

平成29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) 解答はそれぞれ各試験科目につき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。

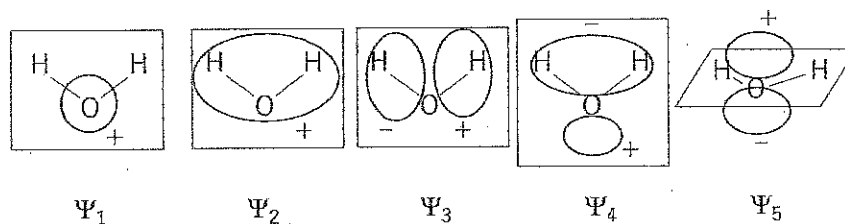
総合化学院 総合化学専攻

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)。

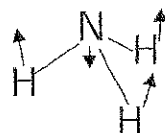
設問 以下の問 (1) ~ (4) に答えなさい。

- (1) 水, アンモニア, メタンにおける結合角 (H-O-H, H-N-H, H-C-H) はいずれも近い値を示す。その理由を各分子の電子構造に基づき説明しなさい。
- (2) 水分子は10個の電子を持ち, 以下に示す5つの分子軌道に電子が2個ずつ占有している。水分子は直線構造ではなく曲がった構造を取る。これは, 直線構造になると, 1つの分子軌道のエネルギーが大きく不安定化することで説明できる。 $\Psi_1 \sim \Psi_5$ のうちどの分子軌道が大きく不安定化するか選び, 理由とともに答えなさい。



(3) アンモニア分子について, 以下の問1), 2) に答えなさい。

- 1) アンモニア分子は下図に示すような傘反転に至る振動モードを持つ。この振動モードの振動座標を横軸にとり, 傘反転が起こるときのポテンシャルエネルギー変化を図示しなさい。



- 2) アンモニア分子の傘反転前後の構造の振動基底状態のエネルギー準位はトンネル効果を考慮するとどのように変化するか, 答えなさい。ただし, トンネル効果とはポテンシャルエネルギー障壁をすり抜ける現象である。

(つづく)

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)。

(4) エタンとエチレンについて、以下の問1), 2) に答えなさい。

1) エタンとエチレンの CC 結合に関する電子が占有された分子軌道を全て図示しなさい。分子軌道の図は、問(2)の水分子の分子軌道の図にならって示しなさい。

2) エタン分子の CC 周りの内部回転について、左側のメチル基と右側のメチル基の相対配向を表す二面体角 HCCH が、0度から360度まで変化したときのポテンシャルエネルギー変化を図示しなさい。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A1-2 (1/1)	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) 内部エネルギー U の微小変化 dU は式 (i) で与えられる。以下の問 1), 2) に答えなさい。

$$dU = TdS - pdV \quad (i)$$

- 1) エンタルピー H , ヘルムホルツエネルギー A , ギブズエネルギー G のそれぞれの微小変化を式 (i) にならって, 二つの微小変化量で表しなさい。
- 2) 熱力学状態量 $f(x, y)$ は式 (ii) の関係を満たす。

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x dy \quad (ii)$$

式 (ii) の関係から, 温度 T を内部エネルギー U を用いて表し, 体積 V をギブズエネルギー G を用いて表しなさい。

(2) 次の文章を読んで, 以下の問 1), 2) に答えなさい。

図1はある物質の固相, 液相, 気相のギブズエネルギー G の温度変化を示す概念図を表したものである。ある指定した温度では最低のギブズエネルギーをもつ相がその温度の最安定相となる。融解温度 (T_f) や沸騰温度 (T_b) などの相転移温度は二つの相のギブズエネルギーが等しくなる温度である。

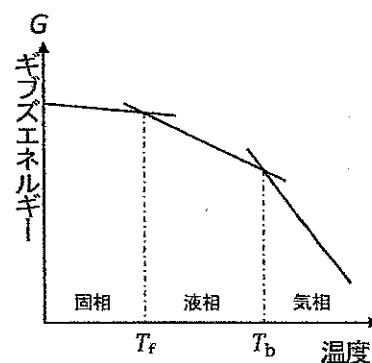


図1

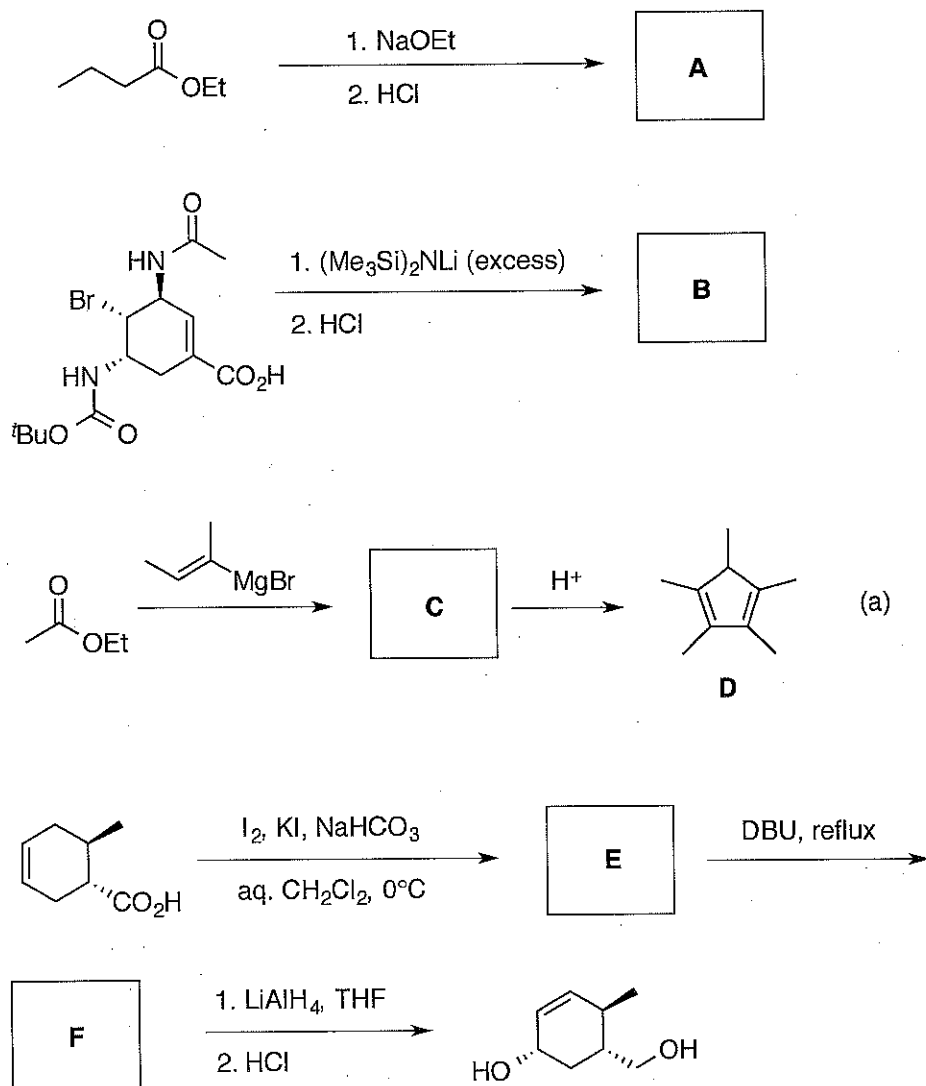
- 1) 温度に対するギブズエネルギーの傾きの絶対値に対応する熱力学変数を答えなさい。また, 図1のように, 温度に対するギブズエネルギーの傾きの絶対値が固相 < 液相 < 気相の順に大きくなる理由を説明しなさい。
- 2) この物質のモル体積 V_m は液相 < 固相 < 気相の順に大きくなるものとする。図1で表したギブズエネルギーの温度依存性は加圧によってどのように変化するか, 図1を答案用紙に転記し, そこに図示しなさい。また加圧後の融解温度 (T_f) や沸騰温度 (T_b) は加圧前と比べてどのように変化するかについても答えなさい。

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) 上図に示した反応式の **A** ~ **C**, **E**, **F** にあてはまる生成物の構造式を記しなさい。ただし **A** を与える反応では脱炭酸が起きないものとする。また **B** については立体化学を明示すること。

(2) 式(a)の反応で生じた生成物 **C** は、酸を用いた反応の後処理の段階で、最終生成物 **D** に変換された。**C** から **D** を与える反応の機構を曲がった矢印で記しなさい。

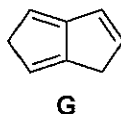
総合化学院 総合化学専攻

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

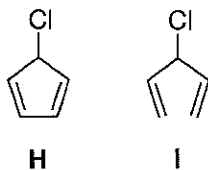
(注) 解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

(3) 以下の問1), 2) に答えなさい。

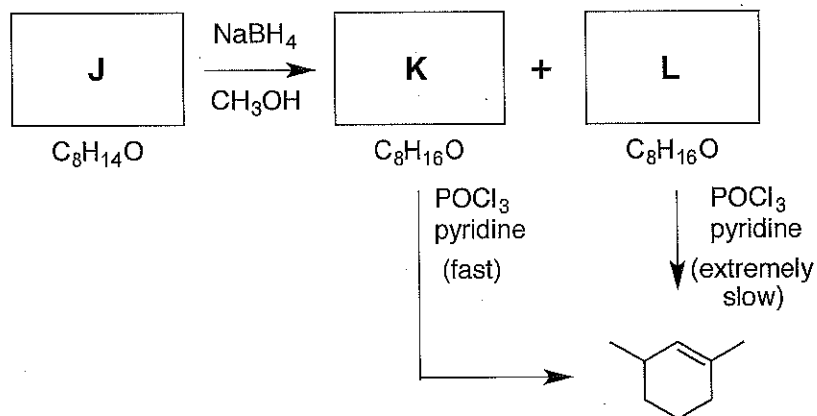
- 1) トリエン **G** を塩基で処理すると, 安定なジアニオンを与える。その理由を簡潔に説明しなさい。



- 2) 以下に示す2種類のジエン **H**, **I** のうち, 酸性条件下, 含水溶媒中で求核置換反応が進行しにくい化合物を選択しなさい。また, その理由を簡潔に説明しなさい。



- (4) 次の反応式の **J**~**L** にあてはまる化合物の構造式を記しなさい。ただし, 構造を記す際には, その立体化学を明示すること。



総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 1-4 (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) ~ 5) に答えなさい。

1) 以下の原子の基底状態における電子配置を例にならって答えなさい。

例) Na (原子番号 $Z=11$): $[\text{Ne}](3s)^1$, Ar ($Z=18$): $[\text{Ar}]$

(a) Si (b) P (c) K

2) 問1) の (a)~(c) の原子について, 第一イオン化エネルギーが小さいものから順に例にならって並べなさい。また, その理由についても答えなさい。

例) (a) < (b) < (c)

3) 問1) の (a)~(c) の原子について, 第三イオン化エネルギーが小さいものから順に例にならって並べなさい。また, その理由についても答えなさい。

例) (a) < (b) < (c)

4) Si と P について電子親和力が大きいのはどちらか。その理由とともに答えなさい。

5) 以下の表は H から Be までの第一イオン化エネルギー IE_1 を示している。Li の第三イオン化エネルギーを予測し, 有効数字3桁で答えなさい。また, その理由についても答えなさい。

	H	He	Li	Be
$IE_1 / \text{kJ mol}^{-1}$	1312	2273	513	899

(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
------	-------------	------	--------

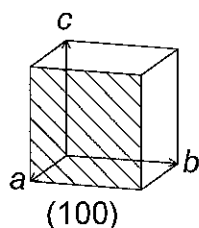
(注) 解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

(2) Si 結晶は、セン亜鉛鉱の Zn と S をそれぞれ Si に置き換えた立方格子をとり、室温での格子定数は $a=5.431 \text{ \AA}$ である。以下の問1) ~4) に答えなさい。

1) セン亜鉛鉱型 ZnS の結晶構造を図示し、Zn および S の最近接原子の数をそれぞれ答えなさい。

2) Si 結晶において以下のミラー指数をもつ結晶面を例にならって書きなさい。

例)



(d) (010)

(e) (110)

(f) (111)

3) 問2) の (d)と(e) の結晶面について、面間隔をそれぞれ有効数字3桁で答えなさい。

4) 結晶構造因子は、 $F_{hkl} = \sum f_j \exp\{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)\}$ 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。Si の結晶構造因子 F_{hkl} を求めなさい。また、問2) の (d)~(f) の結晶面のうち、粉末 X 線回折測定を行うとブラッグ反射が観測されるものをすべて選び、記号で答えなさい。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 1-5 (1 / 1)	試験科目	基礎分析化学
------	---------------	------	--------

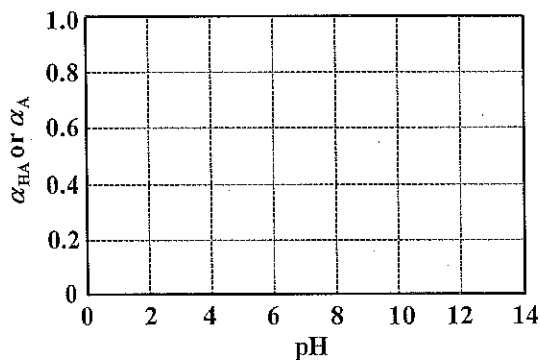
(注) 解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

設問 以下の問 (1) ~ (5) に答えなさい。

- (1) 容量分析および重量分析において分析精度を決めている要因について、それぞれ10字以内で答えなさい。
- (2) 容量分析における第一次標準物質として必要な条件を5つ答えなさい。
- (3) 重量分析において共沈が起こると分析精度は低下する。ワイマルン (Weimarn) 式に従うと、共沈はどのような条件の時に起こりやすいか20字程度で答えなさい。なお、ワイマルン式は答えなくても良い。
- (4) 共沈の機構は3つある。それぞれの機構と特徴を答えなさい。
- (5) 弱酸 HA (酸解離定数, $pK_a = 5.0$) は以下の解離平衡を示す。



プロトン付加体 HA およびプロトン解離体 A^- の全酸濃度 (C_A) に対する割合を、それぞれ $\alpha_{\text{HA}} = [\text{HA}]/C_A$, $\alpha_{\text{A}} = [\text{A}^-]/C_A$ とする。 α_{HA} および α_{A} の pH 依存性を与える式を、それぞれ答えなさい。また、これに基づき、 α_{HA} および α_{A} の pH 依存性の特徴を、横軸を pH, 縦軸を α 値とする下図の様式にならって答案用紙に答えなさい。



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)～(6)に答えなさい。

タンパク質Aは、372アミノ酸残基(図1)よりなる7回膜貫通型の膜タンパク質であり、前駆体タンパク質B(図2)より生成するペプチドリガンドに対する受容体として機能する。これらのタンパク質について、①～⑤のことがわかっている。

- ① タンパク質Aは7つの膜貫通ドメインを有し、そのうち6つについては図1に二重下線で示してある。
- ② タンパク質A中の10個のアスパラギン残基のうち、2個がグリコシル化されている。
- ③ タンパク質Aの147位Y残基は、翻訳後修飾を受ける。
- ④ 前駆体タンパク質Bは、特異的なペプチダーゼCにより切断され、図2の枠で囲んだ4個のYGGFMと1個のYGGFLの合計5個のペプチドリガンドを生じる。
- ⑤ タンパク質Aは、ペプチドリガンドの結合によりヘテロ三量体型のGタンパク質(GTP結合タンパク質)を介してシグナル伝達が行われる。

- (1) タンパク質Aの残りの1つの膜貫通ドメインを推定して答えなさい。何位～何位のように答えること。
- (2) タンパク質Aの何位と何位のアスパラギン残基がグリコシル化されるか答えなさい。
- (3) タンパク質Aの6位～10位(SAGAE)の領域は、(a)細胞質、(b)細胞膜内、(c)細胞外のどこに存在するか記号で答えなさい。また、そう考える理由を50字程度で説明しなさい。
- (4) タンパク質Aの147位Y残基の翻訳後修飾を受けた化学構造を答えなさい。
- (5) 前駆体タンパク質Bからペプチドリガンドを生成するペプチダーゼCの特異性について30字程度で説明しなさい。
- (6) Gタンパク質の持つ酵素活性について、簡単に説明しなさい。また、その反応の基質の化学構造を答えなさい。

(つづく)

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
 MEPAPSAGAE LQPPLFANAS DAYPSACPSA GANASGPPGA RSASSLALAI
 60 70 80 90 100
AITALYSAVC AVGLLGNLV MFGIVRYTKM KTATNIYIFN LALADALATS
 110 120 130 140 150
TLPFOSAKYL METWPFGELL CKAVLSIDYY NMFTSIFTLT MMSVDRYIAV
 160 170 180 190 200
 CHPVKALDFR TPAKAKLINI CIWVLASGVG VPIMVMAVTR PRDGAVVCML
 210 220 230 240 250
QFPSPSWYWD IVTKICVFLF AFVVPILIIT VCYGLMLLRL RSVRLLSGSK
 260 270 280 290 300
 EKDRSLRRIT RMLVVVGAF VVCWAPIHIF VIVWTLVDID RRDPLVVAAL
 310 320 330 340 350
HLCIALGYAN SSLNPVLYAF LDENFKRCFR QLCRKPCGRP DPSSFSRARE
 360 370
 ATARERVTAC TPSDGPGGGA AA

図1 タンパク質Aの一次構造

10 20 30 40 50
 MARFLTLCTW LLLLGPGLLA TVRAECSQDC ATCSYRLVRP ADINFLACVM
 60 70 80 90 100
 ECEGKLPSLK IWETCKELLO LSKPELPQDG TSTLRENSKP EESHLLAKRY
 110 120 130 140 150
GGFMKRYGGF MKKMDELYPM EPEEEANGSE ILAKRYGGFM KKDAEEDDSL
 160 170 180 190 200
 ANSSDLLKEL LETGDNRRERS HHQDGSNEE EVSKRYGGFM RGLKRSPQLE
 210 220 230 240 250
 DEAKELQKRY GGFMRRVGRP EWWMDYQKRY GGFLKRFAEA LPSDEEGESY
 260
 SKEVPEMEKR YGGFMRF

図2 前駆体タンパク質Bの一次構造

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 1-7 (1/2)	試験科目	基礎分子生物学
------	-------------	------	---------

(注) 解答は別の答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

設問 次のRNAに関する文を読み、以下の問 (1) ~ (5) に答えなさい。

真核細胞ではDNAは核内に存在する。一方、DNAから転写されたRNAの情報をもとにタンパク質を合成する は細胞質に存在する。そのため核内でDNAから転写されたRNAは細胞質へと運搬される。この運搬の過程で核内においてRNAは種々の修飾を受ける。RNAの5'末端には と呼ばれる特殊な構造が付加され、3'末端にはpoly-A tailと呼ばれるAが連続した配列が付加される。また、多くの遺伝子では、タンパク質をコードする領域であるエキソンがタンパク質をコードしない領域である により分断されている。そのため、RNAは転写された後すぐに の部分が切り取られて、エキソンがつながる。この反応を と呼ぶ。

細胞内で合成される特定のmRNAを検出する方法にPCR (polymerase chain reaction) を利用したRT-PCRがある。RT-PCRにはいくつかの方法があるが、図1にそのうちの一つの方法を示す。この方法では、まず目的のRNAに相補的な配列をもつ短いDNA (プライマー) と、RNAを鋳型にDNAを合成する と呼ばれる酵素を用いて、cDNAと呼ばれる一本鎖DNAを合成する。RNAを分解後、適当なプライマーを用いたPCRにより cDNAを増幅して、増幅したDNAをゲル電気泳動で検出する。

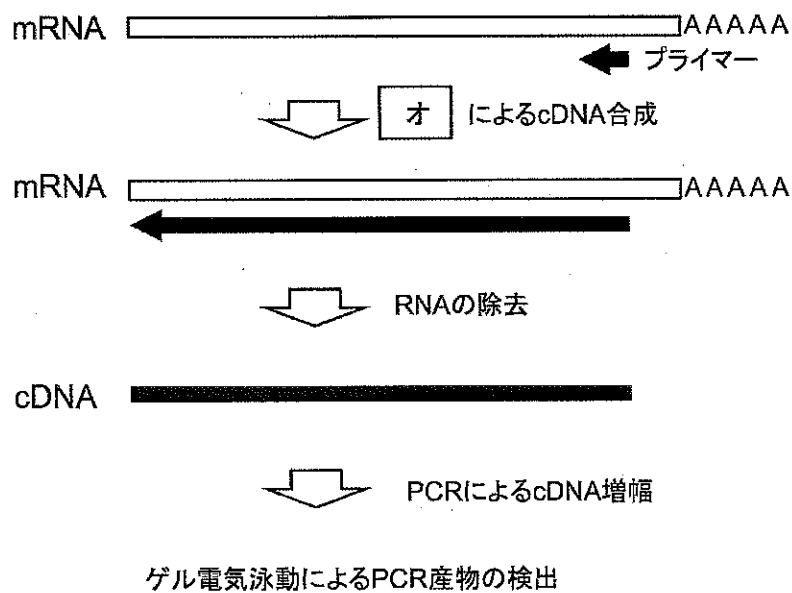


図1 RT-PCRの概略

(つづく)

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A1-7 (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)。

- (1) 空欄 ~ に適切な語句を答えなさい。
- (2) はタンパク質とRNAの複合体である。タンパク質をコードしないこのRNAは何と呼ばれるか、答えなさい。
- (3) 問(2)のRNAはmRNAに比較して大量に存在するために、RT-PCRを行う時に妨げになる場合がある。mRNAだけを単離、あるいは検出する方法を80字程度で答えなさい。
- (4) PCRはどのような方法が簡潔に説明しなさい。図を用いてもよい。
- (5) RT-PCRではRNA調製の際にゲノムDNAが混入するとRNAを正確に検出できない。そこで を持つ遺伝子由来のmRNAを検出する場合、PCRの時のプライマーを工夫することで、PCR産物がゲノムDNA、cDNAのどちらに由来するかを容易に区別できる。図2に示す遺伝子の場合、ゲノムDNAとcDNAを区別するためにどのようなプライマーを設計すればよいか、図2の遺伝子の図を答案用紙に写し、その上に図1にならって用いるプライマーを書きなさい。また、そのプライマーを用いることで、ゲノムDNA、cDNAそれぞれに由来するPCR産物をどのように区別できるか理由とともに100字程度で述べなさい。

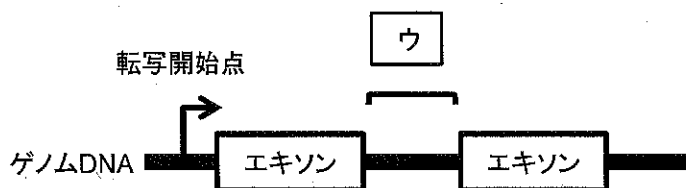


図2