

平成29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。

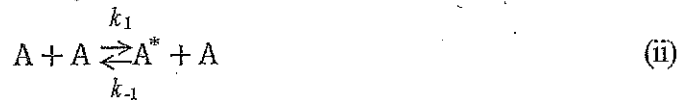
総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A2-1 (1/2)	試験科目	物理化学1
------	------------	------	-------

(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 次の文章を読み、問 (1) ~ (3) に答えなさい。

分子Aから分子Bが生成する反応 (式 (i)) を、式 (ii) と (iii) で表される二段階の素反応によるリンデマン-ヒンシェルウッド機構に基づいて考える。 k_1 、 k_{-1} 、 k_2 はそれぞれの反応速度定数であり、 A^* は分子 A が活性化された反応分子である。また、 $[A]$ 、 $[A^*]$ 、 $[B]$ はそれぞれ A、 A^* 、B の濃度を表す。



- (1) A^* の生成速度 ($\frac{d[A^*]}{dt}$) を、 k_1 、 k_{-1} 、 k_2 、 $[A]$ 、 $[A^*]$ を用いて表しなさい。
- (2) B の生成速度を、 k_1 、 k_{-1} 、 k_2 、 $[A]$ を用いて表しなさい。
- (3) A の濃度が大きい場合、 A^* が失活する速度は B の生成速度よりも十分に大きくなる。一方、A の濃度が小さい場合、 A^* が失活する速度は B の生成速度よりも十分に小さくなる。それぞれの場合について B の生成速度を、 k_1 、 k_{-1} 、 k_2 、 $[A]$ を用いて表しなさい。

(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) 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 次の文章を読み、問 (1) ~ (3) に答えなさい。

電解液中の物理化学現象を議論する場合には、濃度ではなく活量 a で議論する必要がある。ここで、電解質 A が完全にイオンに解離して、 $+z_X$ の電荷を持つ ν_X 個のカチオン X, および $-z_Y$ の電荷を持つ ν_Y 個のアニオン Y を生成する (式 (iv))。このとき A の活量 a_A は、式 (v) に示すように両方のイオンの寄与を考慮した平均イオン活量 a_{\pm} として表される。ここで、 a_X と a_Y はカチオン X とアニオン Y の活量、 γ_{\pm} は平均イオン活量係数、 m_{\pm} は平均イオン質量モル濃度である。



$$a_A = a_{\pm}^{\nu} = a_X^{\nu_X} a_Y^{\nu_Y} = \gamma_{\pm}^{\nu} m_{\pm}^{\nu} \quad \nu = \nu_X + \nu_Y \quad (\text{v})$$

希薄電解質溶液では、平均イオン活量係数 γ_{\pm} とイオン強度 I の間には、デバイ-ヒュッケルの極限法則と呼ばれる式 (vi) が成り立つ (水中 25 °C)。 m_i および z_i は溶液中のイオン i の質量モル濃度と電荷数である。

$$\log \gamma_{\pm} = -0.509 |z_X z_Y| \sqrt{I} \quad (\text{vi})$$

$$\text{ただし, } I = 0.5 \sum m_i z_i^2$$

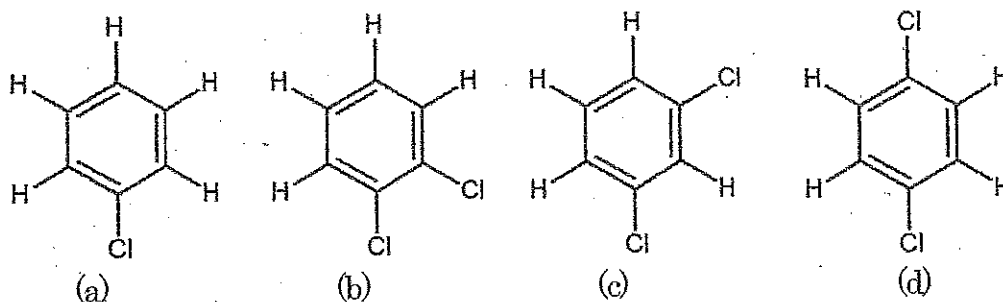
- (1) 式 (iv) において、カチオン X とアニオン Y の活量係数を γ_X と γ_Y 、A の質量モル濃度を m_A としたとき、 γ_{\pm}^{ν} および m_{\pm}^{ν} をそれぞれ γ_X 、 γ_Y 、 m_A 、 ν_X 、 ν_Y で表わしなさい。
- (2) $0.020 \text{ mol kg}^{-1}$ の NaCl と $0.035 \text{ mol kg}^{-1}$ の $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ を含む電解質溶液中での NaCl の γ_{\pm} を有効数字2桁で求めなさい。
- (3) 式 (vi) のように、イオン強度 I を大きくすると $\log \gamma_{\pm}$ は負に大きくなる。この理由を、「イオン対」と「イオン雰囲気」という言葉を用いて、200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	A2-2 (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 下の図の (a)~(d) に示したモノクロロベンゼンと3種類のジクロロベンゼン分子について、問(1)~(4)に答えなさい。ただし、分子はすべて平面で結合角はすべて 120° とする。



- (1) (a)~(d) のそれぞれの分子の点群を記しなさい。
- (2) モノクロロベンゼンの電気双極子モーメントは 1.6D である。この値がC-Cl結合に割り当てられるとし、かつ他の寄与を無視できると近似したとき、分子 (b)~(d) のそれぞれの電気双極子モーメントを求めなさい。
- (3) 分子(d)の独立な振動の数 (振動の自由度) を答えなさい。
- (4) 分子(a)の赤外吸収不活性な振動の数を答えなさい。

(つづく)

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 2-2 (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 以下の問(1)～(3)に答えなさい。

(1) 次の文章を読み、問1), 2)に答えなさい。

二原子分子の分子軌道 ϕ は、式(i)のようにそれぞれの原子に属する原子軌道 A , B の一次結合で近似できるものとする。ただし、 c_A と c_B は係数であり原子軌道は規格化されている。また重なり積分を S とする。

$$\phi = c_A A + c_B B \quad (i)$$

- 1) 等核二原子分子の規格化された結合性分子軌道と反結合性分子軌道を原子軌道 A と B を用いて表しなさい。ただし、導出過程も簡潔に記し、 c_A と c_B は重なり積分 S で表しなさい。
- 2) 問1)の結合性分子軌道と反結合性分子軌道について、電子を見いだすことができる確率密度の違いの特徴を100字程度で説明しなさい。

(2) 次の文章を読み、問1), 2)に答えなさい。

極性分子であるHF分子の結合性分子軌道 ϕ_{HF} はHの1s原子軌道 χ_{H} とFの $2p_z$ 原子軌道 χ_{F} により式(ii)で近似される。

$$\phi_{\text{HF}} = 0.19\chi_{\text{H}} + 0.98\chi_{\text{F}} \quad (ii)$$

- 1) 結合性軌道にある二つの電子は、Hの1s原子軌道 χ_{H} とFの $2p_z$ 原子軌道 χ_{F} のどちらに多く見いだすことができるか、式(ii)に基づき理由とともに答えなさい。
- 2) HF分子の結合性分子軌道から反結合性分子軌道へ一電子を励起させたとなると、分子内の電子分布は励起前と比べてどのように変化すると期待されるか、答えなさい。

(3) 近似的な分子軌道は原子軌道の一次結合で表すことができる。このとき、一次結合の係数は「変分法」により求めることができる。「変分原理」を50字程度で記しなさい。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 2-3 (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 次の文章を読み、以下の問 (1) ~ (8) に答えなさい。

グルコースをピルビン酸に変換する解糖は、ほとんど全ての生物で起こる代謝経路で、嫌気状態においても ATP を生産することができる。筋肉組織において、(ア) フルクトース 6-リン酸からフルクトース 1,6-ビスリン酸を生じる反応は不可逆過程であり、この反応を触媒するホスホフルクトキナーゼが主に解糖の流量を調節している。

ピルビン酸は、嫌气的条件と好气的条件で、その後異なる経路に進む。ジョギングのような持続的な運動をしている時は、骨格筋は好气的条件下にある。この場合、ピルビン酸は 内で酸化的脱炭酸されて になりクエン酸サイクルに入る。クエン酸サイクルによって生じた NADH と FADH_2 は電子伝達系に渡され、十分量の ATP が生産される。一方、短距離走のような瞬発的な運動をしている時は、骨格筋は嫌气的条件下にある。この場合には、はじめ ATP は と ADP との反応で再生されるが、この反応で供給される ATP は4秒ほどで底をついてしまう。その後の ATP の供給は主として解糖でまかなわれる。この時、(イ) ピルビン酸は還元されて乳酸となり、その際に NAD^+ が再生される。

- (1) 空欄 ~ に入る適切な語句を答えなさい。
- (2) グルコースから2分子のピルビン酸が生成する過程で、ATPとNADHはそれぞれ何分子できるか答えなさい。
- (3) 以下の ① ~ ④ の化学構造を記しなさい。
- ① ピルビン酸
 - ② 乳酸
 - ③ NAD^+ のニコチンアミド部分
 - ④ NADH のニコチンアミド部分
- (4) 解糖には下線部 (ア) の他に2つの不可逆過程がある。その過程とその反応を触媒する酵素をそれぞれ答えなさい。

(つづく)

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 2-3 (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)。

- (5) 運動時には解糖の流量を上げるために、ホスホフルクトキナーゼ活性が上昇する必要がある。図1は、ホスホフルクトキナーゼ活性の基質濃度依存性に対するATPとAMPの影響を調べた結果を示している。この結果は、高濃度のATPがアロステリック阻害剤として働き、運動によってATPが減少したときにホスホフルクトキナーゼ活性が上昇することを示唆している。運動時に細胞内で増加するAMPは、図1のようにATPの阻害効果を解除する。

AMPによるATPの阻害効果の解除の生理的意義を150字程度で答えなさい。

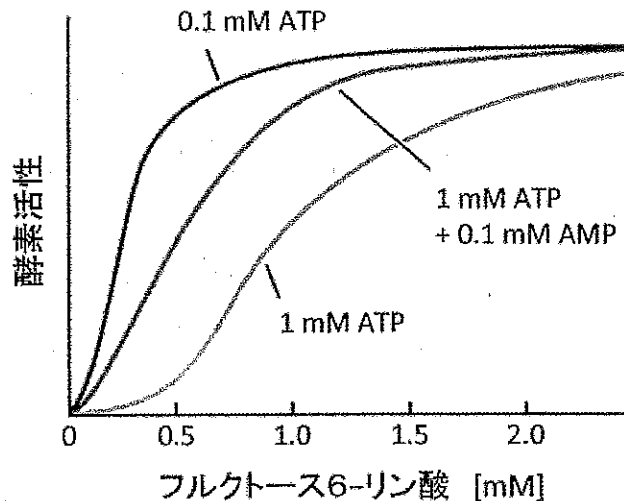


図1

- (6) ホスホフルクトキナーゼは四量体酵素であり、活性のあるR状態と不活性なT状態の2つのコンフォメーションをとり、両状態は平衡にある。ATPは基質結合部位と阻害剤結合部位の両方に結合できる。ATPとAMPがホスホフルクトキナーゼの活性をどのようにして調節しているかを150字程度で説明しなさい。
- (7) 下線部 (イ) について、筋肉内で生じた乳酸は、その後グルコースに再生される。この乳酸からグルコースへの再生について、組織間の移動を含め50字程度で説明しなさい。
- (8) 下線部 (イ) について、 NAD^+ が再生されることは、嫌気的条件下でも解糖経路が流れるために必要である。その理由を150字程度で説明しなさい。

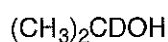
総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 2-4 (1 / 1)	試験科目	有機化学1
------	---------------	------	-------

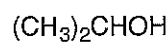
(注) 解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

設問 以下の問 (1) ~ (3) に答えなさい。

(1) 以下の化合物に関する問 1), 2) に答えなさい。



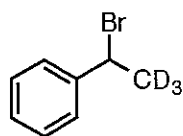
A



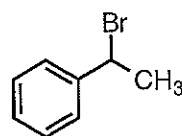
B

- 1) 化合物 **A, B** を共通の化合物から合成する方法を答えなさい。ただし、各々に必要な反応剤を明記すること。
- 2) 化合物 **A, B** を、それぞれ CrO_3 で酸化したときの反応速度比は $k_H/k_D = 7.7$ であった。この反応速度の違いからわかることを記しなさい。また反応機構を曲がった矢印を用いて説明しなさい。

(2) 以下の化合物に関する問 1), 2) に答えなさい。



C



D

- 1) ベンゼンから出発して、化合物 **C** を合成する方法を答えなさい。ただし、重水素源として D_2O を用いること。各段階の生成物と反応剤を明記すること。
- 2) 化合物 **C, D** それぞれの脱離反応が E1 機構で進行したときの反応速度比 k_H/k_D に関して最も適当な値を以下の (a) ~ (d) から一つ選び、記号で答えなさい。また、その理由を簡潔に説明しなさい。

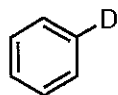
(a) 約 1

(b) 約 2

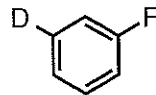
(c) 約 5

(d) 約 7.7

(3) 以下の化合物 **E, F** を、それぞれベンゼンから出発して合成する方法を答えなさい。各段階の生成物と反応剤を明記すること。



E



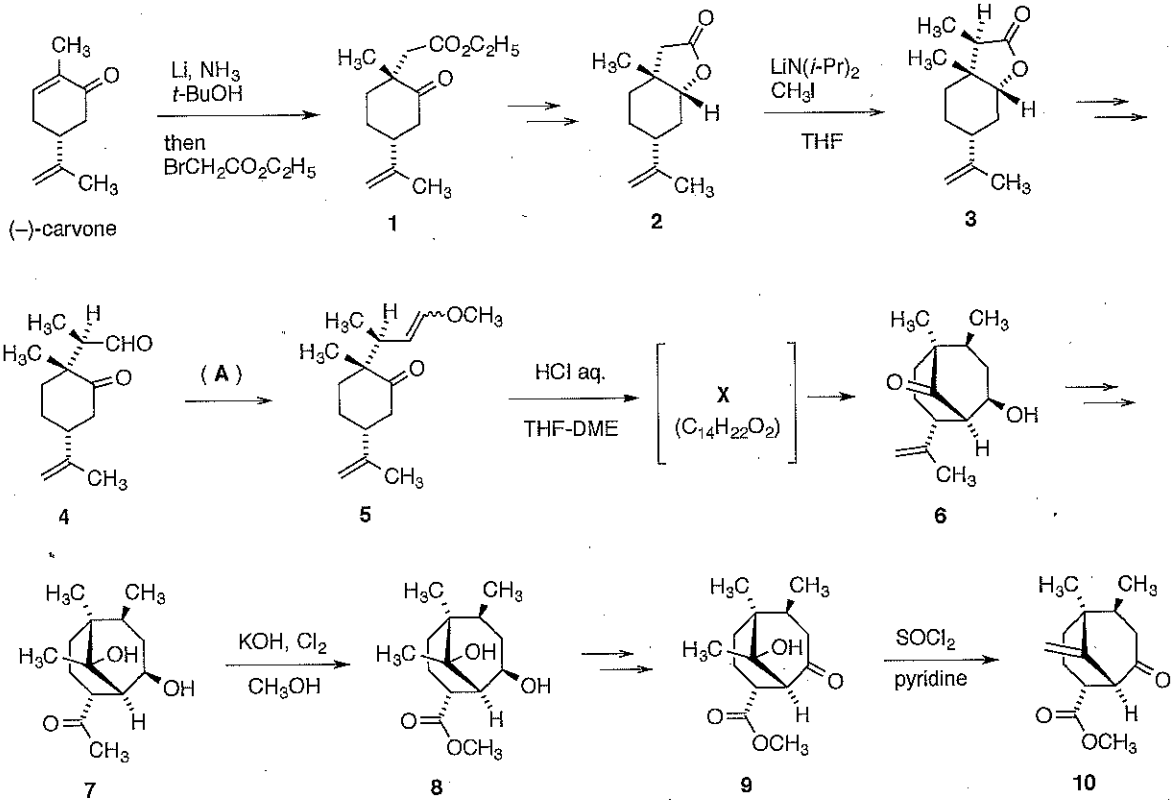
F

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 2-5 (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 次の反応スキームについて、以下の問 (1) ~ (7) に答えなさい。



- (1) (-)-carvone は, *R* 配置と *S* 配置のどちらであることを記しなさい。その答えを導いた手順を, (-)-carvone の構造式を用いて説明しなさい。
- (2) 化合物 **2** から **3** を合成する反応において, 新たに生じる不斉炭素の立体化学は, 上図の通りに制御される。この理由を簡潔に説明しなさい。
- (3) 化合物 **4** から **5** を合成する反応に用いられる反応剤 **(A)** の構造式を記しなさい。
- (4) 化合物 **5** から **6** への変換は, 中間体 **X** を経て進行する。**X** の構造式を記しなさい。
- (5) 化合物 **5** から **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。ただし, 反応の前後で変化しない部分の構造は省略して差し支えない。
- (6) 化合物 **7** から **8** 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。ただし, 反応の前後で変化しない部分の構造は省略して差し支えない。
- (7) 化合物 **9** の脱水反応では, アルケン **10** が位置選択的に生じ, 二重結合の位置の違いによる異性体は副生しない。この理由を簡潔に説明しなさい。

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 以下の文章を読み、問 (1) ~ (7) に答えなさい。

ウイルスや細菌などによる感染の様々な局面において核酸認識のプロセスが重要な役割を担う。

細菌がウイルス (ファージ) やプラスミドによる細胞内への侵入を受けた場合、侵入した外来DNAを認識して切断し、排除する防御システムが存在する。^(ア) それらのシステムの一つには細菌由来の酵素を介するシステムがあり、古くから遺伝子工学技術に応用されてきた。また、^(イ) 核酸を介する防御システムは、ゲノム工学分野での応用が近年注目されている。一方、^(ウ) ヒト細胞がウイルスの感染を受けた場合、細胞のセンサータンパク質が感染したウイルス由来の核酸を認識し、免疫応答を活性化する。

上記の感染を受けた宿主による応答とは逆に、ある種の細菌は感染時に ^(エ) 転写因子を発現し、宿主細胞の転写を制御することにより、細菌の増殖に適した細胞内環境を作り出している。

- (1) 下線部 (ア) のシステムについて、例を1つあげて説明しなさい (50字以内)。
- (2) 下線部 (ア) のシステムについて、宿主である細菌自身の核酸が切断されない仕組みについて例を1つあげて説明しなさい (50字以内)。
- (3) 下線部 (ア) の遺伝子工学技術について、例を1つあげて簡潔に説明しなさい (250字以内)。
- (4) 下線部 (イ) のシステムについて、例を1つあげて説明しなさい (50字以内)。
- (5) 下線部 (イ) のゲノム工学分野での応用について、例を1つあげて簡潔に説明しなさい (250字以内)。

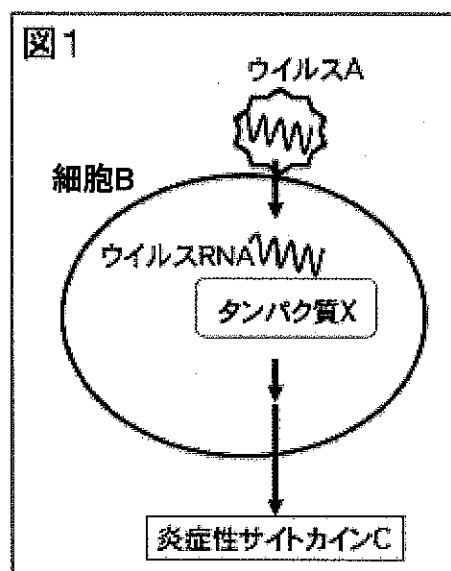
(つづく)

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A2-6 (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)。

- (6) 下線部 (ウ) に関連して、以下の図1に示したように RNA ウイルス A は、ヒト細胞 B に感染して炎症性サイトカイン C を誘導する。また細胞内でのタンパク質 X がウイルス A 由来の RNA と結合することがわかった。そこで、タンパク質 X がウイルス A の RNA と結合して、炎症性サイトカイン C を誘導するセンサーとして機能するとの仮説を考えた。この仮説を証明するために、どのような実験をすべきか、その内容について用いる手法も含めて説明しなさい (250 字以内)。



- (7) 下線部 (エ) について、感染に限らず一般的な転写因子の例を1つあげて、その転写因子による遺伝子発現の制御機構について簡潔に説明しなさい (150 字以内)。

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 以下の問 (1), (2) に答えなさい。

(1) 次の文章を読んで, 問1) ~ 4) に答えなさい。

図1は, 金属錯体におけるd軌道の分裂に基づく安定化のエネルギー, 配位子場安定化エネルギー (LFSE) を, d 電子数 n に対してプロットしたグラフである。線A および線Bは, それぞれ, ① および ② の構造を持つ錯体の LFSE の変化を示している。線A, Bともに ③ における錯体の電子配置に対応する。このような電子配置は, ④ 配置と呼ばれる。

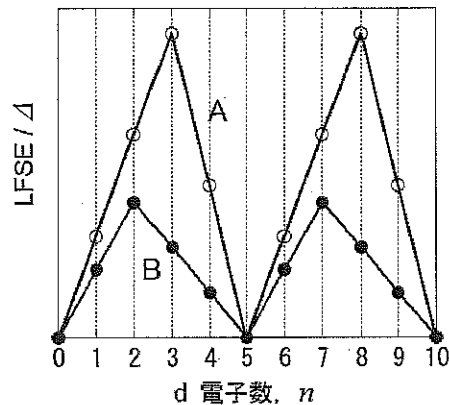
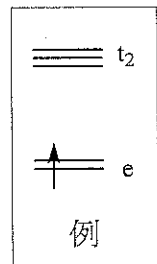


図1

- 1) 空欄①~④に最も適切な語句を以下の枠内から選んで答えなさい。ただし, 空欄①~④には異なる語句を記入しなさい。

直線形, 四面体形, 平面四角形, 八面体形, 正方錐形,
 強磁場, 弱磁場, 強配位子場, 弱配位子場, 溶媒和, 置換活性,
 高スピン, 低スピン, 中間スピン, スピン許容, スピン禁制

- 2) 線BにおけるLFSEの最大値を, 配位子場分裂パラメータ (Δ) を単位として答えなさい。
- 3) 線Aにあてはまる錯体について, $n=7$ の電子配置を持つ錯体が示すスピンだけの磁気モーメントの値をボーア磁子単位 (μ_B) で小数点第1位まで答えなさい。
- 4) ヘキサアンミンコバルト(III)イオン ($[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$) は非常に安定な錯イオンで, そのLFSEは, 図1のA, Bいずれにもあてはまらない。この錯体のd電子配置を例にならって示しなさい。また, この錯体のLFSEの値を, 配位子場分裂パラメータ (Δ) を単位として答えなさい。



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) 全設問に答えること。解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

設問1 難溶性塩である AgCl および Ag₂CrO₄ の水中、25°C における溶解平衡に関する以下の問 (1) ~ (4) に答えなさい。なお、AgCl および Ag₂CrO₄ の溶解度積 (K_{sp}) は $K_{sp}(\text{AgCl}) = 1.0 \times 10^{-10}$, $K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1.0 \times 10^{-12}$ とする。

- (1) AgCl の K_{sp} を与える式, および AgCl の溶解度 S ($M = \text{mol}/\text{dm}^3$) をモル濃度で答えなさい。
- (2) Ag₂CrO₄ の K_{sp} と溶解度 S の関係式, および Ag₂CrO₄ の溶解度をモル濃度で答えなさい (有効数字2桁)。
- (3) 飽和 AgCl 水溶液 50 mL に 0.10 M の HCl 水溶液 0.10 mL を添加した。この時の AgCl の溶解度 S をモル濃度で答え (有効数字2桁), AgCl の溶解平衡に対する共通イオン効果を 10 字程度で説明しなさい。なお, 加えた HCl 水溶液は AgCl の溶解平衡のみに影響を与え, 他の反応は起こらないものとする。
- (4) AgNO₃ 水溶液による塩化物イオン水溶液の沈殿滴定においては, K₂CrO₄ を指示薬 (約 0.01 M) とする Mohr 法 (有色沈殿の生成) が知られている。この滴定における終点直後に起こる反応式を示し, Mohr 法における終点判定の考え方を 40 字程度 (反応式は含めない) で説明しなさい。また, Mohr 法では沈殿物の溶解度積が重要な条件となる。その条件についても説明しなさい。

設問2 紫外・可視吸収分光 (吸光分析) に関する以下の文章を読み, 問 (1) ~ (3) に答えなさい。ただし, ここでは σ 電子や分子間相互作用に関わる光吸収は考えないものとする。

多重結合あるいは芳香環のみを有する化合物は A 吸収を, 多重結合あるいは芳香環とともに非共有電子対を有する原子団を持つ化合物では A 吸収の他, B 吸収も観測される。また, トリス(1,10-フェナントロリン)Fe(II)イ
(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	分析化学
------	-------------	------	------

(注) 全設問に答えること。解答は答案用紙に記入すること (答案用紙 1 枚)。

オンでは \boxed{A} 吸収の他に金属中心の電子遷移に由来する \boxed{C} 吸収と金属-配位子間の電子遷移に由来する \boxed{D} 吸収も観測される。一般に、 \boxed{A} や \boxed{D} 吸収の強度は \boxed{B} や \boxed{C} 吸収の強度よりも \boxed{E} い。

分子の光吸収に基づく定量分析には式 (i) で与えられる \boxed{F} 則が基本となる。

$$\log(I_0(\text{入射光強度})/I(\text{出射光強度})) = \text{吸光度} = \epsilon c l \quad (\text{i})$$

ここで、 c を試料のモル濃度 ($M = \text{mol/dm}^3$)、 l を光路長 ($l = 10 \text{ mm}$) としたとき、 ϵ は \boxed{G} とよばれ、その単位は \boxed{H} である。したがって、ある波長における ϵ が既知であれば、その波長の吸光度から試料の定量が可能である。実際には、単一成分の試料だけではなく、式 (ii) に示すような HR の pH による HR と R⁻ の濃度比の変化に伴う吸収スペクトル変化についても定量的な議論が可能である。



式 (ii) のように化学量論的に反応が進行する場合には、式 (ii) に示すような HR の pH による HR と R⁻ の濃度比の変化に伴う吸収スペクトル変化についても定量的な議論が可能である。

(1) 空欄 $\boxed{A} \sim \boxed{H}$ に答えなさい。

(2) 下線部ア) に関し、この溶液の 450 nm および 600 nm の吸光度は、それぞれ 0.78 および 0.54 であった。この条件下において式 (i) は成り立っている。

	450 nm	600 nm
$\epsilon(\text{HR})$	6.0×10^4	5.0×10^3
$\epsilon(\text{R}^-)$	1.0×10^3	8.0×10^3

る。HR および R⁻ の 450 nm および 600 nm における ϵ 値は表のとおりである。以下の問 1), 2) に答えなさい。

- HR の全濃度を答えなさい (有効数字 2 桁)。
- HR の pK_a 値 ($K_a = \text{酸解離定数}$) を答えなさい (有効数字 2 桁)。

(3) 下線部イ) に関し、スペクトルに等吸収点が現れることを、数式を用いて説明しなさい。