

2022年度 総合化学院修士課程

入学試験問題

専門科目 A群 (時間 13:30~16:00)

注意

科目記号	試験科目
A2-1	物理化学 1
A2-2	物理化学 2
A2-3	有機化学 1
A2-4	有機化学 2
A2-5	無機化学
A2-6	分析化学
A2-7	生物化学
A2-8	分子生物学

- (1) 上記の試験科目の中から**4科目**を選択して解答しなさい。
5科目以上解答した場合、全科目無効となる。
- (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 2-1 (1/2)	試験科目	物理化学1
------	-------------	------	-------

(注) 解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

設問 ヘリウムの原子量は水素分子の分子量より大きいですが、沸点が低い理由を考察する。次の文を読んで、以下の問 (1) ~ (7) に答えなさい。

(1) ファンデルワールス方程式は次の式で表される。

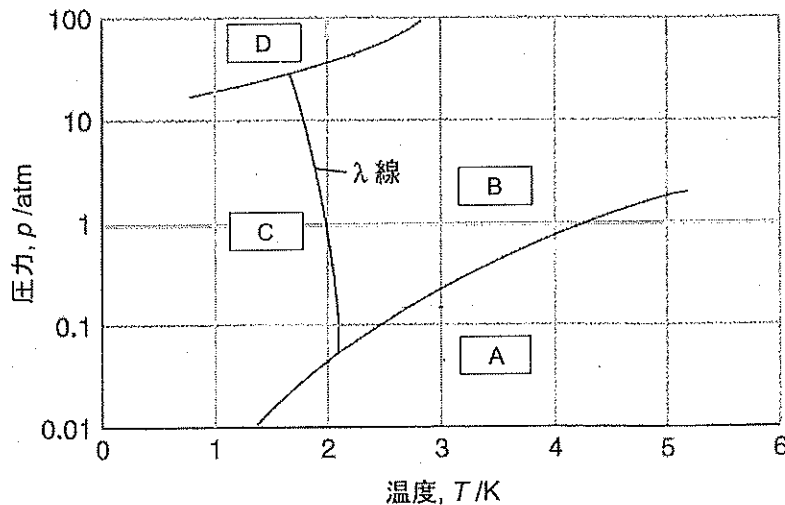
$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

ここで、 p は圧力、 V_m はモル体積、 R は気体定数、 T は温度である。ファンデルワールス定数 a, b を臨界定数(V_c, p_c)を用いてそれぞれ表しなさい。なお、臨界点において、ファンデルワールス方程式のモル体積における一階導関数と二階導関数が0に等しいとおくことで臨界定数は得られる。

(2) 水素分子とヘリウム (以下、ヘリウムは ^4He である) の臨界定数(V_c, p_c, T_c)は次の通りである。水素分子とヘリウムのファンデルワールス定数 a, b の値を有効数字3桁でそれぞれ求めなさい。ただし、 a, b の単位をそれぞれ $\text{atm L}^2 \text{mol}^{-2}$, L mol^{-1} とする。

	p_c/atm	$V_c/(\text{L mol}^{-1})$	T_c/K
H_2	12.8	0.06499	33.23
He	2.26	0.05776	5.21

(3) ヘリウムの相図を以下に示す。A, B, C, Dの領域における状態を答えなさい。



(つづく)

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A2-1 (2/2)	試験科目	物理化学1
------	------------	------	-------

(注) 解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

(4) 水素分子とヘリウムの1.00 atmでの沸点を次に示す。

H₂ 20.28 K

He 4.22 K

これらの値を利用し、水素分子とヘリウムの蒸発エンタルピー $\Delta_{\text{vap}}H$ を概算する。そのために、次の気相-液相の相境界に対するクラペイロンの式を利用して、

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{T\Delta_{\text{vap}}V}$$

圧力と温度の関係式 (クラウジウス-クラペイロンの式を状態1(p_1, T_1)から状態2(p_2, T_2)まで積分した形) を求めなさい。ただし、完全気体を仮定し、気体のモル体積 $V_m(\text{g})$ に対して液体のモル体積を無視してよい ($\Delta_{\text{vap}}V \approx V_m(\text{g})$)。さらに、この関係式を利用して、水素分子とヘリウムの蒸発エンタルピー $\Delta_{\text{vap}}H$ を有効数字3桁でそれぞれ求めなさい。ただし、気体定数 $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ である。

(5) 問(2)で求めたファンデルワールス定数 a, b と問(4)で求めた蒸発エンタルピー $\Delta_{\text{vap}}H$ から分子量の大きなヘリウムの方が水素分子より沸点が低い理由を説明しなさい。

(6) 電荷をもたない中性分子間にも引力がはたらき、これをファンデルワールス力という。無極性分子間では、誘起双極子同士が引き合う力がその主要な力である。この無極性分子間にはたらく相互作用を何というか。その名称を答えなさい。ただし、「誘起双極子-誘起双極子相互作用」は除く。

(7) 問(6)の相互作用エネルギー E は距離に依存し、次の式で見積もることができる。

$$E = -\frac{C}{r^n}, \quad C = \frac{3}{2} \alpha'_1 \alpha'_2 \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2}$$

r は分子1と分子2の分子間距離、 α'_1, α'_2 は分子1, 分子2それぞれの分極率体積、 I_1, I_2 は分子1, 分子2それぞれのイオン化エネルギーである。距離依存性を示す n の数値を答えなさい。また、次の値を利用し、 $r = 0.4 \text{ nm}$ として、水素分子間及びヘリウム原子間の相互作用エネルギーを有効数字3桁でそれぞれ求めなさい。

	$\alpha'/(10^{-30} \text{ m}^3)$	$I/(\text{kJ mol}^{-1})$
H ₂	0.819	1488.4
He	0.205	2372.3

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 2-2 (1/3)	試験科目	物理化学2
------	-------------	------	-------

(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) ~ (11) に答えなさい。

酸素分子 O_2 の電子状態を、分子軌道法を用いて考察する。第二周期元素の等核二原子分子の価電子分子軌道のエネルギー準位を図示すると、図1の(あ)、(い)のいずれかの順番となるが、 O_2 の場合は F_2 と同じ順番で ① である。基底状態の電子配置は、② と表すことができ、この電子配置から生成される分子の電子状態項は $^1\Sigma_g^+$, $^1\Delta_g$, $^3\Sigma_g^-$ の3種類である。分子の場合にもフントの規則が適用できると考えると、基底状態項は ③ と予想されるので、基底状態の O_2 は ④ 磁性を示す。なお、 $^1\Sigma_g^+$, $^1\Delta_g$, $^3\Sigma_g^-$ から選んだ任意の2状態間の電子遷移は、遷移に伴う ⑤ の変化が0になるので禁制である。

また、酸素の同素体にオゾン分子 O_3 がある。 O_3 分子の赤外吸収スペクトルは、701, 1042, 1103 cm^{-1} にそれぞれ変角振動、逆対称伸縮振動、対称伸縮振動の吸収が観測されることから、基底状態の O_3 分子は ⑥ 点群に属する。 O_3 分子の $2p_x$ 原子軌道関数から構成される π 軌道のエネルギー準位は、図2に示した O_2 分子 (構成原子は O_a と O_b) の中央に別の O_c 原子が y 軸の正方向から挿入する形の軌道相互作用図 (図3) を用いて理解することができる。描かれた分子軌道図は、 y 軸の正方向から見た模式図である。

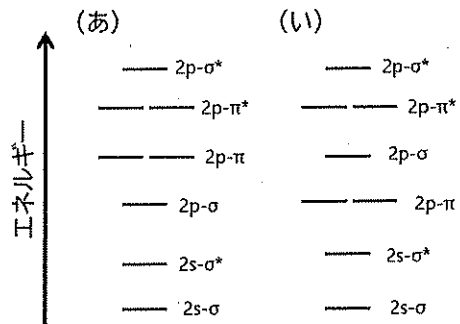


図1

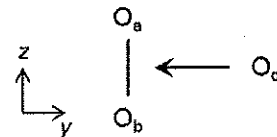


図2

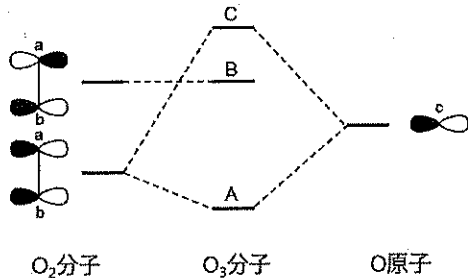


図3

(つづく)

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 2-2 (2/3)	試験科目	物理化学2
------	-------------	------	-------

(注) 解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

(1) 文中の ① には (あ), (い) のいずれかが入る。適切なエネルギー準位図を選びなさい。また, 図1に示された価電子分子軌道のうち ungerade (反転操作に対して反対称) の軌道を全て書きなさい。

(2) 下線部で書いたように, 第二周期元素の等核二原子分子のエネルギー準位図は原子番号に伴い変化する。その原因を100字程度で説明しなさい。

(3) 文中の ② に入る酸素分子の基底状態の電子配置を書きなさい。 $\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$ 2p- π
右図のような電子配置は, 「(2s- σ)²(2p- π)⁴」と書くものとする。 $\uparrow\downarrow$ 2s- σ

(4) 文中の ③ に当てはまる項記号と, ④ に入る適切な語句を答えなさい。

(5) 文中の ⑤ に入る物理量の名称を答えなさい。また, 本文で言及した2状態間の電子遷移が禁制となる理由を, 各状態及び ⑤ の物理量の対称性の観点から50字程度で説明しなさい。

(6) 酸素分子における2つのO原子 (O_aとO_b) の分子軸 (z軸) に直交する規格化された2p_x原子軌道関数を $\chi_{2p}^a(\mathbf{r})$, $\chi_{2p}^b(\mathbf{r})$ とし, その重なり積分 $\int \chi_{2p}^{a*}(\mathbf{r})\chi_{2p}^b(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \int \chi_{2p}^{b*}(\mathbf{r})\chi_{2p}^a(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ を0と近似する。規格化された結合性2p- π 分子軌道関数 $\psi_{2p-\pi}(\mathbf{r})$ を $\chi_{2p}^a(\mathbf{r})$, $\chi_{2p}^b(\mathbf{r})$ を用いて書き表しなさい。また, その軌道エネルギー $\epsilon_{2p-\pi}$ を以下の α , β を用いて表しなさい。

$$\alpha = \int \chi_{2p}^{a*}(\mathbf{r})\hat{H}\chi_{2p}^a(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \int \chi_{2p}^{b*}(\mathbf{r})\hat{H}\chi_{2p}^b(\mathbf{r})d\mathbf{r} < 0$$

$$\beta = \int \chi_{2p}^{a*}(\mathbf{r})\hat{H}\chi_{2p}^b(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \int \chi_{2p}^{b*}(\mathbf{r})\hat{H}\chi_{2p}^a(\mathbf{r})d\mathbf{r} < 0$$

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 2-2 (3/3)	試験科目	物理化学2
------	-------------	------	-------

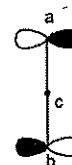
(注) 解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

(7) $^{16}\text{O}_2$ 分子のラマンスペクトルは、ラマンシフト 1556cm^{-1} に伸縮振動に対応する強い散乱強度が観測される。調和近似を採用し、 $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ 分子の伸縮振動波数を予測して答えなさい。1 mol あたりの原子質量は質量数で近似できるものとしてよい。

(8) 文中の ⑥ に当てはまる最も対称性の高い点群の記号を答えなさい。また、そう判断した理由を 50 字程度で述べなさい。

(9) 図3から、 O_2 分子の反結合性 $2p-\pi^*$ 分子軌道は中央に挿入する O_c 原子の $2p_x$ 軌道とは相互作用しないことがわかる。その理由を 50 字程度で述べなさい。

(10) 図3の O_3 分子の軌道 B の分子軌道図は、 y 軸の正方向から見ると右図のように表すことができる。同様にして、図3の O_3 分子の軌道 A と軌道 C の分子軌道図を模式的に描きなさい。各原子軌道の大きさは考慮しなくてよい。



(11) 重なり積分を 0 と近似すれば、 O_3 分子の軌道 A と軌道 C の軌道エネルギーは、以下の永年方程式の解 E として求めることができる。

$$\begin{vmatrix} \epsilon_{2p-\pi} - E & \gamma \\ \gamma & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

ここで $\gamma = \int \psi_{2p-\pi}^*(\mathbf{r}) \hat{H} \chi_{2p}^c(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int \chi_{2p}^{c*}(\mathbf{r}) \hat{H} \psi_{2p-\pi}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} < 0$, $\chi_{2p}^c(\mathbf{r})$ は O_c 原子の規格化された $2p_x$ 原子軌道関数, $\psi_{2p-\pi}(\mathbf{r})$ と $\epsilon_{2p-\pi}$ は問(6)で現れた O_2 分子の $2p-\pi$ 分子軌道とその軌道エネルギーである。 O_3 分子の軌道 A のエネルギーを α, β, γ を用いて表しなさい。また、実際の O_3 分子では O_a 原子と O_b 原子の間に化学結合がなくなるので、 $\beta \rightarrow 0$ と近似できる。このように近似したときの軌道 A のエネルギーを α, γ を用いて表しなさい。

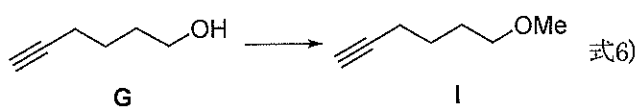
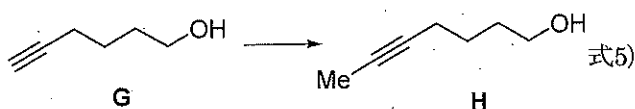
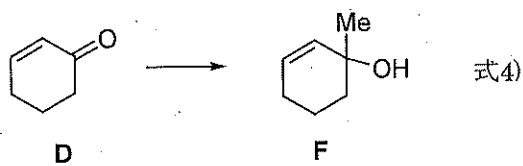
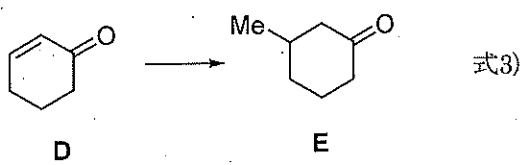
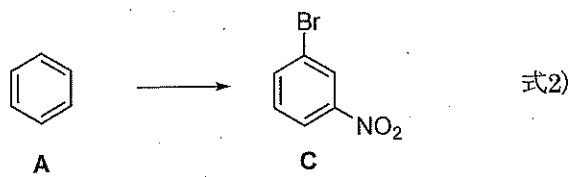
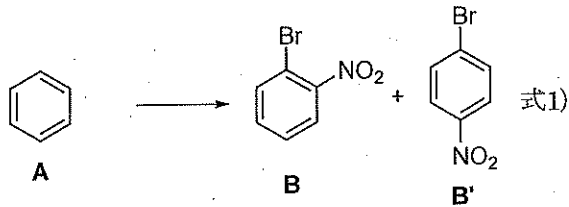
総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A2-3 (1/2)	試験科目	有機化学1
------	------------	------	-------

(注) 解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

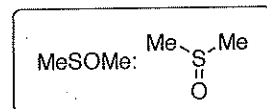
設問 以下の問 (1), (2) に答えなさい。

- (1) 下記に示す化合物 **A, D, G** から化合物 **B/B', C, E, F, H, I** を合成する反応条件を、式1), 2)については (あ) ~ (く), 式3), 4)については (け) ~ (た), 式5), 6)については (ち) ~ (ね) の中からそれぞれ選び、記号で答えなさい。ただし最後の加水分解は考慮しなくて良い。



- (あ) ①HNO₃, H₂SO₄, ②Br₂, FeBr₃
 (い) ①Br₂, FeBr₃, ②HNO₃, H₂SO₄
 (う) ①KBr, HBr, ②HNO₃, H₂SO₄
 (え) ①HNO₃, H₂SO₄, ②KBr, HBr
 (お) ①HNO₂, HCl, ②Br₂, FeBr₃
 (か) ①Br₂, FeBr₃, ②HNO₂, HCl
 (き) ①HNO₂, HCl, ②KBr, HBr
 (く) ①KBr, HBr, ②HNO₂, HCl

- (け) Me₄Si
 (こ) MeLi
 (さ) Me₂CuLi
 (し) Me₃B
 (す) MeI
 (せ) MeOTs
 (そ) Me₃P
 (た) MeAu



- (ち) ①TsOH (1当量), ②MeSOMe (1当量)
 (つ) ①TsOH (2当量), ②MeSOMe (1当量)
 (て) ①TsOH (1当量), ②MeI (1当量)
 (と) ①TsOH (2当量), ②MeI (1当量)
 (な) ①BuLi (1当量), ②MeSOMe (1当量)
 (に) ①BuLi (2当量), ②MeSOMe (1当量)
 (ぬ) ①BuLi (1当量), ②MeI (1当量)
 (ね) ①BuLi (2当量), ②MeI (1当量)

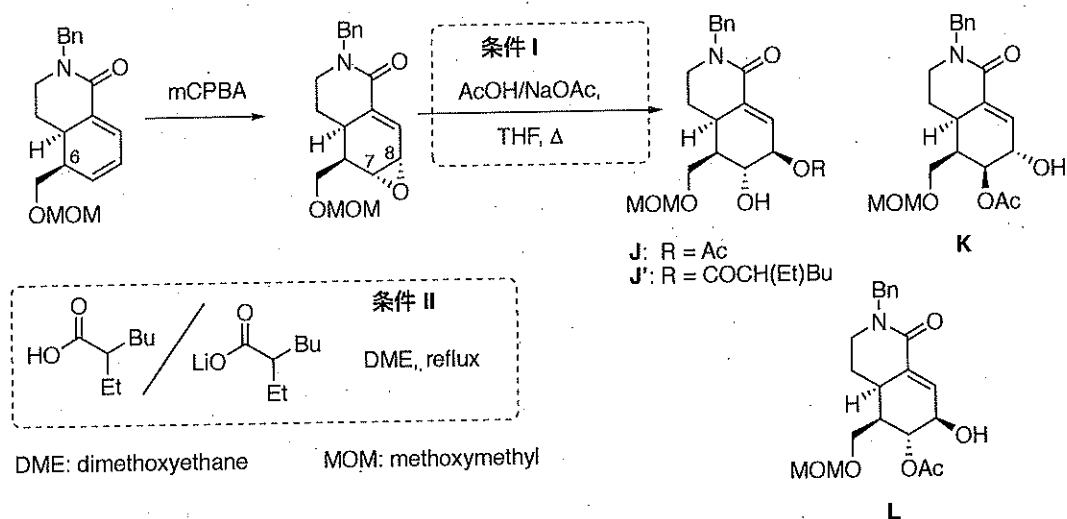
(つづく)

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A2-3 (2/2)	試験科目	有機化学1
------	------------	------	-------

(注) 解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

- (2) 下記に示すエポキシドの開環反応は、医薬品として有用なレゼルピンの全合成経路の一部である。3種の異性体が得られ、望む生成物 **J** とその異性体 **K** の生成比は 85:15 であった。もう一つの異性体 **L** は、反応時間などで生成量が変わる。以下の問1) ~ 3) に答えなさい。



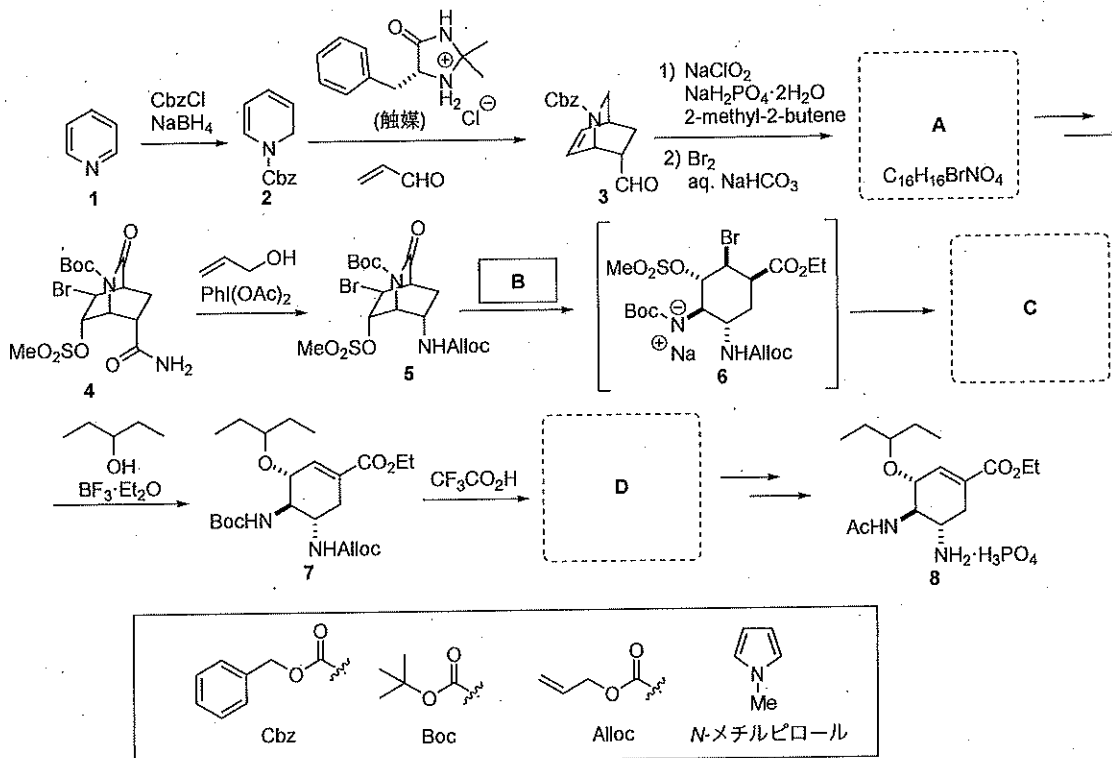
- 生成物 **J** および **K** はエポキシドへの直接的求核置換反応で生じる。この反応機構を曲がった矢印を用いて示しなさい。なぜ **J** が優先的に得られたのか、考えられる理由を記しなさい。
- 上記以外の生成物 **L** は、どのような機構で得られたのか、反応機構を曲がった矢印を用いて示しなさい。
- エポキシドの開環反応を、条件 I (AcOH/NaOAc, THF, Δ) ではなく、点線枠の条件 II で行ったところ、生成物として **J'** が高選択的に得られた。選択性が大きく変わった理由を2つあげて簡潔に説明しなさい。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 2-4 (1/1)	試験科目	有機化学2
------	-------------	------	-------

(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 以下にノイラミニダーゼ阻害薬であるオセルタミビルの合成経路を示している。これについて以下の問 (1) ~ (5) に答えなさい。



- (1) 化合物 1 から 2 が生成する反応について問 1), 2) に答えなさい。
- この反応において 1 は、その窒素原子を求核部位として CbzCl と反応する。一方で、同じ含窒素芳香族化合物である *N*-メチルピロールの反応では、通常、窒素原子が求核部位とはならない。この反応性の違いを簡潔に説明しなさい。
 - 化合物 1 から 2 が生成する反応の機構を曲がった矢印を用いて記しなさい。
- (2) 化合物 2 から 3 が生成する反応において、触媒とアクロレインから正電荷をもった活性種が生成し Diels-Alder 反応が進行する。活性種の構造式を記しなさい。
- (3) 化合物 3 から A が生成する反応について、次の問 1), 2) に答えなさい。
- 第一段階はアルデヒドの酸化反応である。この反応条件以外で、一般的なアルデヒドを酸化する際に用いる試薬もしくは試薬の組み合わせを答えなさい。
 - A の構造式を記しなさい。
- (4) 化合物 5 から C が生成する反応について、問 1), 2) に答えなさい。
- B にあてはまる試薬を答えなさい。
 - ひずみの大きい構造を持つ化合物 C の構造式を記しなさい。
- (5) 化合物 7 から 8 への変換過程で生じる化合物 D の構造式を記しなさい。

総合化学院 総合化学専攻

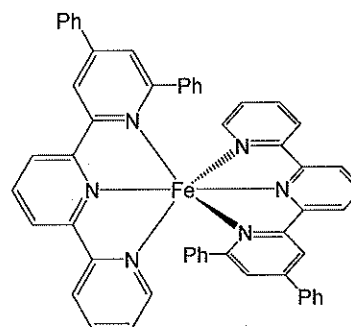
科目記号	A2-5 (1/2)	試験科目	無機化学
------	------------	------	------

(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。

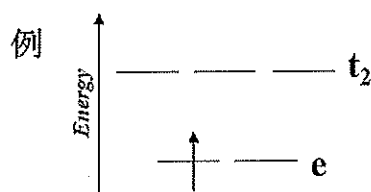
(1) 以下の文章を読み, 問1) ~4) に答えなさい。

磁気情報記録媒体や圧力検知器として, 外部からの刺激によってスピン状態を可逆的に切り替えるスピントロニクス (SCO) 錯体が注目を集めている。右図に示す鉄 (II) 錯体は SCO 錯体の一例であり, 常圧下において, (A) 300 K 以下の温度領域では (ア) 状態だが, (B) 323 K 以上の高温領域では (イ) 状態に転移する。



1) 文章の空欄 (ア), (イ) に入る適切な語句を答えなさい。

2) 下線部 (A) について, 鉄が 8 族元素であることを考慮して, 以下の例にならって基底状態の d 電子配置を図示し, 配位子場安定化エネルギー (LFSE) を配位子場分裂パラメーター (Δ) を含む形式で答えなさい。ただし, 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。



3) 下線部 (B) について, 温度を上昇させると (ア) 状態から (イ) 状態へ変化する理由を, 「熱膨張」, 「結合距離」, 「配位子場分裂」の 3 つの単語を用いて, 簡潔に説明しなさい。

4) 下線部 (B) について, 以下の操作を行った場合, SCO 転移はどのように変化すると考えられるか, 簡潔に答えなさい。

(a) 等方的に高い圧力を印加した場合

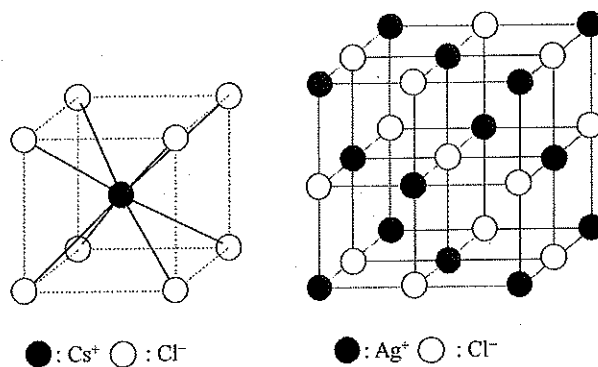
(b) 中心金属イオンを鉄 (II) イオンからルテニウム (II) イオンに置換した場合

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 2-5 (2/2)	試験科目	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) 以下に示す塩化セシウム (CsCl) と塩化銀 (AgCl) に関する図と数値を参考にして、問1) ~4) に答えなさい。



密度 CsCl : 3.99 g/cm³, AgCl : 5.56 g/cm³

分子量 CsCl : 168.36, AgCl : 143.32

アボガドロ定数 $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

電気素量 $e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$

真空の誘電率 $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1}$

- 1) 密度の値を用いて、CsCl と AgCl の格子定数 (pm) を有効数字3桁で答えなさい。
- 2) カチオンとアニオンが互いに隣接し、Cl⁻のイオン半径が 167 pm のとき、Cs⁺および Ag⁺のイオン半径 (pm) を、それぞれ有効数字3桁で求めなさい。
- 3) 以下のボルン・マイヤー式を用いて、CsCl および AgCl の格子エンタルピー (ΔH , 単位は kJ mol⁻¹) を有効数字3桁で求めなさい。

$$\Delta H = \frac{N_A |z_A z_B| e^2}{4\pi \epsilon_0 d_0} \left(1 - \frac{d}{d_0}\right) M$$

ここで、 z_A, z_B はカチオンとアニオンの価数、 d_0 は隣接するカチオンとアニオンの中心間の距離、 M はマーデルング定数である。なお、 d には 34.5 pm, CsCl の M には 1.763, AgCl の M には 1.748 を用いなさい。

- 4) 実験で求めた CsCl および AgCl の格子エンタルピーは、それぞれ、646 kJ mol⁻¹, 903 kJ mol⁻¹ である。CsCl の格子エンタルピーの計算値は実験値とほぼ一致するが、AgCl の場合は計算値と実験値との間に大きな差がある。この理由を 50 字程度で説明しなさい。

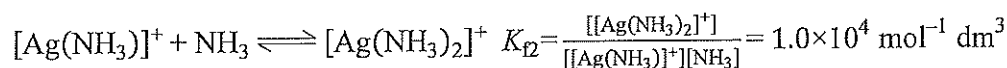
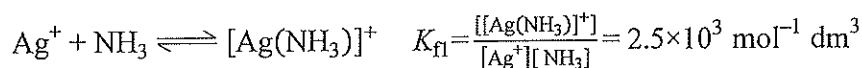
総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 2-6 (1/2)	試験科目	分析化学
------	-------------	------	------

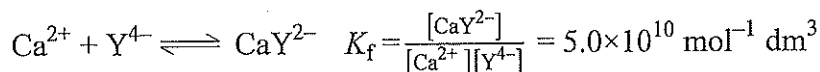
(注) 全設問に解答すること。解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

設問1 錯生成定数やキレート滴定に関する以下の問(1), (2)に答えなさい。

- (1) 銀(I)イオンとアンモニアとの反応は, 2分子のアンモニアが銀(I)イオンに段階的に配位する。それぞれの段階に対して, 逐次生成定数 K_{fi} を定義する。逐次反応式および逐次生成定数を以下に示す。 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ の全反応の式, および全生成定数 β を有効数字2桁で答えなさい。



- (2) pH 8.0において $0.010 \text{ mol dm}^{-3}$ の Ca^{2+} 溶液 50.0 cm^3 を $0.010 \text{ mol dm}^{-3}$ のEDTA二ナトリウム塩($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$)溶液で滴定する。溶液の平均活量係数 $\gamma_{\pm} = 1.0$ とし, 滴定の際にEDTA溶液を添加した場合の体積変化は単純和とする。反応式および CaY^{2-} の生成定数 K_f を以下に示す。



pH 8.0における Y^{4-} の分率 $\alpha_4 = 5.4 \times 10^{-3}$ として, 以下の1)~5)について答えなさい。

- 1) H_2Y^{2-} は弱酸であり, 溶液のpHによって化学種が異なる。完全に解離した Y^{4-} が最も強いキレート作用を示す。 Y^{4-} の分率 α_4 の一般式を逐次酸解離定数 $K_{a1}, K_{a2}, K_{a3}, K_{a4}$, およびヒドロニウムイオンの濃度 $[\text{H}_3\text{O}^+]$ を用いて答えなさい。ただし, 逐次酸解離定数の式は以下のとおりとする。なお, 問1)では, Ca^{2+} の存在を考慮しなくてよい。

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}_3\text{Y}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_4\text{Y}]} \quad K_{a2} = \frac{[\text{H}_2\text{Y}^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{Y}^-]} \quad K_{a3} = \frac{[\text{HY}^{3-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{Y}^{2-}]} \quad K_{a4} = \frac{[\text{Y}^{4-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HY}^{3-}]}$$

- 2) pH 8.0における Y^{4-} の分率を考慮した条件付き生成定数 K_f' を有効数字2桁で答えなさい。
- 3) 半当量点である $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ 溶液 25 cm^3 滴下時のpCa ($\text{pCa} = -\log [\text{Ca}^{2+}]$)を有効数字2桁で答えなさい。
- 4) 当量点である $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ 溶液 50 cm^3 滴下時のpCaを有効数字2桁で答えなさい。
- 5) 当量点を過ぎた $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ 溶液 75 cm^3 滴下時のpCaを有効数字2桁で答えなさい。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 2-6 (2/2)	試験科目	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2 酸化還元滴定に関する以下の問(1)～(4)に答えなさい。

支持電解質として硫酸 H_2SO_4 (1.0 mol dm^{-3}) を含む 0.10 mol dm^{-3} の硫酸鉄(II) FeSO_4 水溶液 100.0 cm^3 を H_2SO_4 (1.0 mol dm^{-3}) を含む 0.10 mol dm^{-3} の硫酸セリウム(IV) $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 水溶液で酸化還元滴定する。図1は、ビーカー内の FeSO_4 の電解質溶液に、ビュレットを用いて $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ の電解質溶液を加え、参照電極として標準水素電極(NHE)を用いてPt指示電極の電極電位を測定している。ただし、液間電位は無視してよく、標準酸化還元電位は、 $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.771 \text{ V}$ および $E^\circ(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1.61 \text{ V}$ 、ファラデー定数 $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ 、気体定数 $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、温度 $T = 298 \text{ K}$ 、溶液の平均活量係数 $\gamma_{\pm} = 1.0$ とし、滴定の際 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ の電解質溶液を添加した場合の体積変化は単純和とする。

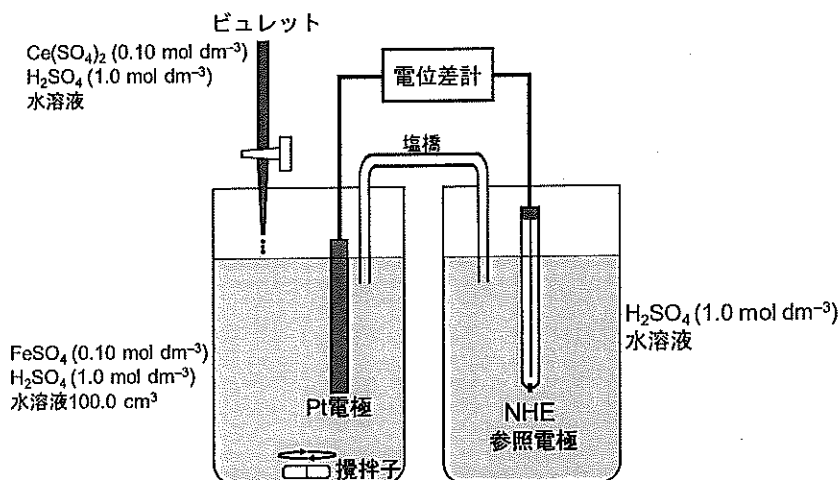


図1

- (1) 半当量点である $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 電解質水溶液 50.0 cm^3 滴下時における平衡電位を有効数字2桁で答えなさい。
- (2) 当量点である $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 電解質水溶液 100.0 cm^3 滴下時における平衡電位を有効数字2桁で答えなさい。
- (3) 当量点を過ぎた $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 電解質水溶液 105.0 cm^3 滴下時における平衡電位を有効数字2桁で答えなさい。
- (4) この酸化還元滴定における反応の平衡定数 K を有効数字2桁で答えなさい。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 2-7 (1/2)	試験科目	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 以下のシグナル伝達に関する文章を読み、問 (1) ~ (7) に答えなさい。

高等動物には、細胞外から受け取ったシグナルを細胞内の応答に変換する様々なシグナル伝達の仕組みがある。⁽¹⁾ シグナル伝達において分子スイッチとして機能する G タンパク質は GTP が結合しているときに “ON” 状態になりシグナルをエフェクタータンパク質に伝え、GDP が結合しているときに “OFF” 状態になる。 G タンパク質には2種類あり、一つはヘテロ三量体 G タンパク質とよばれ、細胞膜にある G タンパク質共役受容体 (GPCR) との結合によって活性化される。もう一つはヘテロ三量体 G タンパク質の α サブユニットと似ている Ras などの単量体 G タンパク質である。ヘテロ三量体 G タンパク質の α サブユニットと単量体 G タンパク質は、GTP を GDP と Pi に加水分解する酵素活性をもつ。

血糖値が低下した際には、膵臓から血中に放出される が肝臓の細胞の特異的 GPCR に結合し、ヘテロ三量体 G タンパク質を介して を活性化し、第二メッセンジャー (Second messenger) のサイクリック AMP (cAMP) 濃度を上昇させる。cAMP はプロテインキナーゼ A (PKA) を活性化する。⁽²⁾ PKA はグリコーゲンを分解しグルコースを生成する方向に反応を進め、最終的に血中へのグルコースの分泌を促し血糖値を上昇させる。

ホスホイノシチド経路は、アドレナリンなどに対する GPCR とヘテロ三量体 G タンパク質が関与するシグナル伝達経路で、“ON” 状態で を活性化し、第二メッセンジャーのジアシルグリセロール (DAG) とイノシトール 1,4,5-トリスリン酸 (IP₃) 濃度を上昇させる。さらに、IP₃ は小胞体から Ca²⁺ を放出させ、Ca²⁺ を第二メッセンジャーとして機能させる。DAG と Ca²⁺ は、細胞膜に結合している を活性化し、細胞増殖や遺伝子発現を含む多くの細胞応答を引き起こす。

(1) 文章中の空欄 ~ に入る最も適切な語句をそれぞれ答えなさい。

(2) 第二メッセンジャーの cAMP は ATP から、DAG と IP₃ はホスファチジルイノシトール 4,5-ビスリン酸 (PIP₂) からそれぞれつくられる。cAMP, DAG, IP₃ の構造式を書きなさい。DAG の脂肪酸炭化水素鎖は R₁, R₂ 等で示しなさい。

(3) cAMP や Ca²⁺ などの第二メッセンジャー分子の特徴を 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	A2-7 (2/2)	試験科目	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)。

- (4) 下線部 (ア) について, 図1は G タンパク質のスイッチの制御機構を説明するモデル図である。X と Y は G タンパク質のスイッチ機能を助けるタンパク質因子群である。X と Y それぞれの名称 (略称でもよい) と G タンパク質に対する作用を答えなさい。また, GPCR はヘテロ三量体 G タンパク質に対して, X と Y のどちらの因子として機能するか答えなさい。

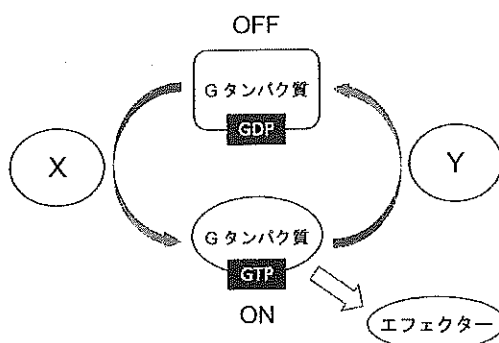


図1 Gタンパク質のスイッチ制御

- (5) Ras を活性化する細胞膜受容体は何か答えなさい。また, この受容体による Ras の活性化メカニズムを 100 字程度で説明しなさい。必要であれば図を用いてもよい。
- (6) Ras の S17N 変異体はドミナントネガティブ変異体として機能することができる。S17N 変異体がいかにして内在性 Ras のスイッチを止めるのか, また, S17N 変異体を細胞に発現させた場合, どのような影響が見られるかを 100 字程度で説明しなさい。必要であれば図を用いてもよい。
- (7) 下線部 (イ) について, PKA が肝臓においてグリコーゲン代謝を制御する仕組みを 150 字程度で説明しなさい。必要であれば図を用いてもよい。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 2-8 (1/2)	試験科目	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 以下の文章を読んで、問 (1) ~ (5) に答えなさい。

ヒト由来の細胞AにストレスXを加える前と、加えた後の細胞を回収し、タンパク質Pに対する抗体αを用いてWestern blottingを行った結果、(ア) ストレスXを与える前の細胞Aにおいて、特異的なバンドが1つ検出された。一方、ストレスXを与えた後の細胞Aについて同じ抗体αを用いてWestern blottingを行った結果、特異的なバンドが2つ検出された。また、ストレスXを与えた後の細胞Aについて、(イ) タンパク質Pに対する抗体βを用いてWestern blottingを行ったところ、バンドが1つしか検出されなかった (図1)。

次に、細胞Aにおけるタンパク質Qの機能を解析するため、大腸菌を用いてタンパク質Qを発現・精製することにした。タンパク質QのcDNA (complementary DNA) をコードするプラスミドを大腸菌に導入したところ、SDS-PAGE および Western blotting において (ウ) 細胞Aで発現しているタンパク質QのWestern blottingでのバンドとは異なる位置にバンドが検出された。

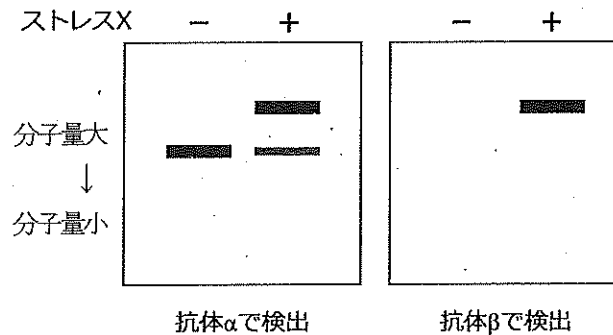


図1

- (1) 真核生物では、DNA から転写された mRNA (messenger RNA) は様々な転写後修飾を受けて機能する。報告されている mRNA の転写後修飾のうち、具体名を2つ挙げなさい。
- (2) 下線部 (ア) の現象のメカニズムを分子生物学的な観点から 100 字程度で説明しなさい。なお、翻訳後修飾ではないことがわかっている。
- (3) 下線部 (イ) について、どのような原因が考えられるか。抗体 α と抗体 β の違いに着目して 150 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 2-8 (2/2)	試験科目	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)。

(4) タンパク質 Q について以下の問 1), 2) に答えなさい。

- 1) タンパク質 Q の機能を解析するため, 細胞 A 内におけるタンパク質 Q の発現量を変化させたい。どのような手法を用いたら良いか, 具体的な手法を 2 つ答えなさい。
- 2) 下線部 (ウ) について, どのような原因が考えられるか。なお, 細胞 A においてタンパク質 Q をコードする遺伝子からは 1 種類の転写物しか検出されないことがわかっている。

(5) タンパク質 P とタンパク質 Q が細胞 A 内で複合体を形成しているかを解析するにはどのような方法があるか。例を一つ挙げて, その実験手法について 60 字以内で説明しなさい。