

2025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 以下の問 (1) ~ (3) に答えなさい。

(1) 水素分子に関して以下の問 1) ~ 4) に答えなさい。

- 1) 水素原子 A, B の 1s 原子軌道をそれぞれ $\phi_{1sA}(\mathbf{r})$, $\phi_{1sB}(\mathbf{r})$ で表したとき, 水素分子の結合性軌道 $\phi_1(\mathbf{r})$ および反結合性軌道 $\phi_2(\mathbf{r})$ はどのように表されるか答えなさい。ただし $\phi_{1sA}(\mathbf{r})$ と $\phi_{1sB}(\mathbf{r})$ の重なり積分を S とする。
- 2) 水素分子が安定に存在するのに対しヘリウム二量体が分子として安定に存在できない理由を, 原子軌道から分子軌道が形成されるエネルギー準位図を使って説明しなさい。
- 3) 水素分子と水素分子イオン (H_2^+) について, 横軸に原子間距離, 縦軸にポテンシャルエネルギーをとったポテンシャルエネルギー曲線を違いが分かるようにひとつのグラフに描きなさい。
- 4) 水素分子と水素分子イオン (H_2^+) の基底状態の電子波動関数について, どちらの方が空間的により広がっているか答えなさい。違いが生じる理由についても説明しなさい。

(2) 水素原子に関して以下の問 1), 2) に答えなさい。

水素原子の電子シュレーディンガー方程式は, 極座標で原子単位系を用いると以下のように書かれる。

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\mathbf{L}^2}{2r^2} - \frac{1}{r} \right] \Psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = E_n \Psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$$

ここで, $\mathbf{L}^2$ は軌道角運動量の大きさの二乗を表す演算子であり, n, l, m はそれぞれ主量子数, 方位量子数, 磁気量子数である。 Ψ_{nlm} は, 動径波動関数 R_{nl} と球面調和関数 Y_{lm} の積で表すことができる。

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi)$$

球面調和関数 Y_{lm} に対しては以下の固有値方程式が成立する。

$$\mathbf{L}^2 Y_{lm}(\theta, \phi) = l(l+1) Y_{lm}(\theta, \phi)$$

(つづく)

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

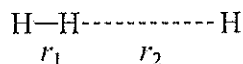
(注) 解答は答案用紙に記入すること (答案用紙 1 枚)。

- 1) 電子波動関数が次式で表されるとき、電子のエネルギーを繰り返し観測するとき、どのような値がどのような確率で観測されるかについて説明しなさい。

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{100} + \Psi_{200})$$

- 2) $\Psi_{100}(r, \theta, \phi) = A \exp(-r)$ としたとき、シュレーディンガー方程式に代入することにより E_1 を導きなさい。導く過程も書くこと。ただし、 A は規格化定数である。

- (3) 基底状態にある水素分子と水素原子を下に示すように直線上に配置する。以下の問 1) ~ 3) に答えなさい。



- 1) 各水素原子は 1s 原子軌道を 1 つずつ持っているので、 $\text{H}_2 + \text{H}$ の系では全体として 3 つの軌道が存在する。 H_2 分子と H 原子が十分離れているとき、これら 3 つの軌道のエネルギー準位図を描きなさい。電子がどのように詰まっているかも描き込むこと。各軌道がどのような軌道に対応するかについても答えなさい。
- 2) 水素分子の原子間距離を r_1 、真ん中の水素原子と右端の水素原子との原子間距離を r_2 とする。
 - (a) H_2 分子と H 原子が十分離れているとき (r_2 が十分大きいとき)、横軸に r_1 、縦軸にポテンシャルエネルギーをとったグラフを描きなさい。
 - (b) 右端の水素原子を水素分子に近づけると (r_2 を小さくしていくと) 真ん中の水素原子と結合を作ろうとして水素分子の結合が弱くなる。このときの r_1 に対するポテンシャルエネルギーの曲線を、(a) で書いたグラフの上に破線で描きなさい。
- 3) 横軸に r_1 、縦軸に r_2 をとり、紙面に垂直な方向にポテンシャルエネルギーをとった三次元図を考える。地図で山の高さを等高線で表すように、ポテンシャルエネルギーの高さが同じところをつないで等高線図を描きなさい。

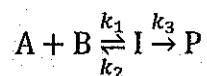
総合化学院 総合化学専攻

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

(注) 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、問 (1), (2) に答えなさい。

2分子反応により A と B が反応して中間体 I が生じたあとに、I が単分子で反応して生成物 P が生じる反応を考える。ただし、ある時刻 t における A, B, I, P の濃度をそれぞれ $[A]$, $[B]$, $[I]$, $[P]$ とする。



反応速度定数 k_2, k_3 が $\square$ (ア) のとき、反応物 A, B と中間体 I は平衡状態にあるとみなせる (前駆平衡)。この平衡定数 K は、反応に関与する物質の濃度を用いると $K = \square$ (イ) と書ける。また、反応速度定数を用いると $K = \square$ (ウ) と書ける。したがって (ア) が成り立つとき、反応速度定数と $[A]$, $[B]$ でこの反応の速度式を表すと、

$$\frac{d[P]}{dt} = \square \text{ (エ)}$$

となり、この反応は2次反応になる。

(1) 空欄 $\square$ (ア) にあてはまる式を以下から1つ選び、答えなさい。

$$k_2 \approx k_3$$

$$k_2 \neq k_3$$

$$k_2 \leq k_3$$

$$k_2 \geq k_3$$

$$k_2 \ll k_3$$

$$k_2 \gg k_3$$

(2) 空欄 $\square$ (イ) ~ $\square$ (エ) にあてはまる式を答えなさい。

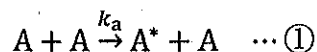
総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 2-2 (2/2)	試験科目	物理化学 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2 以下の文章を読み、問(1)～(3)に答えなさい。

気相における異性化反応 $A \rightarrow P$ を考える。リンデマン-ヒンシェルウッド機構では、次の3つの素反応でこの反応を説明する。ここで A^* は、エネルギー的に励起した A 分子である。



式①は、分子 A が別の A 分子と衝突して、エネルギー的に励起する2分子過程である。式①で生じた A^* は、2通りの経路を辿る。ひとつは式②の経路で、 A^* は別の分子 A と衝突して過剰なエネルギーを失って元に戻る。もうひとつは式③の経路で、 A^* は自発的に異性化して P になる。式①～③の機構によると、 A^* の濃度の時間変化は、

$$\frac{d[A^*]}{dt} = \boxed{\hspace{2cm}} \quad (\text{オ})$$

となる。ここで A^* の濃度が低くて一定の濃度であると仮定して近似すると、 $[A^*] = \boxed{\hspace{2cm}} \quad (\text{カ})$ となる。したがって、 P の生成速度式を反応物の濃度 $[A]$ で表すと、

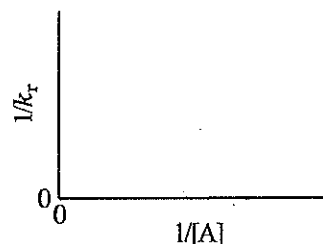
$$\frac{d[P]}{dt} = \boxed{\hspace{2cm}} \quad (\text{キ})$$

となる。この速度式から、 A の濃度が十分に高いときには、式 $\boxed{\text{ク}}$ が律速段階の $\boxed{\text{ケ}}$ 次反応となる。逆に A の濃度が十分に低いときには、式 $\boxed{\text{コ}}$ が律速段階の $\boxed{\text{サ}}$ 次反応となる。

(1) 空欄 $\boxed{\text{オ}}$ ～ $\boxed{\text{キ}}$ にあてはまる式を答えなさい。

(2) 空欄 $\boxed{\text{ク}}$ ～ $\boxed{\text{サ}}$ にあてはまる式番号①～③または反応次数を答えなさい。

(3) リンデマン-ヒンシェルウッド機構によると、 $d[P]/dt = k_r[A]$ で定義される実効的な速度定数 k_r は、濃度 $[A]$ に依存する。異性化反応 $A \rightarrow P$ がこの機構で進むとき、 $1/k_r$ を縦軸、 $1/[A]$ を横軸にしたグラフの概形を描きなさい。

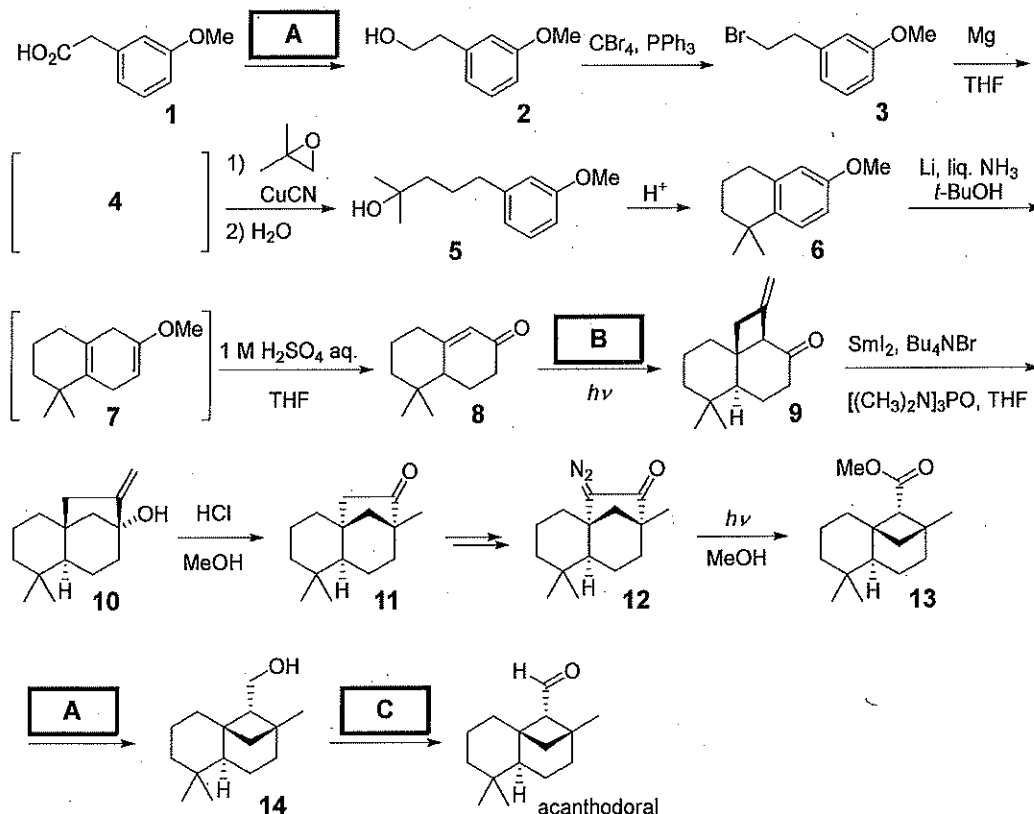


総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 2-3 (1/1)	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 以下に示す acanthodoral の合成スキームについて、問 (1) ~ (6) に答えなさい。



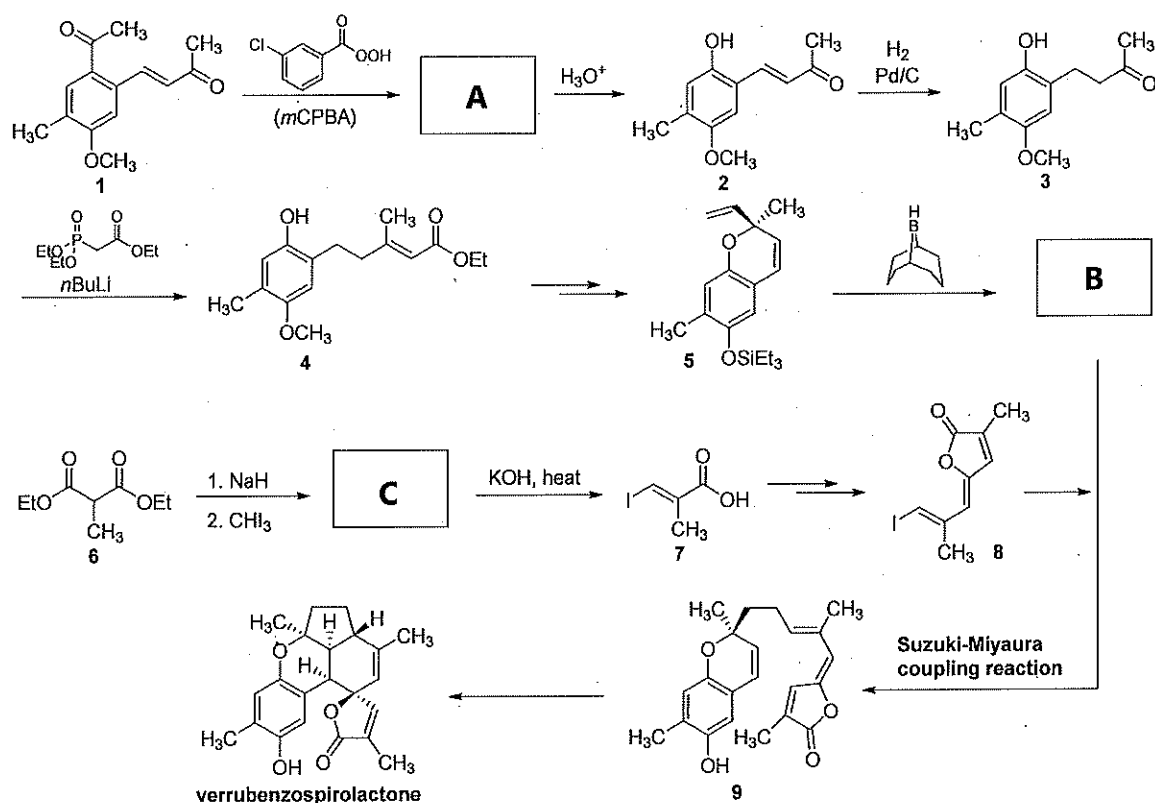
- (1) **A**~**C**にあてはまる反応剤または反応剤の組み合わせを記しなさい。
- (2) **4**の構造式を記しなさい。
- (3) 化合物 **5**から **6**への反応の機構を曲がった矢印を用いて示しなさい。また、この反応で生じる異性体の構造式を記しなさい。
- (4) 中間体 **7**から **8**への反応の機構を曲がった矢印を用いて記しなさい。
- (5) 化合物 **10**および **11**の構造式をデカリン骨格の配座に注意して立体的に記しなさい。また、化合物 **10**から **11**への反応は semi-pinacol転位である。その反応機構を曲がった矢印を用いて記しなさい。
- (6) 化合物 **12**から **13**への反応は窒素分子の脱離で生じるカルベン種の転位を伴って進行する。カルベン種から **13**への反応の機構を曲がった矢印を用いて記しなさい。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 2-4 (1/3)	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 以下に示す verrubenzospirolactone の合成スキームについて、問(1)～(5)に答えなさい。

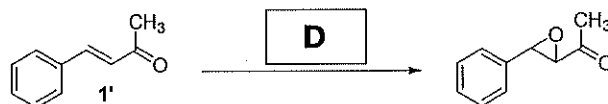


(1) 化合物 1 から **A** が生成する反応について問(1)～(3)に答えなさい。

1) 合成中間体 **A** の構造式を記しなさい。

2) $m\text{CPBA}$ はアルケンのエポキシ化にも利用される反応剤であるが、この反応において 1 の炭素-炭素二重結合がエポキシ化されない理由を簡潔に記しなさい。

3) 1 と同様の構造を有する化合物 1' の炭素-炭素二重結合をエポキシ化する反応に必要な反応剤または反応剤の組み合わせ **D**を記しなさい。



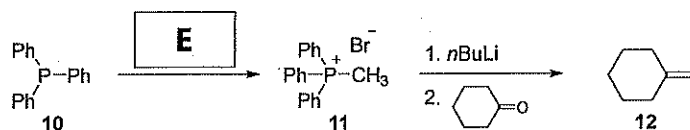
(つづく)

総合化学院 総合化学専攻

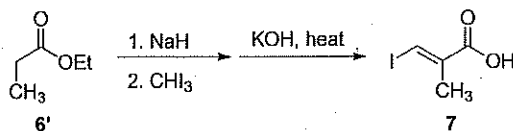
科目記号	A 2-4 (2/3)	試験科目	有機化学2
------	-------------	------	-------

(注) 解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

- (2) 化合物 **3** から **4** が生成する反応は Horner-Wadsworth-Emmons 反応と呼ばれ Wittig 反応と同様の機構で進行する。下に示す Wittig 反応を含む一連の分子変換について、次の問1), 2) に答えなさい。



- 1) **10**から **11**への変換に必要な反応剤または反応剤の組み合わせ **E**を記しなさい。
 - 2) **11**から **12**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。副生成物もあわせて記しなさい。
- (3) 合成中間体 **B** の構造式を記しなさい。
- (4) 化合物 **6** から合成中間体 **C** を経て **7** が生成する反応について問1), 2) に答えなさい。
- 1) **C** の構造式を記しなさい。
 - 2) **6** から **7** への変換の代わりに **6'** を用いる下記の反応がこの合成経路で採用されなかった理由として考えられるものを記しなさい。



(つづく)

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 2-4 (3 / 3)	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)。

(5) 化合物 **9** から verrubenzospinolactone を生成する反応について問1), 2) に答えなさい。

1) この反応の条件として最も適切なものを, 以下の (a)~(f) から選び記号で記しなさい。

- | | | |
|-----------|-----------|---------|
| (a) 紫外線照射 | (b) 可視光照射 | (c) 加熱 |
| (d) 強酸性 | (e) 強塩基性 | (f) 還元剤 |

2) 問1) で答えた反応条件で進行する理由を説明した下記の文章の空欄 (ア) と (イ) に当てはまる単語の組み合わせとして最も適切なものを, 以下の (a)~(f) から選び記号で記しなさい。

「この反応は (ア) 型で進行し, (イ) 状態で対称許容なため。」

選択肢	(ア)	(イ)
(a)	2π	基底
(b)	2π	励起
(c)	2π	遷移
(d)	3π	基底
(e)	3π	励起
(f)	3π	遷移

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 2-5 (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) GaAs に関する以下の文章を読み、問 1) ~ 5) に答えなさい。

GaAs は As による最密充填構造の あ の い を Ga が占有する閃亜鉛鉱型構造を有する化合物半導体である。GaAs は、高速通信用の半導体素子材料として多用されているほか、赤色・赤外光の発光ダイオードや半導体レーザーにも使用されている。一方、青色発光ダイオードで有名な、GaN はウルツ鉱型構造を有している。

- 1) 文中の空欄 あ にあてはまる用語と い にあてはまる数値を答えなさい。
- 2) 閃亜鉛鉱型構造とウルツ鉱型構造の違いを説明しなさい。
- 3) GaAs の単位格子において、原点を Ga が占有するとき、Ga が占有する残りの位置の分率座標と As が占有する位置の分率座標をすべて答えなさい。ただし並進操作以外の対称操作によって等価となる位置は異なるものとする。
- 4) 以下に示す結晶構造因子 $F(hkl)$ を用いて、GaAs の粉末 X 線回折図形における 200 反射の結晶構造因子を求め、答えなさい。ただし、Ga と As の原子散乱因子は、それぞれ f_{Ga} および f_{As} とする。

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j \exp\{2\pi i(hu_j + kv_j + lw_j)\}$$

- 5) GaAs の粉末 X 線回折図形の 200 反射のピーク強度に対して、同じ結晶構造を持つ ZnS の 200 反射のピーク強度が高い理由を説明しなさい。

(つづく)

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 2-5 (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) 遷移金属元素は結晶場の影響を受け様々な物性を示す。以下の文章を読み、問1)～5)に答えなさい。

- 1) FeSO_4 水溶液に 1,10-phenanthroline を加えると赤色を呈した。生成する錯体は Fe^{2+} の ア 錯体であり、基底項は イ、磁性は ウ を示す。またこの赤色は エ に由来する。空欄 ア ～ エ にあてはまるものを下から選び、答えなさい。

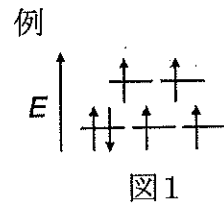
ア : 低スピン・高スピン・中間スピン

イ : ${}^1\text{A}_{1g}$ ・ ${}^5\text{T}_{1g}$ ・ ${}^5\text{T}_{2g}$ ・ ${}^5\text{E}_g$

ウ : 常磁性・強磁性・反強磁性・フェリ磁性・反磁性 (非磁性)

エ : LMCT・MLCT・IVCT

- 2) Cu^{2+} は酸化物において、八面体構造からかなり歪み平面四配位構造をとることが多い。このときの d 軌道の配位子場分裂を図1の例にならって描きなさい。また、この歪みの名称を答えなさい。



- 3) MgAl_2O_4 はスピネル型構造の代表的な酸化物であり、この構造の中には $[\text{MgO}_4]$ 、 $[\text{AlO}_6]$ の局所構造が存在する。以下の例にならって、 $[\text{MgO}_4]$ 、 $[\text{AlO}_6]$ 局所構造それぞれの点群を答えなさい。

例) $[\text{H}_2\text{O}] : C_{2v}$

- 4) NiFe_2O_4 について、 Ni^{2+} 、 Fe^{3+} の配位子場安定化エネルギー (LFSE) を考えることにより、正スピネル型と逆スピネル型どちらの構造をとるか説明しなさい。
- 5) CoAl_2O_4 は正スピネル型構造を示し、コバルトブルーとして顔料に使われている。この青色は Co^{2+} の d-d 遷移由来であるが、同じ d-d 遷移を示す $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ よりも、モル吸光係数が大きく濃い色を示す。この理由について説明しなさい。

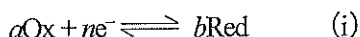
総合化学院 総合化学専攻

科目記号	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 以下の酸化還元滴定に関する文章を読んで、問(1)～(5)に答えなさい。ただし、ファラデー定数は $F=96485 \text{ C/mol}$ 、気体定数は $R=8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、温度は 298 K とする。

セリウム(IV)イオン (Ce^{4+}) は強い ア 剤であり、滴定剤としてよく用いられる。見掛け電位は 1.0 mol dm^{-3} の HClO_4 溶液では 1.70 V であり、硝酸二アンモニウムセリウム(IV)は、一次 イ 物質となる。過マンガン酸イオンやニクロム酸イオンも滴定剤として用いられる。酸化還元種の半反応 (式 (i)) では、電極電位は以下のネルンストの式 (式 (ii)) に従うものとする。ただし、式 (ii) では活量係数を1.0としている。



$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Red}]^b}{[\text{Ox}]^a} \quad (\text{ii})$$

ここで、 n は移動電子数、 $[\text{Ox}]$ は平衡時の酸化体の濃度、 $[\text{Red}]$ は還元体の濃度を表す。

一方、測定しようとする酸化剤に対して過剰のヨウ化カリウムを加え、生成したヨウ素を ウ で逆滴定する方法は、ヨウ素還元滴定と呼ばれている。エ が指示薬として用いられ、青色が消失するところが終点であり、多くの無機物や有機物の滴定に応用されている。

- (1) 上記の文章内の ア ～ エ に当てはまるもっとも適当な語句を答えなさい。
- (2) $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$ の Fe^{2+} を含む HClO_4 溶液 50.0 cm^3 を $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$ の Ce^{4+} を含む HClO_4 溶液で滴定したところ、 50.0 cm^3 滴下したところで当量点に達した。当量点における平衡電位を有効数字3桁で答えなさい。ただし、各化学種の標準酸化還元電位 E° は、それぞれ $E^\circ(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+})=1.70 \text{ V}$ 、 $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})=0.771 \text{ V}$ とする。
- (3) $0.080 \text{ mol dm}^{-3}$ の Fe^{3+} と $0.020 \text{ mol dm}^{-3}$ の Fe^{2+} を含む溶液 100.0 cm^3 、および $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$ の I_2^- と $0.200 \text{ mol dm}^{-3}$ の I^- を含む溶液 100.0 cm^3 に白金電極を取り付け、塩橋で繋いでガルバニ電池 ($\text{Pt}|\text{I}_2, \text{I}^-||\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}|\text{Pt}$) を組み立てた。次の1), 2)に答えなさい。ただし、各化学種の標準酸化還元電位 E° は、それぞれ $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})=0.771 \text{ V}$ 、 $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-)=0.536 \text{ V}$ とする。
 - 1) 反応前の正極と負極の電極電位をそれぞれ有効数字2桁で答えなさい。
 - 2) 正極と負極の電位差が 0 V に達したときの電極電位を有効数字2桁で答えなさい。
- (4) 過マンガン酸カリウム標準液を滴定剤とすると、 MnO_4^- の赤紫色が現れた点を終点とするが、この終点は当量点を少し過ぎている。この誤差を補正するために行う測定の名称を答えなさい。
- (5) ニクロム酸イオン ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) を滴定剤に用いた場合のニクロム酸イオン還元反応の反応式を e^- を用いて答えなさい。

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 以下の文章を読んで、問(1)～(5)に答えなさい。

重量分析は、目的成分を一定組成の純物質として分離し、その質量を測定して目的成分を定量する絶対定量法である。最初に既知量の試料を含む水溶液を調製する。もとの試料が の場合には、溶解操作が必要である。この溶液に沈殿剤を加えて目的成分と反応させ沈殿を生成する。この沈殿生成反応は、目的成分に対して選択的でなければならない。この反応により生成する物質を 形と呼び、純粋で定量的に生成し、ろ過しやすいことが望ましい。また、 形を乾燥あるいは強熱することにより得られる物質を 形と呼ぶ。

- (1) 上記の文章内の ～ に当てはまるもっとも適当な語句を答えなさい。
- (2) 沈殿の性質として以下のあ)～え)の中から正しい記述を一つ選んで記号で答えなさい。
 - あ) シュウ酸カルシウムは、水を含んだゼラチン状で、器壁への吸着やろ紙の目詰まりを起こしやすい
 - い) 水酸化鉄(III)は、さらさらとした沈殿でろ過しやすい。
 - う) 硫酸バリウムは、さらさらした沈殿であるが、粒子が細かいため、目の粗いろ紙を通り抜け、また器壁に付いた溶液をつたっては上がったりする。
 - え) リン酸カルシウムは、白色の粉末状の沈殿で、ろ過が比較的容易だが、大量の水により分散することがあり、その場合は凝集剤が使用されることがある。
- (3) 沈殿の初期には、小さい結晶粒子が析出する核生成が起こるが、 度が大きいと、核生成速度が大きくなり、小さい結晶粒子が出現する。 状態は、溶液系では溶解度以上の溶質を含んだ溶液のことをいう。 に当てはまる語句を答えなさい。
- (4) 共沈とは、ある物質を沈殿させるとき、単独であれば沈殿しない他の物質が同時に沈殿する現象である。共沈の機構で、結晶固有の構造と無関係に物質が取り込まれる現象の名称を漢字二文字で答えなさい。
- (5) ある河川水の塩化物イオン濃度を酸性条件下フォルハルト法により測定した。分析対象の水 50.0 cm^3 に $0.0100 \text{ mol dm}^{-3}$ の硝酸銀溶液 100 cm^3 を加えて塩化物イオンを AgCl として沈殿させ、過剰の Ag^+ イオンを $0.0100 \text{ mol dm}^{-3}$ のチオンアン酸カリウム液で逆滴定した。このとき、当量点までに 22.0 cm^3 を要した。ある河川の塩化物イオンの濃度を有効数字3桁で答えなさい。

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

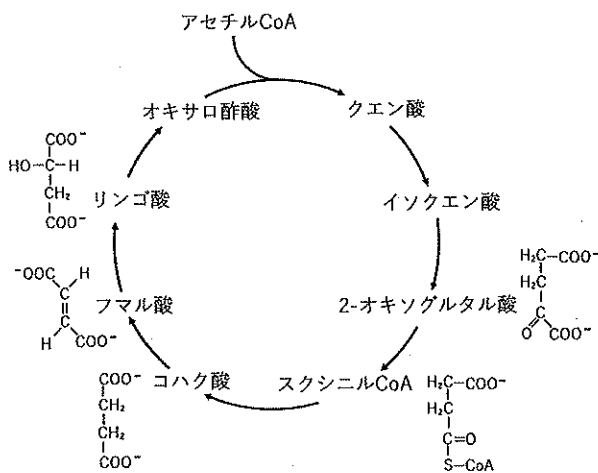
(注) 解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

設問 以下の文章を読み、問 (1) ~ (4) に答えなさい。

解糖によってグルコースから生じたピルビン酸はピルビン酸デヒドロゲナーゼ複合体による一連の酵素反応によって CO_2 とアセチル CoA に変換され、同時に NAD^+ を NADH へと還元する。アセチル CoA のアセチル基は、(ア) クエン酸サイクル と呼ばれる 8 連反応によって CO_2 へと酸化され、遊離するエネルギーを (イ) NADH や FADH_2 など還元型化合物 に保存する。これらの還元型化合物に保存された電子は、一連の電子キャリアからなるミトコンドリアの電子伝達系に渡される。電子は、複合体 I と複合体 II から A を介して複合体 III へ、その後 B を介して複合体 IV へと移動し、最終的な電子受容体である C を還元する。電子の伝達はミトコンドリアマトリックスからのプロトンの汲み出しと共役し、ミトコンドリア内膜を隔てたプロトン濃度勾配が形成される。この (ウ) 電気化学勾配のギブスエネルギー を使って ADP と P_i から ATP が合成される。

(1) 文章中の空欄 A ~ C に入る最も適切な語句をそれぞれ答えなさい。

(2) 下線 (ア) に関して、図1はクエン酸サイクルと、いくつかの生成物の構造式を示したものである。いま、系中にメチル基を ^{14}C でラベルしたアセチル CoA を加えた。以下の問 1) ~ 4) に答えなさい。



- クエン酸の構造式を、図1中の化合物の構造式にならって記しなさい。その際、 ^{14}C でラベルされた炭素がわかるように○で囲みなさい。
- ラベルされたアセチル CoA が $^{14}\text{CO}_2$ として排出されるのは、最も早い場合でサイクルの何周目が答えなさい。
- クエン酸サイクルのいくつかの酵素は、 NADH や ATP で阻害される。このような酵素の活性調節機構を何と呼ぶか答えなさい。
- 上記 3) のような活性調節機構は細胞の代謝にとってどのような利点があるか 50 字程度で答えなさい。

(つづく)

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 2-7 (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)。

(3) 下線 (イ) に関して以下の問1), 2) に答えなさい。

1) 図2はNAD⁺の構造式を示したものである。

NADH (還元型) のニコチンアミド部分の構造式を記しなさい。

2) NADH やアセチル CoA などの補酵素の中には, 構造中にヌクレオチドを含むものがある。このような構造的特徴は補酵素が利用される上でどのような利点があるかを 100 字程度で答えなさい。必要であれば図を用いてもよい。

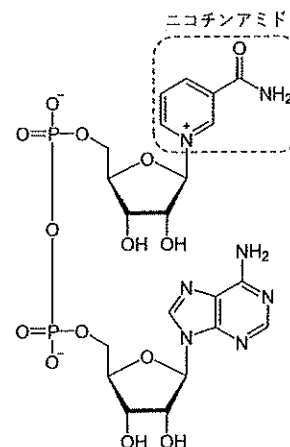


図2 NAD⁺の構造

(4) 下線 (ウ) に関して, 以下の問1) ~ 3) に答えなさい。

1) このプロセスは何と呼ばれているか答えなさい。

2) この反応を触媒する酵素の名称を答えなさい。

3) この酵素は ATP を合成するとき, およびその逆反応である ATP を加水分解するときに回転することが知られている。この回転現象を証明するための実験方法を 100 字程度で答えなさい。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) ~ (4) に答えなさい。

ディッシュ内に培養したマウス由来の肺胞上皮細胞に、ある種の RNA (ribonucleic acid) ウイルスを感染させるとサイトカイン X の遺伝子発現が誘導され、サイトカイン X のタンパク質レベルが上昇し、細胞外へ分泌されることが知られている。^(a) このサイトカイン X タンパク質をコードする cDNA (complementary DNA) 発現ベクタープラスミドをマウス肺胞上皮細胞に導入し、サイトカイン X タンパク質が過剰発現されていることを確認した。その後、RNA ウイルス感染を行ったところ、コントロールベクターを導入した場合と比較して、ウイルスの増殖が大きく抑制された。

次に、この RNA ウイルス感染におけるサイトカイン X のタンパク質の機能を調べるため、大腸菌発現系を用いてサイトカイン X 組換えタンパク質を発現・精製した。この組換えタンパク質を、感染していないマウス肺胞上皮細胞に前処理すると、処理しない場合と比較して感染時におけるウイルス増殖が大きく抑制された。

一方で、^(b) 肺胞上皮細胞と同様にこの RNA ウイルスが感染して増殖することが知られているマウス肺がん由来の細胞株を用いた実験では、上記のようなサイトカイン X 組換えタンパク質によるウイルス増殖抑制作用がみとめられなかった。このサイトカイン X は細胞表面上の特異的な受容体タンパク質 Y に結合することが知られているため、受容体タンパク質 Y の発現レベルをウエスタンブロット法で確認した。その結果、マウス肺がん細胞株およびマウス肺胞上皮細胞はいずれも推定分子量の位置に、同じ濃さのバンドが検出された。これに対して、受容体タンパク質の活性化を示す指標となるリン酸化レベルは、マウス肺がん細胞株において極度に低下していた。

- (1) 下線部 (ア) の発現ベクター作製過程において必要となる「サイトカイン X タンパク質をコードする cDNA」を作製する具体的な方法について 70 字程度で説明しなさい。図を用いてもよい。ただし、cDNA や既成のベクター購入は除くものとする。
- (2) 下線部 (ア) の発現ベクターを細胞に導入する分子生物学的手法について 1 つ挙げて、その原理の概要を 50 字程度で説明しなさい。
- (3) 下線部 (イ) の結果について、どのような原因が推測されるか 1 つ仮説を挙げ、その仮説を証明するための実験について説明しなさい。全体で 200 字程度で図を用いてもよい。

(つづく)

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 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) 設問文に記載した実験結果は、いずれも細胞を用いた実験によるものであるが、マウスの個体レベルでサイトカイン X がこの RNA ウイルスの感染に対して抑制作用があることを証明するための考えられる実験について 1 つ挙げて 100 字程度で説明しなさい。