

2025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

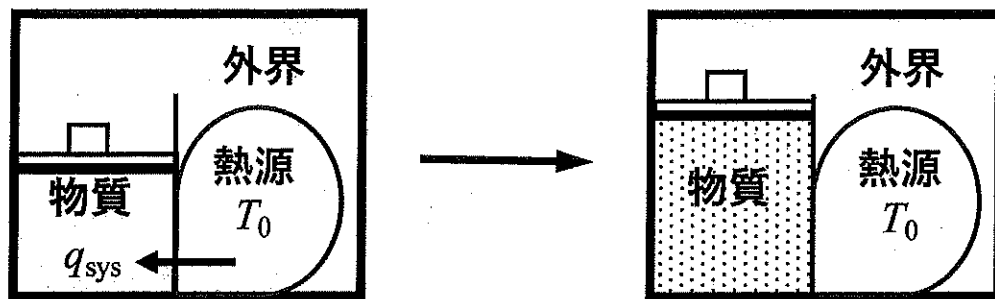
- (1) 上記の試験科目の中から**合計4科目**を選択して解答しなさい。
- (2) 配点は1科目50点、合計200点である。
- (3) 解答は各試験科目につき1枚の答案用紙に書きなさい。
また、各答案用紙には**科目記号**、**試験科目**および**受験番号**を必ず記入しなさい。解答を用紙の表面に書ききれない場合は、同じ答案用紙の裏面に記入してもよい。ただしその場合は、裏面に記入があることを明記すること。
- (4) 答案用紙は全部で4枚ある。**4枚ともすべて提出しなさい。**
- (5) 草案用紙は全部で2枚あり、1枚にはマス目が印刷されている。
草案用紙は提出する必要はない。

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)。

設問 ある物質を閉じ込め、ある一定の温度(T_0)の熱源 (外界) と接触させ、物質 (系) にある変化を引き起こした。このとき、物質 (系) が外界から受け取る熱を q_{sys} 、この変化に伴う物質 (系) のエントロピー変化を ΔS_{sys} とする。物質 (系) と外界を合わせた全体は孤立系であり、そのエントロピー変化を ΔS_{all} とする。問 (1) ~ (7) に答えなさい。



- (1) この物質 (系) の変化が熱力学的に自発変化の方向である場合の条件 (熱力学第2法則) を式として、答えなさい。
- (2) q_{sys} と T_0 を用いて、外界のエントロピー変化 (ΔS_{surr}) を表す式を答えなさい。
- (3) q_{sys} と T_0 と ΔS_{sys} を用いて、全体のエントロピー変化 (ΔS_{all}) を表す式を答えなさい。
- (4) この変化が一定圧力で起こる場合、物質 (系) が外界から受け取る熱 (q_{sys}) は物質 (系) のエンタルピー変化 (ΔH_{sys}) と一致する。この関係を利用し、この変化に伴う物質 (系) のギブスエネルギー変化 (ΔG_{sys}) と ΔS_{all} の関係式を導出しなさい。また、この変化が可逆変化となるための ΔG_{sys} の条件を答えなさい。
- (5) 物質 (系) の変化として、大気圧下、330 K、2.00 mol の1-ブタノールを用い、これを 300 K の熱源と接触させ、1-ブタノールの温度を 300 K へと変化させた。この変化の ΔS_{all} を有効数字 2 桁で求め、この変化が熱力学的な自発変化の方向であるかどうかを答えなさい。1-ブタノールのモル定圧熱容量は $177 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ であり、温度・圧力によらず、一定とする。

(つづく)

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)。

- (6) 物質 (系) の変化として、大気圧下、温度 T_0 、物質量 n_0 mol の完全気体を用い、これを T_0 の熱源と接触させ、等温可逆的に体積を半分にした。この変化について q_{sys} および ΔS_{sys} を示す式を導出しなさい。完全気体の気体定数は R とする。また、この変化の ΔS_{all} を求め、この変化が熱力学的な自発変化の方向であるかどうかを答えなさい。
- (7) 物質 (系) の変化として、標準状態において、1.00 mol オクタン (液体)、1.00 mol の酸素 (気体)、1.00 mol の水素 (気体) から、2.00 mol の1-ブタノール (液体) を生成する化学変化を考える。この変化の ΔH_{sys} および ΔS_{sys} を有効数字3桁で求めなさい。また、 ΔG_{sys} を有効数字3桁で求め、この変化が熱力学的な自発変化の方向であるかどうかを答えなさい。標準状態における温度は298.15 K とする。

熱力学的パラメーター

水素 (気体) : 標準モルエントロピー : $130.68 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

酸素 (気体) : 標準モルエントロピー : $205.14 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

オクタン (液体) : 標準生成エンタルピー : $-250.1 \text{ kJ mol}^{-1}$

標準モルエントロピー : $361.2 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

1-ブタノール (液体) : 標準生成エンタルピー : $-327.3 \text{ kJ mol}^{-1}$

標準モルエントロピー : $225.8 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

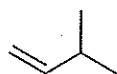
総合化学院 総合化学専攻

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

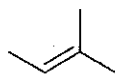
(注) 解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

設問 以下の問 (1) ~ (4) に答えなさい。

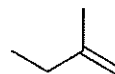
(1) 以下の化合物 **A**~**C**について、以下の問1) および 2) に答えなさい。



A



B



C

- 1) 化合物 **A**~**C**の水素化熱を比較し、例にならって大きい順に不等号を用いて記号で答えなさい (例: $a > b > c$)。
- 2) **A**の HBr 付加反応では主生成物として不斉炭素を持たない 化合物 **X**が生成する。**X**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) 以下の化合物 **D**~**G**について、以下の問1) および 2) に答えなさい。



D



E



F



G

- 1) **D**~**G**について、芳香族求電子置換反応の反応性が高いものから順に記号で記しなさい。
- 2) 化合物 **E**および **F**に対して、それぞれ適切な条件で求電子的モノニトロ化反応を行った際の主生成物の構造式を記しなさい。

総合化学院 総合化学専攻

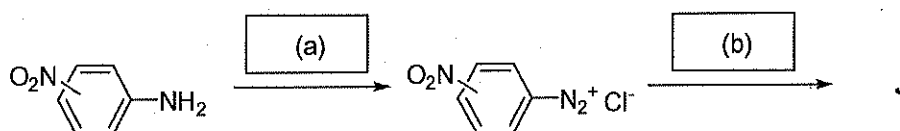
科目記号	A 1-2 (2/2)	試験科目	基礎有機化学
------	-------------	------	--------

(注) 解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

(3) 以下の文章を読み、問1)～3)に答えなさい。

化合物 **H**, **I**, **J** はニトロフェノールの異性体である。フェノールに対して硝酸を作用させると **H** と **I** が得られた。一方、⁽ⁱ⁾ **J** は同じ置換様式をもつニトロアニリンからジアゾニウム塩を経由して得ることができる。**H** は最も大きな双極子モーメントをもち、⁽ⁱⁱ⁾ **H** は **J** よりも酸性度が高い。また、⁽ⁱⁱⁱ⁾ **H**, **I**, **J** の沸点は 9.3 kPa の減圧下でそれぞれ 201 °C, 100 °C, 194 °C である (*一部分解を伴う)。

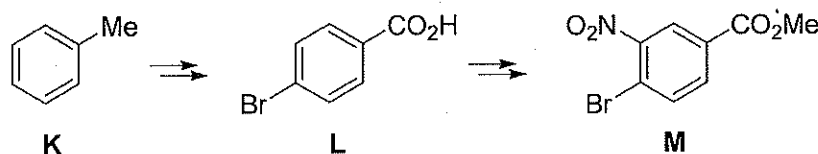
1) 下線部(i)に対応する反応に必要な反応剤または反応剤の組み合わせ(a)および(b)を記しなさい。



2) 下線部(ii)の理由を、「共鳴」という語句を用いた文章で説明しなさい。また、その特徴がわかるように**H**および**J**から生じる共役塩基の構造を記しなさい。

3) 下線部(iii)に示すように、化合物**I**の沸点は**H**や**J**よりもはるかに低い。その理由について、「水素結合」という語句を用いた文章で説明しなさい。また、その特徴がわかるように化合物**I**の構造を記しなさい。

(4) 化合物 **K** を出発原料として用い、合成中間体 **L** を経由して化合物 **M** を多段階合成する方法を示しなさい。ただし、各段階の生成物と反応剤を明示すること。



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 以下の問 (1) ~ (6) に答えなさい。

- (1) 原子価反発 (VSEPR) 則を用いて, 以下の分子 (1) ~ (3) の立体構造について, 例にならって中心原子の孤立電子対を含めて記しなさい。

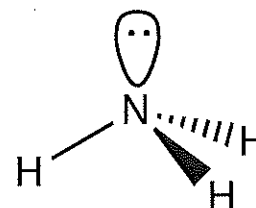


図1 例: NH_3

- 1) BF_3 , 2) SCl_4 , 3) XeF_4
- (2) 以下の錯体 (a)~(d)の日本語名を答えなさい。
 (a) $[\text{Cd}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$, (b) $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$, (c) $[\text{Mn}(\text{en})_3]^{3+}$, (d) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_3)_3]$
- (3) 問 (2) の錯体(a)から, ビス (アンミン) 錯体を形成する際の全生成定数 β_2 と, 1,2-ジアミノエタンによる錯形成の生成定数 K_{f1} を比較すると, 後者が大きくなる。この理由を説明しなさい。
- (4) 問 (2) で示した錯体 (b), (c), (d) の構造式を, 例にならって記しなさい。幾何異性体, 光学異性体がある場合は, 全て記しなさい。

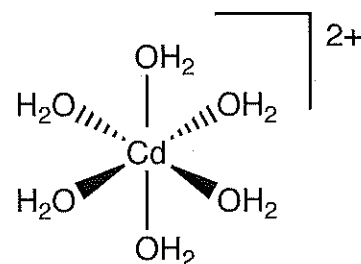


図2 (a) $[\text{Cd}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$

(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)。

(5) さまざまな酸化状態をとるマンガンに関する以下の問1)～3)に答えなさい。標準電極電位を E° とする。

1) 図1にマンガンの酸性溶液中におけるフロスト図を示す。最も安定な酸化状態はどれか答えなさい。

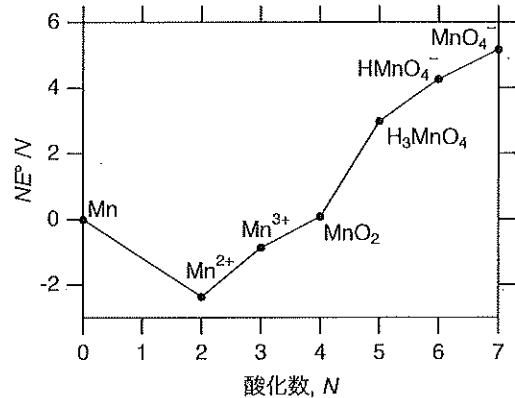
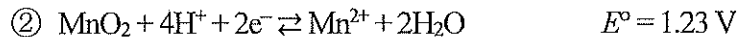
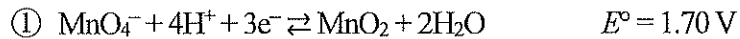


図3

2) 酸性水溶液中での Mn^{3+} の安定性について説明しなさい。

3) 以下の二つの半反応式を参考に、酸性条件で MnO_4^- から Mn^{2+} が生成する還元反応の半反応式を書きなさい。また、 E° を有効数字3桁で答えなさい。



(6) 図4に示す、標準反応ギブズエネルギー ΔG° の温度依存性 (エリンガム図) について下記の問1), 2) に答えなさい。

1) 点線①および②は炭素の酸化反応である。①および②の反応式を書きなさい。また、なぜ①が負の傾きになるか、説明しなさい。

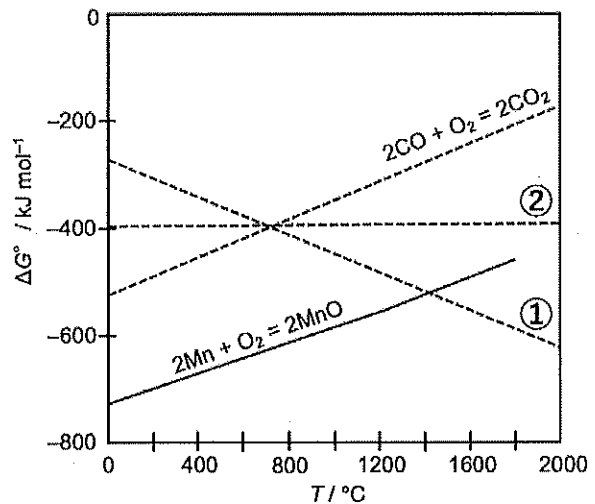


図4

2) 図4のエリンガム図を読み取り、 MnO を Mn に還元する方法について説明しなさい。

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) ~ (3) に答えなさい。

(1) 100 gのグルコースを100.0 cm³の水に溶解させた。このグルコース溶液の質量パーセント濃度と質量モル濃度をそれぞれ有効数字2桁で単位を含めて答えなさい。ただし、水の密度は1.00 g cm⁻³、グルコースの分子量は180とする。

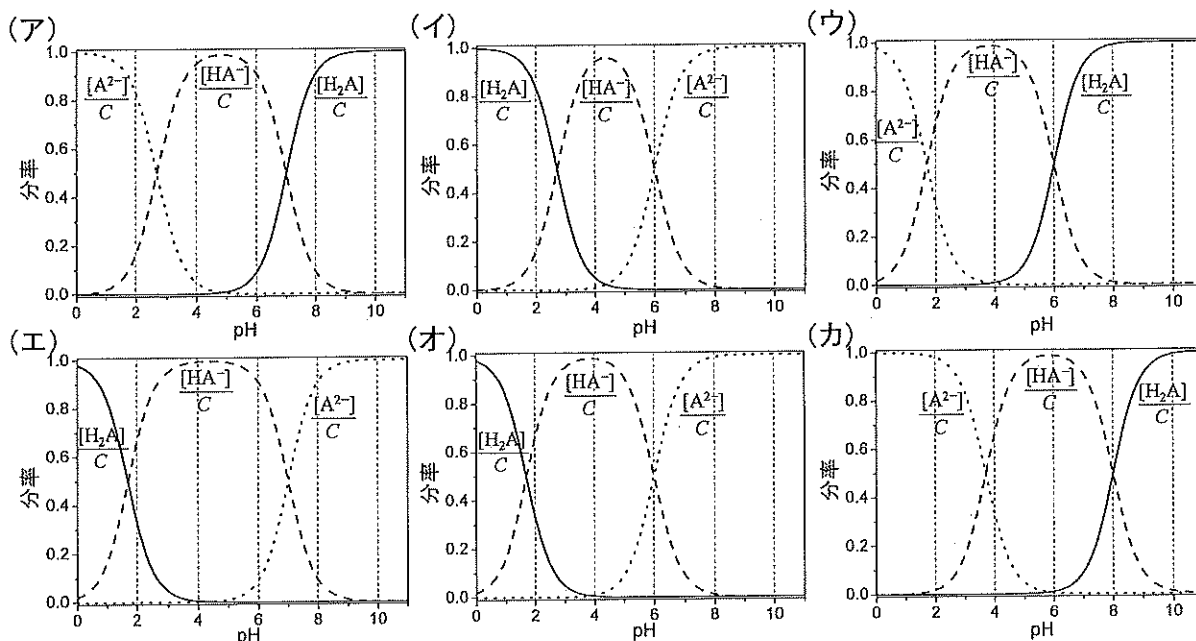
(2) 二塩基酸 H₂A の酸解離平衡に関する以下の問 1) ~ 5) に答えなさい。ただし、H₂A の第一酸解離定数 K_{a1} は、 $K_{a1} = 2.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ 、第二酸解離定数 K_{a2} は、 $K_{a2} = 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ とする。なお、H₂A の全濃度は C とする。

1) H₂A の第一酸解離 ($\text{H}_2\text{A} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HA}^-$) の平衡定数の式を答えなさい。

2) $3.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ の H₂A 溶液の pH を有効数字2桁で答えなさい。

3) A²⁻ の分率 ($[\text{A}^{2-}]/C$) を K_{a1} 、 K_{a2} 、 $[\text{H}_3\text{O}^+]$ を用いて表しなさい。

4) H₂A、HA⁻、A²⁻ それぞれの分率の pH 依存性を表すグラフとして最も適切なものを下の (ア) ~ (カ) の中から一つ選び記号で答えなさい。



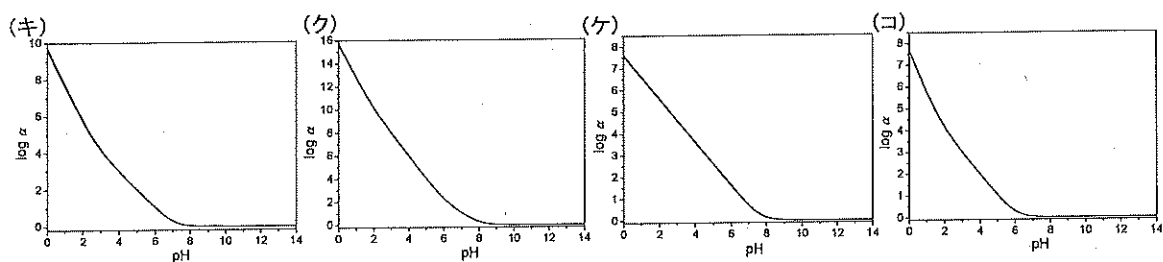
(つづく)

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 1-4 (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)。

- 5) 副反応係数 α の対数 ($\log \alpha$) のpH依存性を表すグラフとして最も適切なものを下の (キ) ~ (コ) の中から一つ選び記号で答えなさい。ただし、 A^{2-} の分率 ($[A^{2-}]/C$) の逆数を副反応係数 α ($\alpha = C/[A^{2-}]$) とする。



(3) 以下の光分析に関する問 1), 2) に答えなさい。

- 1) ある蛍光色素を用いて種々の濃度の水溶液を調製した。光路長1.00 cmの光学セルを用いて吸収極大波長550 nmにおける吸光度を濃度に対してプロットしたところ、下の図のようになった。最小二乗法によりプロットをフィッティングしたところ、モル吸光係数 ($\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1}$) を得た。各プロットの値を表1に示す。モル吸光係数を有効数字3桁で答えなさい。ただし、最小二乗法による直線の傾きは濃度 x と吸光度 y の共分散を x の分散で割ることにより得られる。

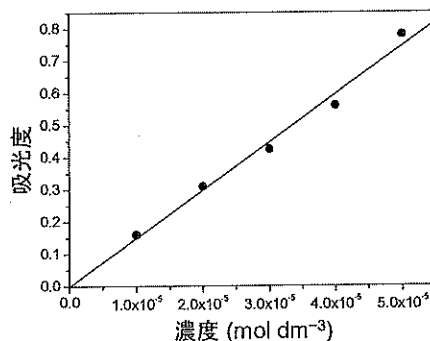


表1

濃度 (mol dm^{-3})	吸光度
1.00×10^{-5}	0.160
2.00×10^{-5}	0.310
3.00×10^{-5}	0.425
4.00×10^{-5}	0.560
5.00×10^{-5}	0.780

- 2) 吸光度が十分に小さい濃度条件では、蛍光強度 F が濃度 C に対して比例し、検量線は必要だが、蛍光法を用いて定量分析を行うことが可能となる。Beer-Lambertの法則を用いて蛍光強度が濃度に対して比例することを示しなさい。ただし、蛍光強度 F は吸収された励起光量に比例し、入射光強度は I_0 、透過光強度は I 、モル吸光係数は ϵ 、光路長は l 、そして e^x のマクローリン展開において、 $x \ll 1$ のとき $e^x = 1 + x$ が成り立つものとする。

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) ~ (5) に答えなさい。

グルタチオン S-トランスフェラーゼ (GST) は、寄生虫を含むほとんどの真核生物に存在しており、疎水性の薬物などにグルタチオンを付加する反応を触媒する酵素である。この反応はグルタチオン抱合と呼ばれ、解毒、代謝、酸化ストレス応答などに関与している。また、GST は大腸菌などを用いたタンパク質発現系において、タンパク質精製のためのアフィニティクロマトグラフィーにおける GST タグとして用いられる。

- (1) グルタチオンはトリペプチドであり、生合成においてはまずγ-グルタミルシステイン合成酵素により Glu 側鎖カルボキシ基と Cys アミノ基の間でアミド結合が形成され、次にグルタチオン合成酵素が Cys カルボキシ基と Gly アミノ基を結合する。グルタチオンの構造式を記しなさい。
- (2) 図1に示す日本住血吸虫 GST の 73~80 位 (二重下線部分) を例にならって三文字表記で記しなさい。(例: Gly-Gly-Gly)

MSPILGYWKI KGLVQPTRLL LEYLEEKYEE HLYERDEGDK WRNKKFELGL 50
 EFPNLPYYID GDVKLTQSMA IIRYIADKHN MLGGCPKERA EISMLEGAVL 100
 DIRYGVSRIA YSKDFETLKV DFLSKLPEML KMFEDRLCHK TYLNGDHVTH 150
 PDFMLYDALD VVLYMDPMCL DAFPKLVCFK KRIEAIPOID KYLKSSKYIA 200
 WPLQGWAQTF GGGDHPPK 218

図1 グルタチオン S-トランスフェラーゼのアミノ酸配列

- (3) 熱帯熱マラリア原虫の GST について SDS-PAGE, ゲルろ過クロマトグラフィー, 酵素活性測定の実験を行った (図2, 表1)。これらの結果より, GST の構造と活性との関係およびこれらに対するグルタチオンの効果について, 理由とともに 200 字程度で答えなさい。図を用いてもよい。

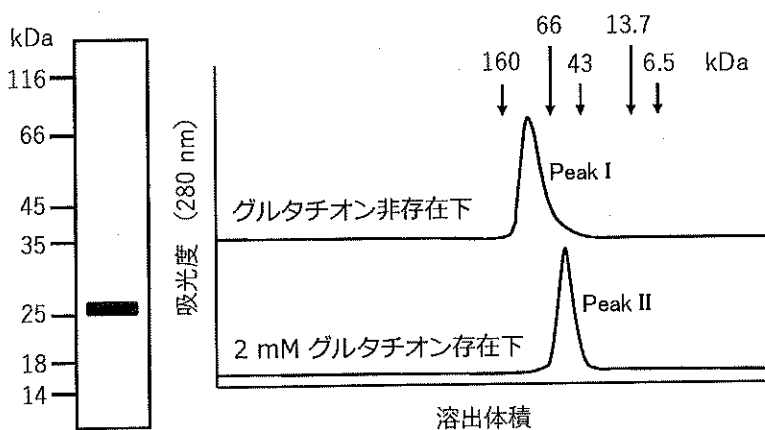


図2 SDS-PAGEとゲルろ過クロマトグラフィーの結果

表1 ピークと活性の変化

グルタチオン濃度 (mM)	Peak Iの割合 (%)	酵素活性 (%)
0	100	0
0.2	50	50
1.0	0	100

(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)。

- (4) グルタチオン抱合に類似した異物や生体内物質の修飾にグルクロン酸抱合がある。グルクロン酸は、グルコースの6位のヒドロキシメチル基の部分が酸化されてカルボキシ基に変換されたカルボン酸である。問1), 2)に答えなさい。

- 1) グルクロン酸の構造式をハース式で描きなさい。
- 2) グルタチオン抱合やグルクロン酸抱合は基質化合物の性質をどのように変化させるか答えなさい。

- (5) タンパク質XのN末端にGSTタグを有する融合タンパク質を大腸菌発現系によって調製し、大腸菌の細胞溶解液を得た。図3はアフィニティクロマトグラフィーの5つの操作と結果を示している。問1), 2)に答えなさい。

- 1) 操作②, ③, ④に最も適切な溶液をそれぞれ(ア)～(キ)より選び、記号で答えなさい。

(ア) 蒸留水, (イ) 細胞溶解液, (ウ) LB培地, (エ) 緩衝液A,
 (オ) 50 mM グリシンを含む緩衝液A,
 (カ) 50 mM グルタチオンを含む緩衝液A,
 (キ) 50 mM イミダゾール塩酸塩を含む緩衝液A

- 2) 目的の融合タンパク質は①～⑤のどの分画に含まれるか、番号で答えなさい。

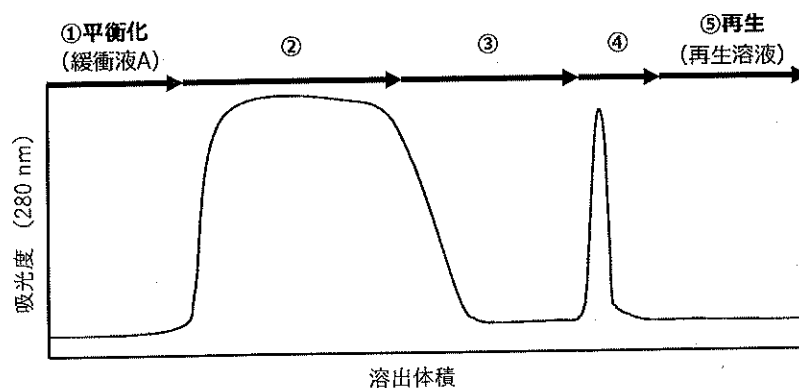


図3 GST融合タンパク質のアフィニティクロマトグラフィー

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、以下の問 (1) ~ (5) に答えなさい。

真核生物において、全ての組織で発現するハウスキーピング遺伝子は常時転写されていると考えられ、転写開始部位の上流にシトシン塩基とグアニン塩基に富む ア をもつ。一方、ある種の細胞で選択的に発現している遺伝子は、転写開始部位を含む 40~50 塩基のコアプロモーターをもつ。RNA ポリメラーゼ II のコアプロモーター配列として、転写開始部位 25~31 位のアデニン塩基とチミン塩基に富む イ がある。

転写された mRNA は、転写後に 5'キャップ構造と ウ により修飾される。また、スプライシングにより エ が除去され、成熟した mRNA が生成される。これらの過程は細胞内の オ において行われる。成熟した mRNA は カ へ移行し、タンパク質を合成する過程である翻訳が行われる。

真核生物のリボソームの キ 部位に、その部位にある mRNA のコドンと相補的な ク を持つアミノアシル tRNA が結合する。ケ 部位にある mRNA のペプチジル基が キ 部位の tRNA のアミノアシル基に移され、新規のペプチド結合を形成する。リボソームから出てきた新生ポリペプチド鎖には、シャペロンが結合して コ が促進される。また、^{a)} 成熟したタンパク質は共有結合による修飾を受けて、局在や機能に変化をもたらす場合がある。

- (1) ア ~ コ に入る最も適切な語句をそれぞれ答えなさい。
なお、オ と カ は、該当する細胞内部位について答えなさい。

- (2) 次の DNA 断片の相補鎖を書きなさい。また、次の DNA 断片をセンス鎖としたときの RNA 転写産物を 5'末端側から書きなさい。

5' - GATCGCTGGACGTTGCCAAA - 3'

- (3) 下線部 (a) について以下の問いに答えなさい。

- 1) 翻訳後のタンパク質は、側鎖にさまざまな共有結合による修飾を受ける。タンパク質分解の目印となる翻訳後修飾の名称およびその翻訳後修飾を受けるアミノ酸を 3 文字表記で答えなさい。
- 2) 側鎖の翻訳後修飾のうち、リン酸化を受けるアミノ酸を 3 つ挙げ、それぞれ 3 文字表記で答えなさい。

(つづく)

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 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)。

(4) DNA と RNA はともに核酸と呼ばれ、塩基、糖およびリン酸からなるヌクレオチドが連結することにより形成される。動物細胞の mRNA は、フェノール/クロロホルム法により抽出・精製することで得られる。フェノール/クロロホルム抽出では、pH7~8 の溶液を用いることで水層に DNA と RNA が抽出され、タンパク質を除去することができる。一方、(B) より低い pH の溶液を用いると、DNA と RNA のいずれかの核酸がフェノール相に抽出されるため、もう一方の核酸を精製することができる。以下の問いに答えなさい。

- 1) RNA の中には、触媒活性を示すものが存在する。このような触媒機能をもつ RNA の名称を答えなさい。
 - 2) 上記の操作の中で、下線部 (B) について以下の問いに答えなさい。
 - (a) 酸性 pH の条件を用いたときに、DNA と RNA のどちらがフェノール相に抽出されるか答えなさい。
 - (b) この理由について DNA と RNA の構造の違いの観点から、100 字程度で答えなさい。
- (5) 真核生物の遺伝子発現を制御する機構の一つとして、DNA メチル化が存在する。以下の問いに答えなさい。

- 1) この DNA メチル化反応を行う酵素の名前を答えなさい。
- 2) DNA のメチル化は、シトシン塩基の次にグアニン塩基が続く配列中のシトシン塩基で起こる。バイサルファイト (亜硫酸水素塩) 処理により、DNA 配列中のシトシンはウラシルへと化学変換される。この化学変換を用いることで、DNA メチル化の部位を同定することが可能である。この手法の原理について、100 字程度で説明しなさい。