

平成28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	生物化学
A2-4	有機化学1
A2-5	有機化学2
A2-6	分子生物学
A2-7	無機化学
A2-8	分析化学

- (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。

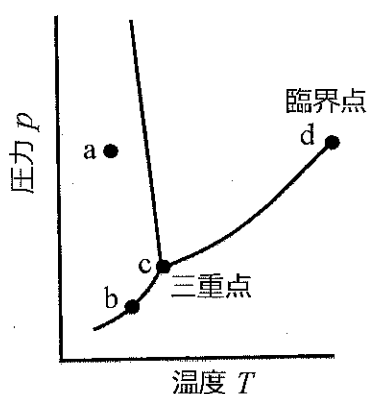
総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A2-1 (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), (2) に答えなさい。

(1) 水 (H_2O) の相図を以下に示す。以下の問1) ~ 3) に答えなさい。



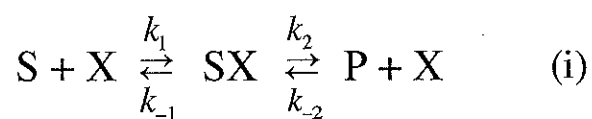
- 1) 点 a, b, c, d のそれぞれの可変度 (自由度) F を答えなさい。
- 2) 一般的に三重点の近くにおいて、固相-気相平衡の $p-T$ 曲線は、液相-気相平衡の $p-T$ 曲線より T に対する傾きが大きい。この理由を答えなさい。
- 3) 以下の問 ア), イ) に答えなさい。
 - ア) 三重点の近くの固相-液相平衡の $p-T$ 曲線の傾きを答えなさい。ただし、 0°C , 1 atm で氷の溶解熱は 6.00 kJ mol^{-1} , 0°C での水と氷の容積比は $1:1.0906$, 0°C での水のモル体積は $1.80 \times 10^{-5}\text{ m}^3\text{ mol}^{-1}$ としなさい。必要ならば $1\text{ atm} = 1.01 \times 10^5\text{ Pa}$ を用いなさい。
 - イ) 水の三重点の温度を近似的に求めなさい。 0°C での水の飽和蒸気圧は $6 \times 10^{-3}\text{ atm}$, 蒸発熱は 45 kJ mol^{-1} 程度であることを考慮しなさい。

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) 解答は答案用紙に記入すること (答案用紙 1 枚)。

- (2) 式 (i) は、基質 S が触媒 X に吸着し、生成物 P になる反応を示している。各素反応の速度定数を k_1, k_{-1}, k_2, k_{-2} とする。次の問 1) ~ 4) に答えなさい。なお、S, X, P, 中間体 SX の濃度はそれぞれ [S], [X], [P], [SX] とする。



- 1) S と X の吸着平衡定数 K_{ad} を [S], [X], [SX] を使って答えなさい。
- 2) [SX] を速度定数と濃度の関数として答えなさい。なお、X の初期濃度は $[X]_0$ とする。
- 3) P が生成する速度を答えなさい。
- 4) K_{ad} を用いて式 (i) の反応初期における速度式を答えなさい。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A2-2 (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 分子振動について、問 (1) ~ (3) に答えなさい。

(1) 分子振動は赤外線吸収を用いて観測できる場合がある。分子の振動が赤外線を吸収するための条件を、30 字程度で記しなさい。

(2) 水分子 (H₂O) の振動について、問 1) ~ 3) に答えなさい。

- 1) 水分子の点群を答えなさい。
- 2) 独立な振動の数 (振動の自由度) を答えなさい。
- 3) 2) のそれぞれの振動が、赤外吸収活性か不活性化か、および点群のすべての対称要素に対して、対称か反対称 (逆対称) かを答えなさい。

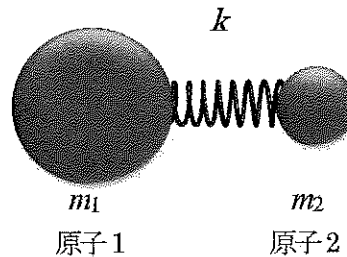


図1 二原子分子の振動の模式図

(3) 次の文章を読み、問 1) ~ 4) に答えなさい。

図1に示す二原子分子の振動を考える。それぞれの原子の質量を m_1, m_2 とする。多くの場合、分子の振動は調和振動子近似を用いることができる。調和振動では、原子間の化学結合をバネのように見なし、その力の定数 k と平衡原子間距離からの相対的な変位 x を用いてポテンシャルエネルギーを $V(x) = \square$ (あ) と表すことができる。この場合、量子化された全エネルギー E_v は、振動の量子数 v と角振動数 ω を用いると $E_v = \square$ (い) で表される。また、この二原子分子の振動運動の実効質量 (換算質量) は $m_{\text{eff}} = \square$ (う) となる。

(a) 質量が $m_1 \gg m_2$ の場合、振動の量子数が $v=0$ の状態の波動関数は式 (i) で与えられる。

$$\varphi_0(x) = N_0 \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{2\alpha^2}\right), \quad \alpha^2 = \sqrt{\frac{\hbar^2}{k \cdot m_2}} \quad (\text{i})$$

また、(b) 分子間に相互作用が働かない二原子分子のアボガドロ数 N_A 個の集団を考えると、この系の分子分配関数は式 (ii) で与えられる。

$$Z = \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)} \quad (\text{ii})$$

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)。

ただし、物理定数は次の値とする。プランク定数： $\hbar = 1.1 \times 10^{-34}$ Js,
 ボルツマン定数： $k_B = 1.4 \times 10^{-23}$ JK⁻¹, アボガドロ数： $N_A = 6.0 \times 10^{23}$,
 光の速さ： $c = 3.0 \times 10^8$ ms⁻¹。

- 1) 空欄 ~ に当てはまる適切な式を答えなさい。
- 2) 化学結合のポテンシャルの形状は調和振動のポテンシャルとは異なる。分子振動を調和振動で近似できる理由を100字程度で記しなさい。
- 3) 下線部 (a) について、図2に模式的に示すように、波動関数はポテンシャルエネルギー曲線の外側にも値を持つ。質量が $m_1 \gg m_2$ の場合、量子数が $\nu = 0$ の状態で全エネルギーがポテンシャルエネルギーと等しくなる座標 x (変位 x) に原子2を見いだすことができる確率密度は、その最大値の何%になるか答えなさい。
- 4) 下線部 (b) の分子集団の赤外吸収スペクトルを測定すると、 2000 cm^{-1} に強い吸収が観測された。280Kで量子数 $\nu = 0$ の状態にある分子数 n_0 と量子数 $\nu = 1$ の状態にある分子数 n_1 の比 n_1/n_0 を答えなさい。

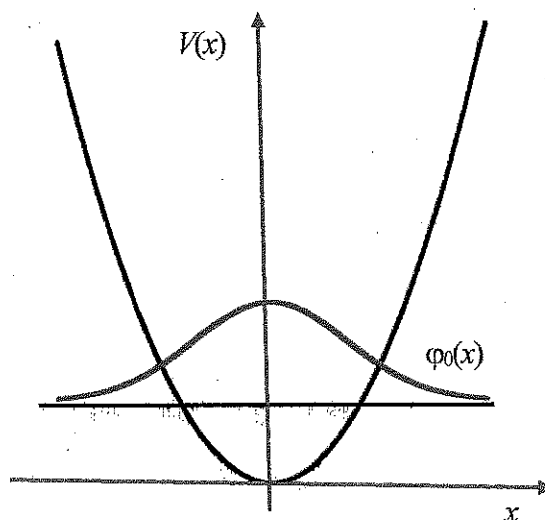


図2 ポテンシャル $V(x)$ と波動関数 $\phi_0(x)$ の模式図

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 2-3 (1/3)	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 肥満治療の標的として注目されている褐色脂肪細胞に関する次の文章を読み、以下の問 (1) ~ (6) に答えなさい。

褐色脂肪細胞の生理的機能は発熱である。褐色脂肪細胞は、普通の白色脂肪細胞と異なり多数のミトコンドリアを含むことで、ミトコンドリアに含まれるシトクロムのために褐色に見える。褐色脂肪細胞では酸化的リン酸化の脱共役を調節することで発熱する。褐色脂肪細胞のミトコンドリアには脱共役タンパク質 (UCP1) というプロトンチャンネルが存在する。このチャンネルは生理的濃度のプリンヌクレオチド (ADP, ATP, GDP, GTP) で阻害されるが、遊離脂肪酸は阻害を解除する。

褐色脂肪細胞ミトコンドリアにおける発熱は、図1のようにホルモンによる制御を受ける。ノルアドレナリンが受容体に結合するとアデニル酸シクラーゼが活性化され cyclic-AMP (cAMP) の濃度が上昇する。cAMP の濃度が上昇すると、プロテインキナーゼ A が活性化して、ホルモン依存的リパーゼをリン酸化して活性化する。リパーゼはトリアシルグリセロールを加水分解し、生じる遊離脂肪酸は酸化されて熱源となる。さらに、遊離脂肪酸はUCP1 に作用してプリンヌクレオチドによる阻害を解除し、脱共役をとおして発熱が進行する。

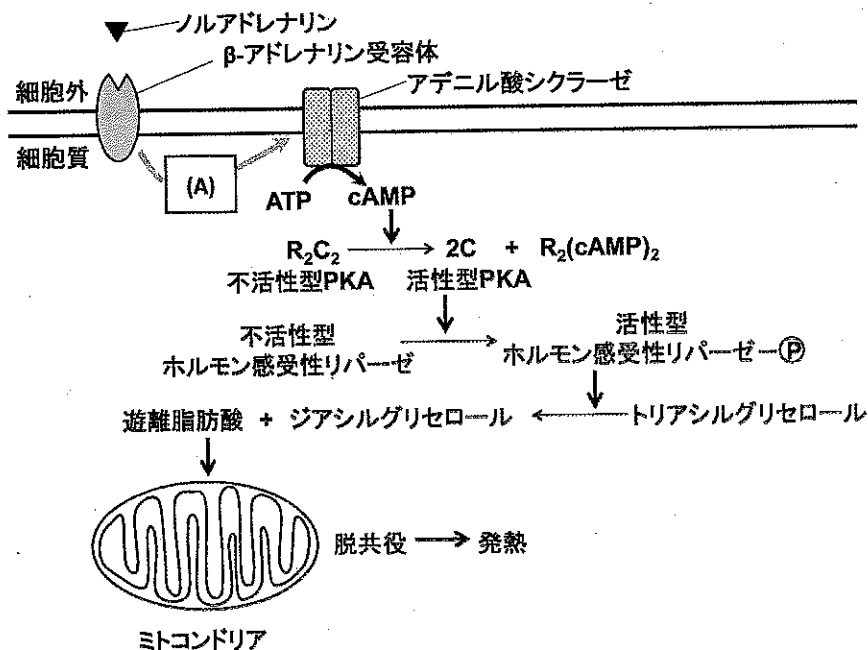


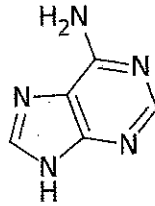
図1 褐色脂肪細胞ミトコンドリアにおける発熱

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 2-3 (2/3)	試験科目	生物化学
------	-------------	------	------

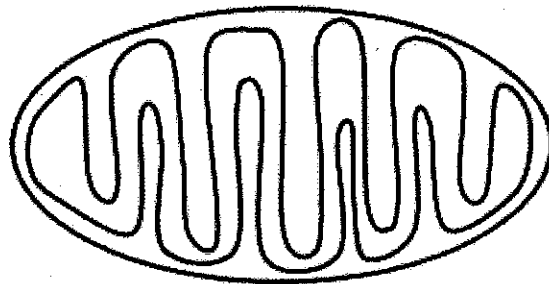
(注) 解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

- (1) 核酸塩基アデニンの構造を下図に示す。ATP および cAMP の構造を書きなさい。



- (2) トリアシルグリセロール (1-パルミトイル-2,3-ジオレオイルグリセロール) の構造を書きなさい。なお、パルミチン酸は 16:0, オレイン酸は 18:1(n-9)である。
- (3) ノルアドレナリンが受容体に結合することで、アデニル酸シクラーゼが活性化される分子機構 (図1中の (A)) を 150 字程度で説明しなさい。
- (4) 下図のミトコンドリアの模式図を書きうつし、外膜・内膜・クリステ・マトリックス・膜間部に相当する場所をそれぞれ示しなさい。

また、電子伝達系の複合体 I /II/III/IV が存在する場所に丸 (○) を、 F_1F_0 -ATPase が存在する場所に四角 (□) を書き入れ、電子伝達によるプロトン輸送の方向と F_1F_0 -ATPase による ATP 合成に伴うプロトンの移動方向を丸および四角の上に矢印で書き示しなさい。



- (5) プロトンチャネルである UCP1 が活性化するとどうして脱共役が起こるのかを 150 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	A 2-3 (3/3)	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)。

(6) 膵臓から分泌されるリパーゼによる消化管内でのトリアシルグリセロールの分解は、食物中の脂肪の吸収に必要であるため、この酵素の阻害剤は肥満治療薬として使用されている。

異なる2種の阻害剤について、3つの条件下 (a: 阻害剤がない条件, b: 低濃度存在する条件, c: 高濃度存在する条件) で基質濃度を変化させてリパーゼ活性を測定し、基質濃度の逆数を横軸に反応速度の逆数を縦軸にプロットしたところ、図2 Aまたは2Bに示すグラフが得られた。

(ア), (イ), (ウ) および (エ), (オ), (カ) は, (a), (b), (c) いずれの条件で得られた結果であるか記号で答えなさい。

また、A と B の阻害形式名を答え、それぞれの阻害形式について 50 字程度で説明しなさい。

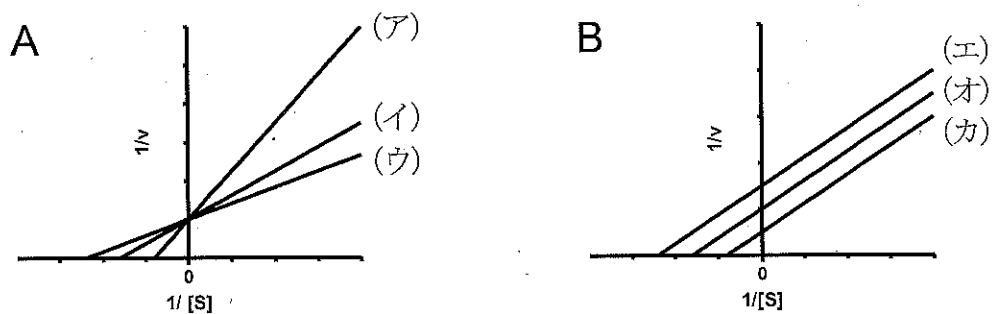


図2 両逆数プロット

総合化学院 総合化学専攻

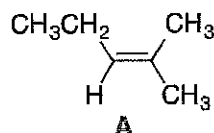
科目記号	A2-4 (1/1)	試験科目	有機化学1
------	------------	------	-------

(注) 解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

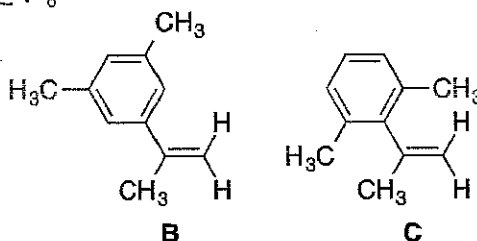
設問 以下の問 (1), (2) に答えなさい。

(1) アルケン **A**~**D** の反応について問 1) ~ 3) に答えなさい。

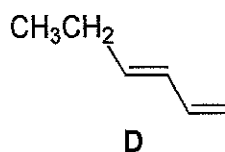
1) アルケン **A** に対する HCl の付加反応の主生成物の構造式と反応機構を曲がった矢印を用いて記しなさい。



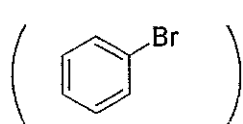
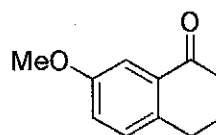
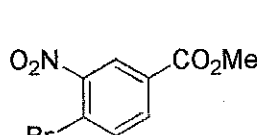
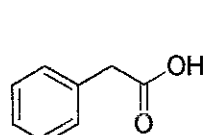
2) 同一条件下 HCl の付加反応を行うと、アルケン **B** はアルケン **C** よりも速く反応する。その理由を説明しなさい。



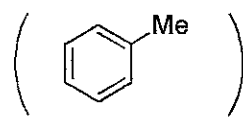
3) アルケン **D** 1 モルと HBr 1 モルの求電子付加反応で 2 つの構造異性体が生成する。それぞれの構造式を答えなさい。



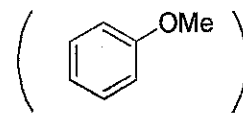
(2) 以下の化合物 **E**, **F**, **G** を、それぞれ下のカッコ内の化合物を出発原料として用い、多段階合成する方法を答えなさい。ただし、各段階の生成物と反応剤を明示すること。



E の出発原料



F の出発原料



G の出発原料

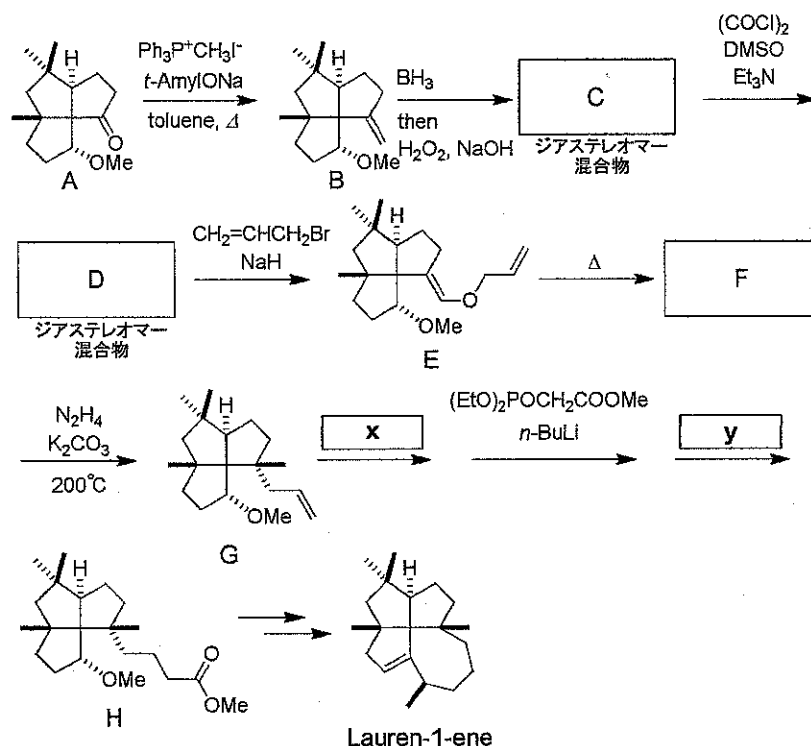
総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A2-5 (1/1)	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 以下の問 (1), (2) に答えなさい。

(1) Lauren-1-eneの合成経路の一部を示す。次の問1)~3)に答えなさい。



- 化合物 C, D, F にあてはまる構造式を答えなさい。
 - 化合物 A から化合物 B の反応では、ホスホニウム塩を塩基で処理して発生したホスホニウムイリドが用いられている。ホスホニウムイリドの共鳴構造式を答えなさい。
 - 空欄 x, y にあてはまる反応剤または反応剤の組み合わせを化学式または構造式で答えなさい。
- (2) フェノールとアセトンの酸触媒 (H^+) 反応により化合物 I が生成した。化合物 I の 1H NMR ($CDCl_3$) スペクトルには、1本の鋭い一重線、1対の互いにカップリングした二重線、および分裂のない幅広いシグナルが 3 : 2 : 2 : 1 の強度比で現れた。化合物 I の構造式を書き、この反応の機構を曲がった矢印で記しなさい。

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

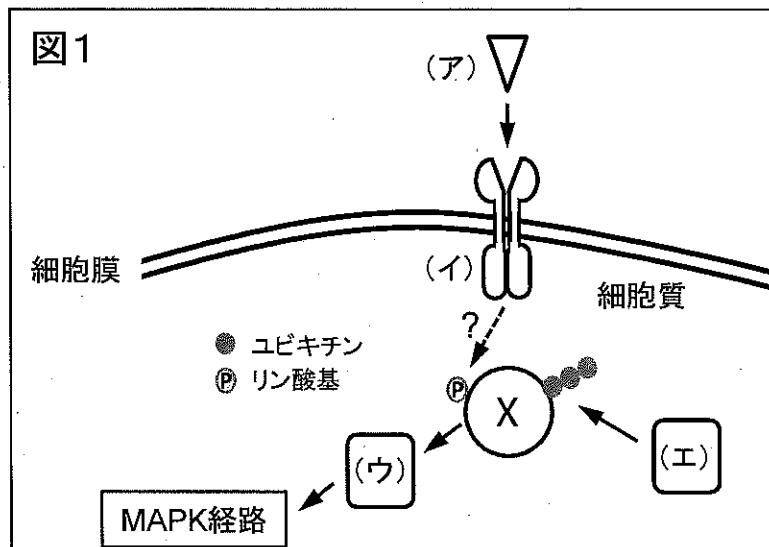
(注) 解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

設問 次の文章を読み、以下の問 (1) ~ (5) に答えなさい。

タンパク質Xと複合体を形成するタンパク質をスクリーニングにより探索した結果、3つの結合タンパク質A, B, Cを同定することに成功した。そこで、これらのタンパク質の機能を調べたところ以下の結果を得た。

- ① タンパク質Aは、MAPKシグナル伝達経路を活性化する分子である。
- ② タンパク質Bは、細胞外液性因子であるタンパク質Dによって活性化されるチロシンキナーゼである。
- ③ タンパク質Cは、ユビキチンリガーゼ (E3 ubiquitin ligase) であり、リコンビナントタンパク質を用いた*in vitro*の実験系において、タンパク質Cはタンパク質Xをユビキチン化する。

- (1) 文中の下線部について、結合タンパク質のスクリーニングにはどのような方法があるか、例を一つ挙げて、その実験手法について60字以内で説明しなさい。
- (2) 図1は①~③の実験で得た結果を模式的に示している。(ア) ~ (エ) は文中のタンパク質A~Dのどれに相当するか記号で答えなさい。



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)。

(3) タンパク質 A について以下の問 1) ~ 3) に答えなさい。

- 1) MAPK シグナル伝達経路が活性化すると、特定の遺伝子の転写が上昇する。この過程を、「Ras」「ERK」「転写」のキーワードを用いて100字以内で説明しなさい。
- 2) EGF 添加によってMAPK シグナル伝達経路が活性化する細胞Pを用いて、EGF 刺激でタンパク質 X の細胞内局在が経時的に変化するかを調べたい。どのような実験をすれば良いか70字以内で説明しなさい。
- 3) この MAPK シグナル伝達経路の標的遺伝子の転写をモニターするレポーターアッセイを用いて、タンパク質 X が MAPK シグナル伝達経路を制御する分子かを調べることにした。細胞Pを用いて、どのような実験をすれば良いか150字以内で説明しなさい。
- (4) タンパク質 B, X を発現する細胞において、タンパク質 X がタンパク質 B の基質であるかどうかを調べるにはどのような実験をすれば良いか100字以内で説明しなさい。
- (5) タンパク質 C の機能を *in vitro* で特異的に抑制する化学物質が見つかった。「タンパク質 C の機能が抑制されると、タンパク質 X のユビキチン化が抑制され、プロテアソームによる分解が低下するから発現量は上昇するだろう」と予想して、この化学物質を細胞 P の培養液に加えた。しかし、予想に反してタンパク質 X の発現量に大きな変化は見られなかった。この結果はどのように解釈できるか、可能性を三つ挙げ、それぞれについて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 2-7 (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 6族元素に関わる以下の問(1)～(3)に答えなさい。

(1) フロスト図は、水溶液中で元素がとりうる種々の酸化状態の安定性を見るのに便利な図である。図1は、Cr, Mo, Wのフロスト図である。問1)～3)に答えなさい。

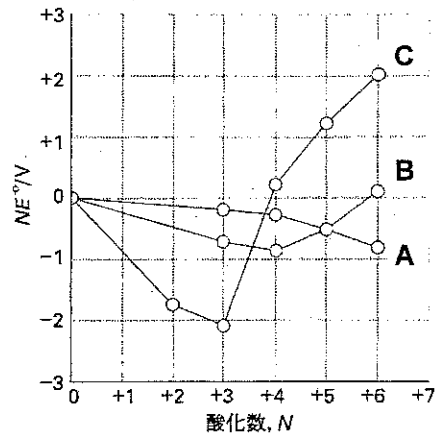


図1. 6族元素の酸性溶液 (pH = 0) 中におけるフロスト図。

1) **A, B, C**はそれぞれ、どの元素のフロスト図を示しているか答えなさい。また、そのように考えられる理由を安定酸化状態の傾向に言及しながら50字程度で説明しなさい。

2) **C**で示される元素Xの標準電位 $E^\circ(X^{VI}/X^0)$ および、 $E^\circ(X^{VI}/X^{III})$ を有効数字2桁で答えなさい。

3) 6価のMoやWは、pH等の条件を調整することにより様々なポリオキシメタラートを形成する。一例として、6個の八面体単位 MO_6 が辺を共有することにより形成される構造 $[M_6O_x]^{n-}$ を図2に示す。このポリオキシメタラートは酸素原子をいくつ含むか答えなさい。

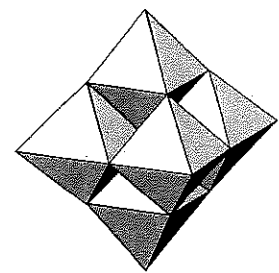


図2. $[M_6O_x]^{n-}$ の構造 (多面体表示)。

(2) 次の文章を読んで以下の間に答えなさい。

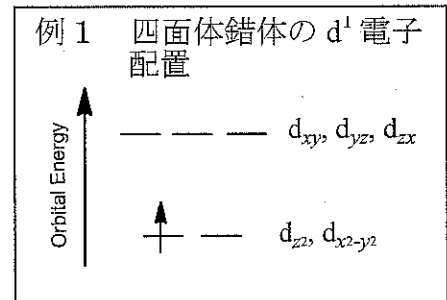
八面体錯体 $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ (**a**) を還元して得られる錯体 (**b**) は、磁気モーメント $4.8 \mu_B$ を示す。錯体 (**b**) に過剰のシアン化物イオンを反応させて得られる錯体 $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$ (**c**) では、磁気モーメントは $2.8 \mu_B$ に減少する。一方、正方錐型五配位錯体 $[\text{Cr}(\text{CN})_5]^{3-}$ (**d**) では、シアニド錯体には珍しい高スピン錯体となる。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 2-7 (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)。

問) クロム錯体 (a) ~ (d) の基底状態の d 電子配置を例 1 にならって図示しなさい。



(3) 酢酸モリブデン[Mo₂(CH₃COO)₄]は、4つの酢酸イオンで架橋されたパドルホイール型二核錯体構造 (正方柱構造, 図 3) をとる。問 1) ~ 5) に答えなさい。

- 1) Mo の酸化数と含まれる 4d 電子数を答えなさい。
- 2) 酢酸モリブデンの点群をシェーンフリースの記号で答えなさい。
- 3) 2つの Mo の距離は 209 pm であり, Mo-Mo 間に結合があることがわかる。Mo-Mo 間の結合には, それぞれ 4つの d 軌道 (d_{z^2} , d_{xy} , d_{yz} , d_{zx}) が関与する。形成される分子軌道のエネルギー準位図の概略を例 2 にならって図示し; 基底状態の d 電子配置を記入しなさい。

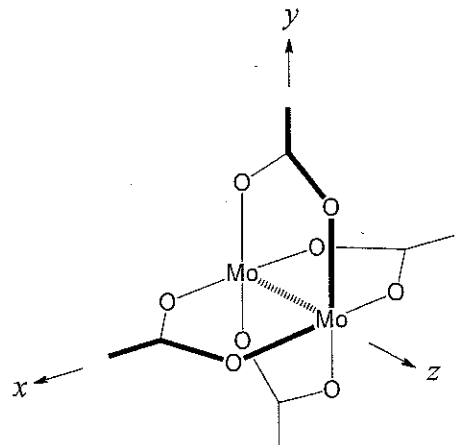
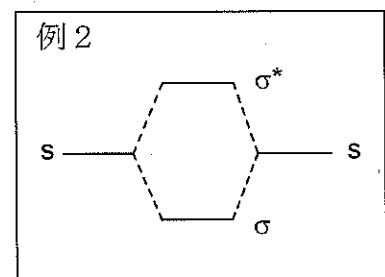


図 3. 酢酸モリブデンの構造.



4) Mo-Mo 間の結合の結合次数を求めなさい。

5) 9 族金属からなる酢酸ロジウム(II)は, 酢酸モリブデンと類似の二核構造をとるが, 金属間結合に関しては大きく性質が異なる ($Rh-Rh = 239 \text{ pm}$)。酢酸ロジウム(II)の基底状態の d 電子配置を図示して, 結合次数を答えなさい。

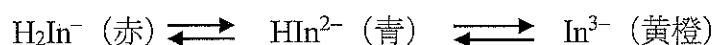
総合化学院 総合化学専攻

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 水中の Ca^{2+} イオンの定量法として、①エチレンジアミン四酢酸 (EDTA) を用いたキレート滴定、②フレイム発光分析法 (Flame Emission Spectroscopy: FES)、③イオン選択性電極を考える。以下の問 (1) ~ (6) に答えなさい。

- (1) Ca^{2+} イオンの全濃度を $5.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ ($\text{M} = \text{mol/dm}^3$) とする。EDTA によるキレート滴定の滴定誤差は 0.1% となった。この時の $[\text{Ca}^{2+} \cdot \text{EDTA}]$ 錯体の生成定数の値を答えなさい (有効数字2桁)。
- (2) 水道水などの試料水中の Ca^{2+} イオンを EDTA によるキレート滴定で定量する際には、試料水に NaCN や $\text{Na}_2\text{S} - \text{Na}_2\text{S}_2$ のようなマスク剤を加える必要がある。マスク剤の役割を 20 字程度で答えなさい。
- (3) エリオクロームブラック T (BT 指示薬) を指示薬とする EDTA キレート滴定においては、2つの理由から溶液の pH を 10 ~ 11 に設定する必要がある。2つの理由について、それぞれ 20 字程度で答えなさい。
- (4) pH < 6 の条件における BT 指示薬を H_2In^- と略すことにすると、 H_2In^- は溶液の pH の増加によって、以下のような解離平衡により色変化を示す。



Ca^{2+} イオンを含む試料水を pH = 10 ~ 11 の条件において EDTA = HY^{3-} (EDTA の 1 プロトン付加体) 水溶液により滴定すると、終点では赤から青への色変化を示す。このような色変化を示す理由を、 Ca^{2+} イオンと BT 指示薬、ならびに Ca^{2+} イオンと HY^{3-} の間の化学反応式を示して説明しなさい。

- (5) FES による Ca^{2+} イオンの検出限界は 0.0003 ppm (発光波長 = 422.7 nm) である。FES により Ca^{2+} イオンを高感度に定量できる理由を、その測定原理に基づいて 150 字程度で説明しなさい。

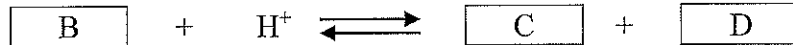
総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 2-8 (2 / 2)	試験科目	分析化学
------	---------------	------	------

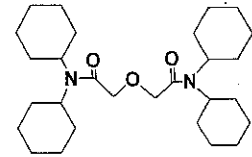
(注) 解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

(6) イオン選択性電極に関する以下の文章を読み、空欄 ~ を答えなさい。

pH 電極に代表されるイオン選択性電極は、電気化学分析法の中で 分析法に分類される。pH 電極のイオン感応膜においては、以下の反応が進行することにより試料水中の水素イオンを捕捉する。



一方、Ca²⁺選択性電極においては、Ca²⁺イオンを捕捉することができる右図のような感応物質が架橋ポリビニルアルコールの様な 膜中に含浸されている。いずれの場合においても、H⁺あるいはCa²⁺濃度に比例するイオン感応膜を介した が発生し、これを電極内部



に配置した 電極により検知している。25 °C の水中においては、pH あるいは pCa (= -log[Ca²⁺]) 変化 (ΔpH/ΔpCa とする) に対して は 応答し、ΔpH/ΔpCa が 1 変化するごとに は mV 変化する。