

## 2024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 (1/1)	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 以下の文章を読み、以下の問 (1) ~ (7) に答えなさい。

多くの物質は温度の上昇に伴い、固体から液体、さらには気体へとその状態が変化する。(ア) ある温度、圧力で、物質 (系) が固体か液体か、あるいは気体か、その状態を決定づけるのは、それぞれのギブズエネルギーの大小である。定圧下におけるギブズエネルギーの温度依存性  $(\partial G/\partial T)_p$  は、

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = - \boxed{\text{あ}} \quad (I)$$

と書くことができる。したがって、 $\boxed{\text{あ}}$  が温度に依存しないとすると、定圧下では式 (I) より、ギブズエネルギーは温度に対して一次関数的に変化する。この  $\boxed{\text{あ}}$  は、液体と気体では異なることから、(イ) 液体と気体のギブズエネルギーの温度依存性を示す直線は一点で交わり、この点の温度が沸点となる。

- (1) 熱力学基本式  $dU = Tds - pdV$  とギブズエネルギーの定義式  $G = H - TS$  を用いて、ギブズエネルギーの変化分  $dG$  を求めなさい。
- (2) (1) の式を用いて、 $\boxed{\text{あ}}$  を求めなさい。
- (3) 下線部 (ア) について、自発的変化の方向はギブズエネルギー変化がどのように変化する方向か、クラウジウスの不等式  $dS \geq dq/T$  を用いて説明しなさい。
- (4) 下線部 (イ) について、縦軸にギブズエネルギー、横軸に温度をとって、液体と気体のギブズエネルギーの温度依存性を描き、どの点が沸点となるのか、図に示しなさい。図には、それぞれの温度依存性が、液体、気体、どちらの状態であるかも記すこと。
- (5) 温度が一定の場合でも、圧力を変化させると液体は気体に変化する。(1) で求めた  $dG$  の式を用いて、ギブズエネルギーの圧力依存性  $(\partial G/\partial p)_T$  を導きなさい。また、ギブズエネルギーの圧力依存性について、その傾き  $\Delta G/\Delta p$  は液体と気体のどちらが大きいか説明しなさい。
- (6) (5) で得られたギブズエネルギーの圧力依存性の式に基づいて、温度一定下で圧力を  $p_i$  から  $p_f$  に変化させたときのギブズエネルギー変化  $\Delta G$  を導きなさい。ただし、気体は 1 mol の完全気体であるとする。
- (7) 縦軸にギブズエネルギー、横軸に圧力をとって、(5) で求めた液体と気体のギブズエネルギーの圧力依存性を図示しなさい。また、圧力を上げるにしたがってその状態はどのように変化するか、作成した図を用いて説明しなさい。図には、それぞれの圧力依存性が液体、気体のどちらの状態であるかも記すこと。

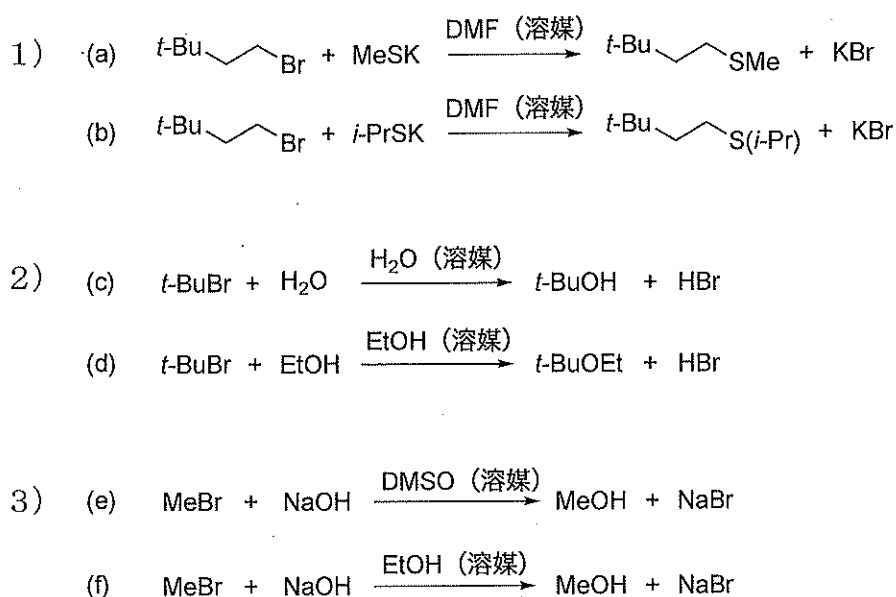
総合化学院 総合化学専攻

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

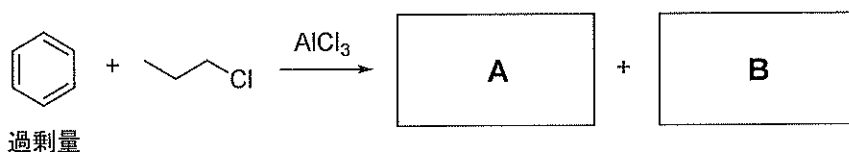
(注) 解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

設問 以下の問 (1) ~ (3) に答えなさい。

(1) 次の置換反応の組み合わせ1) ~ 3) について, より速く進行する反応を選び, 記号で答えるとともに, その理由を簡潔に記しなさい。



(2) 過剰量のベンゼンと1-クロロプロパンを用いた以下の反応で2種類のモノアルキル化体 **A**, **B** が得られた。以下の問1) ~ 3) に答えなさい。



- B** の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルでは, 7重線のシグナルが観測される。**A**, **B** の構造式をそれぞれ記しなさい。
- B** が生成する反応機構を曲がった矢印を用いて記しなさい。
- ベンゼンを原料として **A** を選択的に合成する方法を2通り考案し, 合成スキームを記しなさい。ただし3段階以内の合成法に限るものとする。

(つづく)

総合化学院 総合化学専攻

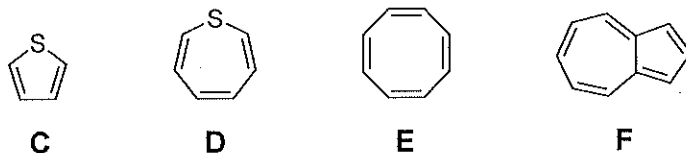
科目記号	A1-2 (2/2)	試験科目	基礎有機化学
------	------------	------	--------

(注) 解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

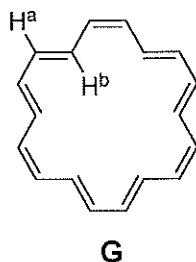
(3) 以下の問1) ~ 3) に答えなさい。

1) Hückel 則について簡潔に説明しなさい。

2) 下図に示す分子 **C, D, E, F** のうち, Hückel 則に従って安定化を受ける分子をすべて選択して記号を記しなさい。該当するものがない場合には「なし」と記しなさい。



3) 下図に示す分子 **G** の  $^1\text{H}$ NMR スペクトルでは, 化学的に非等価な2種のプロトンを示すシグナルが, それぞれ 9.3 ppm および -2.9 ppm に観測される (テトラメチルシランを 0 ppm としたとき)。-2.9 ppm のシグナルが  $[\text{H}^a]$  と  $[\text{H}^b]$  のどちらに該当するかを選択し, その理由を 50 字以内で説明しなさい。



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 以下の文章を読み、NaFに関する問(1)～(9)に答えなさい。

NaFのようなイオン結晶の物理学的性質の評価に、格子エンタルピー ( $\Delta_L H^\circ$ ) を活用することは有効である。格子エンタルピーは反応 ア の標準エンタルピー変化であり、ボルン・ハーバーサイクルを用いて求めることができる。また、格子エンタルピーはイオン間に働く相互作用の総和として、計算して求めることが可能である。イオンを点電荷とすると、2つのイオン間のクーロン力によるポテンシャルエネルギー  $V$  は式(I)で表すことができる。

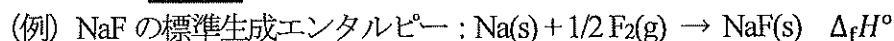
$$V = \frac{z_A z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (\text{I})$$

ここで  $r$  は対象とするイオンの中心間距離、 $z_A$ 、 $z_B$  はそれぞれイオン A、B の価数、 $e$  は電気素量、 $\epsilon_0$  は真空の誘電率とする。これを結晶中のすべてのイオンの組み合わせについて足し合わせたものに、電子密度の高い領域による反発力を考慮した補正項を加えることで、下記のボルン・マイヤー式が得られる。

$$\Delta_L H^\circ = \frac{N_A |z_A z_B| e^2}{4\pi\epsilon_0 d} \left(1 - \frac{d^*}{d}\right) A \quad (\text{II})$$

ここで、 $N_A$  はアボガドロ定数、 $d$  は隣接するカチオンとアニオンのイオン半径の和、 $d^*$  は定数で典型的には 34.5 pm が使用される。 $A$  は イ と呼ばれる定数で、ウ に依存する。

- (1) 以下の例を参考に、NaF の格子エンタルピー  $\Delta_L H^\circ$  に対応する標準エンタルピー変化を示す反応式 ア を答えなさい。



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) ボルン・ハーバーサイクルを用いて NaF の格子エンタルピーを有効数字3桁で求めなさい。ただし、以下の表に示した値を用いること。

NaF の標準生成エンタルピー ( $\Delta_f H^\circ$ )	-575 kJ mol <sup>-1</sup>
Na の標準昇華エンタルピー ( $\Delta_{\text{sub}} H^\circ$ )	107 kJ mol <sup>-1</sup>
Na の第一イオン化エネルギー ( $I_1^\circ$ )	495 kJ mol <sup>-1</sup>
F <sub>2</sub> の標準解離エンタルピー ( $\Delta_{\text{dis}} H^\circ$ )	158 kJ mol <sup>-1</sup>
F の電子親和力 ( $E_a$ )	328 kJ mol <sup>-1</sup>

- (3) 式 (I) を用いて Na<sup>+</sup>イオンと第一近接の位置に存在するすべての F<sup>-</sup>イオンとの相互作用エネルギーを答えなさい。ただし、イオンは点電荷とみなし、Na<sup>+</sup>イオンと F<sup>-</sup>イオンの中心間距離を  $d$  とすること。
- (4) (3) と同様に Na<sup>+</sup>イオンと第二近接位置のすべての Na<sup>+</sup>イオン、第三近接位置のすべての F<sup>-</sup>イオンとの相互作用エネルギーを、それぞれ答えなさい。
- (5) 文章中の  と  に入る適切な用語を答えなさい。
- (6) NaF と NaCl とでは、どちらが高い融点を示すか答えなさい。また、その理由を簡潔に説明しなさい。
- (7) MgO は NaF と同じ岩塩型構造を示す。式 (II) を用いて MgO の格子エンタルピーを有効数字4桁で計算し、答えなさい。 $d = 212.0 \text{ pm}$ ,  $A = 1.748$ ,  $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ,  $e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$ ,  $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}$  とする。
- (8) ZnO が NaF と異なり、岩塩型構造ではなくウルツ鉱型構造を示す理由を、簡潔に説明しなさい。
- (9) イオン結晶の水への溶解反応における標準エンタルピー変化を議論するとき、格子エンタルピー以外に考慮すべきもう一つのエンタルピーを答えなさい。

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) 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。

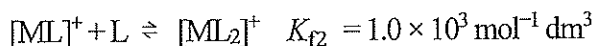
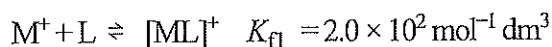
- (1) 定量分析化学は、目的物質を秤量することによって定量する  分析、試料溶液を濃度既知の標準液で滴定し、反応の終点まで加えた標準液の量から試料の量を定量する  分析、物質の物理的・化学的特性を主にスペクトルなどエネルギーに基づいて分析する  分析に分類される。 ~  に当てはまる語句を以下の選択肢の中からそれぞれ1つ選び、記号で答えなさい。

ア) 定性 イ) 容量 ウ) 熱 エ) 構造 オ) 重量 カ) 状態 キ) 機器

- (2) ある鉱石中の鉛の含有量を5回に分けて分析したところ、次のような測定結果が得られた。この測定結果の標準偏差  $s$  を有効数字3桁で答えなさい。

1回目 20.1, 2回目 21.7, 3回目 19.8, 4回目 18.5, 5回目 19.0 (ppm)

- (3) ある1価の金属イオン  $M^+$  と配位子  $L$  が配位結合して錯体  $[ML_2]^+$  を形成する平衡反応を考える。逐次生成反応の式と逐次生成定数を以下に示す。以下の問1) ~ 4) に答えなさい。ただし、 $M^+$  の全濃度は  $C_{M^+} = 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ 、 $L$  の濃度は  $C_L = 0.10 \text{ mol dm}^{-3}$  とする。



- 1) 錯生成反応の全反応の式と全生成定数  $\beta$  を答えなさい。
- 2)  $[ML_2]^+$  の分率  $\alpha_2$  を  $K_{f1}$ 、 $K_{f2}$ 、平衡時の  $L$  の濃度  $[L]$  を用いて答えなさい。
- 3)  $[ML_2]^+$  の平衡濃度を有効数字2桁で答えなさい。ただし、 $C_L$  は  $C_{M^+}$  に比べて十分大きいので、錯生成で消費した  $L$  の減少量を考慮しなくてよい。
- 4)  $[ML_2]^+$  は、 $M^+ : L = 1 : 2$  の組成比である。一般に錯体の組成比をモル比法により見積もる場合、どのような実験と解析を行えばよいか説明しなさい。

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) イオン交換は、固体物質が溶液と接触するとき、物質中のイオンを溶液に放出し、代わりに溶液中のイオンを物質中に取り込む。以下の問1)～3)に答えなさい。

- 1) 強酸性イオン交換樹脂は幅広いpH範囲で機能するが、タンパク質などの多官能基物質や強塩基の分離は弱酸性イオン交換樹脂が主に用いられる。その理由を簡潔に答えなさい。
- 2) 強酸性陽イオン交換樹脂に対する吸着の強さは、一般にイオンの吸着性の順序が $Al^{3+} > Ca^{2+} > Na^{+}$ となることが知られている。その理由を簡潔に答えなさい。
- 3) イオン交換樹脂を固定相に用いたイオン交換クロマトグラフィーは、物質の荷電状態(静電的相互作用)の差を利用して分離する。一方、固定相と移動相の間での物質の溶解性の違いを利用して分離するクロマトグラフィーの名称を答えなさい。



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

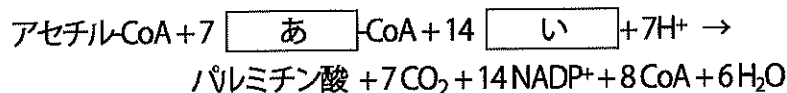
(注) 解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

設問 以下の文章を読み、問 (1) ~ (6) に答えなさい。

動物細胞は、細胞膜によって細胞の内部と外部に分離されている。細胞膜の主な構成成分はグリセロリン脂質である。α グリセロリン脂質の1位には飽和脂肪酸、2位には不飽和脂肪酸が結合することが多い。

細胞膜には多くのタンパク質が存在している。タンパク質Aは α ヘリックス型の膜貫通ドメインをもつ膜タンパク質である。タンパク質Aの一次構造を図1に、ハイドロパシープロットを図2に示す。このタンパク質Aの細胞質側と細胞外の領域には複数のS残基とT残基が存在し、これらの多くは修飾を受けている。また、タンパク質Aは1ヶ所のN結合型グリコシル化を受ける。

- (1) 下線 (ア) の飽和脂肪酸の多くはパルミチン酸やステアリン酸である。パルミチン酸は下記の式に示すように合成される。以下の問1), 2) に答えなさい。



- 1) 空欄 [あ] ~ [い] に入る最も適切な語句を答えなさい。  
 2) 下線 (ア) の不飽和脂肪酸について、構造上の特徴を簡潔に答えなさい。

- (2) 膜成分を蛍光ラベルした細胞の特定の小さな領域に強い光を照射して光退色させた。その特定点での蛍光強度を測定したところ図3のようになった。この現象について50字程度で説明しなさい。

- (3) 下線 (イ) の膜貫通ドメイン配列の特徴について、簡潔に答えなさい。

- (4) タンパク質AのN結合型グリコシル化部位を含む前後3残基ずつ計7残基のアミノ酸配列を三文字表記で答えなさい。グリコシル化部位の残基を [ ] で囲むこと。

- (5) タンパク質AのC末端領域の129位S残基の修飾された構造を記しなさい。また、C末端は細胞内、細胞外のどちらに存在するか理由とともに答えなさい。

(つづく)

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A1-5 (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)。

- (6) タンパク質Aの遺伝子を解析したところ、図1に示されているN末端に19残基のMYGKIIFVLLLSEIVSISAの付加配列が存在することが明らかとなった。この配列の役割を40字程度で答えなさい。

SSTTGVAMHT STSSSVTKSY ISSQTNDTHK RDTYAATPRA 40  
 HEVSEISVRT VYPPEEETGE RVQLAHHFSE PEITLIIFGV 80  
 MAGVIGTILL ISYGIRRLIK KSPSDVKPLP SPDTDVPLSS 120  
 VEIENPETS Q 131

図1 タンパク質Aの一次構造

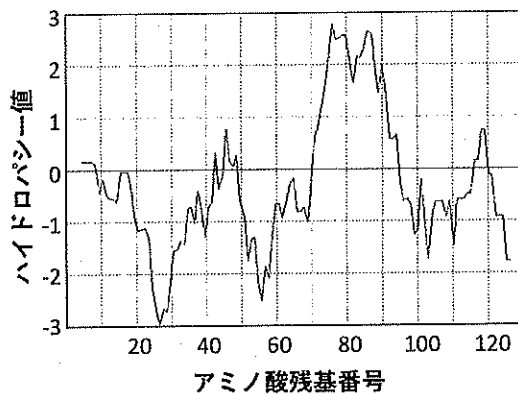


図2 タンパク質Aのハイドロパシープロット

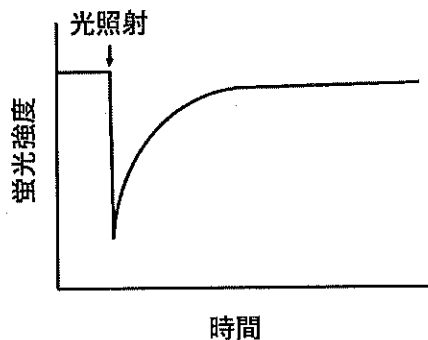


図3 特定の点における蛍光強度変化

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A1-6 (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、以下の問 (1) ~ (5) に答えなさい。

細胞が増殖するとき、遺伝子の本体である DNA は細胞分裂前に正確に複製される必要がある。1953年ワトソンとクリックは X 線構造解析を用いて DNA が二重らせん構造をもつことを明らかにした。このとき、その構造から (ア) DNA 複製の様式についてモデルを提唱した。このモデルは (イ) 1958年メセルソンとスタールによる巧妙な実験により証明された。またコーンバーグは DNA 複製をおこなう酵素を大腸菌から精製し試験管内で一本鎖の DNA から二本鎖 DNA 合成をおこなうことに成功した。

- (1) 下線部 (ア) について、この複製様式は何と呼ばれるか答えなさい。
- (2) 下線部 (イ) について、彼らはまず大腸菌を窒素源として重窒素 ( $^{15}\text{N}$ ) のみを含む培地で培養し、DNA 中の窒素をほぼ  $^{15}\text{N}$  に置換した。その後通常の窒素源 ( $^{14}\text{N}$ ) を含む培地にうつし培養を続けた。このとき、新しく合成される DNA は  $^{14}\text{N}$  を取り込む。大腸菌が 1 回分裂した直後と 2 回分裂した直後にそれぞれ DNA を回収し、塩化セシウムを用いた密度勾配遠心により分析をおこなった。以下の問 1), 2) に答えなさい。
  - 1) 塩化セシウム密度勾配遠心法がどのようなものか説明しなさい。
  - 2) 次ページの図 1 は  $^{14}\text{N}$  培地、 $^{15}\text{N}$  培地でそれぞれ長時間培養した大腸菌から回収した DNA をセシウム密度勾配遠心法で解析した後の遠心管中の DNA の分布を示している。 $^{15}\text{N}$  培地で培養した大腸菌を  $^{14}\text{N}$  培地に移し、1 回分裂した直後と 2 回分裂した直後に回収した DNA の分布はどのようなになるか。図 1 全体を解答用紙に書き写して答えなさい。
- (3) 細胞内で DNA 複製反応が起こるとき二重らせん構造をほどくことが必要になる。この反応をおこなう酵素の名前を答えなさい。
- (4) 細胞内での DNA 合成反応は (3) の酵素による二重らせんをほどく反応と共役して起こる。そのとき二重らせんを形成する片方の DNA 鎖を鋳型とする反応では連続的に DNA 合成がおこなうが、もう一方の DNA 鎖を鋳型とする反応では短い DNA 断片が合成された後それがつながる形で反応がすすむ。以下の問 1), 2) に答えなさい。
  - 1) このとき合成される短い DNA 断片を何と呼ぶか答えなさい。
  - 2) 二本鎖 DNA を複製するとき、このような非対称な複製反応がおこなう理由を答えなさい。

(つづく)

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A1-6 (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) DNA ポリメラーゼを使いごく少量の DNA を増幅する手法が開発され, 広い範囲で使われている。この方法では, 反応液中に, 増幅したい DNA, プライマー-DNA, 耐熱性 DNA ポリメラーゼ, DNA ポリメラーゼの基質となる 4 種類のデオキシリボヌクレオチドを加え, ① 92~96°C, ② 40~65°C, ③ 72~74°C の異なる温度での反応を繰り返す。

- 1) この方法の英語の正式名称を答えなさい。
- 2) ①~③の各反応ステップでどのような反応が起きているか答えなさい。

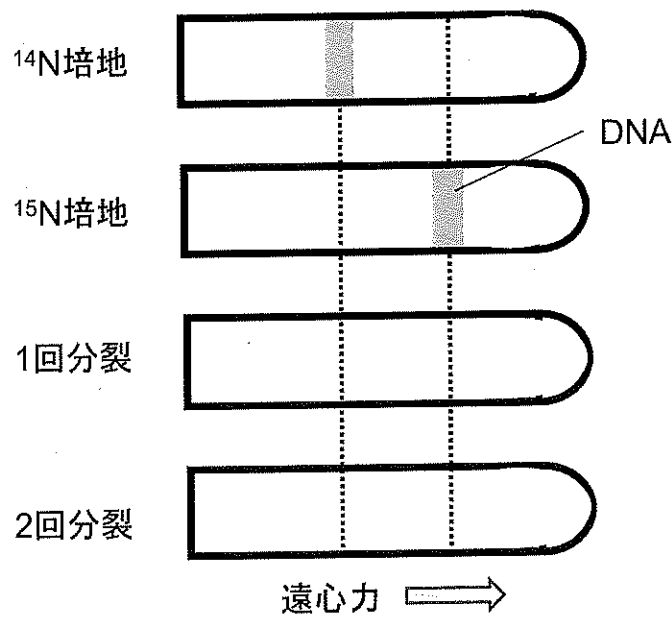


図1