

2023年9月・2024年4月入学試験

大学院先進理工学研究科修士課程

化学・生命化学専攻

### 問題表紙

- ◎ 問題用紙は17枚綴りで、物理化学（4ページ）、有機化学（4ページ）、無機・分析化学（4ページ）、生命化学（5ページ）であることを試験開始直後に確認しなさい。
- ◎ 解答用紙は16枚綴りで、物理化学、有機化学、無機・分析化学、生命化学、いずれも4ページであることを試験開始直後に確認しなさい。
- ◎ 物理化学、有機化学、無機・分析化学、生命化学のうち2科目を選択すること。  
選択した科目については、別紙の選択科目届け出用紙の選択科目欄に○をつけること。
- ◎ 数値計算のため、準備された関数電卓の使用を許可する。

2023年9月・2024年4月入学試験問題

大学院先進理工学研究科修士課程化学・生命化学専攻

科目名： \_\_\_\_\_ 物理化学 \_\_\_\_\_

問題番号 

1
---

1. ギブスエネルギー $G$ は、エンタルピー $H$ 、エントロピー $S$ と温度 $T$ を用いて、 $G = H - TS$ で定義される。ギブスエネルギーを用いると、様々な化学現象を理解し、予測することができる。物質の標準状態は1 atmかつ298 Kにおける純物質とする。物理定数： $R = 8.31 \text{ J/K mol}$ ,  $N_A = 6.02 \times 10^{23} / \text{mol}$

設問に答えよ。

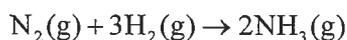
(1) 定温・定圧過程に関して、系について記述した以下の文章で正しいものをすべて選び答えよ。

- (a) 発熱反応はすべての温度で自発的に進行する。
- (b) ギブスエネルギーが減少する反応は自発的に進行する。
- (c) エントロピーが増大する発熱反応はすべての温度で自発的に進行する。
- (d) エントロピーが増大する反応はすべての温度で自発的に進行する。
- (e) ギブスエネルギーが変化しない反応は平衡状態にある。

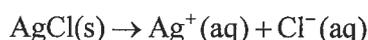
(2) 四塩化炭素の標準蒸発エンタルピーは30.0 kJ/mol, 標準蒸発エントロピーは85.8 J/K mol である。1 atmにおける四塩化炭素の沸点(単位, °C)を計算せよ。

(3) 結晶性ポリエチレンの標準融解エンタルピーは7.7 kJ/mol, 標準融解エントロピーは19 J/K mol である。1 atmにおけるポリエチレンの融点(単位, °C)を計算せよ。

(4) 次に示すアンモニアの合成反応を考える。この反応の標準反応エンタルピーは-92.4 kJ/mol, 標準反応エントロピーは-198 J/K mol であり、両者ともに温度に依存しないとする。

(4.1) 2.0 mol の  $\text{N}_2$  気体と 6.0 mol の  $\text{H}_2$  気体が完全に反応した場合の反応熱を計算せよ。また、発熱反応か吸熱反応か、答えよ。

(4.2) 25 °C と 300 °C における反応ギブスエネルギーを計算せよ。これらの計算値をもとにして、アンモニアを合成する際に、25 °C と 300 °C ではどちらの温度が有利か、答えよ。

(4.3)  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{NH}_3$  の分圧がそれぞれ 1.0 atm, 2.0 atm, 0.50 atm である混合物に関して、25 °C における反応ギブスエネルギーを計算せよ。アンモニア合成の平衡はどちら側へ進むか、答えよ。(5) 次の反応に関して、25 °C における平衡定数(溶解度積)を計算せよ。標準生成ギブスエネルギーは  $\Delta G^\circ(\text{AgCl}(\text{s})) = -109.7 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta G^\circ(\text{Ag}^+(\text{aq})) = 77.1 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta G^\circ(\text{Cl}^-(\text{aq})) = -131.2 \text{ kJ/mol}$  である。

2023年9月・2024年4月入学試験問題

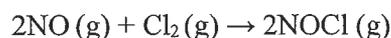
大学院先進理工学研究科修士課程化学・生命化学専攻

科目名： \_\_\_\_\_ 物理化学 \_\_\_\_\_

問題番号 2

2. 次の文章を読み、設問に答えよ。ただし、数値はすべて有効数字3桁で求めよ。

活性炭触媒の存在下、一酸化窒素 NO と塩素 Cl<sub>2</sub> を反応させると、次のように塩化ニトロシル NOCl が生成する。



300 K において、NO が大過剰に存在するとき、Cl<sub>2</sub> の初濃度 [Cl<sub>2</sub>]<sub>0</sub> を変化させたときの初速度  $v_0$  は以下の表の(a)のような結果となった。一方、Cl<sub>2</sub> が大過剰に存在するとき、NO の初濃度 [NO]<sub>0</sub> を変化させたときの初速度  $v_0$  は表の(b)のような結果となった。これらの結果を利用して、速度式を求めることができる。

(a) [NO] <sub>0</sub> = 1.00 × 10 <sup>2</sup> mol dm <sup>-3</sup>		(b) [Cl <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> = 5.00 × 10 <sup>2</sup> mol dm <sup>-3</sup>	
[Cl <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> / mol dm <sup>-3</sup>	$v_0 / 10^4$ mol dm <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>	[NO] <sub>0</sub> / mol dm <sup>-3</sup>	$v_0 / 10^3$ mol dm <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>
0.166	3.44	0.0750	0.0582
0.251	5.20	0.379	1.49
0.422	8.74	0.874	7.91

- (1) このように速度式を求める方法を何というか答えよ。
- (2) この反応における速度式を求めよ。
- (3) この反応の速度定数  $k$  の数値を求めよ。
- (4) 表の(b)において、[NO]の時間変化を、時間  $t$ 、[Cl<sub>2</sub>]<sub>0</sub>、[NO]<sub>0</sub>、反応速度  $k$  を用いて求めよ。ただし、[Cl<sub>2</sub>]は反応中一定とみなし、初濃度 [Cl<sub>2</sub>]<sub>0</sub> と近似できるとする。
- (5) (4) のとき、[NO]が [NO]<sub>0</sub> の 1/4 になる時間  $t$  を、[Cl<sub>2</sub>]<sub>0</sub>、[NO]<sub>0</sub>、反応速度  $k$  を用いて求めよ。

2023年9月・2024年4月入学試験問題  
 大学院先進理工学研究科修士課程化学・生命化学専攻  
 科目名： \_\_\_\_\_ 物理化学 \_\_\_\_\_

問題番号 3

次の各問に答えよ。必要であれば、次の物理定数を用いよ。

$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$  (プランク定数),  $c = 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$  (光速),  $e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$  (電気素量),  
 $m_e = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$  (電子の静止質量),  $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$  (真空の誘電率)

- (1) ボーアモデルでは量子数  $n$  に対するエネルギー準位は次式で与えられる。

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2}$$

H原子の1s軌道にある電子の運動エネルギーを、ボーアモデルを用いて求めよ。さらに、そのド・ブROI波長を求めよ。ただし、数値はすべて有効数字3桁で答えよ。

- (2) 変数  $x$  の値が  $[0, L]$  で定義された次のような1次元の波動関数がある。

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

ただし、 $n$  は正の整数である。この波動関数が規格直交条件を満たすことを確かめよ。

- (3) H原子の1s軌道に対する動径( $r$ )方向の確率密度は次式で表される。

$$P_{1s}(r) = \left(\frac{4}{a_0^3}\right) r^2 \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right)$$

ただし、 $a_0$  はボーア半径である。確率密度が最大となる距離  $r_{1s}^{\max}$  を求めよ。

- (4) 基底状態のスペクトル項は、次のフントの規則に従って決定される。

規則1：同じ電子配置では、最大の全軌道角運動量子数  $L$  が最も安定となる。

規則2：多重度が同じ電子配置では、最大のスピン多重度  $S$  が最も安定となる。

規則3：電子配置が縮重した軌道に半分以下しか占有されていない場合は、最小の全角運動量子数  $J$  が最も安定となり、半分以上占有されている場合は、最大の  $J$  が最も安定となる。

N原子とO原子の基底状態における電子配置はそれぞれ次のとおりである。

N :  $1s^2 2s^2 2p^3$

O :  $1s^2 2s^2 2p^4$

それぞれのスペクトル項を答えよ。

- (5)  $\text{O}_2^+$ 分子 (カチオン) と  $\text{F}_2^-$ 分子 (アニオン) の結合次数をそれぞれ答えよ。

2023年9月・2024年4月入学試験問題

大学院先進理工学研究科修士課程化学・生命化学専攻

科目名： \_\_\_\_\_ 物理化学 \_\_\_\_\_

問題番号 4

4. 次の A, B の文章を読み、設問に答えよ。必要であれば、次の数値を用いよ。 $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$  (プランク定数),  $c = 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$  (光速),  $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  (アボガドロ定数)。原子量:  $^{14}\text{N} = 14.00$ 。

A.  $^{14}\text{N}_2$  の純回転ラマンスペクトルについて考える。ここでは、分子を剛体回転子とみなす。回転定数  $\tilde{B}$  は、慣性モーメント  $I$  を用いて、次式で与えられる。

$$\tilde{B} = \frac{h}{8\pi^2 c I}$$

回転エネルギー  $E_J$  は、回転の量子数  $J$  を用いて、次式で与えられる。

$$E_J = hc\tilde{B}J(J+1)$$

回転ラマンスペクトルにおいて、ストークス線は、 $\Delta J = +2$  の遷移、反ストークス線は、 $\Delta J = -2$  の遷移である。

$^{14}\text{N}_2$  のストークス線、反ストークス線のそれぞれの領域において、隣接するスペクトル線の間隔は、 $7.958 \text{ cm}^{-1}$  である。

- (1) この分子の回転定数を  $\text{cm}^{-1}$  単位、有効数字 4 桁で答えよ。
- (2) この分子の慣性モーメントを  $\text{kg m}^2$  単位で答えよ。
- (3) この分子の結合長を  $\text{pm}$  単位で答えよ。
- (4) この分子に波長  $632.8 \text{ nm}$  の単色光を照射してラマンスペクトルを観測するとき、 $J = 2$  から  $J = 4$  への遷移が観測されるラマン散乱光の波長を  $\text{nm}$  単位、有効数字 4 桁で答えよ。

B. 分子の振動と対称性に関する以下の設問に答えよ。

(5)  $^{14}\text{N}_2$  の基本振動の波数  $\tilde{\nu}$  は、 $2330 \text{ cm}^{-1}$  である。この分子の力の定数を  $\text{N m}^{-1}$  単位、有効数字 4 桁で答えよ。ただし、二原子分子の基本振動数  $\nu$  は、分子の力の定数  $k$ 、換算質量  $\mu$  を用いて次式で与えられるものとする。

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

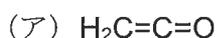
- (6)  $\text{CO}_2$  の振動の自由度の数を答えよ。
- (7) 次の分子 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{PCl}_5$ ) が属する点群をそれぞれ答えよ。

2023年9月・2024年4月入学試験問題  
大学院先進理工学研究科修士課程化学・生命化学専攻  
科目名： 有機化学

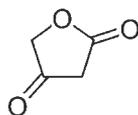
問題番号 1

以下の問い(1)～(5)に答えよ。

(1) 次の化合物の軌道の様子と各化合物における水素原子以外の原子の混成を示せ。



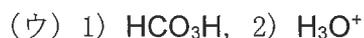
(2) (ア) 次の化合物はフェノールよりも強い酸性を示す。その理由について説明せよ。



(イ)  $\text{H}_3\text{C}-\text{H}$ ,  $\text{H}_5\text{C}_2-\text{H}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{HC}-\text{H}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{H}$  の C-H の結合解離エネルギー (kJ/mol) は、それぞれ 439, 421, 410, 400 であるが、pKa はそれぞれ 48, 50, 51, 53 である。これらの結合解離エネルギーと pKa の値の順番が逆転している理由について説明せよ。

(ウ) (1*R*,3*R*)-1-isopropyl-3-methylcyclohexane の最も安定な立体配座を書き、その立体配座が他の可能な立体配座に比べてより安定な理由を説明せよ。

(3) 1-methylcyclohexene と次の試薬との反応における主生成物を、立体配置を明示して書け。



(4) 1-propyne と次の試薬との反応における主生成物を、立体配置を明示して書け。



(5) 光学活性なアルコール **A** ( $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}$ ) はパラジウム触媒を用いた接触水素化で水素の付加を受けないが、希硫酸で処理すると脱水反応がおり、光学不活性なアルケン **B** ( $\text{C}_{11}\text{H}_{14}$ ) を主生成物として与える。また、**B** をオゾン分解すると  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$  とケトン **C** ( $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$ ) が得られる。

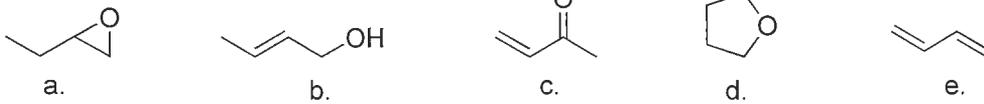
**A**, **B**, **C** の構造を書け。

2023年9月・2024年4月入学試験問題  
 大学院先進理工学研究科修士課程化学・生命化学専攻

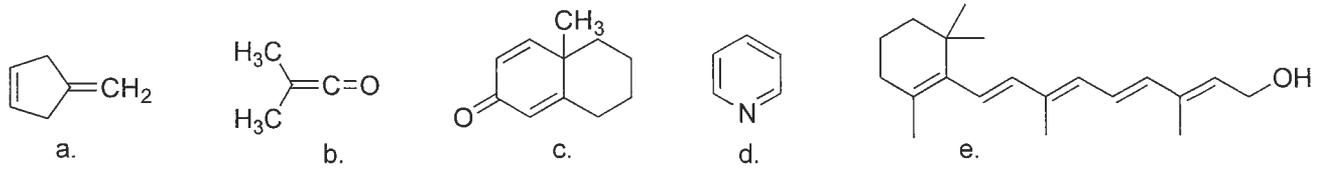
科目名： 有機化学

問題番号 **2**

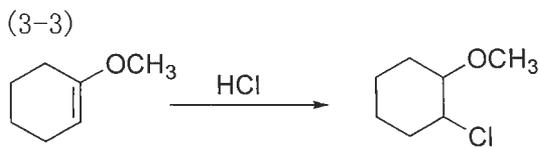
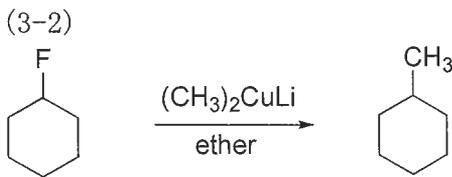
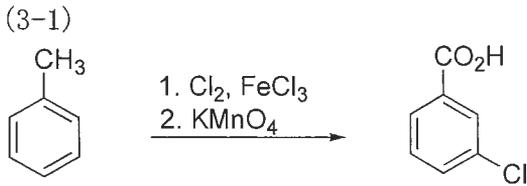
(1) 次の一連の化合物は一つだけ他と酸化準位の異なるものがあるが、それを示せ。



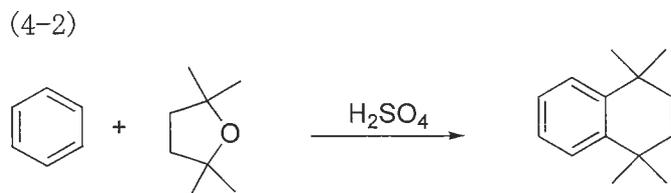
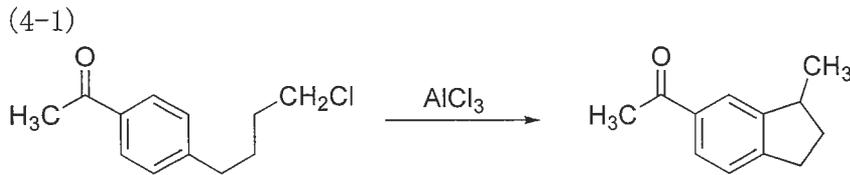
(2) 次の化合物で、紫外吸収の極大値が 200~400 nm 領域にあるものを全て選択せよ。



(3) 次に示す反応はそれぞれ問題があり、別の化合物が優先的に生成される。主生成物を示せ。



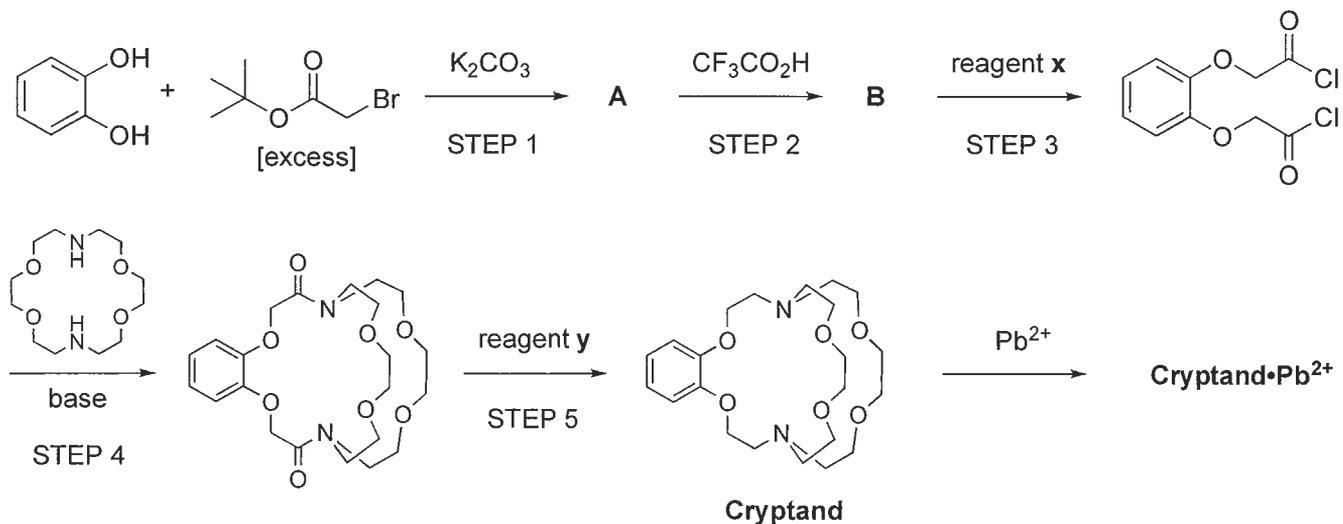
(4) 以下の反応を説明する反応機構を示せ。



2023年9月・2024年4月入学試験問題  
 大学院先進理工学研究科修士課程化学・生命化学専攻  
 科目名： \_\_\_\_\_ 有機化学 \_\_\_\_\_

問題番号 **3**

下記の合成により得られる Cryptand は二価の鉛イオンを捕捉し錯体を形成することが知られている。以下の各問に答えよ。

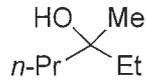


- 合成中間体 **A** および **B** の構造式を示せ。
- STEP 2 では酸触媒としてトリフルオロ酢酸  $CF_3CO_2H$  を用いている。この酸の  $pK_a$  は酢酸の  $pK_a$  と比べて大きいか、それとも小さいか。  $pK_a$  の定義を述べて答えよ。
- STEP 2 では反応の進行に伴い、沸点がマイナス  $7^\circ C$  の気体が発生する。発生する気体を構造式で答えよ。
- STEP 3 および STEP 5 で用いる試薬 **x**, **y** として相応しいものは何か。それぞれ化学式で答えよ。
- STEP 4 の反応では有機アミンを塩基として用いている。ここで用いる有機アミンとして相応しいものは1～3級アミンのうちのどれか。理由を示して答えよ。
- 二価の鉛イオンを捕捉して生じる錯体 **Cryptand•Pb<sup>2+</sup>** はどのような構造をしているか。予想される錯体の構造式を示せ。

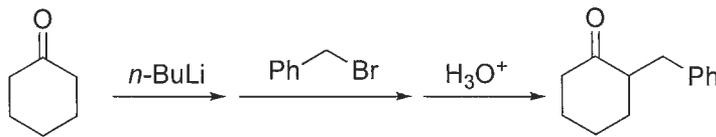
2023年9月・2024年4月入学試験問題  
 大学院先進理工学研究科修士課程化学・生命化学専攻  
 科目名： 有機化学

問題番号 4

- (1) NaCN と炭素数が 3 以下の臭化アルキルのみを炭素源として、下記の 3 級アルコールを得る合成ルートを書け。試薬のみで、溶媒や反応温度などの記載は不要である。



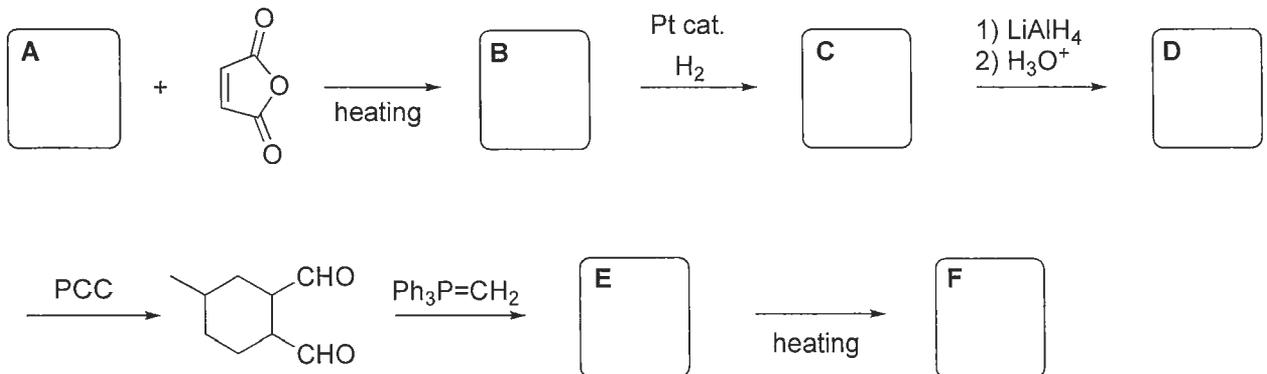
- (2) 下記の合成ルートは、生成物は得られるが収率が低い。考えられる副生成物を 3 つ書け。また、同じ原料から同じ生成物を得る改良ルートを示せ。



- (3) pyridine, pyrrole ではいずれの塩基性が大きいか、その理由を含めて説明せよ。



- (4) Diels-Alder 反応と [3,3]シグマトロピー転位を鍵段階とする下記の合成ルートにおいて、空欄に入る化合物 A~F を示せ。



PCC: Pyridinium Chlorochromate

2023年9月・2024年4月入学試験問題

大学院先進理工学研究科修士課程化学・生命化学専攻

科目名： 無機・分析化学

問題番号

1

[1] 次の表は、アンモニアと塩化物イオンを含む6種類のコバルト(III)錯体①～⑥について、錯体の色、硝酸銀水溶液を加えたときに沈殿する  $\text{AgCl}$  の当量数、および対称要素の数をまとめたものである。

以下の問いに答えよ。

錯体	色	沈殿する $\text{Cl}^-$ <sup>a</sup>	対称中心	対称面	4回軸	3回軸	2回軸
①	黄	3	あり	9	3	4	6
②	赤紫	2	なし	4	1	0	0
③	緑	1	あり	5	1	0	4
④	青紫	1	なし	2	0	0	1
⑤	濃緑	0	なし	2	0	0	1
⑥	灰緑	0	なし	3	0	1	0

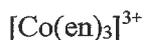
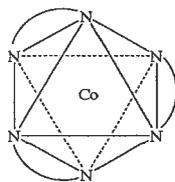
a: 硝酸銀水溶液を加えたときに沈殿する  $\text{AgCl}$  の当量数

(1) 錯体①～⑥の化学式を例にならって示せ。

<例>  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $\text{cis-}[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$

(2) 錯体④中の全てのアンモニアを2分子のエチレンジアミン(en)で置き換えた錯体⑦には、光学異性体が考えられる。⑦の  $\Delta$  体の構造を例にならって示せ。

<例>



2023年9月・2024年4月入学試験問題  
大学院先進理工学研究科修士課程化学・生命化学専攻  
科目名： 無機・分析化学

問題番号 **2**

[2] 次の問いに答えよ。

(1) 次の錯体の可能な異性体をすべて図示せよ。

(a)  $[\text{CoCl}_2(\text{gly})(\text{en})]$  (gly = glycinate)

(b)  $\text{cis-}[\text{Co}(\text{NCS})_2(\text{NH}_3)_4]^+$

(2)  $[\text{CoF}_6]^{3-}$ は常磁性であるが、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ は反磁性である。この理由を述べよ。

(3) 次の半導体は n 型かそれとも p 型か、理由と共に述べよ。

(a) ヒ素をドーピングしたゲルマニウム

(b) ガリウムをドーピングしたゲルマニウム

(4)  $\text{HCl}$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HBr}$ などは強酸であり、水中では強さの序列をつけることはできない。

(a) その理由を述べよ。

(b) これらの酸に序列をつける方法を述べよ。

(c)  $\text{HCl}$  と  $\text{HBr}$  ではどちらが強い酸か。理由も述べよ。

2023年9月・2024年4月入学試験問題  
大学院先進理工学研究科修士課程化学・生命化学専攻  
科目名： 無機・分析化学

問題番号 **3**

[3] 金属錯体間の電子移動反応は、内圏型機構と外圏型機構に分類される。次の水溶液中の電子移動反応について、以下の問に答えよ。



- (1) この電子移動反応の反応速度の測定は嫌気性条件下で行う必要がある。その理由を述べよ。
- (2)  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ は、一軸方向の金属-配位子結合が伸張した歪んだ八面体構造をとっている。なぜこのような歪んだ構造をとるのか説明せよ。
- (3) 内圏型機構と外圏型機構はそれぞれどのような反応機構か説明せよ。
- (4) この電子移動反応は迅速に起こり、 $^{36}\text{Cl}$ を含む水溶液中での生成物 $([\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+})$ は、 $^{36}\text{Cl}$ を含まなかった。この実験結果からどのようなことが言えるか。



2023年9月・2024年4月入学試験問題

大学院先進理工学研究科修士課程化学・生命化学専攻

科目名： 生命化学問題番号 **1**

問題番号 **1** は必ず答え、問題番号 **2, 3, 4** のうち、2問を選択し答えよ。

次の問(1)～(10)の設問に関して、簡潔に(2～3行程度)答えよ。

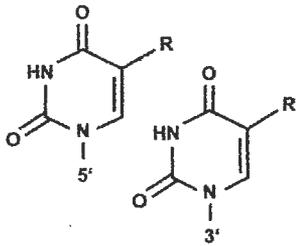
- (1) PCR 反応では、二本鎖 DNA を鋳型として増幅できるが、DNA-RNA hybrid を鋳型としても増幅できる。二本鎖 DNA と DNA-RNA hybrid を鋳型とした場合、DNA ポリメラーゼによる初期反応の違いを説明し、なぜ、DNA-RNA hybrid を鋳型とした場合でも二本鎖 DNA と同様に遺伝子増幅ができるのか、説明せよ。
- (2) サンガー法(ダイターミネーター法)では、DNA ポリメラーゼによる DNA の合成反応において、デオキシヌクレオシド三リン酸(dNTP)とジデオキシリボヌクレオシド三リン酸(ddNTP)では、どのような反応の違いが生じ、塩基配列(シークエンス)を決定できるのか、下記の用語を用いて具体的に説明せよ。ただし、塩基の部分は、A, G, C, T の表記でよい。  
DNA ポリメラーゼ、鋳型 DNA、プライマー
- (3) 真核生物の遺伝子発現調節において、ヌクレオソーム・コア粒子から突出したヒストン尾部の化学修飾が重要な役割を果たすことが知られている。アセチル化反応はヒストン尾部のどのアミノ酸部位に起き、ヌクレオソーム構造をどのように変化させることによって遺伝子発現調節を行うのか、説明せよ。
- (4) ドイツの化学者・クレブスはクエン酸回路を発見し、1953年、ノーベル生理学・医学賞を受賞したが、この発見では代謝経路が直線経路ではなく回路を形成していることが重要であった。どのような実験系で代謝経路が回路を形成していることが証明できるのか、実験系を示せ。
- (5) ヒトの組織で起きる多くのがんでは、ゲノムの守護神と呼ばれる p53 とよばれるがん抑制遺伝子の異常が多発している。p53 タンパク質は正常細胞ががん化するのを二重のゲートで抑制している。p53 の機能の欠損が起きると、なぜ、がんが起きやすくなるのか、分子機構を少なくとも2つ説明せよ。
- (6) 筋肉におけるサルコメア(sarcomere)の構造を示し、 $\text{Ca}^{2+}$ シグナルによって筋収縮がどのように起きるのか、説明せよ。
- (7) 動物細胞では、細胞膜において以下のイオン濃度勾配を作り出す上で、 $\text{Na}^+$ - $\text{K}^+$ ポンプ能動輸送型運搬体タンパク質が中心的な役割を果たしている。  
 $\text{Na}^+$ イオン: 5-15 mM (細胞内), 145 mM (細胞外),  $\text{K}^+$ イオン: 140 mM (細胞内), 5 mM (細胞外)。  
細胞はこの電気化学的勾配をどのように活用しているのか、具体例を示せ。
- (8) 減数分裂では、二倍体の生殖系列細胞にある2組分の染色体が1組ずつに分離し配偶子(一倍体細胞)ができるが、ヒトの配偶子の組み合わせは、相同組み替えを除いても少なくとも840万通りになる。この分子機構を対立遺伝子(allele)との関係から説明せよ。

2023年9月・2024年4月入学試験問題

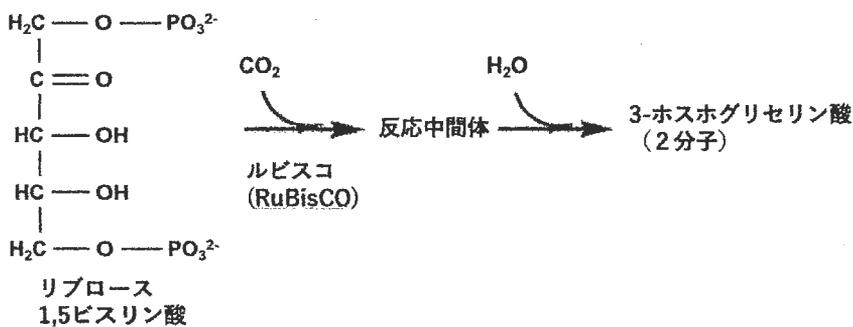
大学院先進理工学研究科修士課程化学・生命化学専攻

科目名： \_\_\_\_\_ 生命化学 \_\_\_\_\_

(9) 真核生物において紫外線照射は隣接する DNA 鎖の二つのピリミジン塩基において誘導体が生じ DNA の損傷をもたらす。紫外線照射によってどのような誘導体が生じるのか、構造を示せ。下図のピリミジン塩基の N-5' と N-3' は隣接する 5' 側と 3' 側のデオキシリボースとの結合部位を示す。誘導体は塩基部分の構造のみの表記でよい。



(10) 光合成において、ルビスコと呼ばれる触媒によってリブローズ 1,5-ビスリン酸から炭素が固定され、反応中間体(3-オキソ酸中間体)を経て3-ホスホグリセリン酸が作られる。このとき、反応中間体の構造と3-ホスホグリセリン酸の構造をそれぞれ示せ。



2023年9月・2024年4月入学試験問題

大学院先進理工学研究科修士課程化学・生命化学専攻

科目名： 生命化学問題番号 

2
---

以下の文章を読んで問(1)～(7)に答えよ。

トリアシルグリセロール (TAG) を加水分解する酵素である膵臓リパーゼでは、活性中心に存在するアスパラギン酸・ヒスチジン・セリンの活性三残基間でプロトンのやり取りが行われる結果、(1)活性化されたアミノ酸側鎖がエステル結合のカルボニル炭素を求核攻撃することで、四面体中間体形成を経て反応が進む。本来の基質である TAG では四面体中間体は速やかに次の反応へと進むが、この四面体中間体状態を安定して維持するような化合物では、その後の反応が進まないため(2)酵素の機能が阻害される。これ以外の阻害形式には、(3)基質結合部位ではない場所に結合して酵素の立体構造に影響を与えることで酵素活性を阻害するものと、(4)酵素-基質複合体に結合することで不活性な酵素-基質-阻害剤複合体を形成するものがある。

- (1) 文章中の下線(1)で活性化されるアミノ酸残基とその時の側鎖末端の構造を示せ。
- (2) 文章中の下線(2)の阻害形式の名称を答えよ。
- (3) 文章中の下線(3)の阻害形式の名称を答えよ。
- (4) 文章中の下線(4)の阻害形式の名称を答えよ。
- (5) タンパク質はいくつかの相互に依存する構造の階層を経て高次構造（コンフォメーション）を構成する。一次構造、二次構造、三次構造、四次構造は何を示すか、それぞれ具体的に説明せよ。
- (6) 上記の間(5)で、タンパク質が三次構造や四次構造を形成する上で少なくとも3つの不可欠な因子を示せ。
- (7) ヘモグロビン分子は $\alpha$ と $\beta$ サブユニットの2種類のサブユニットが構成単位で、 $\alpha$ と $\beta$ それぞれが2つずつ4個から成る四量体構造 ( $\alpha_2\beta_2$ ) を構成している。アフリカの原住民に広範に見られる重篤な貧血症である鎌形赤血球貧血は $\beta$ サブユニットの6番目のグルタミン酸がバリンにミスセンス変異していることが明らかになっている。  
グルタミン酸からバリンへのアミノ酸の変異が、なぜ、ヘモグロビン分子の機能的な異常を起こすのか、(7-1)ヘモグロビンの酸素運搬の仕組みを説明し、(7-2)ヘモグロビン分子のグルタミン酸とバリンのアミノ酸の違いから $\beta$ サブユニットの構造変化を誘導する原因を説明せよ。なお、変異が見つけれられた6番目のグルタミン酸部位は $\beta$ サブユニット内の $\alpha$ ヘリックス構造を構成するアミノ酸部位であることがわかっている。

2023年9月・2024年4月入学試験問題

大学院先進理工学研究科修士課程化学・生命化学専攻

科目名： \_\_\_\_\_ 生命化学 \_\_\_\_\_

問題番号 **3**

以下の文章を読んで問(1)～(7)に答えよ。

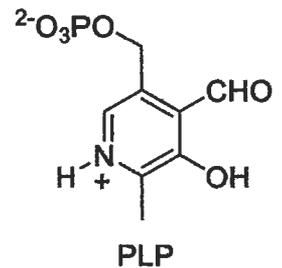
$\alpha$ -アミノ酸の分解反応にかかわる補酵素としてピリドキサーリン酸 (PLP) がある。PLP は (1)ピリドキシン (ビタミンB<sub>6</sub>) の誘導体であり、 $\alpha$ -アミノ酸の分解過程において複数の反応に関与する。

最初に起こる  $\alpha$ -アミノ基の脱離反応では、(2)アミノ基転移酵素と結合した PLP が  $\alpha$ -アミノ酸と反応して PLP-アミノ酸イミンを形成する。

続く (3)2 つの反応を経てアミノ酸に由来する 2-オキソ酸とピリドキサミンリン酸 (PMP) が生成する。生じた PMP は 2-オキソグルタル酸と反応することで PLP に戻るとともに、(ア)を生じる。セリンの分解では、PLP に結合したセリンが二通りの経路によって別の生成物を生じる。

まず、PLP 依存性の酵素であるセリン脱水酵素によって脱水され、PLP の脱離、加水分解を経て(イ)を生じる反応があり、もうひとつは(6)セリンヒドロキシメチル基転移酵素によってグリシンを生じる経路である。

PLP はまた、グリシン開裂システムにおいて電子受容体としても働き、(7)グリシンが分解される。



- (1) 文章中の下線(1)のピリドキシンの構造を PLP の構造にならって示せ。
- (2) 文章中の下線(2)において、このとき、PLP が結合している酵素中のアミノ酸残基は何か、アミノ酸名を答えよ。
- (3) 文章中の下線(3)の 2 つの反応名を答えよ。
- (4) 文章中の(ア)に入る物質名を答えよ。
- (5) 文章中の(イ)に入る物質名を答えよ。
- (6) 文章中の下線(6)において脱離する分子名を答えよ。
- (7) 文章中の下線(7)において脱離する物質は何か答えよ。

2023年9月・2024年4月入学試験問題

大学院先進理工学研究科修士課程化学・生命化学専攻

科目名： \_\_\_\_\_ 生命化学 \_\_\_\_\_

問題番号 4

細胞の情報伝達経路に関する以下の文章を読んで問(1)～(8)に答えよ。

副腎皮質ホルモンの一つであるアドレナリンは、筋肉細胞の<sup>(1)</sup>Gタンパク共役型受容体(GPCR)に結合すると細胞内の酵素に作用して、ATPから細胞内の<sup>(2)</sup>2次(セカンド)メッセンジャー分子の濃度を変化させ細胞内のグルコース量を増大させる。

- (1) 文章中の下線(1)の酵素名を答えよ。
- (2) 文章中の下線(2)の2次メッセンジャー分子は何か。名称と構造式を記載せよ。
- (3) 文章中の下線(2)の2次メッセンジャー分子は3つの異なる酵素を活性化して筋肉細胞内のグルコース量を増大させる。どのような分子機構でグルコース量を増大させるのか、説明せよ。
- (4) GPCRの下流の情報シグナルでは2次メッセンジャー分子によってタンパク質キナーゼC(PKC)を活性化する場合がある。どのような酵素を活性化し2種類の異なる2次メッセンジャー分子を産生しPKCを活性化するのか、説明せよ。
- (5) 血管壁の内皮細胞にアセチルコリンを作用させると、GPCRに結合し情報伝達経路が活性化される。このときアルギニンから生じた2次メッセンジャー分子は細胞膜を透過し拡散することによって平滑筋細胞の平滑筋を弛緩する。<sup>(5-1)</sup>この2次メッセンジャー分子は何か。また、<sup>(5-2)</sup>GPCRからどのような情報経路で2次メッセンジャー分子が産生され、平滑筋細胞内のどのような酵素に働きかけて平滑筋を弛緩させるのか、下線の(5-1)と(5-2)に関してそれぞれ答えよ。
- (6) 小腸の粘膜上皮細胞は腸管腔へ体内の余分な水を排出するために利用されているが、コレラ毒素は情報伝達経路を攪乱することによって体内の水が大量に腸内へ排出されるため、脱水症を患者に引き起こすことが知られている。小腸の粘膜上皮細胞ではコレラ毒素タンパク質はどのような情報伝達経路のタンパク質に結合することで情報伝達経路を阻害し脱水症状を引き起こすのか、説明せよ。
- (7) 酵素共役型受容体(enzyme-coupled receptor)はGPCRとは異なり、細胞質側のドメインにはそれ自身が酵素として機能する場合が多い。代表的な受容体は増殖制御のRTK(receptor tyrosine kinase)で、PDGF(血小板由来増殖因子)やEGF(上皮成長因子)がこの受容体に結合すると低分子量Gタンパク質であるRasを活性化する。増殖因子のリガンド分子が受容体に結合するとどのようにRasタンパク質を活性化するのか、説明せよ。
- (8) がん原遺伝子の3種類のRASの中で、KRasタンパク質はN末端から12番目のアミノ酸が遺伝子の点変異によりグリシンからシステインやバリンに置換することが多くのヒトのがんの原因になっていることが知られている。Rasタンパク質のアミノ酸置換は下流シグナルをどのように常時活性化しがん化に関係しているのか、Rasタンパク質が持つ酵素活性を考え説明せよ。

受験番号					
氏名					
部門名					

2023年9月・2024年4月入学試験解答用紙  
大学院先進理工学研究科修士課程化学・生命化学専攻

No. **1** / **16**

採点欄
-----

※裏面の使用は不可

選択 問題番号

1

科目名

物理化学

受験番号					
氏名					
部門名					

2023年9月・2024年4月入学試験解答用紙  
大学院先進理工学研究科修士課程化学・生命化学専攻

No. **2** / **16**

採点欄
-----

※裏面の使用は不可

選択 問題番号

**2**

科目名

**物理化学**

受験番号					
氏名					
部門名					

2023年9月・2024年4月入学試験解答用紙  
大学院先進理工学研究科修士課程化学・生命化学専攻

No. **3** / **16**

採点欄
-----

※裏面の使用は不可

選択 問題番号

3

科目名

物理化学

受験番号					
氏名					
部門名					

2023年9月・2024年4月入学試験解答用紙  
大学院先進理工学研究科修士課程化学・生命化学専攻

No. 

4	/	16
---	---	----

採点欄
-----

※裏面の使用は不可

選択 問題番号

4

科目名

物理化学

受験番号					
氏名					
部門名					

2023年9月・2024年4月入学試験解答用紙  
大学院先進理工学研究科修士課程化学・生命化学専攻

No. **5** / **16**

採点欄
-----

※裏面の使用は不可

選択 問題番号

1

科目名

有機化学

受験番号					
氏名					
部門名					

2023年9月・2024年4月入学試験解答用紙  
大学院先進理工学研究科修士課程化学・生命化学専攻

No. **6** / **16**

採点欄
-----

※裏面の使用は不可

選択 問題番号

2

科目名

有機化学

受験番号					
氏名					
部門名					

2023年9月・2024年4月入学試験解答用紙  
大学院先進理工学研究科修士課程化学・生命化学専攻

No. **7** / **16**

採点欄
-----

※裏面の使用は不可

選択 問題番号

**3**

科目名

有機化学

受験番号					
氏名					
部門名					

2023年9月・2024年4月入学試験解答用紙  
大学院先進理工学研究科修士課程化学・生命化学専攻

No. 

8	/	16
---	---	----

採点欄
-----

※裏面の使用は不可

選択 問題番号

4

科目名

有機化学

受験番号					
氏名					
部門名					

2023年9月・2024年4月入学試験解答用紙  
大学院先進理工学研究科修士課程化学・生命化学専攻

No. **9** / **16**  
採点欄

※裏面の使用は不可

選択 問題番号

1

科目名

無機・分析化学

受験番号					
氏名					
部門名					

2023年9月・2024年4月入学試験解答用紙  
大学院先進理工学研究科修士課程化学・生命化学専攻

No. **10** / **16**

採点欄
-----

※裏面の使用は不可

選択 問題番号	<b>2</b>
---------	----------

科目名	<b>無機・分析化学</b>
-----	----------------

受験番号					
氏名					
部門名					

2023年9月・2024年4月入学試験解答用紙  
大学院先進理工学研究科修士課程化学・生命化学専攻

No. **11** / **16**

採点欄
-----

※裏面の使用は不可

選択 問題番号

**3**

科目名

**無機・分析化学**

受験番号					
氏名					
部門名					

2023年9月・2024年4月入学試験解答用紙  
大学院先進理工学研究科修士課程化学・生命化学専攻

No. 

12	/	16
----	---	----

採点欄
-----

※裏面の使用は不可

選択 問題番号

4

科目名

無機・分析化学

受験番号					
氏名					
部門名					

No. **13** / **16**

採点欄
-----

2023年9月・2024年4月入学試験解答用紙  
 大学院先進理工学研究科修士課程化学・生命化学科専攻

※裏面の使用は不可

問題番号	1	科目名	生命化学
------	---	-----	------

(1)

(2)

(3)

(4)

(5)

(6)

(7)

(8)

(9)

(10) 反応中間体

3-ホスホグリセリン酸

受験番号					
氏名					
部門名					

No. 

14	/	16
----	---	----

採点欄
-----

2023年9月・2024年4月入学試験解答用紙  
大学院先先進理工学研究科修士課程化学・生命化学科専攻

※裏面の使用は不可

選択 問題番号

2

科目名

生命化学

問題番号2を選択しない場合は、本紙は白紙のまま提出すること。

(1) 活性化されるアミノ酸残基の構造

側鎖末端の構造

(2)

(3)

(4)

(5)

(6)

(7-1)

(7-2)

受験番号					
氏名					
部門名					

No. **15** / **16**

採点欄
-----

2023年9月・2024年4月入学試験解答用紙  
大学院先先進理工学研究科修士課程化学・生命化学科専攻

※裏面の使用は不可

選択	問題番号	<b>3</b>	科目名	<b>生命化学</b>
----	------	----------	-----	-------------

問題番号3を選択しない場合は、本紙は白紙のまま提出すること。

(1)

(2)

(3)

(4)

(5)

(6)

(7)

