

2024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) 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 以下の文章を読み、以下の問 (1), (2) に答えなさい。

R と C が反応し、中間体 RC が生じたあとに自発的に反応して生成物 P が生じ、(ア) C が再生する以下の反応式 (I) を考える。ただし、R, C の初期濃度を R_0, C_0 として、時刻 t で R, C, RC, P の濃度をそれぞれ $[R], [C], [RC], [P]$ とする。



$[RC]$ について定常状態近似を用いると、

$$\frac{d[RC]}{dt} = \boxed{\text{あ}} = 0 \quad (II)$$

が成り立つ。時刻 t における $[C]$ の物質収支を考慮すると

$$C_0 = \boxed{\text{い}} \quad (III)$$

が成り立つ。式 (II) および (III) を用いると、

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_3 C_0 [R]}{[R] + \frac{k_2 + k_3}{k_1}}$$

を導くことができる。

この速度式について、 $(k_2 + k_3)/k_1$ と比較して、R の濃度が十分に高いときには

$$\frac{d[P]}{dt} = \boxed{\text{う}}$$

と近似でき、R の濃度が十分に低いときには

$$\frac{d[P]}{dt} = \boxed{\text{え}}$$

と近似できる。従って、生成物 P の反応初期における反応速度 $d[P]/dt$ を利用することで $(k_2 + k_3)/k_1$ と k_3 の値を求めることができる。

- (1) 下線部 (ア) について、C のように反応を媒介する物質の名称を答えなさい。
- (2) 空欄 $\boxed{\text{あ}} \sim \boxed{\text{え}}$ にあてはまる式を答えなさい。

総合化学院 総合化学専攻

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

(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 以下の文章を読み、以下の問 (1), (2) に答えなさい。

化学平衡下における反応速度定数を決定するためには、急激な温度変化による緩和現象を利用することで速度定数を独立に決定することができる。例として、水の自己プロトリス反応を考える。



H_2O , H^+ , OH^- の濃度をそれぞれ $[\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{H}^+]$, $[\text{OH}^-]$ と表し、平衡状態ではそれぞれ $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{eq}}$, $[\text{H}^+]_{\text{eq}}$, $[\text{OH}^-]_{\text{eq}}$ とする。反応 (IV) について、平衡状態では、 t を時間として、

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = \boxed{\text{お}} = 0$$

が成立している。この系の温度を急激に変化させる。 H_2O の濃度について、平衡状態からのずれを x 、温度変化直後の x の値を x_0 、緩和時間を τ とすると、 x は $x = x_0 e^{-t/\tau}$ に従って新しい平衡状態に移動する。 $[\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{H}^+]$, $[\text{OH}^-]$ は、 $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{eq}}$, $[\text{H}^+]_{\text{eq}}$, $[\text{OH}^-]_{\text{eq}}$ および x を用いて、 $[\text{H}_2\text{O}] = \boxed{\text{か}}$, $[\text{H}^+] = \boxed{\text{き}}$, $[\text{OH}^-] = \boxed{\text{く}}$ と表すことができる。これを用いると、 dx/dt は x についての一次式として近似し

$$\frac{dx}{dt} = -\{ \boxed{\text{け}} \} x$$

と表すことができる。したがって、緩和時間を表す式として

$$\frac{1}{\tau} = \boxed{\text{こ}}$$

を得ることができる。

- (1) 空欄 $\boxed{\text{お}}$ ~ $\boxed{\text{こ}}$ にあてはまる式を答えなさい。
- (2) 緩和時間が $37.0 \mu\text{s}$ であったとき、 k_f と k_b の値を答えなさい。ただし、水の自己プロトリス定数 $K_W = [\text{H}^+]_{\text{eq}}[\text{OH}^-]_{\text{eq}} = 1.00 \times 10^{-14} \text{mol}^2 \text{dm}^{-6}$ 、 H_2O 濃度は 55.5mol dm^{-3} 、 $\text{pH} = 7.00$ とする。

総合化学院 総合化学専攻

| | | | |
|------|-------------|------|--------|
| 科目記号 | A 2-2 (1/2) | 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) ~ (6) に答えなさい。

二原子分子 AB における分子軌道 $\phi(\mathbf{r})$ について考える。原子 A, B の原子軌道をそれぞれ $\chi_A(\mathbf{r})$, $\chi_B(\mathbf{r})$, 分子軌道係数をそれぞれ c_A , c_B とすると, ϕ は χ_A , χ_B の線形結合として,

$$\phi = \boxed{\hspace{2cm}} \text{ あ}$$

と表される。ただし, χ_A , χ_B は規格化されているものとする。ハミルトニアン演算子を \hat{H} , 軌道エネルギーを ε とすると, ϕ は分子軌道に関するシュレーディンガー方程式

$$\hat{H}\phi = \varepsilon\phi \quad (I)$$

を満たす。同様に, 原子軌道 χ_A , χ_B も $\hat{H}\chi_A = \varepsilon_A\chi_A$, $\hat{H}\chi_B = \varepsilon_B\chi_B$ を満たすとする。

次に, 式 (I) を解くために永年方程式を導く。必要となる原子軌道に関する積分を定義する。 χ_A , χ_B に関するクーロン積分 α_A , α_B を $\alpha_A = \int \chi_A^* \hat{H} \chi_A d\mathbf{r}$, $\alpha_B = \int \chi_B^* \hat{H} \chi_B d\mathbf{r}$ とし, 共鳴積分 β を $\beta = \int \chi_A^* \hat{H} \chi_B d\mathbf{r} = \int \chi_B^* \hat{H} \chi_A d\mathbf{r}$ と定義する。 β は負値をとるものとする ($\beta < 0$)。さらに, 重なり積分 S を $S = \int \chi_A^* \chi_B d\mathbf{r} = \int \chi_B^* \chi_A d\mathbf{r}$ と表す。

方程式 (I) について, 左から $\chi_A^*(\mathbf{r})$ を乗じて積分すると,

$$c_A\alpha_A + c_B\beta = \varepsilon c_A + \varepsilon S c_B \quad (II)$$

が得られる。同様に, 左から $\chi_B^*(\mathbf{r})$ を乗じて積分すると,

$$\boxed{\hspace{2cm}} \text{ い} \quad (III)$$

が得られる。式 (II), (III) から導かれる永年方程式

$$\boxed{\hspace{2cm}} \text{ う}$$

について, 重なり積分は小さい ($S = 0$) として解くと二つの軌道エネルギー準位

$$\varepsilon_{\pm} = \frac{1}{2} \left\{ \alpha_A + \alpha_B \pm \sqrt{(\alpha_A - \alpha_B)^2 + 4\beta^2} \right\} \quad (IV)$$

が得られる。また, 波動関数の振幅の偏りの大きさを表す分子軌道係数の比 c_A/c_B は $(\varepsilon_{\pm} - \alpha_B)/\beta$ と表される。

χ_A , χ_B のクーロン積分の大小が c_A/c_B に及ぼす効果について考える。クーロン積分の差を $\Delta\alpha = \alpha_A - \alpha_B$ (ただし, $\Delta\alpha > 0$) とする。式 (IV) の高エネルギー側の準位について, c_A/c_B は $\Delta\alpha$, β を用いて,

$$\frac{c_A}{c_B} = \boxed{\hspace{2cm}} \text{ え}$$

と表される。これを CO 分子にあてはめる。炭素原子と酸素原子の (r) 第一イオン化エネルギーはそれぞれ 1086 kJ mol^{-1} , 1314 kJ mol^{-1} であるので, クーロン積分 α_C , α_O の大小関係は, α_C α_O である。従って, π^* 軌道の c_C/c_O は不等式 c_C/c_O -1 を満たす。同様の考え方は, (r) NO 分子における不対電子が占有する軌道の振幅についても適用できる。

(つづく)

総合化学院 総合化学専攻

| | | | |
|------|------------|------|-------|
| 科目記号 | A2-2 (2/2) | 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) 空欄 ~ にあてはまる式を答えなさい。
- (2) 原子 A, B を炭素原子と考えると, 上述の方程式をエチレンの π 電子にあてはめることができる。エチレンにおける π 電子の非局在化による安定化エネルギーを求めなさい。また, このときの π 軌道と π^* 軌道の c_A/c_B 値を求めなさい。
- (3) エチレンの π 電子について, 炭素-炭素結合が 90° 回転すると $\beta = 0$ になった。このときの電子配置を図1に示す例にならって図示し, その理由を説明しなさい。

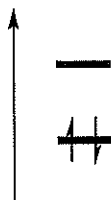


図1 平衡構造におけるエチレンの π 電子の電子配置

- (4) 下線部 (ア) について, イオン化エネルギーに関するクーパマンズの定理が成り立つとする。炭素原子のイオン化エネルギー I_C を用いて, クーロン積分 α_C を表しなさい。
- (5) 空欄 , にあてはまる不等号を答えなさい。
- (6) 下線部 (イ) の NO 分子について, 不対電子が占有する軌道を, 図2に示す例にならって図示しなさい。振幅の大小関係を定性的に示すこと。

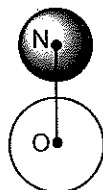


図2

総合化学院 総合化学専攻

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

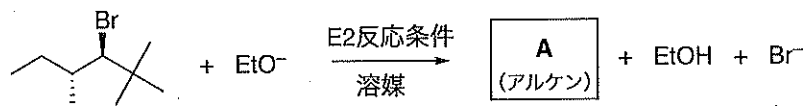
(注) 解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

設問 以下の問 (1) ~ (4) に答えなさい。

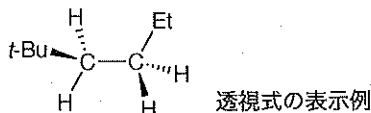
(1) 3-ブromo-2,2,3-トリメチルペンタンのE2反応の生成物として3つのアルケン異性体が考えられる。これについて問1), 2) に答えなさい。

- 1) 3つの異性体の構造式を記しなさい。
- 2) 3つの異性体のうち最も多く生成する化合物の構造式を記しなさい。

(2) 以下の反応は立体特異的に進行する。これについて問1), 2) に答えなさい。

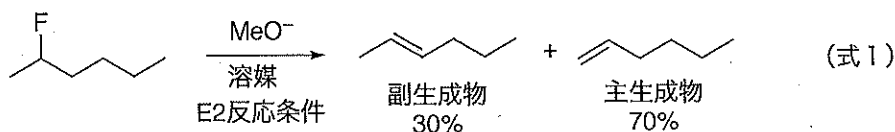


- 1) 空欄 **A** にあてはまる化合物の構造式を記しなさい。
- 2) 分子の透視式と電子の流れを示す曲がった矢印を用いて、この反応の機構を記しなさい。透視式の表示は下記の例にならうこと。



(3) 次の文章を読み、空欄 **ア** ~ **オ** にあてはまる語句を選択肢から選んで答えなさい。

以下の2-フルオロヘキサンのE2反応(式1)では末端アルケンが主生成物となっている。その理由を考えるには、反応の遷移状態を考察する必要がある。他のハロゲン化物イオンと比べて、フッ化物イオンの **ア** が低いため、2-フルオロヘキサンのE2反応の遷移状態では、**イ** があまり進んでおらず、むしろ **ウ** の方が進んだ **エ** に似た遷移状態になっている。**エ** はアルキル基が置換することで **オ** されるので、アルキル置換基の少ない末端炭素から脱プロトン化する遷移状態の方が内部側のβ炭素から脱プロトン化する遷移状態よりも安定となる。その結果、末端アルケンが主生成物となっている。



(つづく)

総合化学院 総合化学専攻

| | | | |
|------|-------------|------|--------|
| 科目記号 | A 2-3 (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)。

〈選択肢〉

空欄 ア

(求核性, 電子求引性, 脱離能, 反応性, 酸性度)

空欄 イ

(C-F 結合の均等開裂, C-F 結合の不均等開裂, β炭素上の脱プロトン化)

空欄 ウ

(C-F 結合の均等開裂, C-F 結合の不均等開裂, β炭素上の脱プロトン化)

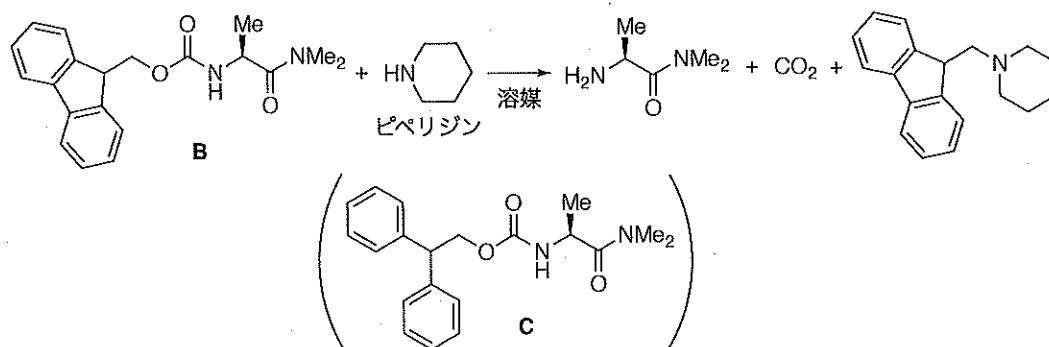
空欄 エ

(カルボアニオン, カルボカチオン, 炭素ラジカル, アルケン)

空欄 オ

(安定化, 不安定化, 活性化, 不活性化)

- (4) 以下に示す化合物 **B** の分解反応はピペリジンを塩基とする脱離反応と, それに続くいくつかの反応の組み合わせで起こると考えられており, 不斉炭素中心のラセミ化を起こさずに進行する。一方, 化合物 **C** は同じ条件で分解しないと考えられる。以下の問 1), 2) に答えなさい。



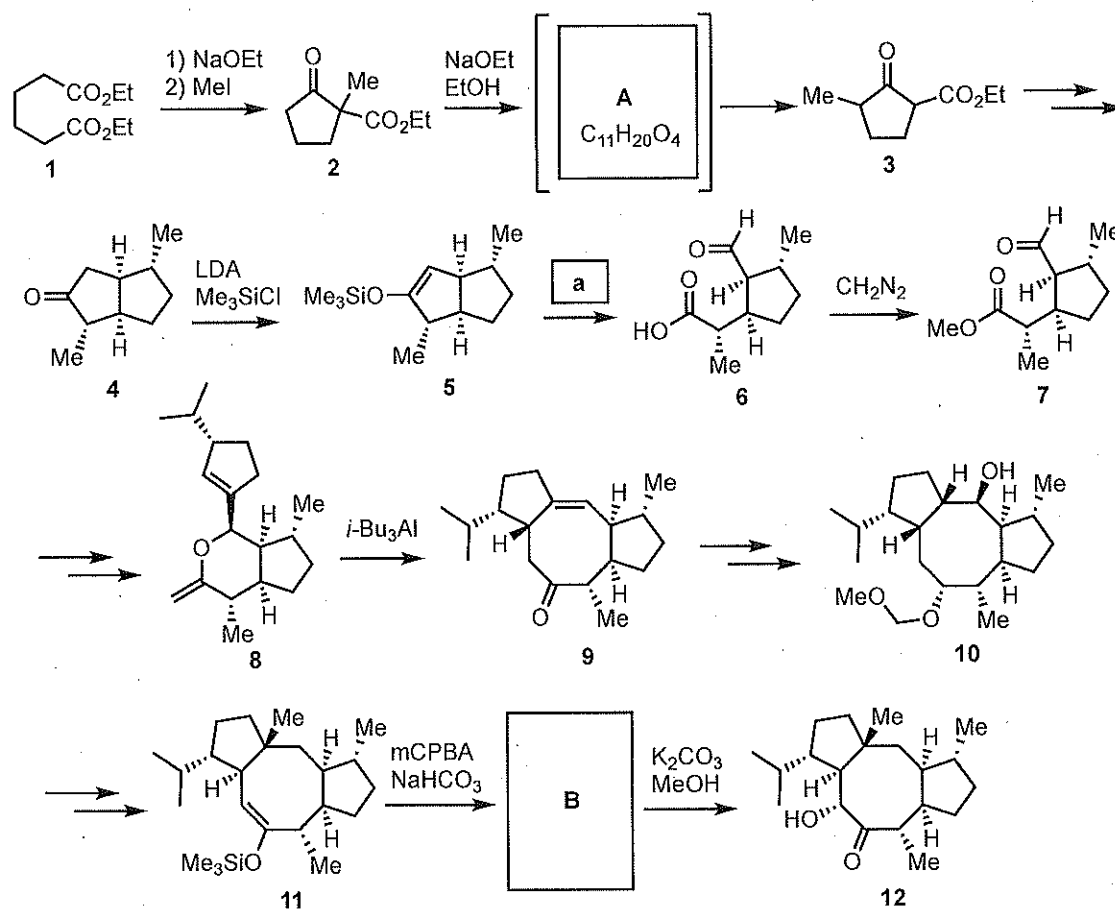
- 1) 上に示した **B** の分解反応全体の機構を電子の流れを示す曲がった矢印を用いて記しなさい。
- 2) 化合物 **C** が **B** と同様の分解反応を起こしにくい理由を簡潔に記しなさい。必要に応じて構造式等の図を用いて説明を補足してもよい。

総合化学院 総合化学専攻

| | | | |
|------|------------|------|-------|
| 科目記号 | A2-4 (1/2) | 試験科目 | 有機化学2 |
|------|------------|------|-------|

(注) 解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

設問 以下の合成スキームについて、問(1)～(8)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、その反応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**が生成する反応は、鎖状化合物**A**を経由して進行する。化合物**A**の構造式を記しなさい。
- (3) 化合物**4**から**5**が生成する反応では、2ヶ所あるケトン α 位のうち一方から優先して脱プロトン化が進行し**5**が選択的に得られる。この理由を簡潔に記しなさい。

(つづく)

総合化学院 総合化学専攻

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

(注) 解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

(4) 空欄 **a** にあてはまるもっとも適切な反応条件を (ア) ~ (オ) から選んで記しなさい。

- (ア) 1) O₃, MeOH; 2) Me₂S
- (イ) 塩酸, MeOH
- (ウ) KMnO₄, H₂O
- (エ) NaOH, H₂O
- (オ) *t*-BuOO*t*-Bu, 1,4-dioxane

(5) 化合物 **6** から **7** が生成するジアゾメタンによるメチルエステル化の反応機構を曲がった矢印を用いて記しなさい。反応に関与しない部分は省略してもよい。

(6) 化合物 **8** から **9** が生成する反応において、新たに形成された σ 結合と不斉炭素原子を **9** の構造式を解答用紙に書き写して示しなさい。

(7) 化合物 **9** から **10** への変換は、以下の試薬もしくは試薬の組合せ (カ) ~ (ケ) を適切な順番で適用して行われている。その順番を記号を用いて示しなさい。

- (カ) MeOCH₂Cl, *i*-Pr₂NEt
- (キ) NaOH, H₂O₂
- (ク) BH₃
- (ケ) *i*-Bu₂AlH

(8) 空欄 **B** にあてはまる化合物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 | A 2-5 (1/3) | 試験科目 | 無機化学 |
|------|-------------|------|------|

(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 ペロブスカイト構造に関する以下の文章を読み、問(1)～(5)に答えなさい。

ペロブスカイト構造は一般式 ABX_3 で表される化合物であり、代表的な物質として $SrTiO_3$ が挙げられる。 $SrTiO_3$ の結晶は立方晶で空間群 $Pm\bar{3}m$ に属している。 $SrTiO_3$ の結晶構造、および $CuK\alpha_1$ 線 ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) を用いて測定した粉末X線回折図形を図1に示す。

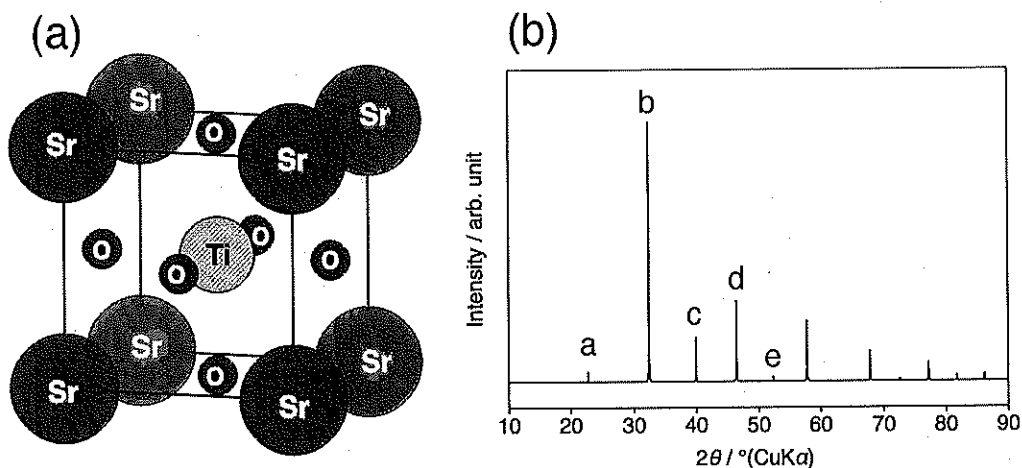


図1 $SrTiO_3$ の結晶構造 (a) と粉末X線回折図形 (b)

- (1) $SrTiO_3$ 中の Sr^{2+} イオンおよび Ti^{4+} イオンの配位数を答えなさい。
- (2) 図1(a) の $SrTiO_3$ の単位格子中の原点に Sr^{2+} イオンが存在するとき、 Ti^{4+} イオンおよび O^{2-} イオンが占有するサイトの分率座標を答えなさい。ただし、対称操作によって再生される等価なサイトについて重複して示してはならない。
- (3) 図1(b) に示すX線回折図形中のピーク a, b, c, d, e の反射指数をそれぞれ答えなさい。
- (4) ピーク b は $2\theta = 32.397^\circ$ に観測された。この $SrTiO_3$ の格子定数を有効数字4桁で求め、答えなさい。

総合化学院 総合化学専攻

| | | | |
|------|-------------|------|------|
| 科目記号 | A 2-5 (2/3) | 試験科目 | 無機化学 |
|------|-------------|------|------|

(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)。

- (5) SrTiO_3 と同じペロブスカイト構造を持つ BaTiO_3 は室温では正方晶 (空間群: $P4mm$) を示し、格子定数は $a=3.9998 \text{ \AA}$, $c=4.0180 \text{ \AA}$ である。一方, 125°C 以上の高温では立方晶 (空間群: $Pm\bar{3}m$) に相転移し, その格子定数は $a=4.0060 \text{ \AA}$ であった。 150°C で測定した, BaTiO_3 の粉末 X 線回折図形の 100 回折ピークについて, 室温への冷却による相転移で, 変化した後のピーク形状を, 図2と同様のグラフ形式で示しなさい。

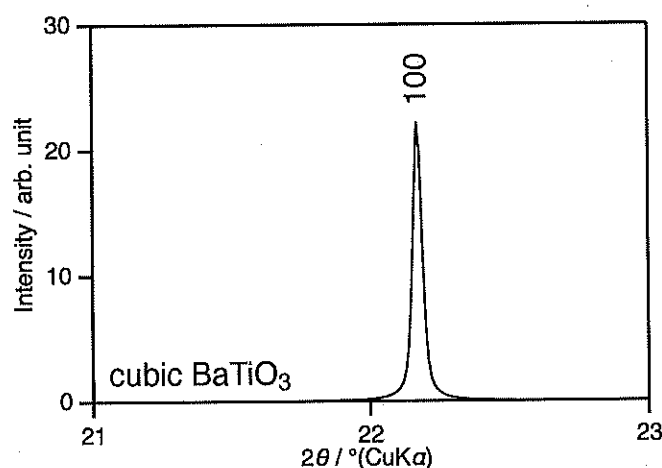


図2 立方晶 BaTiO_3 の 100 回折ピーク (150°C)

設問2 ルビーに関する以下の文章を読み, 問 (1) ~ (5) に答えなさい。

- (1) ルビーは α -アルミナに Cr^{3+} イオンがドーブされた鉱物である。 α -アルミナの結晶構造は酸素の六方最密充填構造の八面体間隙の $2/3$ を Al^{3+} イオンが占有しており, ルビーに含まれる Cr^{3+} イオンも同様に八面体間隙を占有する。八面体配位, 四面体配位の配位子場分裂パラメータをそれぞれ Δ_o , Δ_t とするとき, Cr^{3+} の配位子場安定化エネルギーをそれぞれ計算し, Cr^{3+} イオンが八面体配位をとりやすい理由を説明しなさい。
- (2) Cr^{3+} イオンなどの遷移金属イオンは d-d 遷移により可視光を吸収し着色する。一般的に d-d 遷移のモル吸光係数は小さいが, その理由を簡潔に説明しなさい。また, K_2CrO_4 は d^0 電子系のため, d-d 遷移を起こさないにも関わらず濃い黄色を示す。この遷移の名称をアルファベット4文字で答えなさい。

(つづく)

総合化学院 総合化学専攻

| | | | |
|------|-------------|------|------|
| 科目記号 | A 2-5 (3/3) | 試験科目 | 無機化学 |
|------|-------------|------|------|

(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)。

(3) α -アルミナと同じ構造をもつ酸化クロム(III)は緑色を示す。ルビーが赤色を示すのは、吸収スペクトルが、酸化クロム(III)と比べて短波長側にシフトしたためである。 α -アルミナ中の Cr^{3+} イオンの結晶場を考え、吸収スペクトルが短波長側にシフトする理由を説明しなさい。イオン半径は $\text{Al}^{3+} : 0.68 \text{ \AA}$, $\text{Cr}^{3+} : 0.76 \text{ \AA}$ とする。

(4) ルビーに緑単色光を照射したところ、赤色に発光した。この赤色発光は発光寿命の長いりん光であり、ルビーを用いたレーザー発振に応用されている。この発光に関する Cr^{3+} イオンのエネルギー準位図 (図3) を参考に、りん光の発光寿命が長い理由を説明しなさい。

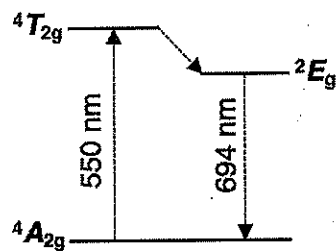


図3 ルビー内の Cr^{3+} イオンのエネルギー準位

(5) ルビーに圧力をかけると発光波長がシフトすることが知られており、この波長のシフト量から、超高圧引加時の圧力を測定する手法として利用されている。中心元素、圧力、配位子以外に、配位子場分裂に影響を与える因子を1つ答えなさい。

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 キレート滴定は、錯形成滴定の一つで、滴定剤にキレート配位子を用いる。キレート滴定によく用いられるキレート配位子は、エチレンジアミン四酢酸 (EDTA) である。EDTAは、4塩基酸 (H_4Y) であり、金属イオンとキレートを生ずるのは主に水素イオンがすべて酸解離した Y^{4-} である。以下の問 (1) ~ (3) に答えなさい。

- (1) NH_3 のように、ドナー原子を1つしか持たない配位子は単座配位子と呼ばれる。EDTA のように、1分子で2つ以上のドナー原子を有し、金属イオンなどと2箇所以上で配位結合できる配位子は何と呼ばれるか答えなさい。
- (2) キレート滴定は、溶液のpHを緩衝溶液で特定のpH範囲に調整して実験が行われる。その理由として以下のア) ~ オ) の中から適しているものをすべて選択し、記号で答えなさい。
 - ア) 溶液のpHが低いほど Y^{4-} の分率が大きくなるため。
 - イ) 溶液のpHが高いほど Y^{4-} の分率が大きくなるため。
 - ウ) いくつかの金属イオンは、pHが高い領域において水酸化物として沈殿してしまうため。
 - エ) いくつかの金属イオンは、pHが低い領域において水酸化物として沈殿してしまうため。
 - オ) 金属イオンとキレート配位子との結合によって、溶液のpH変化が起こることがあるため。
- (3) $0.010 \text{ mol dm}^{-3}$ のストロンチウムイオン Sr^{2+} を含む溶液 50 cm^3 に、 $0.010 \text{ mol dm}^{-3}$ のEDTA溶液を加えて滴定した。以下の問1) ~ 3) に答えなさい。ただし、 SrY^{2-} の生成定数は $K_f = 4.3 \times 10^8 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$ 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してよい。
 - 1) pH6.0における Y^{4-} の分率を $\alpha_4 = 2.2 \times 10^{-5}$ とすると、 SrY^{2-} の条件付き生成定数 K_f' を有効数字2桁で答えなさい。
 - 2) pH6.0においてEDTA溶液を 50 cm^3 加えた。溶液中にフリーで存在している Sr^{2+} はストロンチウム全濃度の何%を占めるか有効数字2桁で答えなさい。
 - 3) pH10.0においてEDTA溶液を 75 cm^3 加えた。pH10.0における SrY^{2-} の条件付き生成定数を $K_f' = 1.5 \times 10^8 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$ とし、 pSr ($pSr = -\log [Sr^{2+}]$) 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 溶媒抽出に関して、以下の問(1)～(3)に答えなさい。

溶媒抽出は、二つの混ざり合わない溶媒間での液液分配を利用して溶質を分離する方法である。多くの場合、二相は水(水相)と有機溶媒(有機相)である。二相間の物質移動を速やかに行わせるために、を振ってかき混ぜる。これにより、二相のが大きくなる。の使用方法は、混合物を数分間振とうしたのち、静置して両相を分離し、コックを開いての下から下相を流しだす。小規模の場合、遠沈管も利用される。振とう後、毎分数千回転の速度で回転するを用いれば二相はきれいに分離される。

- (1) 上記のにあてはまる器具名、にあてはまる適切な語句、にあてはまる装置名をそれぞれ答えなさい。
- (2) 溶媒抽出では、水相および有機相における溶質の全濃度の比が重要である。四塩化炭素と水において、ヨウ素の分配係数は $K_d = 85$ である。ヨウ素水溶液 90 mL から 5.0 mL の四塩化炭素にヨウ素を抽出するとき、1回の抽出で何%が抽出されるか有効数字2桁で答えなさい。
- (3) ジエチルエーテルと水において、安息香酸の分配係数は $K_d = 24$ である。水相では安息香酸は酸解離するため、分配比 D はpHに依存する。以下の1)～3)に答えなさい。ただし、安息香酸の酸解離定数は $K_a = 6.3 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ とする。
 - 1) 分配比 D の一般式を K_a, K_d , および水相中のヒドロニウムイオンの濃度 $[\text{H}_3\text{O}^+]_a$ を用いて答えなさい。
 - 2) pH 8.0における分配比 D を有効数字2桁で答えなさい。
 - 3) 横軸をpH, 縦軸を $\log D$ としてグラフを作成した。作成したグラフの特徴について以下のア)～ク)の中から選択し、記号で答えなさい。ただし、解答は一つとは限らない。
 - ア) pH 0～3の領域では、 $\log D$ は2.4付近でほとんど変化がない。
 - イ) pH 0～3の領域では、 $\log D$ は1.4付近でほとんど変化がない。
 - ウ) pH 0～3の領域では、傾きが-2の直線になる。
 - エ) pH=6.3付近において屈曲点を示す。
 - オ) pH=4.2付近において屈曲点を示す。
 - カ) pH 6～14の領域では、傾きが1の直線になる。
 - キ) pH 6～14の領域では、傾きが-1の直線になる。
 - ク) pH 6～14の領域では、 $\log D$ は-2.4付近でほとんど変化がない。

総合化学院 総合化学専攻

| | | | |
|------|------------|------|------|
| 科目記号 | A2-7 (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 以下の文章を読み、問 (1) ~ (7) に答えなさい。

タンパク質は、ポリペプチド鎖が適切にフォールディングされて正しい立体構造 (ネイティブ構造) をとることで機能している。一方で、タンパク質の一部が特定の立体構造をとらない天然変性タンパク質が細胞内で多く存在することが、近年、明らかになり注目されている。

細胞内には、ネイティブ構造をもつタンパク質のみが機能するように、タンパク質の品質を厳しく管理するシステムが備わっている。一つは、タンパク質のフォールディングを助ける分子シャペロンと呼ばれる一群のタンパク質である。その中の一つであるHsp70ファミリーのタンパク質はHsp40と共同して働き、 で翻訳された伸長中のポリペプチド鎖のフォールディングを助ける。適切にフォールディングされなかったタンパク質は、多数のサブユニットからなり樽状の形をしている と呼ばれるタンパク質複合体の内部に隔離され、そこでフォールディングされネイティブ構造になる。

④ 正しいフォールディングに失敗した場合、2種の細胞内のタンパク質分解システムが起動する。一つは、分解されるタンパク質にユビキチンが付加され、 と呼ばれる巨大なタンパク質分解装置に送られ分解されるシステムである。もう一つは、オートファジーと呼ばれる細胞の自食作用である。分解されるタンパク質は、オートファジーが起こる際に現れる隔離膜によって包み込まれ、そこに様々なプロテアーゼを内部に含む が融合し、その内部でタンパク質を分解する。

タンパク質ミスフォールディング病は、このような厳しい品質管理システムをすり抜けたタンパク質が不可逆的な凝集体を形成することが原因で引き起こされる病気であり、有効な治療法の開発が求められている。

- (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) タンパク質の立体構造の安定化に関与する結合・相互作用を4つ答えなさい。さらに、その中で最も重要な結合・相互作用は何か答えなさい。
- (3) 天然変性タンパク質の天然変性領域において含有率の高いアミノ酸残基と低いアミノ酸残基の特徴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 | 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) タンパク質の中には変性した後に適切な処理をすることで立体構造が再生するものがある。酵素 X はその一つである。酵素 X を 6M グアニジン塩酸塩を含むバッファー中で 2-メルカプトエタノールを加え一晩インキュベートしたところ、酵素活性が消失した。グアニジン塩酸塩は変性剤であり、 試薬と呼ばれる。2-メルカプトエタノールは 残基間の 結合を 基へと還元する。(イ) その後、グアニジン塩酸塩と 2-メルカプトエタノールをゆっくりと除去すると、立体構造が再生し酵素活性が元に戻った。

以下の問 1) ~ 3) に答えなさい。

- 1) 文章中の空欄 ~ に入る最も適切な語句を答えなさい。
 - 2) グアニジン塩酸塩と同様の働きをする変性剤を答えなさい。
 - 3) 下線部 (イ) においてグアニジン塩酸塩と 2-メルカプトエタノールを除去する方法を答えなさい。
- (5) 多くの分子シャペロンは ATPase 活性をもっている。分子シャペロンがタンパク質のどのような部分を認識して結合し、ATPase 作用によってフォールディングを助けるのか 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。
- (6) 下線部 (ア) の 2 種の細胞内タンパク質分解システムは、変性したタンパク質の分解以外に、それぞれ重要な生理機能を担っている。どのような生理現象にかかわっているのか、分子メカニズムと共にそれぞれ 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) タンパク質ミスフォールディング病の例を一つあげなさい。また、タンパク質の立体構造にどのような異常が起こるのか 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。

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 以下の問 (1) ~ (6) に答えなさい。

相補的 DNA (cDNA) は, mRNA に相補的な塩基配列を持つ DNA であり, 対応する真核生物のゲノム DNA に存在する の配列がない。cDNA を合成するには, 細胞から RNA を抽出する必要がある。全 RNA 画分には, タンパク質のアミノ酸情報を含む mRNA, アミノ酸を運ぶ働きをする , タンパク質合成の場となる複合体の成分である が含まれる。高純度の mRNA を回収するには, mRNA の 3' 側に位置する 配列を標的として, この配列にアニーリングするように調製した DNA を利用する。回収した RNA 画分に, (a) プライマー-DNA と, DNA の構成単位である 4 種類のヌクレオチド, RNA を鋳型にして DNA を合成する逆転写酵素を加えて反応させると, 一本鎖 cDNA を合成することができる。

(i) 逆転写酵素は, RNA 依存性 DNA ポリメラーゼ活性と同時に RNA を分解する活性も有するが, この RNA 分解活性を抑制しておくと高収量で長鎖の cDNA 合成が可能になる。(ii) 最後に, 一本鎖 cDNA に DNA 依存性 DNA ポリメラーゼを加えて, 二本鎖の cDNA を合成する。

- (1) 空欄 ~ に当てはまる適切な語句を答えなさい。
- (2) DNA を構成する 4 種類のヌクレオチドの塩基部分の名前を答えなさい。
- (3) 配列にアニーリングするように調製した下線部 (a) プライマー-DNA の塩基配列を 16 塩基数で示しなさい。
- (4) 下線部 (i) の段階で, RNA 分解活性を抑制するようにした逆転写酵素を利用すると, 高収量で長鎖の cDNA 合成が可能になる理由を説明しなさい。
- (5) DNA 依存性 DNA ポリメラーゼは, 鋳型となる一本鎖 DNA に対して相補的なヌクレオチドを付加するが, この反応は DNA 複製の起点となるプライマーを必要とする。下線部 (ii) の二本鎖 cDNA 合成で用いられるプライマーの由来を答えなさい。

(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)。

(6) 図1は、ラット細胞から α トロポミオシン遺伝子の二本鎖cDNAを合成する実験で、横紋筋から採取した細胞と脳から採取した細胞を使ってmRNAを抽出した場合で異なる大きさの二本鎖cDNAが合成された結果を示す。このように組織特異的なcDNAが合成される理由を簡潔に説明しなさい。

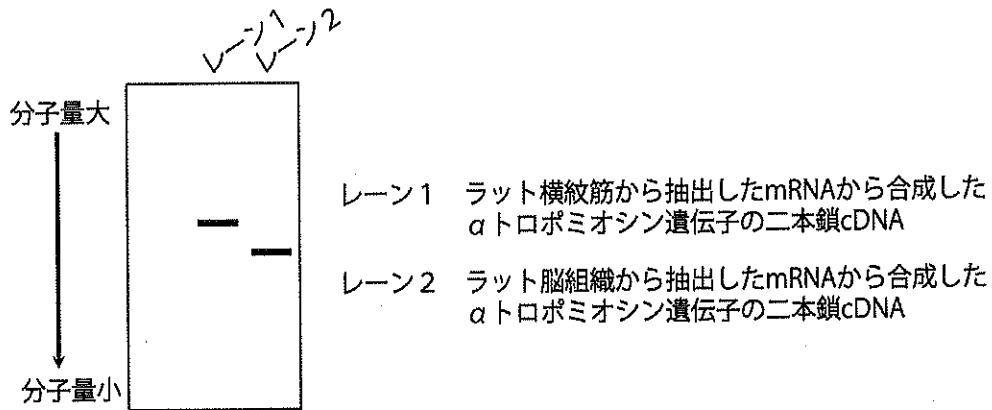


図1 二本鎖cDNAをアガロースゲル電気泳動で分離し、DNAを臭化エチジウムで染色して検出した写真の模式図