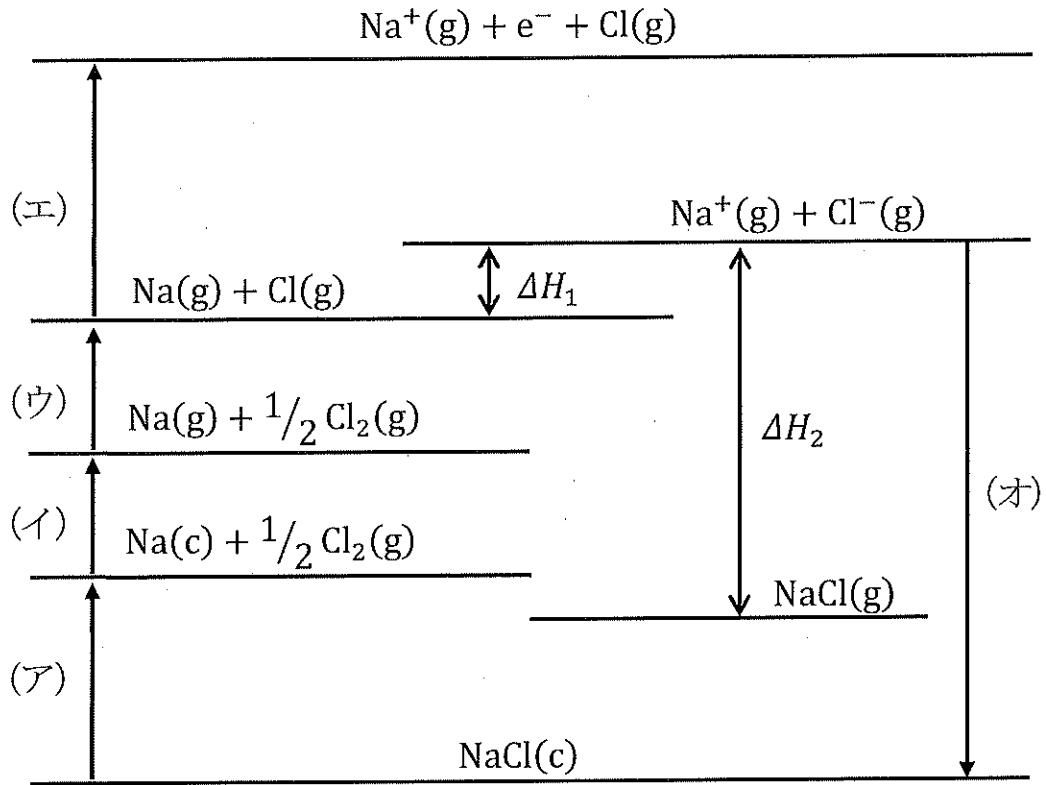


図1 NaClのボルン・ハーバーサイクル。eは電子を意味する。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A1-3 (3/3)	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) 以下の文章を読み、問1)～4)に答えなさい。

物質の色が外部からの刺激によって可逆的に変化する現象はクロミズムと呼ばれ、様々な用途で利用されている。身近な例として、乾燥剤として使われる青色シリカゲルに含まれる塩化コバルト(II)錯体が挙げられる。このコバルト(II)錯体は、(a) 無水状態では青色を呈するが、(b) 高湿度下でシリカゲルが多量の水を吸着すると淡赤色に変化する。乾燥させると元の青色に戻ることから、乾燥剤の使用状況を示す指示薬として利用されている。

- 1) コバルトが9族元素であることを考慮し、気体状態のコバルト(II)イオンの基底項をラッセル・ソンドース項記号で示しなさい。
- 2) 下線部(a)について、青色に呈するコバルト(II)錯体の配位構造を図示しなさい。また、この錯体の磁気モーメントに対するスピンだけの寄与をボーア磁子( $\mu_B$ )単位で答えなさい。
- 3) 下線部(b)について、淡赤色への変色ではコバルト(II)イオンの配位子置換反応が重要な役割を果たしている。この配位子置換反応が完全に進行して生成するコバルト(II)錯体の配位構造を図示しなさい。また、この錯体の配位子場安定化エネルギー(LFSE)の値を、配位子場分裂パラメーター( $\Delta$ )を含む形式で答えなさい。安定化を負とし、スピン対生成エネルギーPも含めること。
- 4) 下線部(a)、(b)のいずれの錯体も、発色の起源は配位子場(d-d)遷移であるが、そのモル吸収係数は大きく異なる。モル吸光係数が大きい錯体は(a)、(b)のどちらであるか答えなさい。また、モル吸光係数が大きい理由を簡潔に説明しなさい。



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)~(4)に答えなさい。

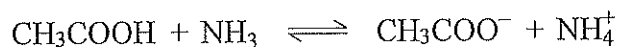
- (1) 水溶液中の金属イオンの定量に関する以下の文章において、空欄  ~  に入る語句や化学式を以下の選択肢(ア)~(ケ)から選び、それぞれ記号で答えなさい。

鉄(III)イオン( $\text{Fe}^{3+}$ )を共存成分として含むような試料中のマグネシウムイオン( $\text{Mg}^{2+}$ )を定量する。シュウ酸塩として $\text{Mg}^{2+}$ 沈殿させる方法をとる場合、鉄(III)イオンもシュウ酸イオンで沈殿を生成するので、鉄(III)イオンは  成分として働く。アンモニアを用いれば鉄(III)イオンは  として沈殿するので除去できる。それは、 の溶解度積がシュウ酸鉄(III)( $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ )の溶解度積と比較して  ためである。

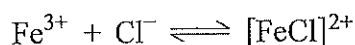
(ア) 塩基性, (イ) 妨害, (ウ) 還元, (エ)  $\text{FeCl}_3$ , (オ)  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ , (カ)  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  
(キ) 大きい, (ク) 同程度の, (ケ) 小さい

- (2) 酸塩基に関する以下の問1), 2)に答えなさい。

- 1) 以下の酸塩基平衡反応について、Bronstedの酸塩基理論における共役酸塩基対を二つ答えなさい。また、どちらがBronsted酸でどちらがBronsted塩基かについてもそれぞれ答えなさい。



- 2) 以下の錯形成反応の左辺のイオンについて、ルイス酸塩基の定義におけるルイス酸とルイス塩基をそれぞれ答えなさい。



- (3)  $1.00 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ のアンモニア水溶液のpHを有効数字3桁で答えなさい。ただし、アンモニウムイオン $\text{NH}_4^+$ の酸解離定数  $K_a = 5.59 \times 10^{-10} \text{ mol dm}^{-3}$ , 水の自己プロトリス定数  $K_w = 1.00 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ , および溶液中の平均活量係数  $\gamma_{\pm} = 1.00$  とする。

(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)。

(4) 吸光光度法に関する以下の問1)~3)に答えなさい。

1) 図1は、溶質A~Dをそれぞれ含む溶液における吸光度の溶質濃度依存性である。なお、図1にはそれぞれの溶質の吸収極大波長における吸光度が示されており、測定には光路長1.0 cmの光学セルが用いられた。以下の文章(ア)~(ウ)は図1の溶質A~Dのいずれについて述べたものか、最も適した溶質をA~Dの中から一つ選択して答えなさい。

(ア) ランベルトーベール則に従い、モル吸光係数( $\epsilon$ )は $12500 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ である。

(イ) 溶質の濃度の増加とともに単量体とは吸収極大波長が異なる2量体が形成された。ただし、測定波長における単量体のモル吸光係数は2量体のモル吸光係数より大きいものとする。

(ウ) 溶質の溶解度が低く、溶液が濁ったことにより光散乱の影響が出てしまった。

2) モル比法により金属錯体 $\text{ML}_n$ の組成を求めることができる。ただし、金属イオンをM、配位子をL、 $n$ は整数とし、電荷は省略されている。金属イオンMの全濃度 $C_M$ を $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ と一定に保って $\text{ML}_n$ の吸収極大波長における吸光度を測定し、錯体の吸光度と配位子の全濃度 $C_L$ との関係を図2に示した。この金属錯体 $\text{ML}_n$ の $n$ を答えなさい。また、解答欄に図示して、その求め方を簡潔に説明しなさい。なお、生成定数 $K_f$ は十分に大きいものとする。

3) 連続変化法でも金属錯体 $\text{ML}_n$ の組成を求めることができる。ただし、金属イオンをM、配位子をL、 $n$ は整数とし、電荷は省略されている。金属イオンのモル濃度を $C_M$ 、配位子のモル濃度を $C_L$ として、 $(C_M + C_L)$ を一定に保って $\text{ML}_n$ の吸収極大波長における吸光度を測定し、錯体の吸光度と $C_M / (C_M + C_L)$ との関係を図3に示した。この金属錯体 $\text{ML}_n$ の $n$ を答えなさい。また、解答欄に図示して、その求め方を簡潔に説明しなさい。

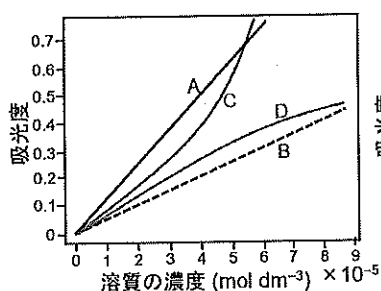


図1

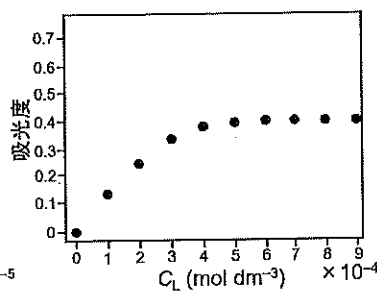


図2

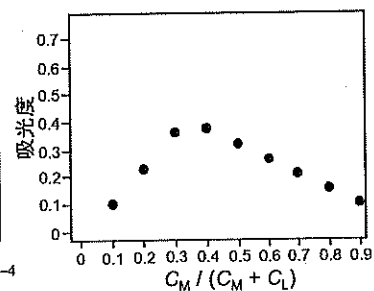


図3

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。

細胞表面に局在するタンパク質 Z は、分泌型タンパク質 X の受容体である。タンパク質 X の前駆体の遺伝子には数種類の点変異の存在が報告されている。(a) ある点変異によって生じる変異型タンパク質は、「W168G」と命名されている。この命名では、最初のアルファベット「W」が天然型アミノ酸残基の一文字表記、数字「168」が前駆体タンパク質におけるアミノ酸残基の位置、最後のアルファベット「G」が変異後のアミノ酸残基の一文字表記を示している。また、表 1 に標準遺伝暗号表を示している。

(i) 天然型タンパク質 X と比べて、W168G 変異体はタンパク質 Z との親和性が著しく低下していることが判明している。

- (1) 下線部 (a) について天然型アミノ酸残基 W の① 名称、② 三文字表記、③ 構造を答えなさい。ただし、③ 構造については、アミノ酸残基ではなく、生理的 pH におけるアミノ酸のイオン型構造とし、フィッシャー投影式で答えること。
- (2) 下線部 (a) について W168G 変異体における、168 位のコドンは何か答えなさい。
- (3) 天然型タンパク質 X の 72 位はイソロイシンである。このコドンにミスセンス変異が起きた場合、どのようなアミノ酸残基に変異する可能性があるか。可能性のあるもの全てを三文字表記で答えなさい。
- (4) タンパク質 X の 1 位の点変異型タンパク質は存在しない。この理由について 50 字程度で説明しなさい。
- (5) 下線部 (i) の親和性が低下した理由について、考えられるものを 2 つあげ、合わせて 100 字程度で説明しなさい。
- (6) タンパク質 X の前駆体の 3~20 位の欠損型変異体を動物細胞に発現させたところ、タンパク質 X は細胞内に存在し、分泌されなかった。この理由について 50 字程度で説明しなさい。

(つづく)

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 1-5 (2/2)	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)。

表1 標準遺伝暗号表

第1字	第2字								第3字
	U		C		A		G		
U	UUU	F	UCU	S	UAU	Y	UGU	C	U
	UUC	F	UCC	S	UAC	Y	UGC	C	C
	UUA	L	UCA	S	UAA	終止	UGA	終止	A
	UUG	L	UCG	S	UAG	終止	UGG	W	G
C	CUU	L	CCU	P	CAU	H	CGU	R	U
	CUC	L	CCC	P	CAC	H	CGC	R	C
	CUA	L	CCA	P	CAA	Q	CGA	R	A
	CUG	L	CCG	P	CAG	Q	CGG	R	G
A	AUU	I	ACU	T	AAU	N	AGU	S	U
	AUC	I	ACC	T	AAC	N	AGC	S	C
	AUA	I	ACA	T	AAA	K	AGA	R	A
	AUG	M	ACG	T	AAG	K	AGG	R	G
G	GUU	V	GCU	A	GAU	D	GGU	G	U
	GUC	V	GCC	A	GAC	D	GGC	G	C
	GUA	V	GCA	A	GAA	E	GGA	G	A
	GUG	V	GCG	A	GAG	E	GGG	G	G
	コドン	アミノ酸	コドン	アミノ酸	コドン	アミノ酸	コドン	アミノ酸	

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 以下の文章を読み、問 (1) ~ (5) に答えなさい。

(ア) シヤルガフ (Chargaff) の法則と呼ばれている DNA 分子における特性は、DNA 分子の構造形成に関わる重要な要因となっている。この特性などを考慮して、1953年、DNA の X 線回折像の解析を基に、DNA の (a) 構造のモデルを組み立てたのが J.D. Watson と F.H.C. Crick である。このような DNA の基本構造は、生物種によらず共通のものであり、複製によって同じ分子が作り出され、遺伝子として機能する重要な性質である。この DNA の基本型は、1ターン 3.4 nm の (b) 巻き構造、すなわち B 型 DNA であるが、特定の箇所では、1ターン 4.6 nm の (c) 巻き構造の Z 型 DNA をとることが知られている。DNA の遺伝情報は (イ) F.H.C. Crick によって提唱された「セントラルドグマ」という一定の流れに基づいて、タンパク質合成へとつながる。

- (1) 上記文章内の3つの空欄 (a), (b) および (c) に適切な用語を入れなさい。
- (2) 上の文章中の下線部 (ア) について説明しなさい (150 字以内)。
- (3) 上の文章中の下線部 (イ) の遺伝情報伝達の流れについて説明しなさい (70 字程度)。
- (4) Crick が「セントラルドグマ」という遺伝情報の流れの基本概念を提唱した後に、これに関連していくつかの興味深い現象が見つかっている。以下の2点について答えなさい。
  - 1) 「セントラルドグマ」の流れとは逆向きの流れがあることが明らかになっているが、これに関連する酵素について1つ挙げなさい。
  - 2) 真核生物において1) の酵素活性をもつ具体的な酵素名を挙げ、その役割について説明しなさい (150 字以内)。
- (5) 微生物が産生する物質の中に、このような遺伝情報の流れを阻害することで他の微生物の増殖を抑制する作用のある物質が複数同定されている。この物質について一例を挙げ、その作用点およびヒトの病気の治療への応用について記しなさい (100 字程度)。