

2022 年度（令和 4 年度）大学院工学研究科（博士前期課程）

専門試験問題

（生命・応用化学系プログラム 生命・物質化学）

注 意 事 項

1. 試験開始の指示があるまで、この問題冊子を開いてはいけません。
2. 問題は、1 ページから 9 ページまであります。解答用紙は、4 枚あります。ページの脱落等に気付いたときは、手をあげて監督者に知らせてください。
3. 下記表の問題を全て解答してください。1 題につき解答用紙 1 枚を使用して解答してください。解答用紙の追加配付はありません。

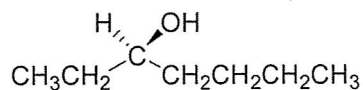
問題番号	出題科目
1	有機化学
2	生体・高分子化学
3	無機・分析化学
4	物理化学・化学工学

4. 監督者の指示に従って、問題番号、志望プログラム及び受験番号を 4 枚の解答用紙の該当欄に必ず記入してください。
5. 計算用紙は、問題冊子の白紙ページを利用してください。
6. 解答用紙の裏にも解答を記入する場合には、表と上下を逆にして記入してください。
7. 机の上には、受験票、黒の鉛筆・シャープペンシル、消しゴム、鉛筆削り及び時計（計時機能だけのもの）以外の物を置くことはできません。
8. コンパス及び定規等は、使用できません。
9. 時計のアラーム（計時機能以外の機能を含む。）は、使用しないでください。
10. スマートフォン、携帯電話、ウェアラブル端末等の音の出る機器を全て机の上に出し、それらの機器のアラームを解除してから、電源を切り、かばん等に入れてください。
11. 試験終了まで退室できません。試験時間中に用がある場合は、手をあげてください。
12. 試験終了後、この問題冊子は持ち帰ってください。

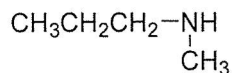
問題1 有機化学 設問すべてについて解答すること。

I 次の化合物を IUPAC 規則に基づいて、命名せよ。不斉中心を有する化合物は、その立体化学を明記せよ。

a)

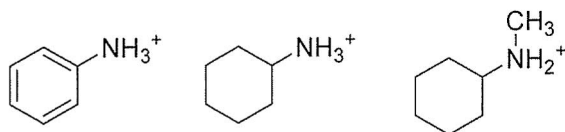


b)

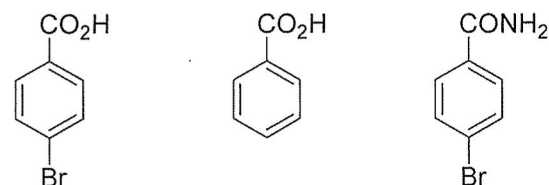


II 次の化合物のうち、最も酸性が強い化合物を記し、理由を説明せよ。

a)

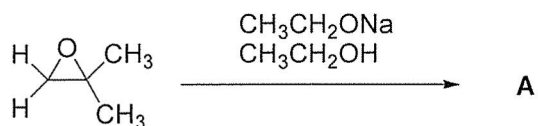


b)

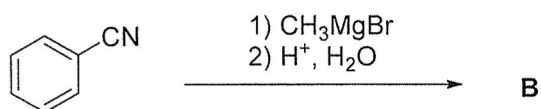


III 以下の反応によって左の化合物はどのような生成物を与えるか。主生成物の構造 A-D を一つ記せ (Ph=フェニル基)。

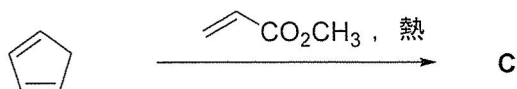
a)



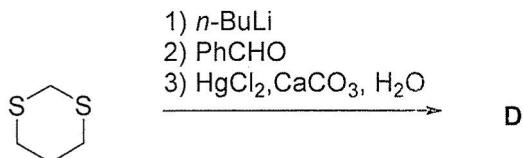
b)



c)



d)



IV 下記のそれぞれの出発物質から目的化合物を合成するためのできるだけ効率的な合成経路を示せ。  
また、経由する中間体構造を明記すること。



問題2 生体・高分子化学 設問すべてについて解答すること。

※問題I, IIは解答用紙の表面に, 問題III, IVは裏面に解答すること。

I 次の(1)～(4)の問いについて答えよ。

※解答は(ア)～(セ)を付して解答すること。

真核生物のゲノムDNAは①二重らせん構造の巨大分子であり, アデニン(A), グアニン(G), シトシン(C), チミン(T)の4塩基の配列の組み合わせによって ②遺伝情報が暗号化されている。「遺伝子」の情報は, 様々な調節タンパク質の働きによって一次転写物として一本鎖RNAに転写された後に③いくつかの加工を受けて成熟mRNAとして核外に輸送される。核外に出たmRNAは塩基配列の情報を元に④タンパク質として翻訳され, 多種多様な細胞機能に働く。

(1) ①下線部について, DNAの二重らせんはアデニンとチミン, グアニンとシトシンの塩基が相補的に結合することにより形成されるが, この2つの組み合わせは塩基間の結合の強度が異なる。どちらの組み合わせが強いか(ア), また, 結合強度が異なる理由を簡潔に述べよ(イ)。

(2) ②下線部の「遺伝情報の暗号化」について, 最も重要な遺伝情報として「アミノ酸の配列」があるが, アミノ酸の配列の暗号化に関する下記の文章で, 正しい記述には○で解答し, 正しくない記述が含まれる文には該当箇所を正しく修正せよ。

(ウ) アミノ酸を指定する塩基配列は「コドン」と呼ばれ, 3つの塩基でひとつのアミノ酸, もしくは終止コドンを指定する。

(エ) コドンの組合せは $4 \times 4 \times 4$ の64通りであり63種類のアミノ酸と「終止コドン」を指定する。

(オ) 翻訳の開始を指定する「開始コドン」はメチオニンを指定するコドンと同一である。

(3) ③下線部の一本鎖RNAである一次転写物が成熟mRNAとなる過程でうける「いくつかの加工」について説明した下記の文章について, 【】内の選択肢のうち, 正しい方を選べ。

(カ) 【5'・3'】側には7-メチルグアニンのキャップが結合する。

(キ) 【5'・3'】側にはポリA鎖が形成される。

(ク) スプライシングにより【エクソン・イントロン】が除去されて【エクソン・イントロン】のみが結合して成熟mRNAの配列となる。

この③の段階では, 転写された一次転写物の部分配列の組み合わせの変化によりひとつの遺伝子から多様なタンパク質が発現できる場合がある。この仕組みをなんというか答えよ(ケ)。また, この仕組みがあることによって, 遺伝情報の保存の上で有利となっている点を簡潔に述べよ(コ)。

(4) ④下線部の「翻訳」でポリペプチド鎖の伸長反応に主要な役割をする分子装置は何か。名称を答えよ(サ)。また, その分子装置のペプチド鎖伸長反応の活性中心は, 細胞内の他の一般的な酵素にはない特徴がある。どのようなものか簡潔に述べよ(シ)。mRNAのコドンを認識してアミノ酸を適切な順序に配置する分子は, 先の伸長反応を行う分子装置には含まれない分子である。名称を答えよ(ス)。またこの分子はどのようにしてmRNA上の「コドン」を認識するか。簡潔に説明せよ(セ)。

II 次の(1)～(3)の問いについて答えよ。

※解答は(ア)～(カ)を付して解答すること。

組織から調製したRNAから①RT-PCRによってある遺伝子から転写されたmRNAの部分配列である800bpのcDNA断片を得た。このcDNA断片を直線化された4800bpのプラスミドベクターに導入してクローニングを行う。800bpのcDNA断片には、センス鎖の5'より240bpの位置で切断されるEcoRVの認識配列が存在する。一方、直線化されたベクター配列中にも5'側から360bp、3'側から1240bpの位置の二箇所EcoRVの認識配列が存在する。

※PCR断片、ベクターの末端はすべて平滑末端として計算すること。

※EcoRVによる切断は該当位置に平滑末端を生じる。

(1) ①下線部に含まれる「PCR」という手法について、テンプレートとなる核酸の部分配列に対して対となるプライマーを準備し「変性→アニーリング→伸長」の反応を繰り返すことによってその部分配列のDNA断片を多量に合成する方法である。この「変性→アニーリング→伸長」のサイクルは反応条件の何を変化させることによって生じるか答えよ(ア)。また、「変性」(イ)「アニーリング」(ウ)「伸長」(エ)の各段階において、それぞれDNA分子がどのように変化するか簡潔に説明せよ。

(2) PCR断片をベクターに挿入して環状となった後の塩基配列は合計で何bpとなるかを答えよ(オ)。

(3) PCR断片をベクターに挿入後、EcoRVで消化した場合に生じる可能性のあるDNA断片の長さをすべて答えよ(カ)。

※PCR断片はどちら向きにも挿入が可能であるとする。

III ポリスチレン(PS)に関する次の(1)～(4)の問いについて、解答用紙の裏面に答えよ。

(1) PSは代表的な透明なプラスチックのひとつである。透明な理由を簡潔に述べよ。

(2) PSは透明であるが、レンズには適さない。レンズに適さない理由を簡潔に述べよ。また、レンズに適した高分子名を記せ。

(3) PSはラジカル重合から作ることができる。ラジカル開始剤をI, その分解生成ラジカルをR・, スチレンモノマーをM, 生成ポリマーをP, 成長ラジカルをP・としてラジカル重合の各素反応を記せ。ただし、簡略化のため連鎖移動反応は考えないこととする。

(4) (3)の素反応から、ラジカル濃度が定常状態における成長速度 $-d[M]/dt$ をI, Mを用いて表せ。ただし、開始剤効率を $f=1$ , 開始剤分解速度定数を $k_d$ , 成長速度定数を $k_p$ , 停止反応速度定数を $k_t$ とし、導出過程を示すこと。

IV 次の(1)～(4)の問いについて、解答用紙の裏面に答えよ。

(1) 図1は卵白のリゾチームの構造図である。この構造中の矢印(a), (b)で示した二次構造の名称を答えよ。

(2) (1)の2種類の二次構造の特徴を次の5つの語句を用いてそれぞれ簡潔に述べよ。

水素結合, ペプチド結合, ペプチド鎖, アミノ酸側鎖, 安定化

(3) pH7の溶液中に次の2種類のタンパク質が含まれているとする。

	分子量	等電点
A: リゾチーム	14 kDa	10.7
B: オボアルブミン	45 kDa	4.5

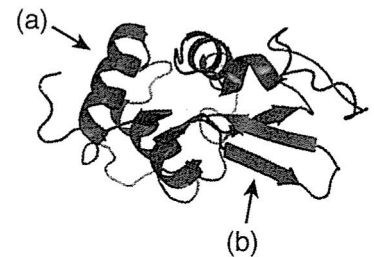


図1. 卵白由来のリゾチームの構造 (PDB: 6LYZ)

リゾチームとオボアルブミンが異なる等電点をもつ理由を簡潔に述べよ。

(4) (3)のタンパク質混合溶液中の2種類のタンパク質を分離するために、図2のように2種類のイオン交換クロマトグラフィーを行った。溶離液としては、まずNaClを含まないpH7の緩衝溶液を用い、その後NaClを含む同じ緩衝溶液を用いて溶出した。図の(ア)から(エ)にはそれぞれどのタンパク質が溶出されるか答えよ。

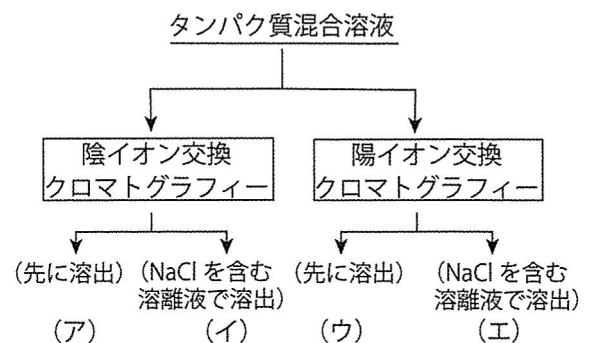


図2. イオン交換クロマトグラフィーによるタンパク質の分離

**問題3 無機・分析化学** 設問すべてについて解答すること。I、IIは解答用紙の表面、III、IVは裏面に解答すること。

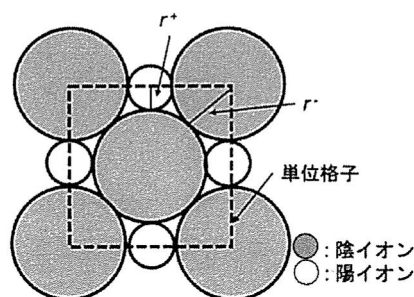
I 次の(1)～(5)の問いについて答えよ。

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  を水に溶かすと青色の錯体 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ が生成する。この水溶液にアンモニア水を添加していくと、まず青白色の沈殿が生成し、その後沈殿が溶解して深青色の錯体 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ が生成する。一方、水溶液中で $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  に2等量のエチレンジアミン(en)を反応させると紫色の錯体 $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ が生成する。

- (1)  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ は6配位構造であるが、同一平面上の4つの $\text{H}_2\text{O}$ 分子に比べて、その平面に垂直方向の2つの $\text{H}_2\text{O}$ の結合距離は長い。その理由について説明せよ。
- (2) 下線部の化合物の組成式を記せ。
- (3) これらの銅錯体の色の由来となる遷移の名称を答えよ。
- (4)  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ の逐次安定度定数は $\log K_1 = 4.22$ ,  $\log K_2 = 3.50$ ,  $\log K_3 = 2.92$ ,  $\log K_4 = 2.18$ である。一方、 $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ の逐次安定度定数は $\log K_1 = 10.7$ ,  $\log K_2 = 9.3$ である。両錯体の全安定度定数( $\log \beta$ )を有効数字2桁で答えよ。
- (5) 上記(4)において、 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ と $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ の全安定度定数( $\log \beta$ )は大きく異なるが、その理由について説明せよ。

II 次の(1)～(3)の問いについて答えよ。(2)(3)については、数値は有効数字2桁で答え、必要があれば、以下の数値を用いよ。 $\sqrt{2} = 1.41$ ,  $\sqrt{3} = 1.73$ ,  $\sqrt{5} = 2.24$

イオン結晶において一定の配位数を取るためには、満たすべき条件がある。塩化ナトリウム型結晶では、結晶の単位格子は(ア)格子に属し、陽イオンの配位数は(イ)である。この結晶の(100)面における断面図を図に示す。この配位数のイオン結晶を取るためには、陽イオンが周りの最近接陰イオンと接している必要がある、この時の半径を臨界半径と呼ぶ。陽イオンのイオン半径が更に大きくなり、より大きな配位数((ウ)配位)を有する塩化セシウム型の臨界半径に達すると、塩化セシウム型構造をとるようになる。塩化セシウム型構造の単位格子は(エ)格子に属する。



- (1) (ア)～(エ)までに最適な用語、または数字を記入せよ。
- (2) 下線部の様な状態で陽イオン、陰イオンの半径をそれぞれ $r^*$ 、 $r$ とする。岩塩型構造における臨界半径 $r^*$ を $r$ を用いて表せ。
- (3) 上記(2)の試料の粉末X線回折測定を行い、100回折が角度 $30^\circ$ の位置に観測されたとする。この結晶の格子定数、陽イオンの半径を求めよ。X線の波長は $1.54 \text{ \AA}$ とする。

Ⅲ 次の(1)～(2)の問いについて答えよ。

- (1)  $0.10 \text{ mol dm}^{-3}$ のアンモニア水溶液の水素イオン濃度を有効数字2桁で求めよ。なお、導出過程も示すこと。ここで塩基解離定数は  $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$  とする。また必要であれば  $(0.2)^{1/2} = 0.45$  を用いよ。
- (2) 沈殿平衡を利用するモール(Mohr)法とはどのような方法か、化学反応式を示して説明せよ。

Ⅳ 次の(1)～(2)の問いについて答えよ。

- (1) 可視・紫外光の吸光度測定に用いられる分光光度計の基本構成を図で示せ。また、それぞれの構成部について2行以内で説明せよ。
- (2) クロマトグラフィーに用いられる分離カラムの理論段数および理論段高さについて、それぞれ説明せよ。



問題4 物理化学・化学工学 設問すべてについて解答すること。なお、問題IとIIは解答用紙の表面に、問題IIIとIVは裏面に解答すること。

I ベンゼンとシクロヘキサンの燃焼エンタルピーからベンゼン 1 mol の水素化エンタルピーを計算する。次の(1)～(4)の問いについて答えよ。なお、各物質の化学式には標準状態での状態を表す記号を付けること。例  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

- (1) ベンゼンが燃焼する化学反応式を答えよ。
- (2) シクロヘキサンが燃焼する化学反応式を答えよ。
- (3) ベンゼンからシクロヘキサンが生成する水素化の化学反応式を答えよ。
- (4) ベンゼン ( $\Delta_c H^\ominus = -3267.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) とシクロヘキサン ( $\Delta_c H^\ominus = -3919.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) の標準燃焼モルエンタルピーから、ベンゼンの標準水素化モルエンタルピー ( $\Delta_h H^\ominus$ ) を有効数字3桁(単位を明記)で答えよ。なお、導出過程も記すこと。また、酸素と水素から液体の水を生成する標準反応モルエンタルピーは  $\Delta_r H^\ominus = -285.8 \text{ kJ mol}^{-1}$  である。

II 食塩が  $25^\circ\text{C}$  の水に溶解する現象を標準溶解モルギブズエネルギー ( $\Delta_{\text{sol}} G^\ominus$ ) で解析する。次の(1)～(4)の問いについて答えよ。

- (1) 食塩 ( $S^\ominus_{(\text{NaCl})} = 72.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) と食塩水 ( $S^\ominus_{(\text{NaCl aq})} = 115.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) の標準モルエントロピーから、食塩の標準溶解モルエントロピー ( $\Delta_{\text{sol}} S^\ominus$ ) を有効数字3桁(単位を明記)で答えよ。なお、導出過程も記すこと。
- (2)  $25^\circ\text{C}$  での食塩の標準溶解モルエンタルピーは  $\Delta_{\text{sol}} H^\ominus = 3.88 \text{ kJ mol}^{-1}$  である。食塩を水に溶かす過程で水温はどのようになるか。「上昇」または「低下」で答え、その理由も述べよ。
- (3) 食塩の標準溶解モルギブズエネルギー ( $\Delta_{\text{sol}} G^\ominus$ ) を有効数字3桁(単位を明記)で答えよ。ただし、温度 ( $T$ ) は  $300 \text{ K}$  ( $27^\circ\text{C}$ ) で計算し、その導出過程も記すこと。
- (4) 食塩の溶解に対して、エンタルピーとエントロピーのどちらが自発変化に寄与しているか。「エンタルピー」または「エントロピー」で答え、その理由も述べよ。

III ある町の上水道プラントには、海からきれいな海水を取り込み、逆浸透膜を用いた濾過により、塩分 (NaCl) の少ない生活用水を製造する装置がある。プラントは下図に示すように構成されている。濾過装置からは、塩分濃度が 500 wt ppm の濾過水が流量  $P$  [kg/h] で生産され、生活用水として利用される。また、濾過装置からは 5.25 wt% に塩分が濃縮された水が排出される。濾過装置から排出された濃縮水の一部は流量  $R$  [kg/h] で循環水として再利用され、図中の M で海水と十分に混ぜられた後に濾過装置に供給される。残りの濃縮水は流量  $D$  [kg/h] で別のプラントに送られる。海水は 2000 kg/h でプラントに供給され、海水の塩分濃度は 3.10 wt% であった。M で混合した後の塩分濃度は 4.00 wt% であった。海水温度調整用の熱交換器や濾過装置、配管には蒸発や塩分の析出、蓄積はないものとする。

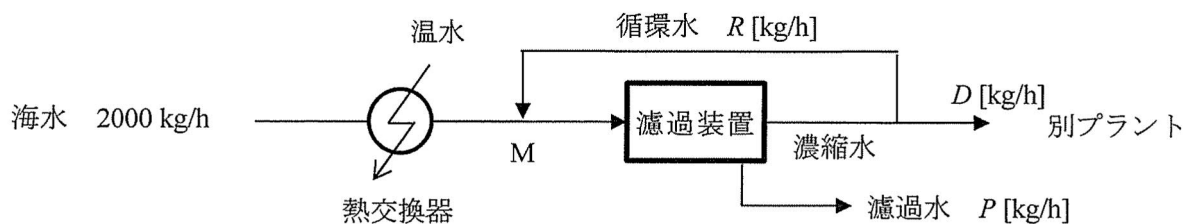


図 上水道プラント

次の (1) ~ (3) の問いについて答えよ。ただし、解答に至る導出過程も示すこと。

- (1) M における収支を考え、循環水の流量  $R$  [kg/h] を計算し、有効数字 3 桁で示せ。
- (2) 濾過水の流量  $P$  [kg/h] を計算し、有効数字 3 桁で示せ。
- (3) 温度が低いと逆浸透膜の処理能力が下がることが知られている。ある日、取水した海水温度が  $10^\circ\text{C}$  であったため、向流式二重管式熱交換器を用いて  $40^\circ\text{C}$  に加熱することを考える。熱交換器の熱媒には、流量  $1500$  kg/h の  $80^\circ\text{C}$  の温水を用いる。熱交換器の総括熱伝達係数は  $U = 400$  W/( $\text{m}^2 \cdot \text{K}$ ) であった。伝熱面積  $A$  [ $\text{m}^2$ ] を計算し、有効数字 2 桁で示せ。なお、海水と温水の比熱は  $4.18$  kJ/( $\text{kg} \cdot \text{K}$ ) である。必要なら次の値を用いよ。  $\ln 2 = 0.693$ ,  $\ln 3 = 1.100$

IV 水平に設置された内径  $D$ 、全長  $L$  の配管がある。ポンプを用いて液体の密度  $\rho$ 、粘度  $\mu$  の水を体積流量  $Q$  で流すと、配管内部は乱流状態であった。その時の全長  $L$  の配管の圧力差は  $\Delta P_0$  であり、Fanning の式の摩擦係数の値は  $f_0 = 0.010$  であった。次に、同じ配管に体積流量  $Q$  を維持しながら極めて少量の薬剤を配管上流側に添加すると、配管壁面で発生する渦を消失させる効果により配管内部の流れが層流状態に変化した。この時、全長  $L$  の配管の圧力差は  $\Delta P_1$  に変化した。次の問いについて答えよ。ただし、円周率を  $\pi$  として計算し、解答に至る導出過程も示すこと。

- (1) 乱流状態における単一長さあたりの圧力差 ( $\Delta P_0/L$ ) を、内径  $D$ 、体積流量  $Q$ 、密度  $\rho$  等を用いて示せ。
- (2) 配管の上流側に極めて少量の薬剤を添加した層流状態における管内摩擦係数  $f_1$  を求めよ。また、管内の最大速度  $U_{\max}$  を内径  $D$ 、体積流量  $Q$ 、密度  $\rho$ 、粘度  $\mu$  等を用いて示せ。ただし、薬剤の添加によって粘度  $\mu$ 、密度  $\rho$  の値の変化は無視できるものとする。
- (3) 乱流状態と薬剤を添加した時の配管長さ  $L$  の圧力差の比 ( $\Delta P_0/\Delta P_1$ ) を求めよ。