

2023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	A 1-1 (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)。

設問 以下の問 (1) ~ (5) に答えなさい。

ただし、用いる気体は完全気体の状態方程式に従うものとする。また、気体定数 R は $8.00 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とし、気体の定圧モル熱容量 $C_{p,m}$ を $20.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、定容モル熱容量 $C_{v,m}$ を $12.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とする。

$n \text{ mol}$ の気体をピストン付きの容器に閉じ込めた。最初の状態を状態 A (V_A, T_A, p_A)、最終の状態を状態 B (V_B, T_B, p_B) とする。状態 A から状態 B へ気体の状態を変化させた場合の気体のエントロピー変化を求める一般式を導出したい (図 1, $V_A < V_B, T_A > T_B$)。第一段階として、状態 A から等温可逆膨張により気体の最終体積である V_B まで膨張させ、状態 C とした。第二段階として、状態 C より定容変化を用いて、気体の最終温度である T_B まで可逆的に温度を低下させ、状態 B とした。

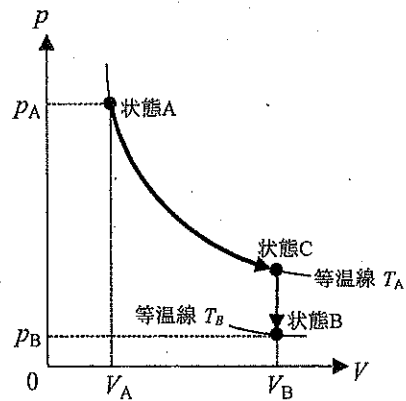


図 1

- (1) 第一段階の変化における気体に加わる熱 (q)、気体に加わる仕事 (w)、気体の内部エネルギー変化 (ΔU)、気体のエントロピー変化 (ΔS) を表す式を示しなさい。
- (2) 第二段階の変化における気体に加わる熱 (q)、気体に加わる仕事 (w)、気体の内部エネルギー変化 (ΔU)、気体のエントロピー変化 (ΔS) を表す式を示しなさい。
- (3) 問 (1) および問 (2) の結果を用いて、状態 A から状態 B への変化における気体のエントロピー変化 (ΔS) を表す式を示しなさい。気体を 1.00 mol 、状態 A の温度および体積を $T_A = 300 \text{ K}$, $V_A = 2.40 \times 10^{-2} \text{ m}^3$ 、状態 B の温度および体積を $T_B = 240 \text{ K}$, $V_B = 6.00 \times 10^{-2} \text{ m}^3$ 、としたとき、状態 A から状態 B への変化において、気体に加わる熱 (q)、気体に加わる仕事 (w)、気体の内部エネルギー変化 (ΔU) および気体のエントロピー変化 (ΔS) を有効数字二桁で求めなさい。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 1-1 (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)。

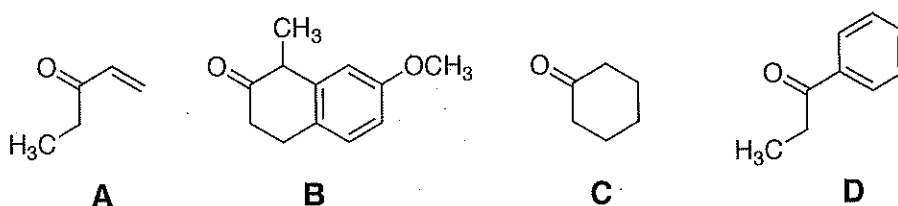
- (4) 状態 A から状態 B への変化における気体のエントロピー変化が 0 になるように、状態 B の体積と温度を調整した。
- 1) T_B を表す式を導出しなさい。
 - 2) 状態 C を経由せずに、状態 A から状態 B へ直接可逆変化させた場合、この変化は一般的に何と呼ばれているか、名称を答えなさい。
- (5) 問 (3) で求めた式を用いて、可逆変化ではない一般的な状態変化における気体のエントロピー変化を求めることができる。求めることができる理由を述べなさい。また、気体の体積が増加し、かつ気体の温度が上昇する場合、気体のエントロピー変化はどうか、簡潔に答えなさい。

総合化学院 総合化学専攻

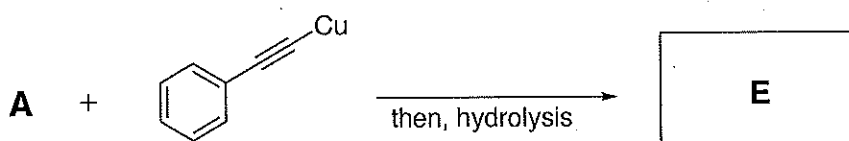
科目記号	A1-2 (1/2)	試験科目	基礎有機化学
------	------------	------	--------

(注) 解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

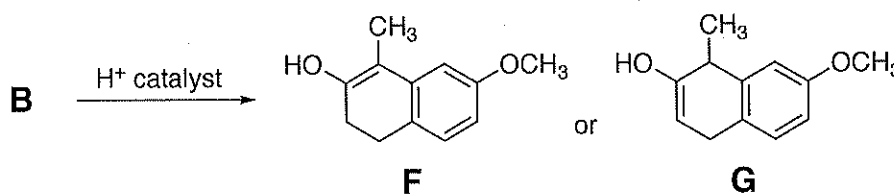
設問 以下に示すカルボニル化合物 **A** ~ **D** に関する問 (1) ~ (5) に答えなさい。ただし、構造式を記す場合に、鏡像異性体を区別する必要はない。



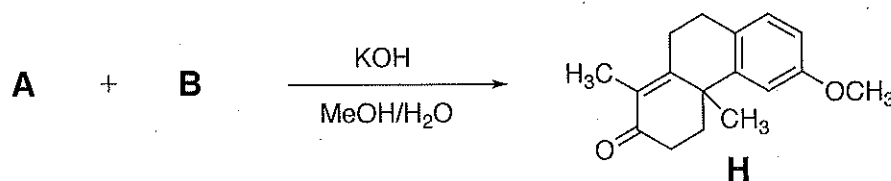
(1) 次の反応における生成物 **E** の構造式を記しなさい。



(2) 化合物 **B** からは、酸性条件においてエノール **F** または **G** が生成可能である。どちらがより安定であるかを記号で答え、その理由を簡潔に説明しなさい。



(3) 次の反応では、化合物 **A** と **B** から三環式化合物 **H** が主生成物として得られた。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。



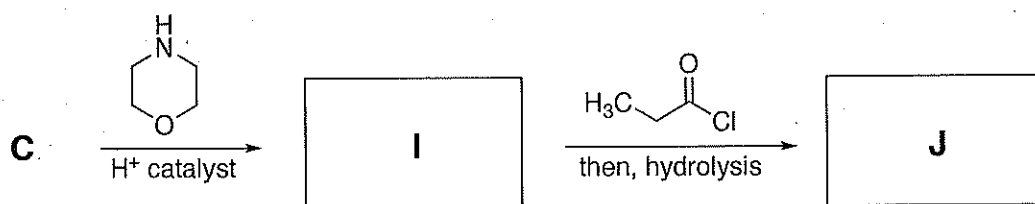
(つづく)

総合化学院 総合化学専攻

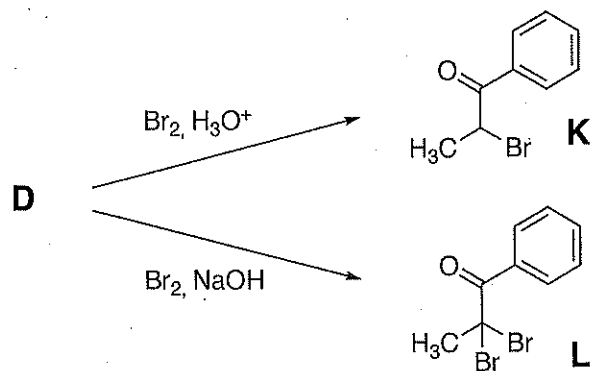
科目記号	A1-2 (2/2)	試験科目	基礎有機化学
------	------------	------	--------

(注) 解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

- (4) 次に示す化合物 **C** の変換反応について、中間体 **I** および最終生成物 **J** の構造式を、それぞれ記しなさい。



- (5) 化合物 **D** に対して過剰量の臭素を作用させると、酸性条件ではモノブロモ化体 **K** が、塩基性条件ではジブロモ化体 **L** がそれぞれ生成する。反応条件によって導入されるブロモ基の数が異なる理由を、簡潔に説明しなさい。



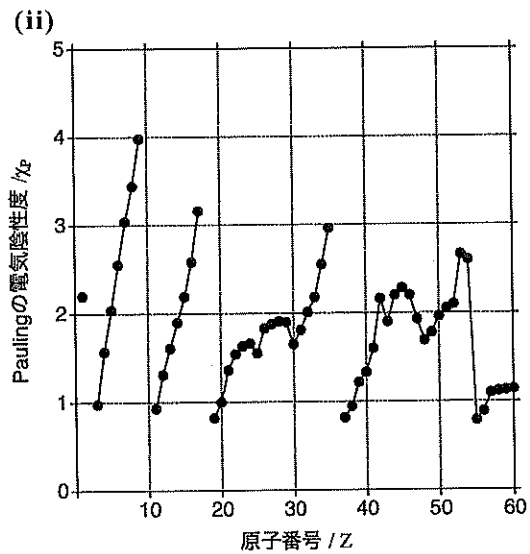
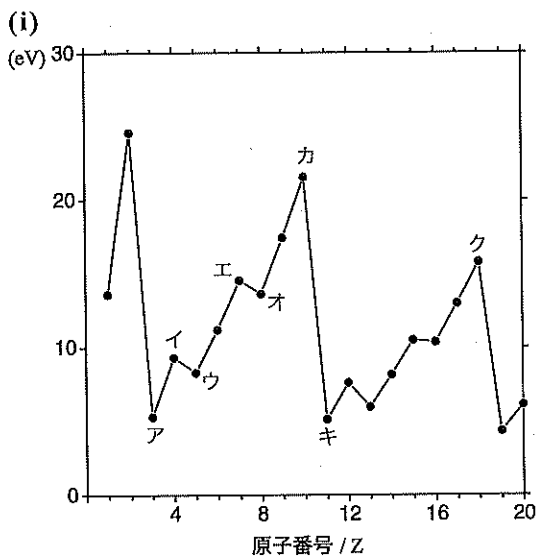
総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A1-3 (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) 下に示す元素の性質の周期性に関するグラフ (i) および (ii) について、問1) ~7) に答えなさい。



- 1) グラフ(i)の縦軸は何の値を表しているか答えなさい。
- 2) グラフ(i)において、ア~カおよびキ~クにかけて、数値が原子番号に対して増加傾向にある理由を簡潔に説明しなさい。
- 3) グラフ(i)において、カ~キにおいて、数値が原子番号に対して大幅に減少する理由を簡潔に説明しなさい。
- 4) グラフ(i)のイ~ウおよびエ~オにおいて、数値が原子番号に対してわずかに低下している理由をそれぞれ簡潔に説明しなさい。
- 5) Pauling が A-B 二原子間の電気陰性度の差をどのように定義したか記述しなさい。
- 6) グラフ(ii)を用いてケテラーの三角形を作成し、CuS, MgO, CoFe のおおよその位置を記入しなさい。
- 7) CoFe の室温および 800 °C におけるブラベー格子をそれぞれ答えなさい。

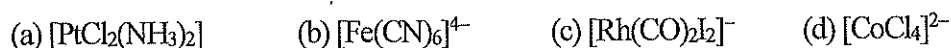
(つづく)

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 1-3 (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) 以下の(a)~(d)の4種の錯体に関する問1)~6)に答えなさい。



- 1) 錯体(a)~(d)の日本語名を答えなさい。
- 2) 錯体(a)の考えられる異性体の構造をすべて図示しなさい。
- 3) 鉄の原子番号Zが26であることを考慮して、錯イオン(b)の鉄イオンの電子配置を例にならって答えなさい。例：炭素 (Z=6) の場合： $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$
- 4) 9族元素を中心金属に有する錯イオン(c)と(d)の立体構造を簡潔に答えなさい。
- 5) (a)~(d)のうち、不対電子を有するものを選び、その不対電子数を答えなさい。
- 6) 錯イオン(b)を含む水溶液に対し、Fe(III)イオンを含む水溶液を加えたところ、濃青色沈殿が得られた。この濃青色の由来となる電子遷移の名称を答えなさい。

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 一塩基酸のpHに関する以下問(1), (2)に答えなさい。ただし, 各イオンの活量係数は1.0とし, 水の自己プロトリス定数 K_w は $1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ とする。

(1) 強酸である塩酸のpHは, 溶液中のヒドロニウムイオンの濃度 $[\text{H}_3\text{O}^+]$ から計算できる。ただし, 塩酸濃度が希薄な場合は, 水の自己プロトリスを考慮する必要がある。以下の問1)~4)に答えなさい。

1) HClは水中で完全に解離しているため, Cl^- の濃度 $[\text{Cl}^-]$ はHClの初期濃度 (C_{HCl}) と等しい。一方, 電気的中性の条件から, 全体として電荷均衡は保たれる。電荷均衡の式を $[\text{H}_3\text{O}^+]$, $[\text{OH}^-]$, $[\text{Cl}^-]$ を用いて答えなさい。

2) K_w を $[\text{H}_3\text{O}^+]$ と C_{HCl} を用いて答えなさい。

3) $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ の塩酸のpHを有効数字二桁で答えなさい。

4) 希薄な濃度条件である $5.0 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$ の塩酸のpHを有効数字二桁で答えなさい。

(2) 弱酸である酢酸のpHを計算する場合は, 極めて希薄な濃度条件を除いて, 酢酸の酸解離平衡と水の自己プロトリスの両方を考慮する必要がある。以下の問1)~3)に答えなさい。

1) $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ を $[\text{H}_3\text{O}^+]$ と平衡時の水酸化物イオンの濃度 $[\text{OH}^-]$ を用いて答えなさい。ただし, 酢酸の初期濃度を $C_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ とする。

2) $[\text{H}_3\text{O}^+]$ を K_a と $C_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ を用いて答えなさい。ただし, 酢酸溶液は酸性であるため $[\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{OH}^-]$ であることから, $[\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-] \approx [\text{H}_3\text{O}^+]$ と近似してよい。

3) $3.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ の酢酸溶液のpHを有効数字二桁で答えなさい。ただし, 酢酸の酸解離定数 K_a は $1.75 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ とする。

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) 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 原子分光分析法に関する以下の問(1)～(4)に答えなさい。

- (1) 原子吸光分析では、ガスの燃焼熱により試料が原子化される。フレイムの形成には、バーナーヘッドに全噴霧バーナーや予混合バーナーが使用される。予混合バーナーの特徴について次のア～エから最も適切なものを一つ選択して、記号で答えなさい。

- ア) フレイムは不安定だが、全噴霧バーナーに比べて原子化効率が良い。
- イ) フレイムは安定しているが、全噴霧バーナーに比べて原子化効率は悪い。
- ウ) 全噴霧バーナーに比べてフレイムが不安定で精度が劣る。
- エ) 誘導結合プラズマ(ICP)と同じように高沸点化合物も気化することができる。

- (2) 2チャンネル型原子吸光度計では、二つの光源が用いられる。一方の光源は中空陰極ランプ、もう一方の光源は重水素ランプ(D2ランプ)である。なぜ、中空陰極ランプに加えてD2ランプが用いられているか簡潔な文章で説明しなさい。

- (3) 温度3000 Kにおけるナトリウム(Na)の基底状態の原子数に対する励起状態の原子数の比(N_e/N_g)を有効数字二桁で答えなさい。ただし、基底状態と励起状態の原子は、式(i)のボルツマン分布関数に従って分布するとし、Naの共鳴線の波長は589 nm、ボルツマン定数(k_B)は $1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ 、プランク定数(h)は $6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}$ 、真空中の光速(c)は $3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ とする。なお、式(i)中の E_e と E_g はそれぞれNaの励起状態と基底状態のエネルギーを意味している。

$$\frac{N_e}{N_g} = e^{-\frac{E_e - E_g}{k_B T}} \quad \text{式(i)}$$

- (4) ICP発光分析法の特徴について次のア～エから適しているものをすべて選択して、記号で答えなさい。

- ア) ppbオーダーの金属元素の検出が可能である。
- イ) 多元素一斉分析が可能である。
- ウ) 未解離分子などによる自己吸収が少ない。
- エ) 発光する輝線の数が少ない。

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。

レトロウイルスはゲノムとしてRNAを有しており、ゲノムRNA中に各種ウイルス粒子構成タンパク質、逆転写酵素、プロテアーゼなどをコードしている。

あるレトロウイルスXのウイルス粒子構成タンパク質であるタンパク質A (図1)は、ウイルスのゲノムRNAに強く結合してRNAの凝集および保護を行っている。また、プロテアーゼEは、図2に示すように99アミノ酸残基よりなるアスパラギン酸プロテアーゼであり、ホモ二量体を形成して活性を示す。プロテアーゼEの阻害剤Iの作用について基質ペプチドSを用いて解析したところ、図3に示す結果が得られた。

- (1) タンパク質Aの46~55位 (MKDCTERQAN)を、例にならって三文字表記に変換したものを答えなさい。(例: Gly-Gly-Gly)
- (2) タンパク質Aは2つのZinc finger motifを有しており、亜鉛イオンはチオール基とイミダゾリウム基を有する2種のアミノ酸残基の側鎖に配位している。これら2種のアミノ酸残基の構造をフィッシャーの投影式で描きなさい。
- (3) 基質ペプチドSのプロテアーゼEに対する K_m 値を答えなさい。
- (4) 図3の阻害剤ありの直線b, cのうち阻害剤濃度の高い方は、どちらか答えなさい。また、阻害剤Iの作用機序について、下記のミカエリス・メンテンの反応機構を元にして簡単に答えなさい。

$$E+S \rightleftharpoons ES \rightarrow E+P \quad (P: \text{生成物})$$
- (5) レトロウイルスXは、高頻度で変異をすることが知られている。しかしながら、プロテアーゼEの17位G残基の変異はほとんど見られず、25位D残基の変異はまったく見られない。これらの理由について考えて、100字程度で答えなさい。図を用いてもよい。
- (6) プロテアーゼEが二量体を形成することを細胞内で示す実験を考え、50字程度で答えなさい。図を用いてもよい。

(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)。

MQRGNFRNQR KIVKCFNCGK EGHTARNCRA PRKKG CWKCG 40

KEGHQMKDCT ERQAN 55

図1 タンパク質A

PQITLWQRPL VTIKIGGOLK EALLDTGADD TVLEEMSLPG 40

RWKPKMIGGI GGFIKVROYD QILIEICGHK AIGTVLVGPT 80

PVNIIGRNLL TOIGCTLNF 99

二重下線()は α ヘリックス, 波線()は β シートを示す。

図2 プロテアーゼE

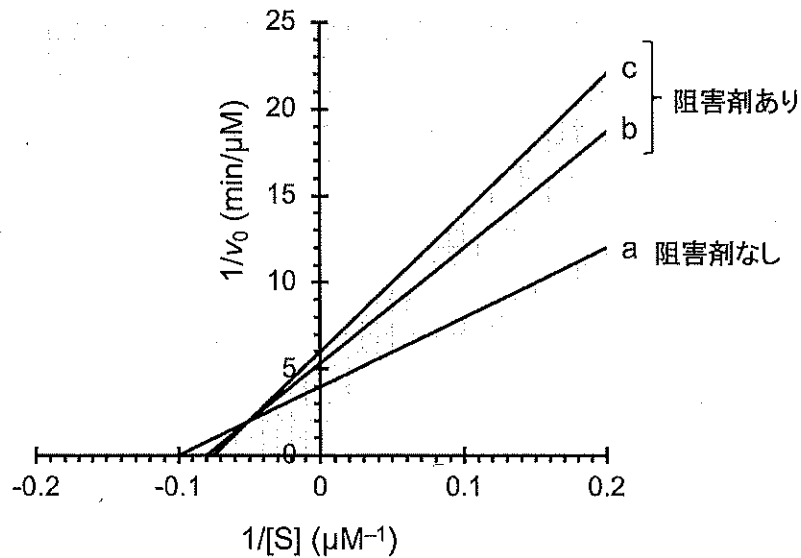


図3 Lineweaver-Burk プロット

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 1-6 (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) ~ (5) に答えなさい。

mRNA のもつ塩基配列の情報をタンパク質のアミノ酸配列へと「翻訳」する過程は RNA とタンパク質の巨大複合体である と、RNA の一種である が協調して働くことによって行われる。この翻訳過程の解析には無細胞タンパク質合成系が用いられた。この系に人工的に合成した RNA を加えると、 はどの読み枠からでも翻訳を始め、塩基配列に対応するポリペプチド鎖を合成する。この系を用いて表 1 に示す遺伝暗号表が解明された。

一つのアミノ酸を規定する mRNA の三つの塩基一組をコドンと呼ぶ。一つのアミノ酸に対して複数のコドンに対応している場合、これを と呼ぶ。この同じアミノ酸に対応する異なるコドンの間で使用頻度は異なり、その頻度は対応する の発現量と相関があると考えられている。また使用頻度のばらつき方は生物種ごとに異なる。さらに、まれなコドンでは翻訳途中の が一時停止する。

- (1) 文中の空欄 ~ に適切な語句を入れなさい。
- (2) 以下の(a), (b) は下線部の配列の繰り返しを持つ人工合成 RNA である。この RNA を無細胞タンパク質合成系に入れたときに合成され得るポリペプチド鎖のアミノ酸配列を一文字表記で全て答えなさい。
 - (a) 5'-UUCUUCUUCUUCUUC...-3'
 - (b) 5'-UAUCUAUCUAUCUAUC...-3'
- (3) さかんにタンパク質 X を合成している培養細胞を ^3H で標識したロイシンを含む培地で 60 分間培養し、合成が完了した X を精製しトリプシン消化した。それぞれの断片に取り込まれた放射ラベルを測定すると図 1 のグラフのようになった。 ^3H ロイシンを含む培地での培養時間が 4 分間のときのグラフを図 1 のグラフを解答用紙に写して記入し、そうなる理由を説明しなさい。ただし、タンパク質 X の mRNA を完全に翻訳するには約 40 分かかる。
- (4) ヒトのタンパク質を大腸菌で発現しようとする時、文中の下線部が原因で大腸菌での発現が思うようにいかない場合がある。その時に考えられる対策を二つ答えなさい。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 1-6 (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)。

- (5) ヒトに感染する, あるウイルスの Y 遺伝子の mRNA はまれなコドン CGU を含み, そこで ア が一時停止すると, ある頻度でコドンの読み枠が一ヌクレオチド分前方にずれてそこから翻訳を継続する。この仕組みにより 1つの遺伝子から 2種類のタンパク質を合成する。下記に Y 遺伝子のこの CGU を含む mRNA の部分配列を示している。示された配列から合成される二つのポリペプチド鎖を一文字表記で答えなさい。

5'-GAUUCUUUCGUCAGUAAUGGGACAC-3'

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	

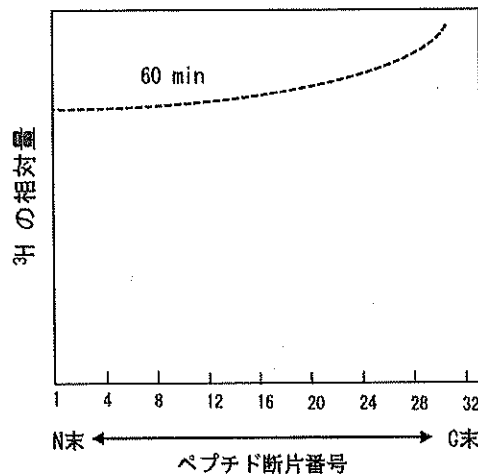


図1