

理学研究科 物質・生命化学領域

入学試験問題 (2022年度)

試験時間 9:30－11:00 (1時間30分)

試験開始の合図までにこの問題冊子を開いてはいけません。
試験開始までに、以下の注意事項をよく読むこと。

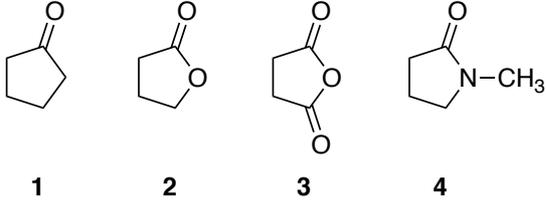
注意事項：

- 1) 解答用紙の所定の欄に受験番号を記入せよ。名前を書いてはいけません。
- 2) 有機化学、無機・分析化学、物理化学、生物化学の計4科目から事前に選択した3科目について解答せよ。
事前に選択していない科目を解答しても採点対象とはならないので、注意すること。
- 3) 解答用紙は、各科目ごとに指定された別々の解答用紙を用いること。
- 4) 解答が不正解の場合は減点されるが、無解答は加点も減点もされない。

有機化学

問題1 有機化学

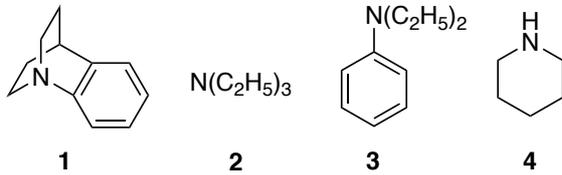
次の化合物 1~4 のカルボニル基の赤外伸縮振動の吸収波数が大きい順に並べると、どの順番になるか。正しいものを(A)~(E)から選べ。



- (A) 3 > 2 > 1 > 4
(B) 3 > 1 > 2 > 4
(C) 4 > 2 > 3 > 1
(D) 4 > 3 > 2 > 1
(E) 3 > 2 > 4 > 1

問題2 有機化学

次の化合物 1~4 の水溶液中における塩基性の大小について、適切なものを(A)~(E)から選べ。

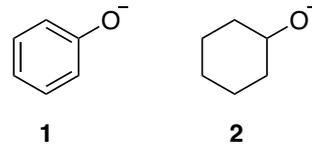


- (A) 1 > 4 > 2 > 3
(B) 2 > 4 > 1 > 3
(C) 2 > 4 > 3 > 1
(D) 4 > 2 > 1 > 3
(E) 4 > 2 > 3 > 1

問題3 有機化学

iodomethane と種々の求核剤の反応についての以下の記述のうち、正しいものの組み合わせを(A)~(E)から選べ。

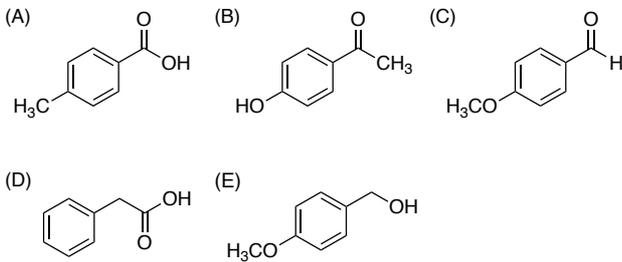
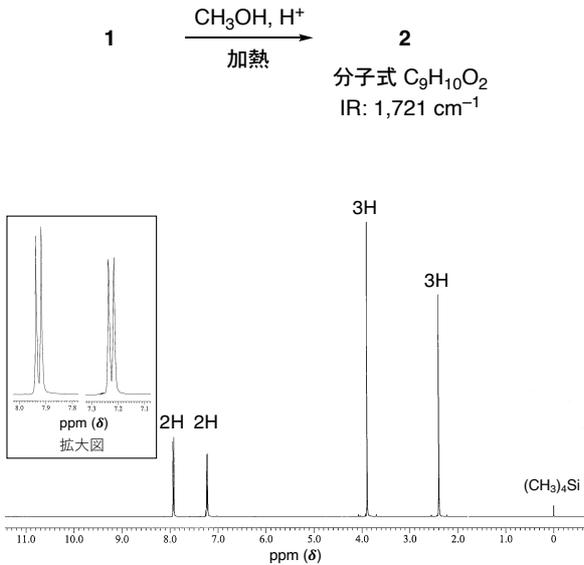
- (1) methanol 中では、F⁻より CN⁻の方が速い。
(2) methanol 中では、(CH₃)₂Se より (CH₃)₃As の方が速い。
(3) methanol 中では、HS⁻より I⁻の方が速い。
(4) DMF 中では、Cl⁻より Br⁻の方が速い。
(5) DMSO 中では、1 より 2 の方が速い。



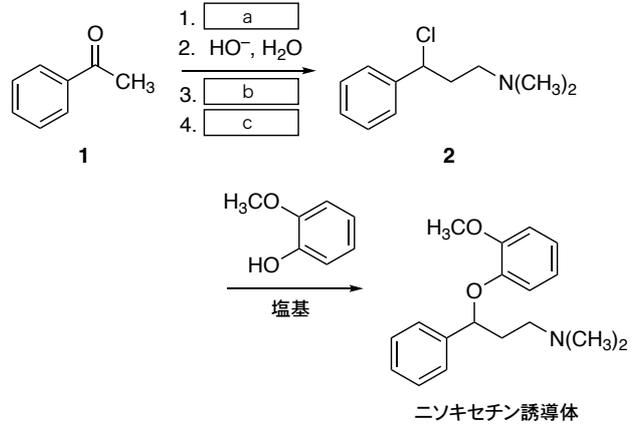
- (A) (1), (2), (3)
(B) (1), (2), (5)
(C) (1), (3), (5)
(D) (2), (4)
(E) (3), (4), (5)

問題4 有機化学

化合物 **1** を酸性条件下 methanol 中で加熱したところ、 $C_9H_{10}O_2$ の分子式の化合物 **2** が得られた。化合物 **2** は、 $1,721\text{ cm}^{-1}$ に強い赤外 (IR) 吸収を有し、 $^1\text{H NMR}$ スペクトル測定を行なったところ、次のスペクトルが得られた。化合物 **1** の構造式を(A)~(E)から選べ。

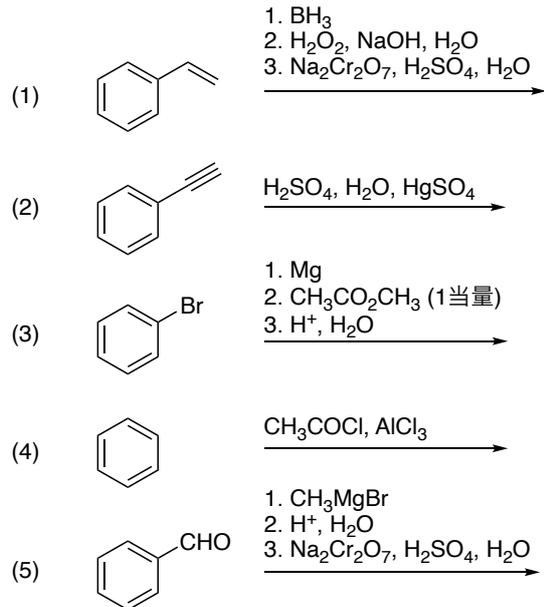


抗うつ薬ニソキセチン誘導体の合成経路を次に示す。問題5,6に答えよ。



問題5 有機化学

化合物 **1** の効率的な合成法として適切な組み合わせを(A)~(E)から選べ。



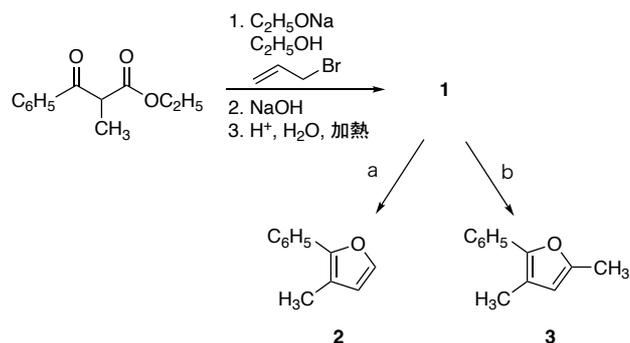
- (A) (1), (5)
 (B) (2), (3), (4)
 (C) (2), (4), (5)
 (D) (3), (4), (5)
 (E) (1), (3), (5)

問題 6 有機化学

化合物 **2** の合成に必要な反応剤 a, b, c のうち, b として適切なものを(A)~(E)から選べ。

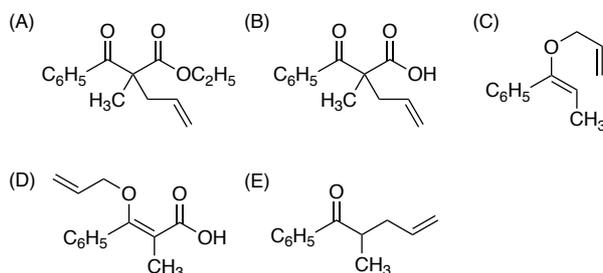
- (A) SOCl₂
- (B) HN(CH₃)₂, HCHO, HCl
- (C) NH₃
- (D) CH₃I
- (E) NaBH₄, CH₃OH

次の変換に関し, 問題 8, 9 に答えよ。



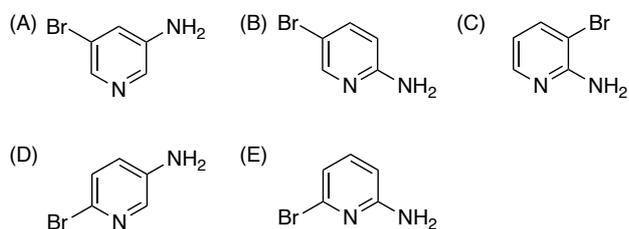
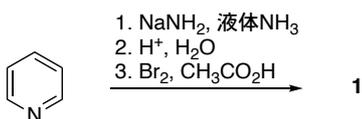
問題 8 有機化学

化合物 **1** の構造式を(A)~(E)から選べ。



問題 7 有機化学

次の変換の主生成物 **1** の構造式を(A)~(E)から選べ。



問題 9 有機化学

反応条件 a, b として, 最も適切な組み合わせを(A)~(E)から選べ。

反応条件:

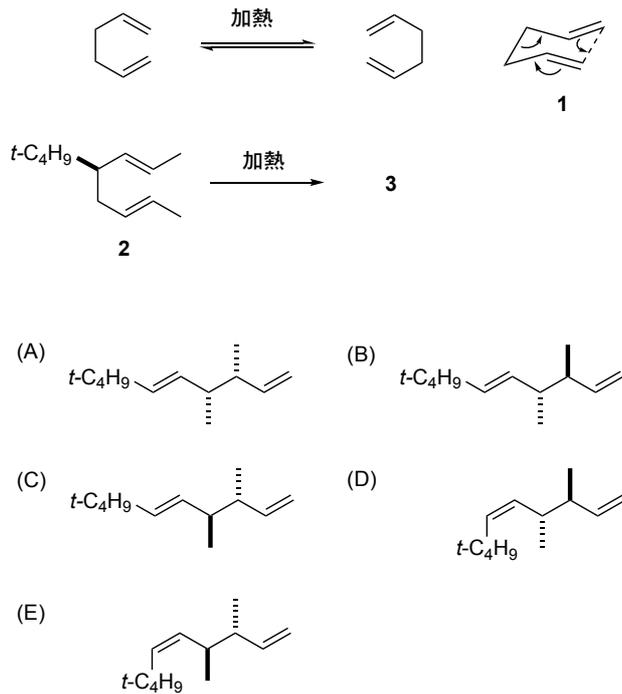
- (1) 1. BH₃
2. H₂O₂, NaOH, H₂O
3. [C₅H₆N][CrO₃Cl]
4. HCl, 加熱
- (2) 1. BH₃
2. H₂O₂, NaOH, H₂O
3. P₂O₅
- (3) 1. O₃
2. Zn, H₂O
3. C₂H₅ONa
C₂H₅OH
- (4) 1. O₃
2. Zn, H₂O
3. P₂O₅
- (5) 1. PdCl₂ (触媒量)
CuCl₂, H₂O, O₂
2. P₂O₅

- (A) a: (2), b: (1)
(B) a: (3), b: (5)
(C) a: (3), b: (2)
(D) a: (4), b: (1)
(E) a: (4), b: (5)

1,5-hexadiene に関して問題 10, 11 に答えよ。

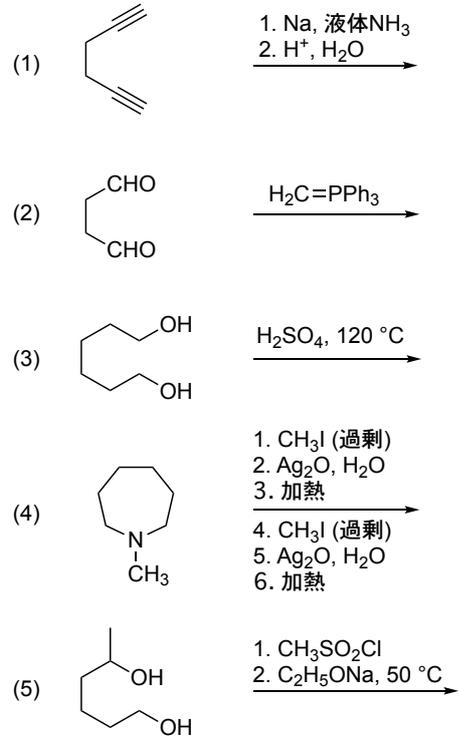
問題 10 有機化学

1,5-hexadiene を加熱すると、次の転位反応が起こる。この反応は、いす型の 6 員環遷移状態 **1** を経て進行し、その構造では、置換基がエカトリアル位に位置する方が有利である。この反応により、化合物 **2** から得られる主生成物 **3** の構造式を(A)~(E)から選べ。



問題 11 有機化学

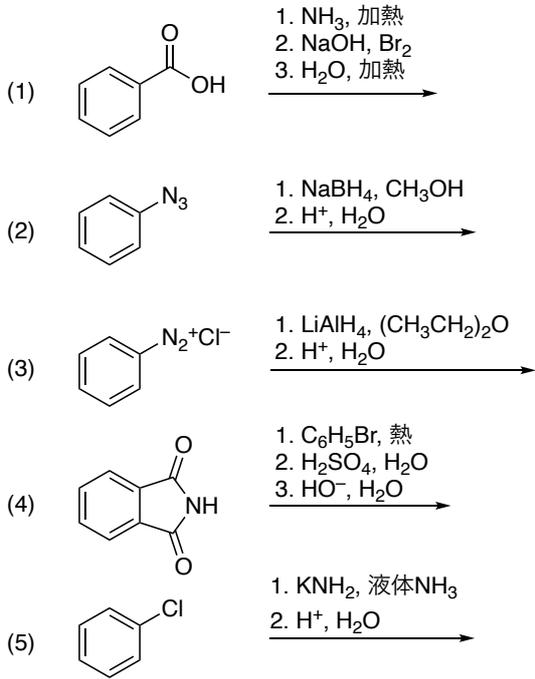
次の(1)~(5)のうち、1,5-hexadiene を主生成物として与える適切な反応の組み合わせはどれか。(A)~(E)から選べ。



- (A) (1), (2)
 (B) (2), (3)
 (C) (2), (4)
 (D) (3), (5)
 (E) (2), (5)

問題 12 有機化学

aniline を主生成物として与える適切な合成法の組み合わせを(A)~(E)から選べ。

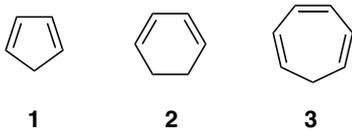


- (A) (1), (2)
 (B) (3), (4)
 (C) (1), (3), (4)
 (D) (1), (2), (5)
 (E) (1), (5)

cyclopentadiene に関する問題 13~15 に答えよ。

問題 13 有機化学

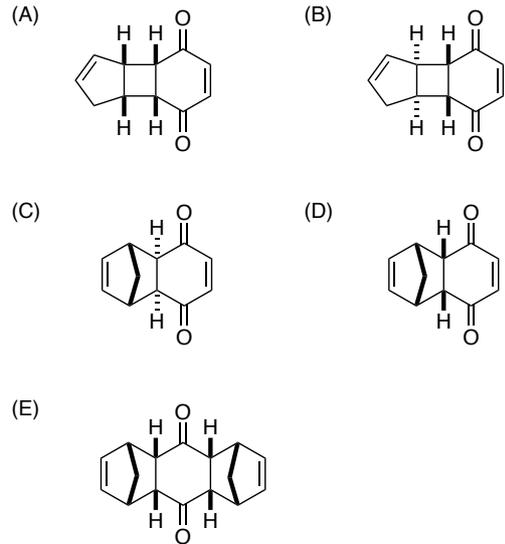
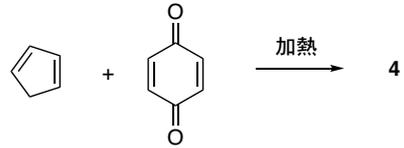
cyclopentadiene (1), 1,3-cyclohexadiene (2), cycloheptatriene (3)の pK_a の大小関係として正しいものを(A)~(E)から選べ。



- (A) $1 > 2 > 3$
 (B) $1 > 3 > 2$
 (C) $2 > 1 > 3$
 (D) $2 > 3 > 1$
 (E) $3 > 2 > 1$

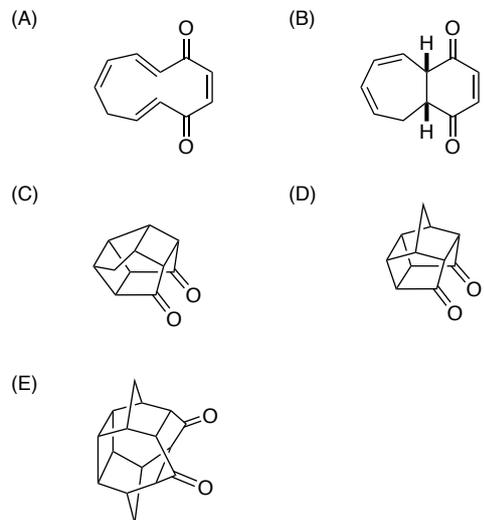
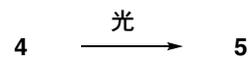
問題 14 有機化学

等モル量の cyclopentadiene と *p*-benzoquinone を加熱すると化合物 4 が得られる。化合物 4 の構造式を(A)~(E)から選べ。



問題 15 有機化学

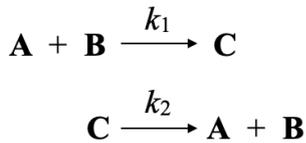
問題 14 の生成物 4 に光照射をすると化合物 5 が得られる。化合物 5 の構造式を(A)~(E)から選べ。



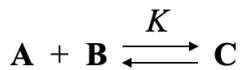
無機・分析化学

問題 16 無機・分析化学

下記のそれぞれの反応の反応速度定数を k_1 , k_2 とする。



次式で表される平衡反応における **A** と **B** の会合定数 K を正しく表している式を(A)~(E)から選べ。



(A) $k_1 \cdot k_2$

(B) $\frac{k_1}{k_2}$

(C) $\frac{k_2}{k_1}$

(D) $\frac{k_1[\text{A}][\text{B}]}{k_2[\text{C}]}$

(E) $\frac{k_2[\text{C}]}{k_1[\text{A}][\text{B}]}$

問題 17 無機・分析化学

中心金属まわりの総電子数が 18 となる金属錯体を(A)~(E)から選べ。ただし, Ph: C_6H_5 , Cp: $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ である。

- (A) $\text{CpCr}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)$
- (B) Cp_2Co
- (C) $\text{W}(\text{CH}_3)_6$
- (D) $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$
- (E) $\text{Pd}(\text{P}(\text{CH}_3)_3)_4$

問題 18 無機・分析化学

D_{3h} 点群に属する分子を(A)~(E)から選べ。

- (A) NF_3
- (B) BrF_3
- (C) SF_4
- (D) AsF_5
- (E) CHCl_3

問題 19 無機・分析化学

下線部が正しいものを(A)~(E)から選べ。

- (A) 炭酸イオンと亜硫酸イオンは、共に平面三角形の構造をもつ。
- (B) ハロゲン元素 (X) の電気陰性度が大きいほど、ハロゲン化水素 (HX) の $\text{p}K_a$ は低下する。
- (C) CH_4 の C-H 結合解離エネルギーは、 CD_4 の C-D 結合解離エネルギーよりも大きい。
- (D) ジボラン (B_2H_6) の ^1H NMR スペクトルで観測されるシグナルは、1 種類のみである。
- (E) F_2 は、 H_2O と反応して HF と O_2 を生じる。

問題 20 無機・分析化学

常温において、有効磁気モーメントが $5 \mu_B$ 以上となる金属錯体を(A)~(E)から選べ。 μ_B はボーア磁子とし、スピン磁気モーメントのみを考慮すればよい。なお、それぞれの金属錯体は八面体構造をもつとする。

- (A) $[\text{V}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$
- (B) $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{2-}$
- (C) $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$
- (D) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
- (E) $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$

問題 21 無機・分析化学

弱酸である二塩基酸 H_2A は、以下の式のように酸解離する。それぞれの酸解離定数を K_{a1} , K_{a2} とする。



二塩基酸の全濃度 C は、 $C = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}]$

pH = 5 における、 H_2A の分率 $[\text{H}_2\text{A}] / C$ を表す式を(A)~(E)から選べ。

(A) $1 + \frac{10^{-5}}{K_{a1}} + \frac{10^{-10}}{K_{a1} \cdot K_{a2}}$

(B) $1 + \frac{K_{a1}}{10^{-5}} + \frac{K_{a1} \cdot K_{a2}}{10^{-10}}$

(C) $\frac{1}{1 + 10^5 \cdot K_{a1} + 10^{10} \cdot K_{a1} \cdot K_{a2}}$

(D) $\frac{K_{a1} \cdot K_{a2}}{10^{-10} + 10^{-5} \cdot K_{a1} + K_{a1} \cdot K_{a2}}$

(E) $\sqrt{\frac{K_{a1} \cdot K_{a2}}{10^{-10}}}$

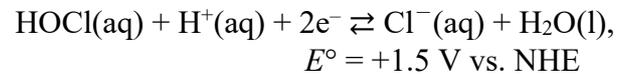
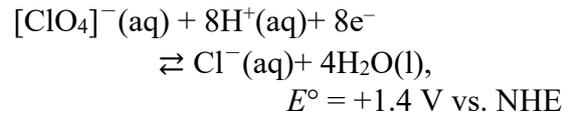
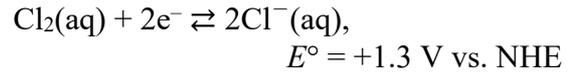
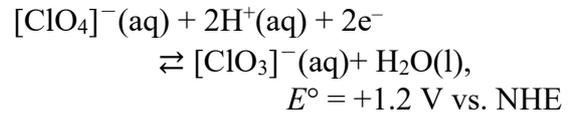
問題 22 無機・分析化学

赤外吸収スペクトルにおける CO 伸縮振動波数が最も大きい金属錯体を(A)~(E)から選べ。

- (A) $[\text{Fe}(\text{CO})_6]^{2+}$
- (B) $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$
- (C) $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$
- (D) $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$
- (E) $[\text{Ti}(\text{CO})_6]^{2-}$

問題 23 無機・分析化学

以下の標準還元電位を用いて、(A)~(E)の塩素の化学種の中で、標準状態で 3 番目 に安定な化学種を選べ。



- (A) Cl^-
- (B) Cl_2
- (C) HOCl
- (D) $[\text{ClO}_3]^-$
- (E) $[\text{ClO}_4]^-$

問題 24 無機・分析化学

標準状態における水溶液中の水和金属イオン

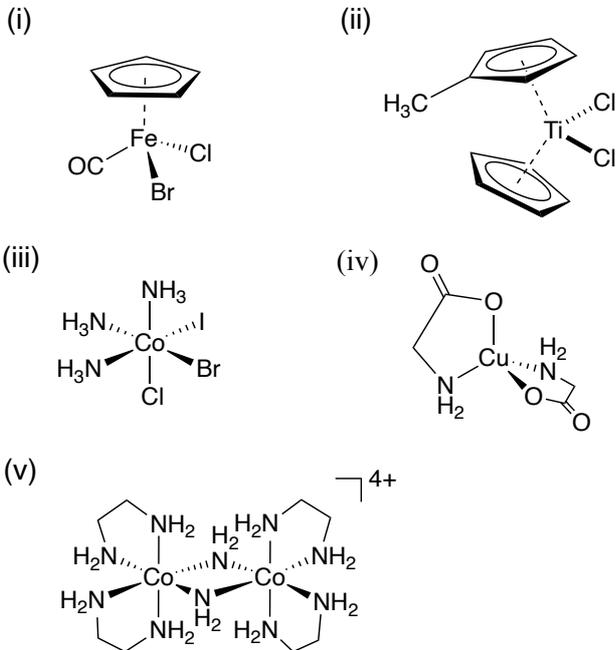
- (i) $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$
- (ii) $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$
- (iii) $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$

の水分子の交換速度の大小関係として、正しいものを(A)~(E)から選べ。

- (A) (i) > (ii) > (iii)
- (B) (iii) > (i) > (ii)
- (C) (ii) > (iii) > (i)
- (D) (iii) > (ii) > (i)
- (E) (ii) > (i) > (iii)

問題 25 無機・分析化学

下図の金属錯体のうち、両方ともキラルではない金属錯体の組み合わせを(A)~(E)から選べ。



- (A) (i), (ii)
 (B) (ii), (iii)
 (C) (ii), (iv)
 (D) (ii), (v)
 (E) (iv), (v)

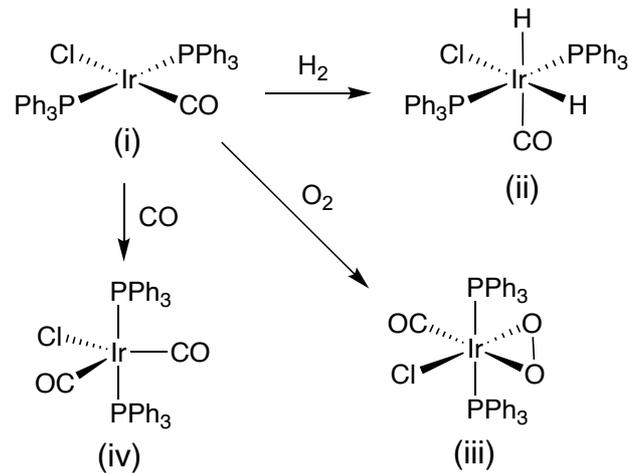
問題 26 無機・分析化学

液体フッ化水素の自己イオン化で生じるアニオン種 **X** について、間違っているものを(A)~(E)から選べ。

- (A) 1 価のアニオンである。
 (B) 液体フッ化水素に酢酸を溶解すると、**X** を生じる。
 (C) 反転中心 (対称中心) をもたない。
 (D) フッ化水素の共役塩基である。
 (E) 1 価のアルカリ金属イオンと塩を形成する。

問題 27 無機・分析化学

16 電子ハライド錯体であるバスカ錯体 (i) が、 H_2 、 O_2 、 CO それぞれと反応して生成する金属錯体 (ii)~(iv) の構造を示す。(i)~(iv) における中心金属の形式酸化数が、正しい組み合わせを(A)~(E)から選べ。



- (A) i: +1, ii: +3, iii: +3, iv: +1
 (B) i: +2, ii: +4, iii: +4, iv: +2
 (C) i: 0, ii: +2, iii: +2, iv: 0
 (D) i: +1, ii: +3, iii: +5, iv: +1
 (E) i: +2, ii: +3, iii: +3, iv: +2

問題 28 無機・分析化学

シュウ酸カルシウム CaC_2O_4 の溶解度積 K_{sp} は 1.8×10^{-9} である。 CaC_2O_4 の水へのモル溶解度が、以下の条件変化により 最も上昇するものを(A)~(E)から選べ。

- (A) 用いる水の体積を 2 倍に増やす。
 (B) 溶液の pH を 7 から 8 へ上げる (ヒドロキソ配位子によるカルシウムイオンの副反応は無視できるものとする)。
 (C) 溶液にエチレンジアミン四酢酸三ナトリウムを 1 mM となるように加える (溶液の pH 変化は無視できるものとする)。
 (D) 溶液にシュウ酸ナトリウムを 1 mM となるように加える (溶液の pH 変化は無視できるものとする)。
 (E) 溶液にヨウ化ナトリウムを 1 mM となるように加える。

問題 29 無機・分析化学

- (i) $[\text{FeF}_6]^{3-}$
(ii) $[\text{NiCl}_4]^{2-}$
(iii) $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$

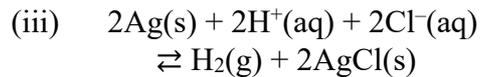
の可視光領域のモル吸光係数の大小関係が正しいものを(A)~(E)から選べ。

- (A) (i) > (ii) > (iii)
(B) (i) > (iii) > (ii)
(C) (ii) > (iii) > (i)
(D) (iii) > (ii) > (i)
(E) (ii) > (i) > (iii)

問題 30 無機・分析化学

次の酸化還元反応 (i), (ii) をもとに, 酸化還元反応 (iii) を考える。(iii) に関する記述のうち, 下線部が正しいものを(A)~(E)から選べ。

- (i) $\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-(\text{aq}),$
 $E^\circ = +0.22 \text{ V vs. NHE}$
(ii) $2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}),$
 $E^\circ = 0 \text{ V vs. NHE}$



- (A) $\text{Ag}(\text{s})$ は酸化剤である。
(B) $\text{H}_2(\text{g})$ は酸化剤である。
(C) $\text{Cl}^-(\text{aq})$ は還元剤である。
(D) (iii)の反応を用いた電気化学セルにおいて $\text{H}_2(\text{g})$ が生成するとき, 同時に電気エネルギーを取り出すことができる。
(E) (iii)式の平衡定数 K は, 1 よりも小さい。
-

物理化学

問題 31 物理化学

ダイヤモンドとグラファイトの、300 Kにおける燃焼熱と標準エントロピーを次表に示す。この温度において、グラファイトがダイヤモンドに変化する際の標準ギブズエネルギー変化 ΔG^\ominus について、正しい値を (A)~(E) から選択せよ。

	ダイヤ モンド	グラフ ァイト
燃焼熱 / kJ mol^{-1}	395.30	393.30
標準エントロピー / $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	2.50	5.70

- (A) -1040 J mol^{-1}
- (B) 0 J mol^{-1}
- (C) 1040 J mol^{-1}
- (D) 2000 J mol^{-1}
- (E) 2960 J mol^{-1}

問題 32 物理化学

300 K において、グラファイトに高圧を加えることによってダイヤモンドへと変換することができる。この変換の標準ギブズエネルギー変化を ΔG^\ominus 、グラファイトとダイヤモンドのモル体積をそれぞれ V_G および V_D 、300 K の大気圧を p_0 として、この転移圧力 p を与える式を (A)~(E) から選択せよ。ただし、 $V_G > V_D$ で、モル体積は圧力変化しないと仮定せよ。

- (A) $\frac{\Delta G^\ominus}{V_G - V_D} + p_0$
- (B) $\frac{\Delta G^\ominus}{1/V_G - 1/V_D} + p_0$
- (C) $\frac{\Delta G^\ominus}{V_D - V_G} + p_0$
- (D) $\frac{\Delta G^\ominus}{1/V_D - 1/V_G} + p_0$
- (E) $\frac{\Delta G^\ominus}{V_D} - \frac{\Delta G^\ominus}{V_G} + p_0$

問題 33 物理化学

ファン・デル・ワールズの式 (1) は、実在気体の性質を表現する状態方程式の一つである (p : 圧力, V_m : 気体のモル体積, T : 絶対温度, a, b : ファン・デル・ワールズの係数, R : 気体定数)。

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad (1)$$

式 (1) およびそれに従う実在気体の性質として、(A)~(E) から誤りを含むものを選べ。

- (A) 式 (1) の右辺第 2 項 a/V_m^2 は気体分子間の引力を表し、 $a \geq 0$ である。
- (B) 係数 b は分子の排除体積を表し、 $b \geq 0$ である。
- (C) モル体積 V_m が大きい場合と高温では完全気体の等温線に近づく。
- (D) 等温膨張過程では内部エネルギー U は変化しない。
- (E) 気相-液相間の臨界現象を表現することができ、 a, b を用いて臨界定数を表すことができる。

問題 34 物理化学

(A)~(E) から、0 でないものを選べ。

- (A) 熱平衡状態における相転移のギブズエネルギー変化 ΔG
- (B) 実在気体の断熱自由膨張における内部エネルギーの変化 ΔU
- (C) 完全気体が一定の体積のまま加熱された場合のエントロピー変化 ΔS
- (D) 完全気体が一定の体積のまま加熱された場合に気体が行う仕事 W
- (E) 完全気体の内圧 $\pi_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$

問題 35 物理化学

1 次反応 $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ について、誤りを含むものを(A)~(E)から選べ。ただし、 N_2O_5 の濃度を $[\text{N}_2\text{O}_5]$ 、速度定数を k_r 、 N_2O_5 の半減期を $t_{1/2}$ とし、温度は一定であるとする。

- (A) $1/[\text{N}_2\text{O}_5]$ を時間 t に対してプロットすると直線が得られる。
- (B) $[\text{N}_2\text{O}_5]$ が初濃度の $1/8$ 倍となるまでにかかる時間は $3t_{1/2}$ である。
- (C) $t_{1/2}$ は $[\text{N}_2\text{O}_5]$ に依存しない。
- (D) N_2O_5 の分解速度は $[\text{N}_2\text{O}_5]$ に正比例する。
- (E) k_r の次元は $[\text{時間}]^{-1}$ である。

問題 36 物理化学

ある 2 次反応の活性化エネルギーは、触媒によって E_1 [J/mol] から E_2 [J/mol] に下がる。この反応の速度定数はアレニウスの式に従い、頻度因子 A [L/(mol·s)] や温度 T [K] は一定とすると、触媒の作用によって速度定数は何倍になるか。正しいものを(A)~(E)から選べ。ただし、気体定数を R [J/(mol·K)] とする。

- (A) $\exp\left(-\frac{E_1 - E_2}{RT}\right)$
- (B) $\exp\left(-\frac{E_2 - E_1}{RT}\right)$
- (C) $A \exp\left(-\frac{E_1 - E_2}{RT}\right)$
- (D) $A \exp\left(-\frac{E_2 - E_1}{RT}\right)$
- (E) $A \exp\left(-\frac{E_1 E_2}{RT}\right)$

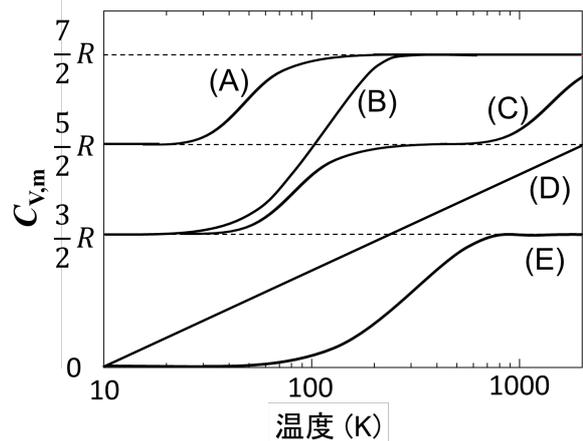
問題 37 物理化学

Na 原子は、二重縮退している $^2\text{P}_{1/2}$ 準位から非縮退の基底状態への遷移による発光を示す。励起状態である $^2\text{P}_{1/2}$ 準位の占有数 (N_e) が基底状態の占有数 (N_g) に対して、 $N_e/N_g = 4.4 \times 10^{-3}$ を満たすときの温度は何度か、(A)~(E)から最も近いものを選べ。ただし、系は熱平衡状態にあるとする。また、基底状態から $^2\text{P}_{1/2}$ 準位への励起エネルギーを ΔE [J] としたとき、 $\Delta E/k_B = 2.4 \times 10^4$ K である (k_B [J/K] はボルツマン定数)。計算にあたっては $\ln(4.4 \times 10^{-3}) = -5.4$ 、 $\ln 2 = 0.6$ を用いよ。

- (A) 3.0×10^3 K
- (B) 3.5×10^3 K
- (C) 4.0×10^3 K
- (D) 4.5×10^3 K
- (E) 5.0×10^3 K

問題 38 物理化学

H_2 分子のモル定容熱容量 $C_{V,m}$ の温度依存性として最も適切なものを、下図の(A)~(E)から選べ。なお、気体定数を R とする。



問題 39 物理化学

(A)~(E)から正しいものを選び。なお、モルエントロピーを S_m 、温度を T 、気体定数を R とする。また、分子の振動は調和振動子で近似できるものとする。

- (A) 氷の S_m は $T \rightarrow 0 \text{ K}$ で 0 となる。
- (B) 分子振動の S_m は $T \rightarrow \infty$ で $S_m \rightarrow R \ln 2$ となる。
- (C) 分子振動の S_m はばね定数 k を小さくすると大きくなる。
- (D) 単原子完全気体の S_m は原子量が大きいほど小さくなる。
- (E) 単原子完全気体の S_m は温度を低くすると大きくなる。

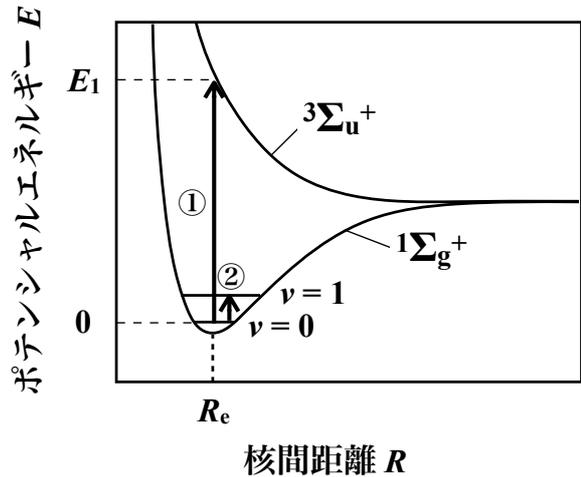
問題 40 物理化学

次の関数のうち、演算子 d^2/dx^2 の固有関数ではないものを(A)~(E)から選べ。ただし、 a, b は実定数、 i は虚数単位である。

- (A) ax
- (B) $\sin(ax)$
- (C) $\cos(ax + b)$
- (D) $\exp(-iax)$
- (E) $\exp(-ax^2)$

問題 41 物理化学

下図は水素分子の基底状態 $^1\Sigma_g^+$ および励起状態 $^3\Sigma_u^+$ のポテンシャルエネルギー E を核間距離 R (平衡核間距離 R_e) に対して描いた概略図である。記述 (A)~(E) から正しいものを選び。



- (A) 基底状態 $^1\Sigma_g^+$ から励起状態 $^3\Sigma_u^+$ への遷移①は電気双極子許容遷移である。
- (B) 励起状態 $^3\Sigma_u^+$ からの解離によって生成した水素原子の状態は $\text{H}(1s) + \text{H}(2p)$ である。
- (C) 水素分子の結合エネルギーは E_1 である。
- (D) 振動準位 $v=0$ から $v=1$ への遷移②は電気双極子禁制遷移である。
- (E) 励起状態 $^3\Sigma_u^+$ で 2 つの電子が占めている軌道はいずれも結合性である。

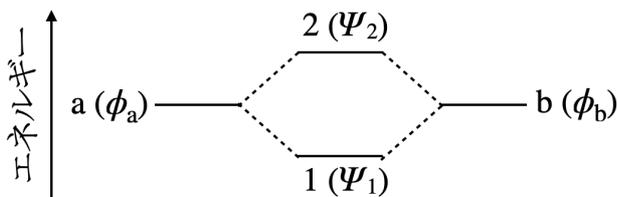
問題 42 物理化学

基底状態にある分子の並進, 振動, 回転の自由度の数について, (A)~(E) から正しい組み合わせを選べ。

		並進	振動	回転
(A)	一酸化炭素 (CO)	2	1	3
(B)	二酸化炭素 (CO ₂)	3	3	3
(C)	水 (H ₂ O)	3	4	2
(D)	アセチレン (C ₂ H ₂)	3	7	2
(E)	ホルムアルデヒド (HCHO)	3	7	2

問題 43 物理化学

図のように縮退した量子状態 a, b (波動関数 ϕ_a, ϕ_b) に相互作用 $V (>0)$ が働き, 固有状態 1, 2 ができている。相互作用 V が大きくなった場合に, 固有状態 1 の (i) 固有エネルギー, (ii) 波動関数 Ψ_1 に含まれる ϕ_a の割合, に起こる変化について (A)~(E) から正しいものを選べ。

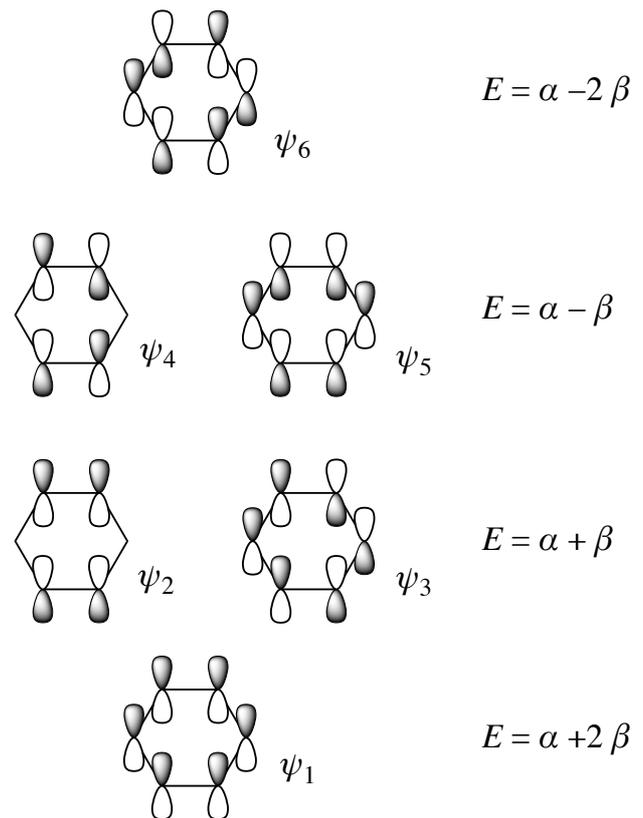


	固有エネルギー	ϕ_a の割合
(A)	低くなる	増加する
(B)	低くなる	変化しない
(C)	低くなる	減少する
(D)	高くなる	増加する
(E)	高くなる	減少する

問題 44 物理化学

ベンゼンの 6 個の π 電子に関して, ヒュッケル法から分子軌道 ψ_i および軌道エネルギー E が下図のように求められた。これに関する記述 (A)~(E) から誤っているものを選べ。ただし, α と β はそれぞれクーロン積分, 共鳴積分である。また, α と β は負の値である。

- (A) 最低非占有分子軌道(LUMO)は縮退した二つの軌道 ψ_4 と ψ_5 両方のことを指す。
- (B) ベンゼンの全 π エネルギーは, $3\alpha + 4\beta$ と求められる。
- (C) 軌道エネルギー E が高くなると, 軌道の節面の数が増える。
- (D) 第一イオン化エネルギーは, Koopmans の定理では $|\alpha + \beta|$ と見積もられる。
- (E) ψ_i と ψ_j ($i \neq j$) は直交している。



問題 45 物理化学

下式のスレーター行列式に関する記述 (A)~(E) から誤りを含むものを選べ。

$$\Psi(1,2,3) = N \begin{vmatrix} 1s\alpha(1) & 1s\beta(1) & 2s\alpha(1) \\ 1s\alpha(2) & 1s\beta(2) & 2s\alpha(2) \\ 1s\alpha(3) & 1s\beta(3) & 2s\alpha(3) \end{vmatrix}$$

α と β はスピン関数を表す。ただし、原子軌道 $1s$ と $2s$ は規格化されている。

- (A) 行列式を展開すると、6つの項で表される。
- (B) この電子状態は二重項である。
- (C) $\Psi(1,2,3) = -\Psi(3,2,1)$ である。
- (D) 規格化定数 N は $\frac{1}{\sqrt{3!}}$ である。
- (E) 3列目の $2s\alpha$ を $1s\alpha$ とすると、 $\Psi(1,2,3)$ の符号が変化する。

生物化学

問題 46 生物化学

ミカエリス・メンテン式が成立する酵素反応において、次のデータから酵素反応のミカエリス定数 K_M [mM] を算出し、最も適切なものを(A)~(E)から選べ。

基質濃度 [mM]	初速度 [$\mu\text{M}\cdot\text{s}^{-1}$]
0.5	0.10
2.0	0.25
8.0	0.40

- (A) $0.1 < K_M \leq 0.5$
- (B) $0.5 < K_M \leq 1.0$
- (C) $1.0 < K_M \leq 1.5$
- (D) $1.5 < K_M \leq 2.0$
- (E) $2.0 < K_M \leq 2.5$

問題 47 生物化学

酵素 E はミカエリス・メンテン式に従って基質 S と反応する。この反応のミカエリス定数 K_M の値が 0.12 mM のとき、最大速度の 75%を与えるために必要な基質 S の濃度を(A)~(E)から選べ。

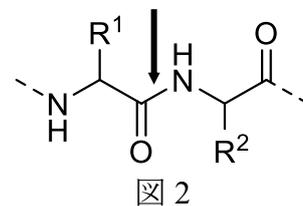
- (A) 0.09 mM
- (B) 0.16 mM
- (C) 0.24 mM
- (D) 0.36 mM
- (E) 0.48 mM

問題 48 生物化学

以下の図 1 に示すペプチドを、エンドペプチダーゼであるトリプシンによって完全に加水分解した場合、得られる断片の数として適切なものを(A)~(E)から選べ。ただし、トリプシンは図 2 のペプチド結合に対し、 R^1 が塩基性アミノ酸側鎖である際に、矢印で示したペプチド結合を加水分解する。

H-Arg-Val-Phe-Lys-Pro-Cys-Arg-Lys-Gly-OH

図 1



- (A) 1
- (B) 2
- (C) 3
- (D) 4
- (E) 5

問題 49 生物化学

以下に示す 1~3 のリン酸化合物について、生化学的標準条件 (25 °C, 1 atm, pH 7.0) におけるリン酸基の加水分解反応の自由エネルギー変化 ΔG° の絶対値を大きい順に並べると、どの順番になるか。正しいものを(A)~(E)から選べ。

1. ATP (\rightarrow ADP + Pi)
2. ホスホエノールピルビン酸
3. グルコース-6-リン酸

- (A) $1 > 2 > 3$
- (B) $1 > 3 > 2$
- (C) $2 > 1 > 3$
- (D) $2 > 3 > 1$
- (E) $3 > 2 > 1$

問題 50 生物化学

タンパク質の塩析に関する以下の記述について、正しいものは○、誤っているものは×として、正しい組み合わせを表の(A)~(E)から選べ。

1. 塩析が起こるのは、塩濃度が極端に高くなることで、多くの水分子がイオンへ溶媒和し、タンパク質が溶けなくなることが主な原因である。
2. 標的タンパク質の等電点に pH を合わせると、タンパク質の可溶性が増すため、塩析には適さない。
3. 硫酸アンモニウムは、水への溶解度が大きく、イオン強度を高くできるため、塩析に適している。

	1	2	3
(A)	○	○	○
(B)	○	○	×
(C)	○	×	○
(D)	×	○	○
(E)	○	×	×

問題 51 生物化学

タンパク質は複数の酸性、塩基性アミノ酸を含むため周囲の pH によって全体の電荷が変化する。これを利用すると特定のタンパク質をイオン交換樹脂に吸着させることができる。等電点が 9.0 のタンパク質を吸着させる時の緩衝液とイオン交換樹脂の組み合わせとして適切なものを(A)~(E)から選べ。

- (A) pH 6.5 Tris-HCl 緩衝液 – 陰イオン交換樹脂
- (B) pH 7.5 HEPES-KOH 緩衝液 – 陽イオン交換樹脂
- (C) pH 10 CHES-KOH 緩衝液 – 陽イオン交換樹脂
- (D) pH 8.5 CAPS-NaOH 緩衝液 – 陰イオン交換樹脂
- (E) pH 7.0 PIPES-KOH 緩衝液 – 陰イオン交換樹脂

問題 52 生物化学

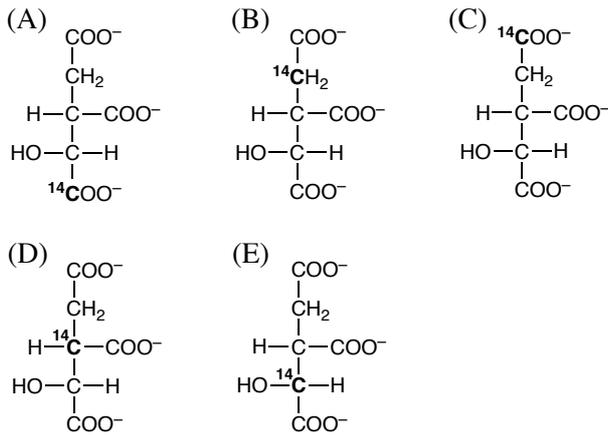
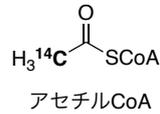
ペプチドやタンパク質に関する以下の記述について、正しいものは○、誤っているものは×として、正しい組み合わせを表の(A)~(E)から選べ。

1. タンパク質の平均的なアミノ酸残基数は 300~400 残基であり、1,500 残基を超えるタンパク質は存在しない。
2. タンパク質の四次構造とは、特にアミノ酸側鎖の構造について着目した三次元構造のことである。
3. X 線結晶解析、核磁気共鳴分光法、クライオ電子顕微鏡法は、タンパク質の立体構造情報を得るための有用な手法である。

	1	2	3
(A)	×	○	○
(B)	○	×	○
(C)	×	○	×
(D)	×	×	○
(E)	×	×	×

問題 53 生物化学

下図の ^{14}C で標識したアセチル CoA をクエン酸サイクルの基質として使用したとき、中間体として得られるのはどの化合物か。(A)~(E)から選べ。



問題 54 生物化学

ミトコンドリアの電子伝達系 (ETC) に関する以下の記述について、正しいものは○、誤っているものは×として、正しい組み合わせを表の(A)~(E)から選べ。

- 標準還元電位が高いキャリアから標準還元電位の低いキャリアへ電子が流れる。
- ETC で発生するプロトン勾配は、ATP 合成の駆動力としてのみ働く。
- マトリックスから膜間部に汲み出されるプロトンの数と、複合体を伝達する電子の数は等しい。
- 電子伝達を行うタンパク質は、すべてミトコンドリア内膜に埋め込まれている。

	1	2	3	4
(A)	×	×	○	×
(B)	○	○	×	○
(C)	×	○	○	×
(D)	×	×	○	○
(E)	×	×	×	×

問題 55 生物化学

生体膜に関する以下の記述について、正しいものは○、誤っているものは×として、正しい組み合わせを表の(A)~(E)から選べ。

- 生体膜内外の物質の輸送において、化学ポテンシャルの勾配に従って起こるのは、非仲介輸送のみである。
- 能動輸送では、ABC トランスポータなどのタンパク質が知られており、多くの場合 ATP の加水分解で駆動されている。
- 脂質は二分子膜の同じ面内や反対面へ同様の速さで動き、脂質二分子膜の流動性は非常に高いが、転移温度以下ではその流動性を失う。

	1	2	3
(A)	×	○	○
(B)	○	×	○
(C)	×	○	×
(D)	×	×	○
(E)	×	×	×

問題 56 生物化学

ヒ素が有毒である理由の一つとして、亜ヒ酸がジヒドロリポアミドと反応して安定な環状付加化合物を形成することが挙げられる。1~4 に示すクエン酸サイクルの反応のうち、亜ヒ酸の存在下で阻害されるものはどれか。正しい組み合わせを表の(A)~(E)から選べ。

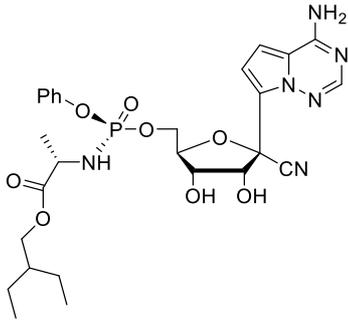
- ピルビン酸 → アセチル CoA + CO₂
- イソクエン酸 → 2-オキソグルタル酸 + CO₂
- 2-オキソグルタル酸 → スクシニル CoA + CO₂
- リンゴ酸 → オキサロ酢酸

- (A) 1 と 3
 (B) 2 と 3
 (C) 2 と 4
 (D) 1 と 4
 (E) 1 と 2 と 3

問題 57 生物化学

抗コロナウイルス薬候補として期待されているレムデシビル¹の構造を以下に示す。

RNA 依存性 RNA ポリメラーゼが医薬標的として現在考えられているが、レムデシビルが塩基対を組む塩基として最も適切なものを(A)~(E)から選べ。



- (A) チミン
- (B) ウラシル
- (C) アデニン
- (D) グアニン
- (E) シトシン

問題 58 生物化学

以下の記述について正しいものは○, 誤っているものは×として, 正しい組み合わせを表の(A)~(E)から選べ。

1. DNA は複製されるごとに末端部分が短くなる。
2. DNA は複製されるごとに内部が欠損する。
3. ヒトテロメラーゼは DNA の末端に G の多いリピート配列を付加する。
4. 生体内ではリボ核酸からデオキシリボ核酸が還元されて生合成される。
5. 生体内ではデオキシリボ核酸からリボ核酸が酸化されて生合成される。

	1	2	3	4	5
(A)	×	○	×	×	○
(B)	○	○	×	○	×
(C)	○	×	○	○	×
(D)	○	×	×	○	×
(E)	○	×	○	×	○

問題 59 生物化学

図 1 は分子量が異なる三つのタンパク質をゲルろ過クロマトグラフィーで分離したときの結果である。一方で図 2 は分子量が異なる三つの DNA をゲル電気泳動で分離したときの結果である。分子量が最も大きな分子に由来するピークとバンドの組み合わせとして適切なものを(A)~(E)から選べ。

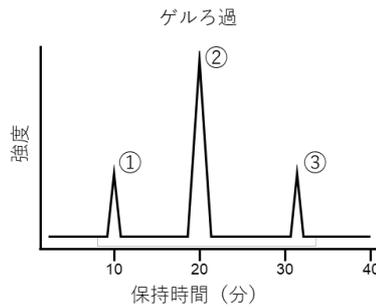


図 1

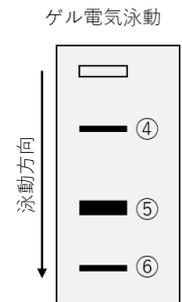


図 2

- (A) ①, ④
- (B) ①, ⑥
- (C) ③, ④
- (D) ③, ⑥
- (E) ②, ⑤

問題 60 生物化学

原核生物と真核生物の mRNA の構造を以下に示す。この mRNA から翻訳されるタンパク質の種類として正しい組み合わせを (A)~(E)から選べ。

大腸菌mRNA

SD配列	開始コドン	タンパク質A	終止コドン	SD配列	開始コドン	タンパク質B	終止コドン
------	-------	--------	-------	------	-------	--------	-------

真核生物mRNA

Cap構造	非翻訳領域	開始コドン	タンパク質A	終止コドン	非翻訳領域	開始コドン	タンパク質B	終止コドン	ポリA
-------	-------	-------	--------	-------	-------	-------	--------	-------	-----

- (A) 原核生物：1種類, 真核生物：1種類
- (B) 原核生物：1種類, 真核生物：2種類
- (C) 原核生物：2種類, 真核生物：1種類
- (D) 原核生物：2種類, 真核生物：2種類
- (E) 原核生物：2種類, 真核生物：3種類

