

## 平成27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 (1) 「物理化学」(A2-1), 「生物化学」(A2-2), 「有機化学」(A2-3)  
「分子生物学」(A2-4), 「無機化学」(A2-5), 「分析化学」(A2-6)  
(各2問)の合計6科目, 12問が出題されている。  
上記の科目の中から**2科目**, **合計4問**を選択して解答しなさい。  
**3科目以上解答した場合, 全科目採点されない。**
- (2) 配点は1科目100点である。
- (3) 解答はそれぞれ各設問につき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**, **科目名**, **設問番号**および**受験番号**を必ず記入しなさい。解答を答案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 (1/5)	試験科目	物理化学
------	-------------	------	------

(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙2枚)。

設問1 以下の問 (1) ~ (8) に答えなさい。

二原子分子の振動回転の準位 (波数単位で表記) は、振動エネルギーと回転エネルギーの和として取扱うことができ、非調和性、遠心歪み、コリオリ力を無視すれば、

$$S(v, J) = (v + \frac{1}{2})\tilde{\nu} + BJ(J+1) \quad (i)$$

と書くことができる。ここで、 $B$ ,  $v$ ,  $J$  はそれぞれ回転定数、振動量子数、回転量子数である。また、選択則は  $\Delta v = \pm 1, \Delta J = \pm 1$  である。

(1) 式(i)を利用し、 $\Delta J = -1$ の遷移 (P枝) のエネルギー変化量に対応する波数

$$\tilde{\nu}_P(J) = S(v+1, J-1) - S(v, J) \quad (v=0, 1, 2, \dots; J=1, 2, 3, \dots)$$

を計算し、P枝の間隔が回転定数 $B$ に依存することを示しなさい。同様にR枝 ( $\Delta J = +1$ ) のエネルギー変化量に対応する波数

$$\tilde{\nu}_R(J) = S(v+1, J+1) - S(v, J) \quad (v=0, 1, 2, \dots; J=0, 1, 2, \dots)$$

を計算し、答えなさい。

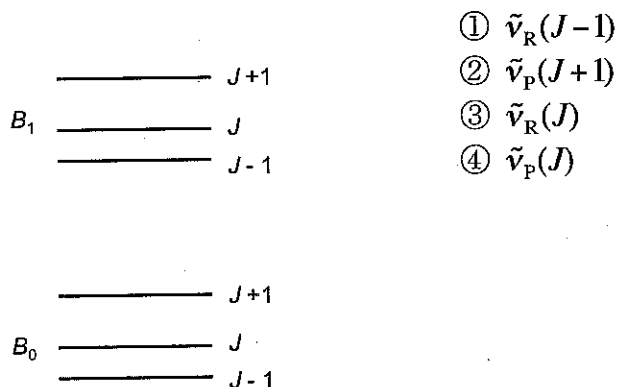
(2) (1) の結果からP枝とR枝の間隔は回転定数 $B$ に依存することになるが、実際のスペクトルは $J$ が大きくなるにつれ、P枝は間隔が広がるのに対し、R枝は間隔が狭くなる。これは、振動励起状態の回転定数 $B_1$ が振動基底状態の回転定数 $B_0$ と異なるためである。式(i)の回転定数を振動基底状態では $B_0$ 、振動励起状態では $B_1$ として、 $\tilde{\nu}_P(J)$  および  $\tilde{\nu}_R(J)$  を計算し直すと

$$\tilde{\nu}_P(J) = \tilde{\nu} - (B_1 + B_0)J + (B_1 - B_0)J^2 \quad (ii)$$

$$\tilde{\nu}_R(J) = \tilde{\nu} + (B_1 + B_0)(J+1) + (B_1 - B_0)(J+1)^2 \quad (iii)$$

となる。これら式(ii), (iii) の導出過程を答えなさい。

(3) 以下のエネルギー準位の模式図を答案用紙に写し、①~④の遷移を矢印で示しなさい。



総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 2-1 (2/5)	試験科目	物理化学
------	-------------	------	------

(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること(答案用紙2枚)。

- (4) (3) を参考にすると  $B_0$ ,  $B_1$  をそれぞれ求めることができる。つまり,  $\tilde{\nu}_R(J-1)$  と  $\tilde{\nu}_P(J+1)$  の遷移は同じ振動励起状態の同じ  $J$  準位への遷移なので, そのエネルギー差から  $B_0$  を求めることができる。そこで,

$$\tilde{\nu}_R(J-1) - \tilde{\nu}_P(J+1)$$

を計算し, エネルギー差が  $B_0$  に依存すること, 同様に  $\tilde{\nu}_R(J)$  と  $\tilde{\nu}_P(J)$  のエネルギー差が  $B_1$  に依存することを式で示しなさい。

- (5) 下図は一酸化炭素の振動回転スペクトルであり, 波数は次の通りである。

$$\tilde{\nu}_P(1) = 2139 \text{ cm}^{-1}$$

$$\tilde{\nu}_P(2) = 2136 \text{ cm}^{-1}$$

$$\tilde{\nu}_R(0) = 2147 \text{ cm}^{-1}$$

$$\tilde{\nu}_R(1) = 2151 \text{ cm}^{-1}$$

これらの値と (4) の結果を用い,  $B_0$  と  $B_1$  の値を有効数字2桁で答えなさい。さらに, その値と式(ii)を利用し, 一酸化炭素のQ枝 ( $\Delta J=0$ ,  $v=0 \rightarrow 1$  遷移) の波数  $\tilde{\nu}$  を計算し, 答えなさい。

都合により図表を削除しました。  
出典をご確認ください。

Scoville et al., *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **395**, 125 (1982)

- (6) P枝, R枝の微細構造の強度分布は遷移の出発点となる準位に存在する分子数に依存する。各準位に存在する分子数はボルツマン分布と縮退度  $(2J+1)$  を掛けた値で決まる。つまり,  $J$  準位を占有する分子数を  $N_J$  とすると

$$N_J/N_0 = (2J+1) \exp(-E_J/k_B T)$$

で表される。 $E_J = hcBJ(J+1)$  とした時, 最大の分布を与える準位  $J_{\max}$  は次の式で与えられる。

$$J_{\max} = \sqrt{\frac{k_B T}{2hcB}} - \frac{1}{2} \quad (\text{iv})$$

ここで,  $k_B$ ,  $T$ ,  $h$ ,  $c$  はそれぞれボルツマン定数, 温度, プランク定数, 光の速度である。この式(iv)の導出過程を答えなさい。

- (7) (5) で求めた  $B_0$  の値を用い, 300 K での  $J_{\max}$  を計算し, 答えなさい。ただし,  $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ ,  $c = 3.00 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1}$ ,  $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}$  を利用しなさい。

- (8) HCl の回転定数は  $10.6 \text{ cm}^{-1}$  である。 $J_{\max}$  が 3 となる温度範囲を計算し, 答えなさい。

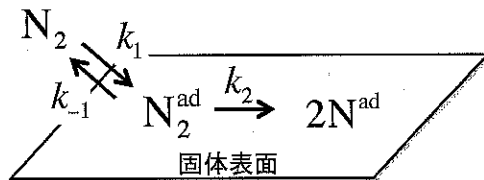
総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 2-1 (3/5)	試験科目	物理化学
------	-------------	------	------

(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙 2 枚)。

設問 2 以下の文章を読み、次の問 (1), (2) に答えなさい。

以下の図は、Feなどの固体表面における窒素分子の吸着過程を示している。このとき窒素分子の吸着速度式は、(i) ~ (iii) にて示される。以下で、 $N_2$  は窒素分子、 $N_2^{ad}$  は吸着窒素分子、 $N^{ad}$  は解離吸着した窒素原子、また  $k_1, k_{-1}, k_2$  はそれぞれ吸着、脱離、解離吸着の速度定数、 $p$  は窒素の圧力を示す。



$$\frac{d[N_2^{ad}]}{dt} = k_1 p \quad \dots\dots\dots (i)$$

$$-\frac{d[N_2^{ad}]}{dt} = k_{-1} [N_2^{ad}] \quad \dots\dots\dots (ii)$$

$$\frac{d[N^{ad}]}{dt} = k_2 [N_2^{ad}] \quad \dots\dots\dots (iii)$$

- (1) 100 K程度の比較的低温のFe表面においては、式 (i), (ii) で示される窒素分子の吸着脱離過程が主となり、式 (iii) で示される解離吸着過程は無視できる。以下の問 (ア) ~ (イ) に答えなさい。必要であれば、アボガドロ定数  $N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 、ボルツマン定数  $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ 、窒素の分子量は 28.0 を用いなさい。

(ア) 窒素分子の吸着と脱離が平衡となっている場合の  $[N_2^{ad}]$  を  $k_1, k_{-1}, p$  を用いて答えなさい。

(イ) 温度  $T$  と  $p$  の両方に依存して  $[N_2^{ad}]$  は変化する。実験によってある一定の  $[N_2^{ad}]$  となる  $p$  の  $T$  依存性を決定したところ以下の値が得られた。

$$\frac{d \ln p}{d(1/T)} = -3.7 \times 10^3 \text{ K}$$

このとき、窒素分子は吸着と脱離が平衡にあると仮定し、ファントホフの式を用いて窒素分子の等温吸着エンタルピー  $\Delta_{ad}H$  を計算して有効数字 2 桁で答えなさい。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 2-1 (4/5)	試験科目	物理化学
------	-------------	------	------

(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙2枚)

- (ウ) 窒素分子が吸着するためには、分子がFe表面に衝突する必要がある。窒素分子の吸着速度は、単位時間、単位面積あたりに分子が衝突する回数を示す衝突流束  $Z_w$  を用いて下記の式 (iv) にて近似される。

$$\frac{d[N_2^{\text{ad}}]}{dt} = sZ_w \quad \dots\dots (iv)$$

ここで  $s$  は固着確率である。実験によって温度  $T = 125 \text{ K}$ ,  $p = 2.7 \times 10^{-4} \text{ Pa}$  におけるFe表面での窒素分子の吸着速度が以下の値であることがわかった。

$$\frac{d[N_2^{\text{ad}}]}{dt} = 3.6 \times 10^{16} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

このときの  $s$  を計算し有効数字 1 桁で答えなさい。なお、 $Z_w$  は以下の式で近似されるものとする。

$$Z_w = \frac{nN_A}{V} \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}}$$

ここで  $n, V, m$  はそれぞれ窒素の物質量、窒素の体積、窒素分子の質量である。

- (2) 200 K程度の比較的高温では、式 (i), (ii) で示される窒素分子の吸着脱離過程に加えて、式 (iii) で示される窒素の解離吸着過程を考慮する必要がある。以下の問 (エ), (オ) に答えなさい。

- (エ) 解離吸着した窒素原子の生成速度は、解離固着確率  $\sigma$  を用いて以下の式 (v) にて近似される。

$$\frac{d[N^{\text{ad}}]}{dt} = 2\sigma Z_w \quad \dots\dots (v)$$

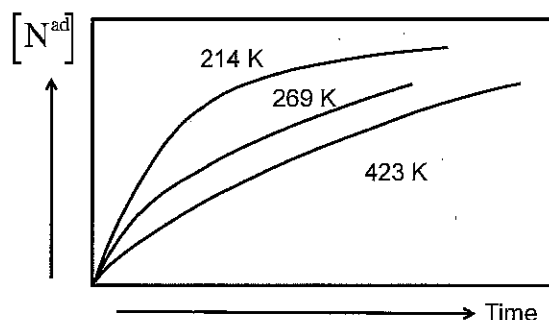
このときの  $\sigma$  を  $s, k_1, k_2$  を用いて答えなさい。ただし、窒素分子の吸着脱離過程は定常状態にあり、式 (i) は式 (iv) にて近似されることとする。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 2-1 (5 / 5)	試験科目	物理化学
------	---------------	------	------

(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙 2 枚)。

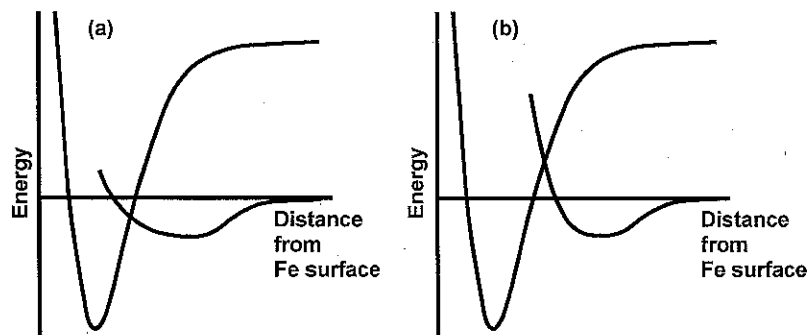
(オ) Fe表面で生成する解離吸着した窒素原子の生成速度は、被覆率に依存した特徴的な温度依存性を示す。下図は、定圧条件下にて観測された解離吸着した窒素原子数の時間依存性である。



グラフの傾きは  $\sigma$  を反映し、その温度依存性は以下の式にて近似される。

$$\sigma = \nu \exp\left(-\frac{E^*}{RT}\right)$$

ここで  $\nu$  は定数、 $E^*$  は解離吸着の活性化エネルギー、 $R$  は気体定数である。吸着解離した窒素原子数が少ない吸着初期過程  $[N^{\text{ad}}] = 0$  付近では、グラフの傾きから  $E^*$  を求めることができる。このときの  $N_2$ ,  $N_2^{\text{ad}}$ ,  $2N^{\text{ad}}$  のエネルギーダイアグラムを以下の図 (a) もしくは (b) の適当な方を参考に作成し、答案用紙に描きなさい。このとき図中に  $\Delta_{\text{ad}}H$  ならびに  $E^*$  を明示しなさい。



科目記号	A2-2 (1/4)	試験科目	生物化学
------	------------	------	------

(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙2枚)。

**設問1** 次の文章を読み、以下の問(1)～(6)に答えなさい。

グリコーゲンは主に肝臓と骨格筋で合成される多糖類で、余剰のグルコースの貯蔵体である。グリコーゲンは、グリコーゲンホスホリラーゼ (ホスホリラーゼ) によって加リン酸分解されてグルコース1-リン酸 (G1P) を生成する。G1Pはグルコース6-リン酸 (G6P) に転換された後、代謝経路に入る。食後、グルコースが豊富なときは、グリコーゲン合成が促進される。合成過程の主要な反応である糖鎖の伸長は、ア によって触媒される。

図1に示したように、ホスホリラーゼには、酵素活性をもつR状態と不活性なT状態の二つのコンホメーションがある。また、14位のセリン残基 (Ser14) がリン酸化されたものをホスホリラーゼ a といい、脱リン酸化されたものをホスホリラーゼ b という。ホスホリラーゼ b はT状態に平衡がずれ、ホスホリラーゼ a はR状態に平衡がずれている。すなわち、ホスホリラーゼは、Ser14のリン酸化によって活性化することになる。ホスホリラーゼのリン酸化はイ によって、脱リン酸化はウ によって、それぞれ触媒される。

ホスホリラーゼは、アロステリックな酵素として発見された最初の酵素でもある。また、骨格筋と肝臓では異なるアイソフォームが発現している。骨格筋のホスホリラーゼ b は、AMPの結合によって活性のあるR状態になり、逆にATPやG6Pの結合によってT状態になる。一方、肝臓のホスホリラーゼ a は、グルコースの結合によってT状態になる。

骨格筋では、ウ がホスホリラーゼ a を脱リン酸化して不活性化すると同時に、ア を脱リン酸化して活性化することで、グリコーゲンの分解と合成を厳密に制御し、エネルギーの浪費を防いでいる。

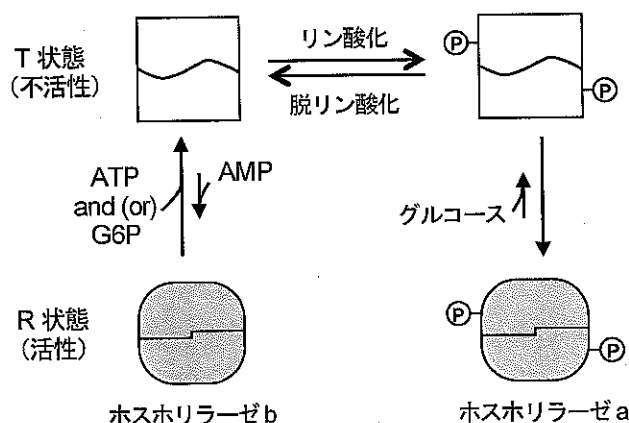


図1. グリコーゲンホスホリラーゼ活性の制御機構 (2量体を示している)

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A2-2 (2/4)	試験科目	生物化学
------	------------	------	------

(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙2枚)。

- (1) G6P の化学構造を記しなさい。
- (2) グリコーゲンの分解によって生じた G6P は、肝臓と骨格筋において、それぞれどのような代謝経路をたどるか150字以内で答えなさい。
- (3) 空欄 ア ～ ウ に入る適切な酵素名を答えなさい。
- (4) 一般に、ホスホリラーゼのようなアロステリック酵素においては、反応速度  $v$  の基質濃度  $[S]$  依存性がシグモイド (S字形) の曲線を示すことが多い (図2)。この理由を150字以内で答えなさい。

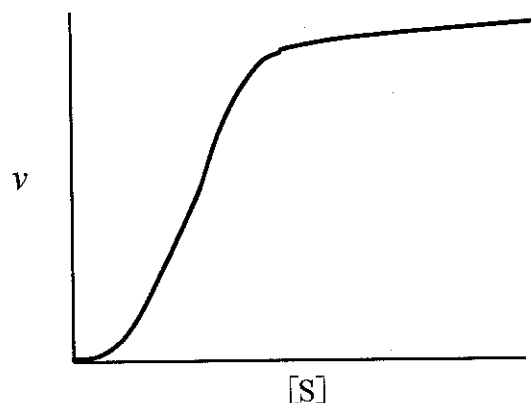


図2. アロステリック酵素の基質濃度と反応速度の関係

- (5) 正および負のアロステリックエフェクターが存在するとき、図2の曲線はどう変化するか。答案用紙に図2を書き写し、そこにそれぞれの場合の曲線をどちらの場合かわかるように書き加えなさい。
- (6) ホスホリラーゼの阻害剤は糖尿病の薬になり得る。①骨格筋と肝臓のどちらのホスホリラーゼに対する阻害剤が効果的か、また、②ホスホリラーゼに対してどのような影響を及ぼす物質が効果的な阻害剤になるのか答えなさい。理由と共に、①、②合わせて150字程度で答えること。



総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A2-2 (3/4)	試験科目	生物化学
------	------------	------	------

(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙2枚)。

**設問2** 以下の問 (1) ~ (6) に答えなさい。

分子量 892 のペプチドXがある。このペプチドXのアミノ酸組成は、以下のとおりである。

Ala:Arg:Leu:Lys:Thr:Tyr=3:1:1:1:1:1

また、ペプチドXのN末端はTyrである。ペプチドXをトリプシン処理したところ、2個のペプチドフラグメントに消化された。これらのペプチドフラグメントを ODS (オクタデシルシリル) カラムを用いた逆相 HPLC (測定波長 214 nm) にて分析したところ、図1に示す結果を得た。なお、各アミノ酸残基分子量は、Ala=71, Arg=156, Leu=113, Lys=128, Thr=101, Tyr=163 とする。

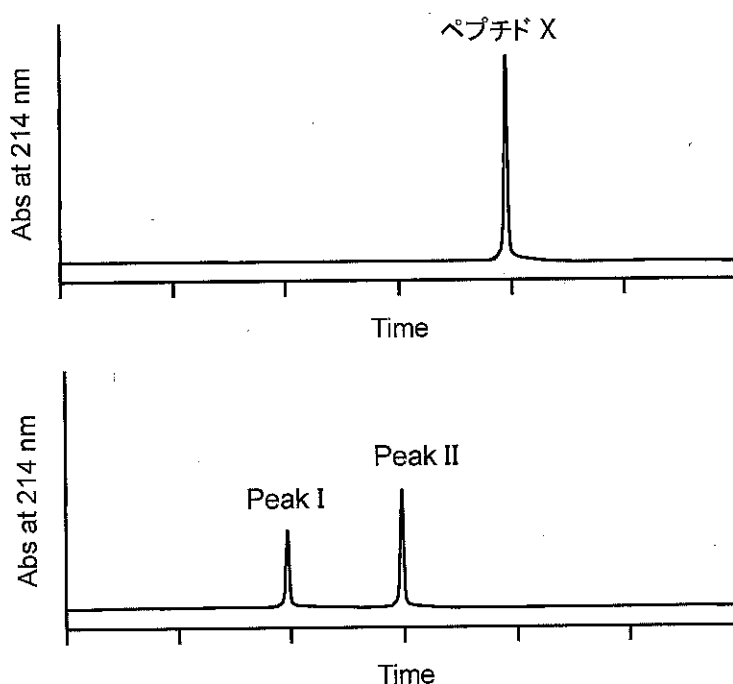


図1 逆相 HPLC チャートの模式図

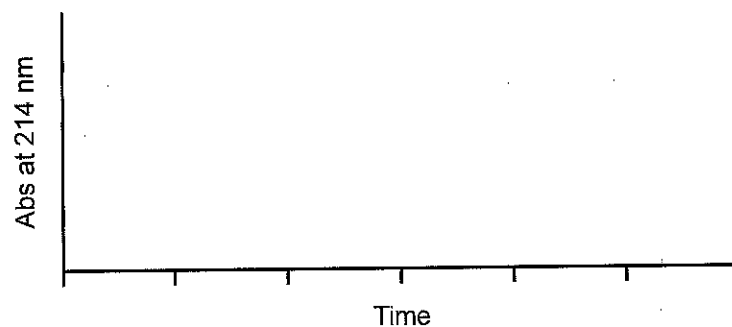
- (1) ODS カラムを用いた逆相 HPLC によるペプチドの分離において最も重要な相互作用は何が答えなさい。
- (2) 逆相 HPLC を波長 280 nm でモニターしたところ、Peak I は見られず、Peak II のみが観察された。この理由を簡単に答えなさい。
- (3) Peak I のペプチドフラグメント分子量は 316, Peak II のペプチドフラグメント分子量は 594 であった。Peak I のアミノ酸配列を一文字略号で答えなさい。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A2-2 (4/4)	試験科目	生物化学
------	------------	------	------

(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙2枚)。

- (4) ペプチドXのC末端アミノ酸残基は何か。導出の過程を示し、①三文字略号、および②一文字略号で答えなさい。
- (5) ペプチドXをタンパク質の翻訳後修飾を触媒する酵素Aとインキュベートし、ペプチドX<sup>\*</sup>を得た。ペプチドX<sup>\*</sup>の分子量は934であった。酵素Aは、どのような翻訳後修飾をする酵素か理由とともに答えなさい。
- (6) ペプチドX<sup>\*</sup>をトリプシン処理したときの逆相HPLC (測定波長214 nm) チャートの予想図を、答案用紙に下図を書き写して記しなさい。ただし、Peak I, Peak II, ペプチドXとの保持時間の関係がわかるように記すこと。



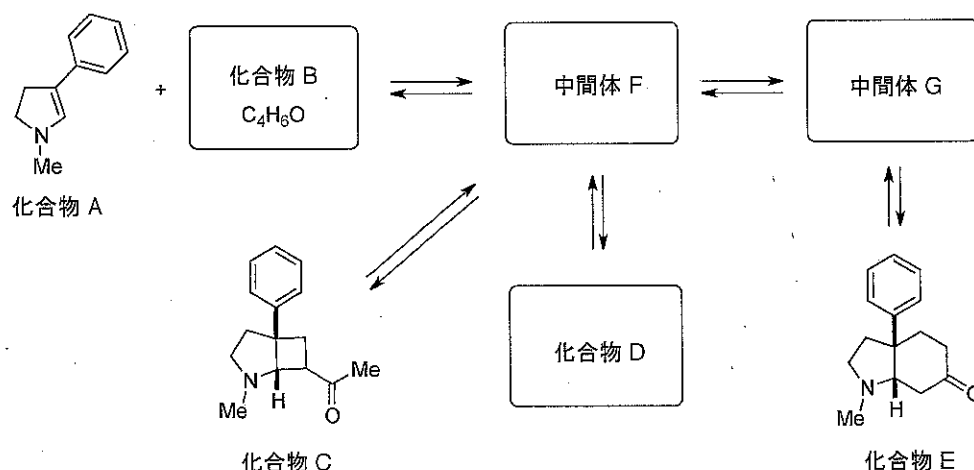
総合化学院 総合化学専攻

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

(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること(答案用紙2枚)。

設問 1 以下の問 (1) ~ (3) に答えなさい。

- (1) 化合物 A と B をエタノールに溶かして窒素雰囲気下で加熱還流したところ、2 種類の化合物 C および D が主生成物として得られ、少量ながら化合物 E も生成した。3 種類の化合物 C, D, E はいずれも同一の分子量を持つことがわかった。以下の問 (ア) ~ (エ) に答えなさい。ただし、構造式において立体化学は明記しなくてもよい。



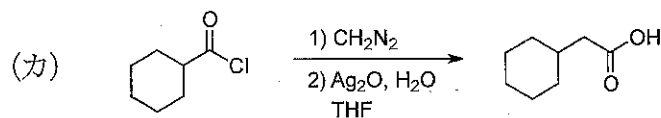
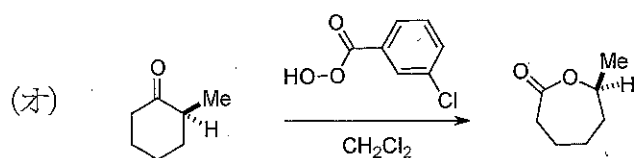
- (ア) 分子式  $C_4H_6O$  で表される化合物 B の構造式を記しなさい。
- (イ) 化合物 A と B の反応により生じ、主に化合物 C, D を与える双性イオン型中間体 F の構造式を記しなさい。
- (ウ) 化合物 C, E にはカルボニル基が存在するのに対し、化合物 D はカルボニル基を持たないことがわかった。化合物 D の構造式を記しなさい。
- (エ) 化合物 A と B をエチレングリコールに溶かし、窒素雰囲気下  $150^\circ C$  で加熱したところ、化合物 E が主生成物として得られた。中間体 G の構造式を記しなさい。

総合化学院 総合化学専攻

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

(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること(答案用紙2枚)。

(2) 以下の反応の機構を、曲がった矢印を用いて記しなさい。



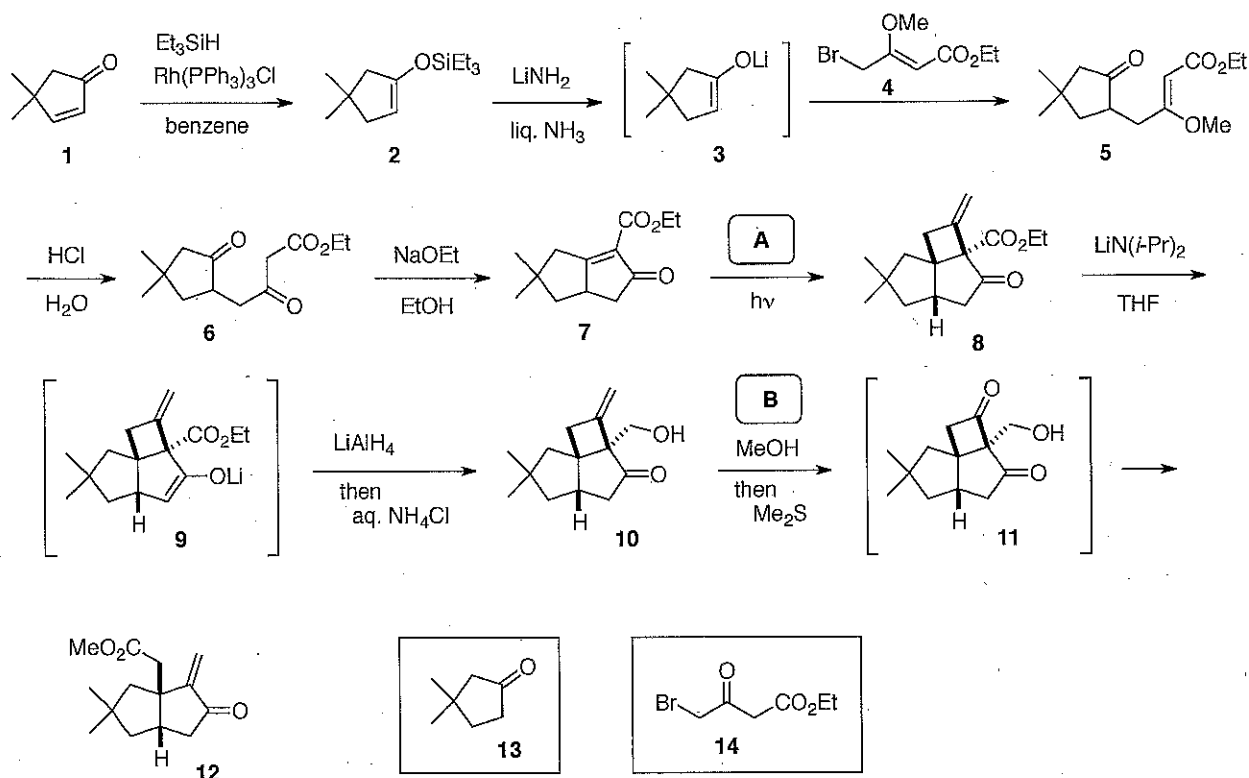
(3) ベンゼンを原料として用い、3-クロロアニリンを合成する経路を答えなさい。  
ただし、必要な試薬を明記すること。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A2-3 (3/3)	試験科目	有機化学
------	------------	------	------

(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること(答案用紙2枚)。

**設問 2** 次の反応スキームについて、以下の問(1)～(7)に答えなさい。



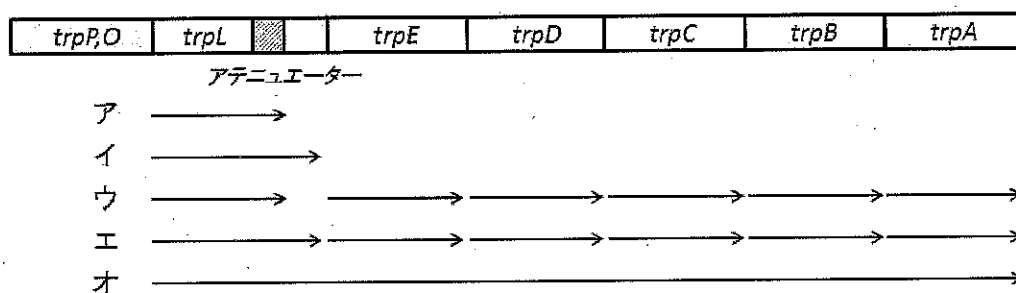
- (1) 化合物7から8を合成するために用いられる化合物Aの構造式を記しなさい。
- (2) 化合物10から11を合成するために用いられる試薬Bの構造式を記しなさい。
- (3) 化合物5から6が生成する反応の機構を曲がった矢印を用いて記しなさい。ただし、反応の前後で変化しない部分の構造は省略して構わない。
- (4) 化合物6から7が生成する反応の機構を曲がった矢印を用いて記しなさい。
- (5) 化合物8から10を合成する際、 $\text{LiN}(\text{i-Pr})_2$ を用いて9を調製している。この操作を省略して $\text{LiAlH}_4$ との反応を行った場合に予想される主生成物の構造式を記しなさい。
- (6) リチウムエノラート3の調製について、対応するケトン13と $\text{LiN}(\text{i-Pr})_2$ から直接調製することなく、化合物1から化合物2を経て2工程で調製している理由を説明しなさい。
- (7) リチウムエノラート3の反応について、化合物4の代わりに化合物14を用いることで、直接的に化合物6が合成可能かどうかを予想し、その理由を説明しなさい。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 2-4 (1/3)	試験科目	分子生物学
------	-------------	------	-------

(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること(答案用紙2枚)。

設問1 大腸菌のトリプトファンオペロンに関する、以下の問(1)～(6)に答えなさい。  
下の図は大腸菌のトリプトファンオペロンの構造を示している。またア～オの矢印はそこから転写されることが予想されるmRNAを模式的に示したものである。



(1) 次の(a), (b)の場合に転写される mRNA をそれぞれ上図のア～オから選び記号で答えなさい。

(a) トリプトファンが十分に存在する場合 (b) トリプトファンが不足している場合

(2) 図中のアテニュエーターの機能について 200 字程度で答えなさい。

(3) 次の記述の正・誤を答えなさい。また、そう考える理由を 100 字程度で答えなさい。

「真核生物の核内における転写では、このようなアテニュエーターによる遺伝子発現の調節は行うことができない。」

(4) 下記の配列はトリプトファンオペロンとラクトースオペロンのプロモーター領域の暗号鎖の配列である。

トリプトファンオペロン

5' -AAATGAGCTGTTGACAAATTAATCATCGAACTAGTTAACTAGTACGCAAGTTCACGTA-3'

ラクトースオペロン

5' -ACCCAGGCTTTACACITTTATGCTTCCGGCTCGTATGTTGTGTGGAATTGTGAGCGG-3'

大腸菌のプロモーターには-35 位には TCTTGACAT, -10 位付近には TATAAT というコンセンサス配列が存在することが分かっている。また、転写開始ヌクレオチド(+1 位)はプリン塩基であることが多い。トリプトファンオペロンとラクトースオペロンの-35 位, -10 位付近のコンセンサス配列に相当する 10 塩基配列及び 7 塩基配列と転写開始ヌクレオチドを中心にした 7 塩基配列を答えなさい。

総合化学院 総合化学専攻

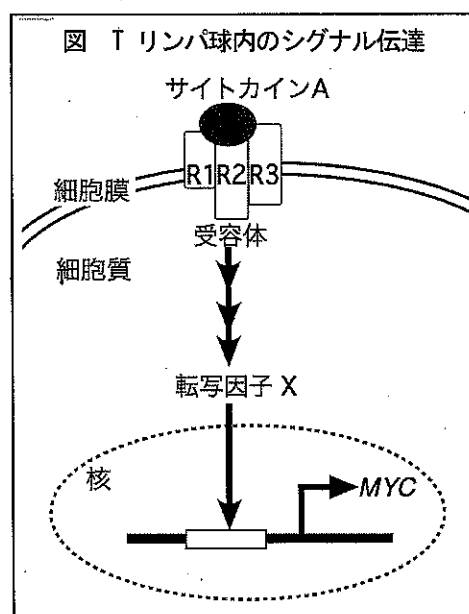
科目記号	A 2-4 (2/3)	試験科目	分子生物学
------	-------------	------	-------

注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙2枚)。

- (5) (4) の -10 位付近のコンセンサス配列の名称を答えなさい。
- (6) 真核生物の mRNA は大腸菌などの原核生物 mRNA にはない構造的な特徴を持っている。真核生物の mRNA の特徴を 50 字程度で答えなさい。

設問2 次の文章を読み、以下の問 (1) ~ (5) に答えなさい。

サイトカイン A は、T リンパ球表面上の 3 つの異なる受容体タンパク質サブユニット (R1, R2 および R3) から構成される特異的な受容体複合体を介して作用する。この受容体複合体下流において転写因子 X が核移行し、<sup>(1)</sup> がん遺伝子の 1 つとして知られている <sup>(2)</sup> MYC (別名, c-Myc) 遺伝子 などのプロモーター領域に結合することで、これらの遺伝子発現を誘導して T リンパ球の増殖および機能活性化を引き起こす (右図)。この受容体サブユニット R3 をコードする遺伝子 (R3 遺伝子) に変異があると、T リンパ球の機能障害を引き起こし、「重症複合型免疫不全症」を引き起こすことが知られており、R3 遺伝子はこの疾患の原因遺伝子であるとされている。



一方、サイトカイン B は B リンパ球に発現している受容体複合体を介して作用し、抗体タンパク質の産生を誘導することが知られていた。「重症複合型免疫不全症」の原因遺伝子である <sup>(3)</sup> R3 遺伝子の変異により、サイトカイン A に加えて、サイトカイン B による細胞内のシグナル伝達もみとめられなくなることが観察されていた。したがって、結果として R3 遺伝子の異常が T リンパ球の機能のみならず、B リンパ球の機能障害も引き起こすことになる。

<sup>(4)</sup> この免疫不全症のある患者から取り出した T リンパ球にサイトカイン A を作用させたところ、予想通り、転写因子 X の核移行は起こらず、MYC 遺伝子の発現誘導もみとめられなかった。そこでこの患者由来の T リンパ球表面上の受容体サブユニット R3 の発現を調べるために、R3 の細胞外ドメインに対する抗体 (抗 R3 抗体) を用いて T リンパ球

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 2-4 (3 / 3)	試験科目	分子生物学
------	---------------	------	-------

注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙2枚)。

表面上の R3 の発現レベルを測定したところ、健常者と患者では R3 の発現レベルに差は無かった。この免疫不全症の患者に対して、レトロウィルスベクターを用いて正常な R3 遺伝子を造血幹細胞に導入させることによる遺伝子治療を行った。この結果、11 例中 9 例で顕著な治療効果が得られた。しかし、2 例で (オ) 白血病が発症した。

- (1) 下線部 (ア) について、遺伝子の異常と発がんとの関連について以下の 5 つの用語をすべて用いて 150 字程度で簡潔に答えなさい。

[用語: 変異, 増幅, がん化, がん遺伝子, がん抑制遺伝子]

- (2) 下線部 (イ) について、*c-Myc*, *Oct4*, *Sox2*, *Klf4* の 4 つの遺伝子を用いて誘導される現象について 150 字程度で答えなさい。

- (3) 下線部 (ウ) について、推察されるメカニズムを例を一つ挙げて 50 字程度で答えなさい。

- (4) 下線部 (エ) について、患者由来の T リンパ球は、健常者由来の T リンパ球と同程度に細胞表面上の R3 の発現レベルが認められたにも関わらず、サイトカイン A による細胞内シグナル伝達障害が起きていた。この理由について 150 字程度で説明しなさい。

- (5) 下線部 (オ) について、この白血病の発症の原因について考えられることを 150 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 2-5 (1/4)	試験科目	無機化学
------	-------------	------	------

(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること(答案用紙2枚)。

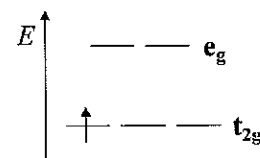
設問1 以下の文章を読み、問(1)～(5)に答えなさい。

金属イオンと配位子から構成される金属錯体は、その電子状態に応じて様々な構造をとり、興味深い色や磁性を示す。1954年、田辺と菅野は、① $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ や $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ などの八面体構造を有する $[\text{MX}_6]$ 型錯体の②各スペクトル項のエネルギーを、③配位子場分裂パラメーター( $\Delta_o$ )の関数として表した④「田辺-菅野ダイアグラム」を提唱し、⑤同じ金属イオンでも高酸化状態の方が低酸化状態より大きな配位子場分裂パラメーターを有することを報告した。

(1) 下線部①について、問1)～3)に答えなさい。

例:  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

1) クロム(III)錯体 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ についてd軌道のエネルギー準位図を $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ の例に従って描きなさい。



2) 同様にコバルト(III)錯体 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ についても、d軌道のエネルギー準位図を描きなさい。

3) 3つの錯体 $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 、 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ が有する磁気モーメントを、スピンオンリーの式からボーア磁子( $\mu_B$ )単位で算出なさい。

(2) 下線部②に関して、以下の電子配置を有する自由イオンのラッセル・ソーンダース項記号をすべて答えなさい。また、基底項はどれか明示しなさい。

1)  $(4s)^1$

2)  $(3d)^2$

(3) 下線部③に関して、配位子場分裂パラメーター( $\Delta_o$ )を用いて、3つの錯体 $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 、 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ の配位子場安定化エネルギー(LFSE)を求めなさい。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 2-5 (2/4)	試験科目	無機化学
------	-------------	------	------

(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること(答案用紙2枚)。

- (4) 下線部④について、 $d^6$  電子配置に対する田辺・菅野ダイアグラムを右図に示した。(項のパリティを示す添字は省略されていることに注意しなさい。)以下の問1), 2) に答えなさい。

- 1)  $d^6$  電子配置を有する八面体錯体は、配位子場分裂の大きさにより、低スピン状態または高スピン状態をとる。それぞれの最低エネルギーのスペクトル項を答えなさい。

- 2) コバルト(III)錯体 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ の吸収スペクトルには、対アニオンに依存しない2つの弱い吸収帯が  $21,000\text{cm}^{-1}$  と  $29,500\text{cm}^{-1}$  に同程度の強度で観測される。この2つの吸収帯に帰属される電子遷移を答えなさい。

エネルギー(E/B)

都合により図表を  
削除しました。  
出典をご確認ください。

B: ラッカーパラメータ

出典: *J. Phys. Soc. Japan*, 9, 766 (1954).

- (5) 下線部⑤について、以下の説明文は同じ金属イオンでも高酸化状態の方が低酸化状態よりも大きな配位子場分裂パラメーターを有する理由を説明している。空欄  ア  ~  ウ  にあてはまる適切な語句を答えなさい。

説明文:

同じ金属でも高酸化状態のイオンの方が、低酸化状態のイオンよりも  ア  が小さく、金属 - 配位子間の結合距離が  イ  なる。その結果、配位子の孤立電子対と金属イオンの  $d$  電子との間に働く  ウ  が大きくなるため、配位子場分裂パラメーターが大きくなる。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 2-5 (3/4)	試験科目	無機化学
------	-------------	------	------

(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙2枚)。

**設問2** 陽イオンAおよび陰イオンBからなるイオン結晶について考える。表1の(ア)、(イ)は単位格子中のAおよびBの分率座標であり、どちらも立方格子をとっているものとする。以下の問(1)～(6)に答えなさい。

表1 単位格子中のAおよびBの分率座標

	A	B
(ア)	(0, 0, 0) (1/2, 1/2, 0) (1/2, 0, 1/2) (0, 1/2, 1/2)	(1/2, 0, 0) (0, 1/2, 0) (0, 0, 1/2) (1/2, 1/2, 1/2)
(イ)	(0, 0, 0) (1/2, 1/2, 0) (1/2, 0, 1/2) (0, 1/2, 1/2)	(1/4, 1/4, 1/4) (3/4, 3/4, 1/4) (3/4, 1/4, 3/4) (1/4, 3/4, 3/4)

(1) (ア)、(イ)のそれぞれの結晶構造を図示し、結晶構造の型を以下の(ウ)～(サ)から選び、記号で答えなさい。

(ウ) 塩化セシウム型    (エ) 螢石型    (オ) ルチル型    (カ) ヒ化ニッケル型  
(キ) ウルツ鉱型    (ク) セン亜鉛鉱型    (ケ) スピネル型    (コ) 岩塩型  
(サ) ペロブスカイト型

(2) (ア)、(イ)についてAに対するBの配位数をそれぞれ答えなさい。また、Aが(ア)、(イ)で同じ元素の場合、どちらの結晶構造の方がAのイオン半径は増加するか。記号で答えなさい。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 2-5 (4/4)	試験科目	無機化学
------	-------------	------	------

(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙2枚)。

- (3) (イ) の結晶について、A の原子散乱因子を  $f_A$ 、B の原子散乱因子を  $f_B$  とし、結晶構造因子  $F_{hkl}$  を求めなさい。また、原子散乱因子が  $f_A \neq f_B$  の場合、以下のミラー指数 (シ) ~ (タ) のうち、ブラッグ反射をおこす面のミラー指数をすべて選び、記号で答えなさい。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。

(シ) (110) (ス) (111) (セ) (200) (ソ) (211) (タ) (220)

- (4) (イ) の結晶において、A および B をすべて Si に置き換えた場合、共有結合結晶となる。その結晶構造の型を答えなさい。また、Si 間の結合に関与する混成軌道の名称を答えなさい。

- (5) (4) の Si の格子定数は  $a = 5.43 \text{ \AA}$  である。粉末 X 線回折測定を行うと観測されるブラッグ反射について面間隔の大きい順に2つ、ミラー指数を記し、面間隔を有効数字3桁まで求めなさい。

- (6) (4) の Si が真性半導体のとき、電気抵抗が温度に対してどのように変化するか。その理由とともに50字程度で答えなさい。また、Si に P を不純物として加えた場合、n 型半導体、p 型半導体のいずれになるか。その理由とともに50字程度で答えなさい。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A2-6 (1/2)	試験科目	分析化学
------	------------	------	------

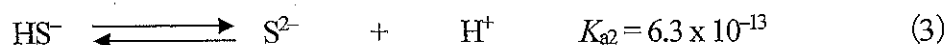
(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙2枚)。

設問1 溶解平衡に関する以下の問(1), (2)に答えなさい。

- (1) 純水中において溶解平衡にある塩化銀 ( $\text{AgCl}$ ) およびクロム酸銀 ( $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ ) 溶液の、それぞれの溶液中における  $\text{Ag}^+$  の溶解度をモル濃度で答えなさい (有効数字2桁)。ただし,  $\text{AgCl}$  および  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  の溶解度積  $K_{\text{sp}}$  は  $K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = 1.7 \times 10^{-10} \text{ M}^2$  ( $\text{M} = \text{mol dm}^{-3}$ ),  $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1.1 \times 10^{-12} \text{ M}^3$  とし, 難溶塩の希薄溶液のために構成イオンの活量係数は1.0として考えてよいものとする。
- (2)  $\text{CdS}$  の溶解平衡は式 (1) で与えられ,  $\text{CdS}$  の  $K_{\text{sp}}$  は  $K_{\text{sp}}(\text{CdS}) = 1.6 \times 10^{-28} \text{ M}^2$  である。



一方, 沈殿剤である  $\text{S}^{2-}$  は式 (2) および (3) の酸解離平衡 (酸解離定数  $K_{\text{a1}}, K_{\text{a2}}$ )



を伴うため,  $\text{CdS}$  の溶解平衡は水素イオン濃度に依存する。そこで, 沈殿剤  $\text{S}^{2-}$  の水素イオンとの反応を考慮した  $\text{CdS}$  の  $K_{\text{sp}}$  として条件付溶解度積  $K_{\text{sp}}'(\text{CdS})$  を考える。 $\text{Cd}^{2+}$  と結合していない硫黄の化学種の全濃度を  $[\text{R}']$  とすると,  $[\text{R}'] = \boxed{\text{ア}}$  となり,  $K_{\text{sp}}'(\text{CdS}) = \boxed{\text{イ}}$  と書ける。ここで,  $K_{\text{a1}}, K_{\text{a2}}$  を用いて  $\text{S}^{2-}$  の水素イオンとの副反応の寄与を整理すると  $[\text{R}'] = \boxed{\text{ウ}}$  となり,  $\boxed{\text{ウ}}$  に含まれる  $\text{S}^{2-}$  の水素イオンとの副反応の寄与を表す項は副反応係数とよばれる。以下の問 A) ~ C) に答えなさい。

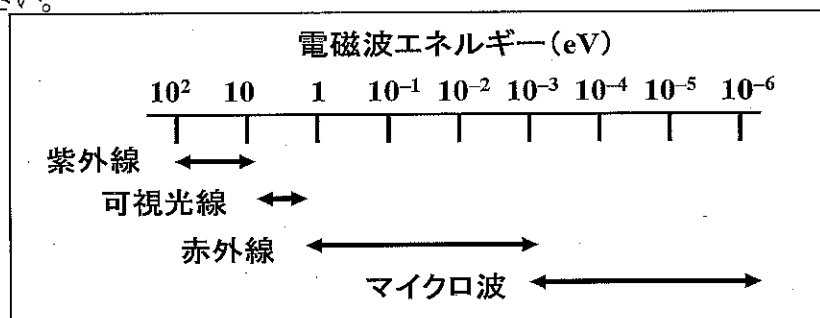
- A) 空欄  $\boxed{\text{ア}} \sim \boxed{\text{ウ}}$  にあてはまる適切な式を答えなさい。
- B)  $\text{pH} = 3.0$  の水溶液中における硫化物イオンの副反応係数  $\alpha_{\text{S(H)}}$  の値を答えなさい (有効数字2桁)。
- C)  $\text{pH} = 3.0$  の水溶液中における  $\text{CdS}$  の溶解度を答えなさい (有効数字2桁)。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A2-6 (2/2)	試験科目	分析化学
------	------------	------	------

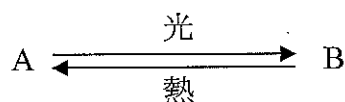
(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙2枚)。

**設問2** 以下に、電磁波のエネルギーとそれぞれのエネルギー領域に対する電磁波の名称を、また、電磁波を利用する機器分析法 ア) ~ ケ) を示す。以下の問 (1) ~ (5) に答えなさい。



- ア) 紫外・可視吸収分光法    イ) 光電子分光法    ウ) 赤外線吸収分光法  
 エ) 電子スピン共鳴分光法    オ) 原子吸収分光法    カ) 原子発光分光法  
 キ) ラマン分光法    ク) 蛍光分光法  
 ケ) 誘導結合プラズマ (Inductively-Coupled Plasma: ICP) 型発光分光法

- (1) ア) からケ) に示した各機器分析法は (i) 紫外・可視領域, (ii) 赤外領域, (iii) マイクロ波領域 のいずれの電磁波を観測する方法か; 分類して答えなさい。機器分析法は記号で答えてよい。
- (2) 下に示したような A と B の間の可逆的なフォトクロミズム反応により溶液の色が変化するような系における紫外・可視吸収スペクトルにおいては、少なくとも1波長で等吸収点を示すことがある。このことを、数式を導いて説明しなさい。



- (3) 試料により赤外吸収あるいはラマン散乱が観測される条件 (選択則) を、それぞれ20字程度で答えなさい。
- (4) 原子発光分光法においてはフレイム温度が検出感度を決める重要な要因の一つである。その理由を、式を示して説明しなさい。
- (5) ICP 発光分光法の特徴としてあげられる4項目を、それぞれ20字以内で答えなさい。