

平成28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	化学結合論
A1-2	基礎物理化学
A1-3	基礎有機化学
A1-4	基礎無機化学
A1-5	基礎分析化学
A1-6	基礎生物化学
A1-7	基礎分子生物学

- (1) 上記の問題の中から**4問**を選択して解答しなさい。
5問以上解答した場合、全問題無効となる。
- (2) 配点は1問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。

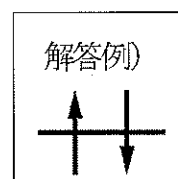
総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 1-1 (1/2)	試験科目	化学結合論
------	-------------	------	-------

(注) 解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

設問 多電子原子の電子配置について、問 (1) ~ (6) に答えなさい。

- (1) 同じ主量子数を持つ三つの p 軌道に電子二つが入る配置を、解答例にならって全て書きなさい。ただし、外場がないときにエネルギーが等しくなる配置は同一とみなすこと。



- (2) (1) において電子配置を求める際に用いた原理の名前を答えなさい。
- (3) (1) で答えた配置の中で最もエネルギーの低いものを選び、その際用いた規則の名前と共に答えなさい。
- (4) これら三つの p 軌道以外の全ての被占有軌道に二つの電子が入っているとして、(3) で選んだ配置のスピンの多重度を答えなさい。
- (5) 以下の文章を読んで、問1) ~ 3) に答えなさい。

二電子の波動関数 $\Psi(1,2)$ を二つの一電子関数 $\psi(n)\alpha(n)$ および $\psi(n)\beta(n)$ から組み立てる。ここで、 n は電子の番号 (1 または 2), ψ は電子の空間的運動を表す軌道関数、 α および β は電子のスピンの関数である。このとき、電子は 粒子であるため、(a) 電子の交換に対して波動関数の符号が変わる性質, すなわち 性を波動関数が満たさなければならない。そのような波動関数は、 行列式を用いて一電子関数から組み立てることができる。

- 1) 空欄 ~ に当てはまる語句を答えなさい。
- 2) 一電子関数 $\psi(n)\alpha(n)$ および $\psi(n)\beta(n)$ を用い、規格化された $\Psi(1,2)$ を行列式の形で答えなさい。ただし、各一電子関数は規格化されているものとする。
- 3) 2) で答えた $\Psi(1,2)$ が下線 (a) の性質を満たすことを、式を用いて証明しなさい。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A1-1 (2/2)	試験科目	化学結合論
------	------------	------	-------

(注) 解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

(6) 第二周期の元素の第一イオン化エネルギーの大小について述べた次の文章を読み、問4)、5) に答えなさい。

Li の 2s 電子は内殻の電子から強く \oplus されており、2s 電子が感じる \ominus は弱められる。このため、Li の第一イオン化エネルギーは第二周期の元素の中で最も \ominus 。一方、同じ副殻の電子からの \oplus は比較的 \ominus ため、原子番号が増加するにつれて第一イオン化エネルギーは \ominus する傾向を示す。しかし、第一イオン化エネルギーは原子番号と共に単調に \ominus するわけではなく、(b) 最外殻が s 電子から p 電子に変化する Be と B の間で順番が入れ替わる。また、(c) p 軌道の二重占有が始まる N と O の間でも順番が入れ替わる。

4) 空欄 \oplus ~ \ominus に当てはまる語句を答えなさい。

5) 下線 (b) および (c) で述べた傾向の変化が起こる原因について、それぞれ 30 文字程度で答えなさい。

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), (2) に答えなさい。

- (1) 理想気体および van der Waals 気体を等温過程で体積変化させた際の内部エネルギー変化 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ を評価する。van der Waals 気体は以下の状態方程式 (i) に従うものとする。

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - a \left(\frac{n}{V}\right)^2 \quad (\text{i})$$

ただし, n, p, T, V は気体の物質量, 圧力, 温度, 体積であり, R は気体定数で, a, b はその気体の van der Waals 係数である。

以下の問 1) ~ 3) に答えなさい。

- 1) 内部エネルギー変化 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ は式 (ii) のように表わすことができる。Maxwell の関係式を用いて式 (ii) を導出しなさい。

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -p + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (\text{ii})$$

- 2) 式 (ii) を用いて理想気体および van der Waals 気体の内部エネルギーの体積変化を求めなさい。
- 3) 二酸化炭素 1.00 mol を 300 K の一定温度で $1.00 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ から $1.00 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ まで準静的に圧縮させたときの内部エネルギー変化量を理想気体と van der Waals 気体について求めなさい。ただし二酸化炭素の van der Waals 係数 a, b はそれぞれ $3.61 \times 10^{-5} \text{ atm dm}^6 \text{ mol}^{-2}$, $4.20 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ とする。気体定数 R は $0.0821 \text{ atm dm}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とする。

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)。

(2) 図1は内部エネルギー (U) をエントロピー (S) と体積 (V) の関数として模式的に表したものである。平面 $ABCD$ は UVS 曲面上にある点 A における接平面である。点 B は、この接平面と平面 $S=0$ および平面 $V=V_A$ との交点とする。また内部エネルギーの変化は変数の組を使って式 (iii) のように表される。

$$dU = TdS - pdV \quad (\text{iii})$$

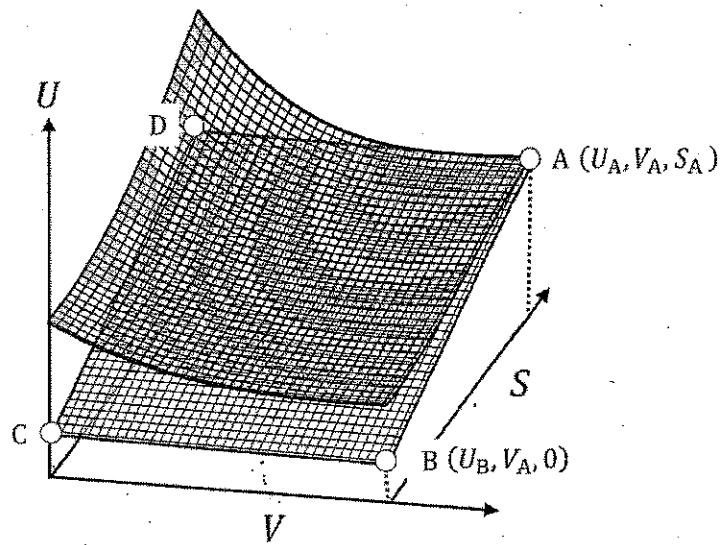


図1

以下の問1) ~ 4) に答えなさい。

- 1) 状態量である $U(S, V)$ の完全微分形を答えなさい。
- 2) $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$ および $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$ に対応する熱力学変数を答えなさい。
- 3) U_B を2) で求めた熱力学変数を用いて答えなさい。
- 4) 点 A を動かすと点 B も変化する。熱力学変数 S に対する U_B の変化はある熱力学関数の変化に対応する。その関数を答えなさい。

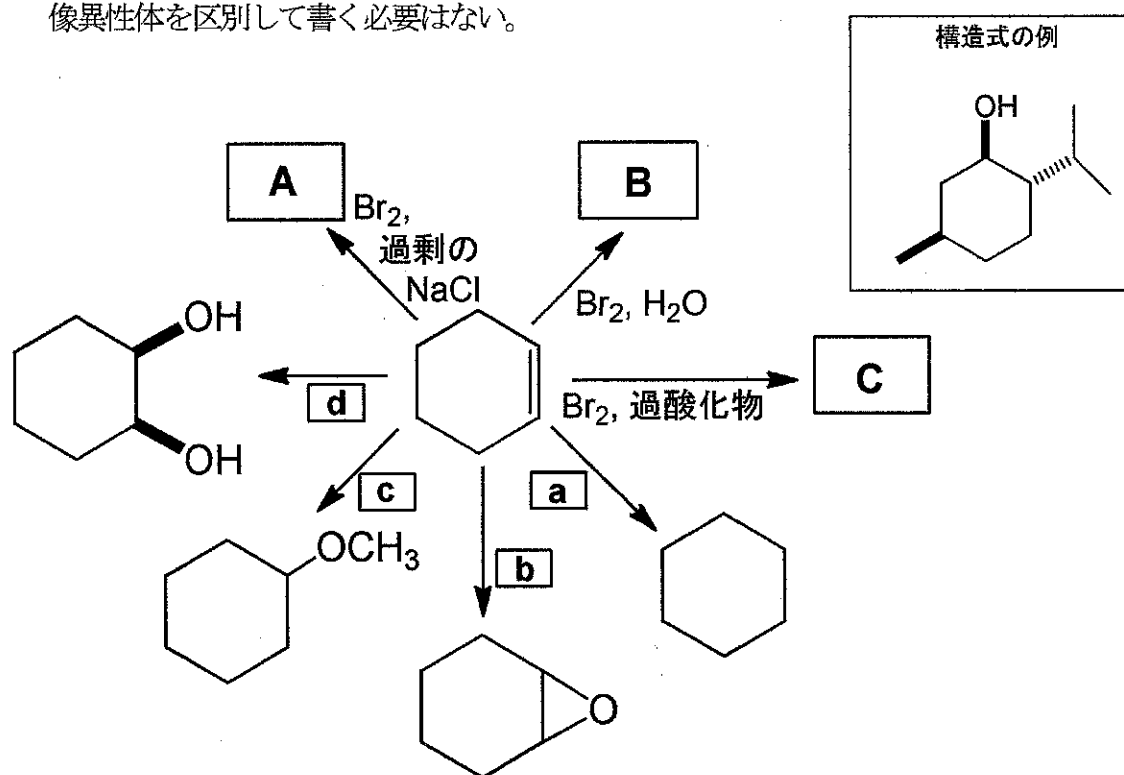
総合化学院 総合化学専攻

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), (2) に答えなさい。

- (1) シクロヘキセンの変換反応に関する以下のスキームについて、問1)～4)に答えなさい。構造式を書くときは、右の例にならって立体化学を明示しなさい。ただし、鏡像異性体を区別して書く必要はない。



- 1) 空欄 **A**～**C** にあてはまる反応生成物の構造式をそれぞれ答えなさい。
- 2) 空欄 **a**～**d** にあてはまる反応剤または反応剤の組み合わせをそれぞれ答えなさい。
- 3) 化合物 **B** を与える反応剤 ($\text{Br}_2, \text{H}_2\text{O}$) を 1-メチルシクロヘキセンに作用させて得られる化合物の構造式を答えなさい。
- 4) **a** の反応剤を 1,2-ジメチルシクロヘキセンに作用させて得られる化合物の構造式を答えなさい。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A1-3 (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)。

(2) 炭素数4の化合物に関する以下の問5), 6) に答えなさい。

5) シクロブタンの炭素骨格は平面構造か非平面構造かを答えなさい。また、その理由を30字程度で説明しなさい。

6) 1-ブタノールと *tert*-ブタノールではどちらが水と混ざりやすいかを答えなさい。また、その理由を30字程度で説明しなさい。

総合化学院 総合化学専攻

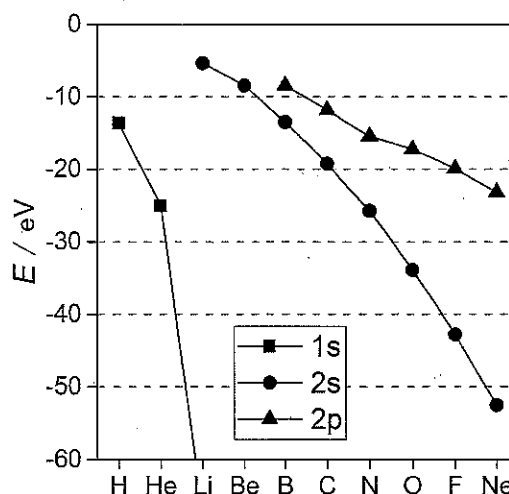
科目記号	A1-4 (1/2)	試験科目	基礎無機化学
------	------------	------	--------

(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。

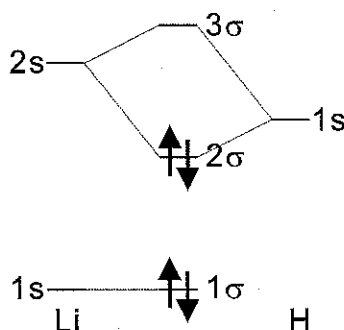
(1) 以下の問1) ~3) に答えなさい。

1) 右図は第一周期および第二周期に属する原子の 1s, 2s および 2p 軌道のエネルギーをプロットしたものである。原子番号が増加するにしたがい、それぞれの軌道のエネルギーが減少している。その理由について 30 字程度で答えなさい。



2) 1) の軌道エネルギーの図を参考に、水酸化物イオン OH^- の分子軌道エネルギー準位図を、O 原子と H 原子の軌道エネルギー準位図とともに解答例にならって書きなさい。

(解答例)



3) OH^- と比べて OH^\cdot および OH^{2-} の結合距離はどのように変化するか、それぞれ、次の①~③の中から選んで番号で答えなさい。また、その理由も答えなさい。

- ①長くなる ②短くなる ③あまり変わらない

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) 面心立方格子をとる Cu の原子の 25% を Au で置換した合金 Cu_3Au は、単位格子当たり 1 個の Cu_3Au を含む立方格子をとる。 Cu_3Au では、熱処理により Au および Cu は単位格子中の以下の分率座標を占める。以下の問 1) ~ 4) に答えなさい。

分率座標

Au : (0, 0, 0)

Cu : (1/2, 1/2, 0), (1/2, 0, 1/2), (0, 1/2, 1/2)

- 1) Cu_3Au の結晶構造を図示しなさい。また、Cu の原子半径を 1.28 \AA 、Au の原子半径を 1.44 \AA として、格子定数を有効数字 3 桁で答えなさい。
- 2) Au に対する最近接の Cu の数、Cu に対する最近接の Au の数をそれぞれ答えなさい。
- 3) Cu_3Au について、Au の原子散乱因子を f_{Au} 、Cu の原子散乱因子を f_{Cu} とし、結晶構造因子 F_{hkl} を求めなさい。結晶構造因子は、
$$F_{hkl} = \sum_j f_j \exp\{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)\}$$
 であり、 f_j は単位格子中の j 番目の原子の原子散乱因子、 (x_j, y_j, z_j) は j 番目の原子の分率座標、 hkl はミラー指数を表している。
- 4) Cu_3Au について粉末 X 線回折測定を行うと、Cu では見られなかったブラッグ反射がいくつか観測された。これらのブラッグ反射について、面間隔の大きい順に 3 つミラー指数を記し、面間隔を有効数字 3 桁で答えなさい。ただし、 Cu_3Au の格子定数として、1) で求めた値を用いること。

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 酢酸 (HA, 酸解離定数 $pK_a = 4.76$) の酸解離平衡 (式 [1]) に対して, 共存する異種および共通イオン効果に関する以下の問 (1) ~ (3) に答えなさい。



- (1) HA と反応しない異種電解質の添加により HA 水溶液の酸解離平衡は影響を受ける。特に, 比較的濃度の高い電解質水溶液については, 水溶液のイオン強度 (μ) を考える必要がある。イオン i のモル濃度を c_i , 電荷を z_i とすると, 溶液のイオン強度は $\mu = \boxed{\text{A (式)}}$ で与えられる。例えば, 0.01 M ($\text{M} = \text{mol/dm}^3$) の NaCl 水溶液の μ 値は $\mu = \boxed{\text{B}}$, Na_2SO_4 水溶液の μ 値は $\mu = \boxed{\text{C}}$ である。

さらに, イオン強度が高い水溶液ではモル濃度ではなく, イオン i の活量 (a_i) を考える必要があり, イオン i の活量係数を γ_i とすると, イオン i の活量は $a_i = \boxed{\text{D (式)}}$ で与えられる。また, γ_i は a_i をイオン i の $\boxed{\text{E}}$ として式 [2] で与えられる。

$$-\log \gamma_i = \frac{0.55z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + 0.33\alpha_i \sqrt{\mu}} \quad (25 \text{ }^\circ\text{C}, \text{ 水中}) \quad [2]$$

式 [1] の HA の解離平衡の濃度平衡定数は $K_a = \boxed{\text{F (式)}}$ で, また熱力学的平衡定数は $K_a^0 = \boxed{\text{G (式)}}$ で与えられる。したがって, $K_a^0 = \boxed{\text{H (式)}}$ となる。活量係数 γ_i のとり得る値は $\boxed{\text{I}}$ であるため, 異種イオンの存在下では, HA の解離度は上昇する。

空欄 $\boxed{\text{A}}$ ~ $\boxed{\text{I}}$ を答えなさい。

- (2) 酢酸水溶液に共通イオンである酢酸ナトリウムを加えた酢酸-酢酸ナトリウム水溶液は緩衝作用を示す。酢酸-酢酸ナトリウム水溶液の緩衝作用について, Henderson - Hasselbalch 式を示して説明しなさい。式を除いて 30 字程度で答えなさい。

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)。

- (3) 10.0 mL のア) 純水, および イ) 0.30 M 酢酸-0.30 M 酢酸ナトリウム緩衝水溶液について考える。ア) およびイ) のそれぞれの溶液に 0.10 M の HCl 水溶液を 1.0 mL 加えた。ア) およびイ) の溶液について, HCl 添加前後での pH 変化 (ΔpH) を計算しなさい。

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。

タンパク質Aとタンパク質Bは、それぞれ331アミノ酸残基 (図1) と380アミノ酸残基 (図2) よりなる転写因子であり、以下の①~⑤のことがわかっている。

- ① タンパク質Aはタンパク質Bとヘテロ二量体を形成し、ヘテロ二量体として特異的なDNA配列と相互作用する。
- ② タンパク質Aの特異的DNA配列との相互作用部位は、252位~279位の領域である。この領域は α ヘリックスを形成し、DNAと結合する。
- ③ タンパク質Aの252位~279位を欠損させると、特異的DNA結合能がほとんどなくなる。
- ④ タンパク質Aの280位~315位を欠損させると、特異的DNA結合能がほとんどなくなる。
- ⑤ タンパク質A中には多くの翻訳後修飾部位が存在し、タンパク質Aの機能調節に関与している。

- (1) タンパク質Aの101位~110位 (二重下線部) のアミノ酸配列を三文字表記で答えなさい。
- (2) タンパク質Aの特異的DNA相互作用部位 (252位~279位領域) の一次構造および α ヘリックス構造上の特徴を説明しなさい。図を用いてもよい。
- (3) タンパク質Aの280位~315位の配列を分析し、④の現象が起こる理由を150字程度で説明しなさい。
- (4) タンパク質Aと相互作用するタンパク質Bの領域を推定し、答えなさい。タンパク質B何位~何位のように答えること。
- (5) プロテオーム解析の結果、タンパク質A中のいくつかのリシン残基は、翻訳後修飾を受けることが知られている。一般的に見られるリシン残基の翻訳後修飾の種類を3つ答えなさい。

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)。

```

10          20          30          40          50
MTAKMETTFY DDALNASFLP SESGPYGYSN PKILKQSM TL NLADPVGSLK
60          70          80          90          100
PHLRAKNSDL LTSPDVGLLK LASPELERLI IQSSNGHITT TPTPTQFLCP
110         120         130         140         150
KNVTDEQEGF AEGFVRALAE LHSQNTLPSV TSAAQPVNGA GMVAPAVASV
160         170         180         190         200
AGGSGSGGFS ASLHSEPPVY ANLSNFNPGA LSSGGGAPSY GAAGLAFPAQ
210         220         230         240         250
PQQQQQPPHH LPQQMPVQHP RLQALKEEPQ TVPEMPGETP PLSPIDMESQ
260         270         280         290         300
ERIKAEKRM  RNRIAASKCR KRKLERIARL EEKVKTLKAQ NSELASTANM
310         320         330
LREQVAQLKQ KVMNHVNSGC QLMLTQQQLQT F

```

図1 タンパク質Aの一次構造

```

10          20          30          40          50
MMFSGFNADY EASSSRCSSA SPAGDSL SY HSPADSFSSM GSPVNAQDFC
60          70          80          90          100
TDLAVSSANF IPTVTAISTS PDLQWL VQPA LVSSVAPSQT RAPHFPGVPA
110         120         130         140         150
PSAGAYSRAG VVKMTGGRA QSIGRRGKVE QLSPEEEEEKR RIRRERNKMA
160         170         180         190         200
AAKCRNRRE  LTDTLQAETD QLEDEKSALQ TEIANLLKEK EKLEFILAAH
210         220         230         240         250
RPACKIPDDL GFPEEMSVAS LDLTGGLPEV ATPES EEAFT LPLLNDPEPK
260         270         280         290         300
PSVEPVK SIS SMELKTEPFD DFLFPASSRP SGSETARSVP DMDLSGSFYA
310         320         330         340         350
ADWEPLHSGS LGMGMATEL EPLCTPVVTC TPSCTAYTSS FVFTYPEADS
360         370         380
FPSCAAHRK  GSSSNEPSSD SLSSPTLLAL

```

図2 タンパク質Bの一次構造

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 1-7 (1 / 1)	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 DNA に関する文を読み、以下の問 (1) ~ (3) に答えなさい。

1953年のワトソンとクリックによる DNA の構造モデルの発表の少し前に、ライナス・ポーリングは DNA が三重らせん構造をとると発表していた。しかし、このモデルは DNA が酸性を示すことを無視するなどの基本的な誤りがあった。①ワトソンとクリックの二重らせん構造モデルは、三重らせん構造と異なり、遺伝子が持つべき重要な性質である「自己複製」をその構造から説明でき、多くの研究者の支持を得た。この DNA 構造の解明以降、分子生物学は爆発的に発展し、②新規テクノロジーの開発と共に、多くの生命関連現象が分子のレベルで説明できるようになった。

- (1) 下線部①について、その複製様式は何と呼ばれるか答えなさい。
- (2) (1) の複製様式を 150 字以内で説明しなさい。
- (3) 下線部②について、現在までに明らかになった知見を書いた以下のア) ~ク) の文のうち、4つには誤りがある。誤りのある文の記号を書き、それぞれについて誤りを示す例を一つ挙げなさい。
 - ア) DNA→RNA→タンパク質という遺伝情報の流れは逆流することはない。
 - イ) 大腸菌で DNA 複製が起こるときは、新生 DNA は一本の連続した DNA として合成される。
 - ウ) 耐熱性 DNA ポリメラーゼを使わなくても PCR をおこなうことができる。
 - エ) 真核細胞では遺伝子の種類数よりタンパク質の種類数の方が多い。
 - オ) 細胞分化の過程で DNA の塩基配列は変化しない。
 - カ) すべての RNA はタンパク質をコードしている。
 - キ) 一本鎖 RNA をゲノムとしてもつウイルスが存在する。
 - ク) タンパク質をコードする遺伝子内における塩基置換変異には、タンパク質のアミノ酸配列の変化を引き起こさないものがある。