

平成30年度

首都大学東京 大学院理学研究科 博士前期課程

化学専攻入学試験（夏季入試）

化学専門問題

（9：30～12：00）

注意事項

- ◎ 試験開始の合図があるまで、頁をめくって問題を見てはいけません。
- ◎ 問題冊子（1部）、答案用紙（5枚）および計算用紙（1枚）が配布されていることを確認して下さい。確認したら、答案用紙すべてに受験番号と氏名を、それぞれ所定の欄に記入して下さい。もし問題冊子、答案用紙および計算用紙のすべてがそろっていない場合には申し出て下さい。
- ◎ 化学専門問題は、以下の4分野より各2問、合計8問出題されています。

無機・分析化学 (問題1、2)

物理化学 (問題3、4)

有機化学 (問題5、6)

生物化学 (問題7、8)

受験生は8問中から任意に5問を選択して解答して下さい（6問以上解答してはいけません）。その際、配属を希望する研究室（第1および第2志望）の専門分野から少なくとも1問解答することが望まれます。

- ◎ 答案用紙1枚に1問ずつ解答して下さい。答案用紙の問題番号欄に問題番号を記入してください。表面に書ききれないときには裏面を用いても構いません。ただし、その場合には表面の下段に「裏面有」と記載して下さい。裏面に解答する時は、「裏面」と印刷されている文字が正しく読めるようにして、1行目から書いて下さい。

1 (その1)

問1 次の実験操作を読み、以下の(1)～(7)に答えなさい。コバルトは9族に属する原子番号27の元素である。

【実験操作】

3 gの①塩化コバルト(II)6水和物と2 gの塩化アンモニウムを2 mLの水に加えた。混合物をよく振り、大部分を溶解させた。次に0.05 gの活性炭と10 mLの濃アンモニア水を加えた。この溶液を振りながら、2.5 mLの30%過酸化水素水を徐々に加えた。1時間穏やかに加熱攪拌すると、結晶が析出した。溶液を室温に戻した後、析出した結晶を活性炭ごと吸引濾過した。得られた固体を希塩酸に加え、混合物を加熱攪拌して固体を完全に溶解させた後、熱時濾過した。濾液に濃塩酸を加え、徐々に冷却すると固体が沈殿した。これを濾過して乾燥させ、②生成物とした。

(1) ①の化合物の色を、次の色の選択肢の中から選び、記号で答えなさい。

選択肢：(ア) 青 (イ) 黄 (ウ) 赤 (エ) 黒 (オ) 無色

(2) ①を真空中、100°Cで加熱したところ、色が変わった。何色に変化したのか、次の色の選択肢の中から選び、記号で答えなさい。

選択肢：(ア) 青 (イ) 黄 (ウ) 赤 (エ) 黒 (オ) 無色

(3) ②の錯イオンの構造を、立体構造がわかるように図示しなさい。この錯イオン中に含まれる金属イオンの酸化数も答えなさい。

(4) ②の生成物中に期待される不対電子の数を答えなさい。その理由も説明しなさい。

(5) ②の水溶液の可視-紫外吸収スペクトルを、300～700 nm (14,300～33,300 cm^{-1}) の範囲で測定した。期待される吸収スペクトルのおおまかな形状を図示しなさい。ただし、横軸を波長、あるいは波数とし、縦軸は任意単位の吸光度とする。

(6) (5)で答えたスペクトルの中の各吸収帯がどのような遷移に帰属されるのか、すべて答えなさい。

(7) ②に観察された吸収帯のモル吸光係数 ϵ (単位： $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) の値は、以下の選択肢のどちらか。理由も答えなさい。

(ア) 観察されたすべての吸収帯の ϵ は、100 ($\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) 以下である。

(イ) 観察されたすべての吸収帯の ϵ は、100 ($\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) 以上である。

1 (その2)

問2 結晶構造に関する次の(1)～(7)に答えなさい。

- (1) 同じサイズの球を隙間が無いように平面的に並べた。ここでは、これを最密充填層と呼ぶ。球を丸(○)で示し、最密充填層の最小単位を描きなさい。
- (2) 最密充填層を二枚用意し、一枚目(これをA層とする)の球の窪みの上に、もう一枚の最密充填層(これをB層とする)の球を載せた。このような二層の構造を描きなさい。B層の球を太い線で、A層の球を細い線、あるいは点線で描き、二つの層が明確に区別できるように描くこと。
- (3) B層の上に、さらに最密充填層を載せるとき、二通りの載せ方が考えられる。一方の載せ方は、A層と完全に重なるような載せ方で、この方式で最密充填層を無限に積層させると、A・B・A・B・A・Bのような周期を与える。これを、最密構造1とする。もう一方の載せ方は、A層ともB層とも重ならないような載せ方であり、この方式で無限に積層させるとA・B・C・A・B・Cのような周期を与える。これを、最密構造2とする。最密構造1と最密構造2の名称を答えなさい。
- (4) 最密充填層の間には、球と球とが隙間を形成する。この隙間を間隙と呼ぶ。間隙は、それを形成している最近接球が四つのもの(これをTdとする)と、六つのもの(これをOhとする)の二種類が存在する。最密構造1におけるTdの位置を×(バツ印)で、Ohの位置を+ (十字印)を用いて、すべて示しなさい。解答は、(2)の解答に書き加えなさい。
- (5) N個の原子が最密構造1を形成する際、この構造に含まれるOhとTdの数を答えなさい。
- (6) Al^{3+} を用いて最密構造1を作り、形成されたOhの2/3に O^{2-} を入れたところ、著しく硬い物質が得られた。この物質名を答えるとともに、この物質が硬い理由を答えなさい。
- (7) I^- を用いて最密構造1を作り、Ohの半分に Cd^{2+} を入れたところ、劈開性(へきかいせい)†を示す物質が得られた。この物質が劈開性を示す理由について説明しなさい。必要であれば、結晶構造の概略図を描いて説明に使いなさい。

† 劈開性：結晶や岩石が、ある特定方向に割れやすい性質の事

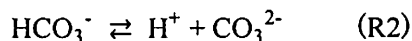
2 (その1)

問1 次の文章を読み、以下の(1)~(4)に答えなさい。

①海水に含まれるある微量元素を定量するために、次の操作を行った。

- i. 10.0 L の海水に FeCl_3 を 20 mg 添加し、良く攪拌した。
- ii. アンモニア水を加えて弱アルカリ性に調整後、しばらく加熱した。
- iii. ②生成した沈殿をろ過した。
- iv. iii で得た沈殿を HCl に溶解させ、HCl の濃度が 7 mol L^{-1} となるように調製した。調製後の溶液の体積は 20.0 mL であった。
- v. iv の HCl 溶液に、メチルイソブチルケトン(MIBK)を加え、③ Fe^{3+} を溶媒抽出法により分離した。
- vi. 次のように調製した溶液を原子吸光分析装置にて測定し、ある微量元素の濃度を④標準添加法により定量した。v の水相の 1.0 mL を 25 mL の全量フラスコにとり、水で希釈調製した。また、v の水相を 1.0 mL ずつ 4 つの 25 mL の全量フラスコにとり、その微量元素の標準溶液を異なる体積で 4 つの全量フラスコにそれぞれ加えた後、水で希釈調製した。

(1) ①海水には大気中の二酸化炭素が溶解し、その一部は水和する($\text{CO}_2(\text{aq})$ と表す)。 $\text{CO}_2(\text{aq})$ は炭酸(H_2CO_3)となるが、 $\text{CO}_2(\text{aq})$ と H_2CO_3 は分析化学的に識別できないので、両者をひとまとめにして CO_2^* として表すと、次の平衡が成り立っている。



海水の水素イオン濃度指数が 8.0 のとき、海水に溶解した二酸化炭素から生成した化学種、 CO_2^* 、 HCO_3^- イオン、 CO_3^{2-} イオンの濃度比を計算過程と共に示しなさい。なお、R1 式と R2 式の解離定数をそれぞれ $1.6 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ と $1.0 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ とする。

(2) 下線部②の沈殿には、単独であれば沈澱しない微量元素も含まれる。この微量元素が沈澱する現象の名称を答えなさい。また、次の元素、Sc、Rb、I、Ba のうち、この現象のために沈殿に含まれるであろう元素をすべて選びなさい。

(3) 下線部③において、iv の HCl 溶液に含まれる Fe^{3+} の全量の 99.9 % を分離するのに必要な MIBK の体積を計算過程と共に答えなさい。なお、 Fe^{3+} の 7 mol L^{-1} の HCl - MIBK 間の分配比を 1.0×10^3 とする。

2 (その2)

(4) 下線部④で得られた検量線を図1に示す。海水中のある微量元素の濃度 $[\mu\text{g L}^{-1}]$ を計算過程と共に答えなさい。なお、この微量元素は MIBK により抽出されず、溶媒抽出操作による損失は全くなかったとする。

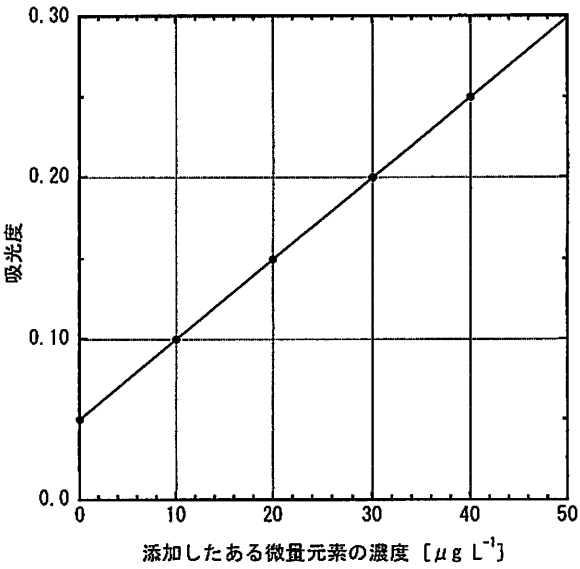


図1 検量線。

2 (その3)

問2 酸化体 Ox と還元体 Red の酸化還元反応

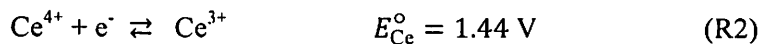


について、標準酸化還元電位を E° とする。Ox の活量が a_{Ox} 、Red の活量が a_{Red} のとき、酸化還元電位 E (V) を求める式 (ネルンストの式) は次式のようにになる。

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Red}}^q}{a_{\text{Ox}}^p}$$

ここで、 F はファラデー定数 ($F = 9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$)、 R は気体定数 ($R = 8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)、 T は温度である。

いま、温度 $T = 298 \text{ K}$ の条件で、 Ce^{4+} を酸化剤として Fe^{2+} の酸化還元滴定を行った。各半反応とその標準酸化還元電位 E_{Fe}° 、 E_{Ce}° ($1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 条件) および系全体の反応は以下で与えられる。



このとき、次の(1)と(2)に答えなさい。計算においては、 $T = 298 \text{ K}$ のとき $RT/F = 0.0257$ (単位は V) であることを用いてよい。必要ならば $\ln 2 = 0.693$ 、 $\ln 3 = 1.10$ 、 $\ln 10 = 2.30$ を用いなさい。

(1) 酸化還元電位から反応(R3)の平衡定数 K を求めたい。ただし、 Fe^{2+} 、 Ce^{4+} 、 Fe^{3+} 、 Ce^{3+} の活量をそれぞれ a_1 、 a_2 、 a_3 、 a_4 とし、 $K = a_3 a_4 / (a_1 a_2)$ である。次の(ア)と(イ)に答えなさい。

(ア) ネルンストの式に基づき、 $\ln K$ を、 E_{Fe}° 、 E_{Ce}° 、 F 、 R 、 T を用いて表しなさい。

(イ) $\ln K$ の値を有効数字2桁で求めなさい。

2 (その4)

(2) いま、 Fe^{2+} を含む100 mLの試料溶液がある(この溶液は、 1 mol L^{-1} の濃度で H_2SO_4 を含む酸性条件としてある)。この溶液に、 1 mol L^{-1} の濃度で H_2SO_4 を含む 0.10 mol L^{-1} Ce^{4+} 溶液を滴下した。滴定開始からの Ce^{4+} 溶液の滴下量を $v(\text{mL})$ とし、滴下量 v のときの酸化還元電位を $E(\text{V})$ とする。当量点は $v = 50 \text{ mL}$ であった。次の(ア)~(エ)に答えなさい。ただし、活量の値はモル濃度の値に等しいとしてよい。

(ア) 初めに試料溶液に含まれていた Fe^{2+} の濃度を有効数字2桁で求めなさい。また、当量点における E の値を有効数字2桁で求めなさい。

(イ) 50%当量点($v = 25 \text{ mL}$)のときの E の値を有効数字2桁で計算過程と共に答えなさい。

(ウ) 99%当量点($v = 49.5 \text{ mL}$)のときの E の値を有効数字2桁で計算過程と共に答えなさい。ただし、 x が1より十分大きいとき $\ln(x-1) \sim \ln x$ の近似を用いてよい。

(エ) 滴下量が v から $v + \Delta v$ に変化したときの電位の増分を ΔE とする。99%当量点から当量点までの増分比 $\Delta E/\Delta v (\text{V mL}^{-1})$ を有効数字2桁で計算過程と共に答えなさい。

次の文章を読んで以下の問いに答えなさい。

水素原子の(a)原子核の位置を固定して電子の運動のみを考慮したシュレーディンガー方程式を次式とする。

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \phi = E\phi \quad \text{①}$$

ここで、 \hbar は簡約プランク定数、 m_e は電子の質量、 e は電気素量、 ϵ_0 は真空の誘電率である。 r は原子核と電子の距離である。式①が与える全エネルギーは次式となる。

$$E_n = -\frac{1}{2} m_e c^2 \frac{\alpha^2}{n^2} \quad (n=1,2,3,\dots) \quad \text{②}$$

ここで、 α は微細構造定数であり、次式で定義される。

$$\alpha = \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)\hbar c}$$

c は光速である。式②へ $n=1$ 及び物理定数を代入し cm^{-1} 単位に換算すると E_1 は $-109738.315 \text{ cm}^{-1}$ と計算される。 $n=n_1$ の状態から $n=n_2$ の状態への遷移($n_1 > n_2$)を $n_1 \rightarrow n_2$ と表記し、その際に放出する光子エネルギーを $E_{n_1-n_2}$ とする。なお、水素原子核の質量を m_p とする。

問1 次の(1)～(6)に答えなさい。

- (1) 下線(a)の近似の名称を答えなさい。
- (2) $2 \rightarrow 1$ 、 $3 \rightarrow 1$ 、 $4 \rightarrow 1$ 、…の遷移で起こる発光スペクトル系列の名称、及び、発光領域を答えなさい。例えば、 $3 \rightarrow 2$ 、 $4 \rightarrow 2$ 、 $5 \rightarrow 2$ 、…で起こる発光はバルマー系列と呼ばれ可視光領域にある。
- (3) E_{2-1} は E_1 の絶対値の何倍であるかを答えなさい。
- (4) ②式で求められる E_{2-1} の計算値と観測値 E_{2-1} との差を、有効数字を2桁として cm^{-1} 単位で答えなさい。ただし、 E_{2-1} の観測値は約 82259 cm^{-1} である。
- (5) 原子核と電子の運動を同時に考慮する場合、式①と式②で使われている m_e の代わりに用いるべき換算質量 μ を m_p と m_e を使って示しなさい。
- (6) E_{2-1} の観測値と(4)と(5)を考慮し、 m_p と m_e の比率 m_p/m_e を計算して有効数字2桁で答えなさい。但し、 $m_p \gg m_e$ であるので近似式 $m_e/(m_p+m_e) \approx m_e/m_p$ を使ってよい。計算過程も示しなさい。

問2 水素原子のスピン-軌道相互作用演算子 \hat{H}_{SO} を次式とする。

$$\hat{H}_{SO} = \frac{1}{2} m_e c^2 \alpha^4 \left(\frac{a_0^3}{\hbar^2} \frac{\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}}{r^3} \right) \quad \text{③}$$

ここで、 a_0 はボーア半径であり、次式で定義される。

$$a_0 = \frac{(4\pi\epsilon_0)\hbar^2}{m_e e^2}$$

$\hat{\mathbf{L}}$ は軌道角運動量演算子、 $\hat{\mathbf{S}}$ はスピン角運動量演算子である。③式に②式の E_1 を代入すると次式を得る。

$$\hat{H}_{SO} = -E_1 \alpha^2 \left(\frac{a_0^3}{\hbar^2} \frac{\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}}{r^3} \right) \quad \text{④}$$

式③若しくは④を考慮すると $2p$ 状態は ${}^2P_{1/2}$ と ${}^2P_{3/2}$ の2つの項に分裂し、そのエネルギー差の観測値は約 0.36589 cm^{-1} である。次の(1)～(4)に答えなさい。

- (1) ${}^2P_{1/2}$ や ${}^2P_{3/2}$ は一般に ${}^X Y_Z$ と記されるが、このときの記号 X 、 Y 、 Z の名称をそれぞれ答えなさい。
- (2) ${}^2P_{1/2}$ と ${}^2P_{3/2}$ が弱い磁場中で何個のエネルギー状態に分裂するかをそれぞれ答えなさい。
- (3) ${}^2P_{1/2}$ と ${}^2P_{3/2}$ のエネルギー差 Δ を、 \hat{H}_{SO} の期待値の差として求め、②式の E_1 と α^2 だけを含む式で示しなさい。なお、④式中の演算子 $\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} / r^3$ の期待値 $\langle \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} / r^3 \rangle$ は次の通りである。

$${}^2P_{1/2} \text{ の場合は } \left\langle \frac{\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}}{r^3} \right\rangle = -\frac{\hbar^2}{24a_0^3}, \quad {}^2P_{3/2} \text{ の場合は } \left\langle \frac{\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}}{r^3} \right\rangle = \frac{\hbar^2}{48a_0^3}$$

- (4) (3) で求めた期待値のエネルギー差 Δ を、 $\alpha^2 \approx \frac{16}{300000}$ を考慮し、有効数字を3桁として cm^{-1} 単位で答えなさい。

以下の問いに答えなさい。ただし、気体定数を R 、絶対温度を T 、圧力を P 、体積を V 、内部エネルギーを U 、エンタルピーを H 、エントロピーを S 、ヘルムホルツエネルギーを A 、ギブズエネルギーを G とする。

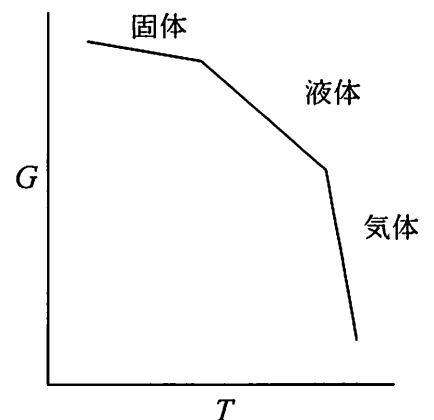
問1 次の(1)～(3)に答えなさい

- (1) 独立変数を S 、 V とする U の全微分は $dU = TdS - PdV$ と書ける。これにならって独立変数を T 、 V とするとき、 A の全微分を答えなさい。
- (2) (1) から Maxwell の関係式 $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ を導出しなさい。
- (3) (2) を利用して熱力学的状態方程式 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$ を導出しなさい。

問2 van der Waals の状態方程式 $\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$ に従う 1 モルの気体がある。以下の

- (1)～(5)に答えなさい。(3)～(5)については導出過程も答えなさい。
- (1) van der Waals 定数 a 、 b はそれぞれ何の補正に対する定数か答えなさい。
- (2) $a > 0$ 、 $b > 0$ になる理由を簡単に説明しなさい。
- (3) 臨界温度を求めなさい。
- (4) 気体に仕事をして準静的等温圧縮させ、体積を V_1 から V_2 に変化させた。この時、外界から加えた仕事を求めなさい。
- (5) (4) において、 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$ を利用して、外部から流入した熱を求めなさい。

問3 一般に物質は温度を上げていくと固体、液体、気体と変化する。これは、圧力一定では、ギブズエネルギーの温度依存性が右の模式図のようになるためである。次の(1)～(3)に答えなさい。

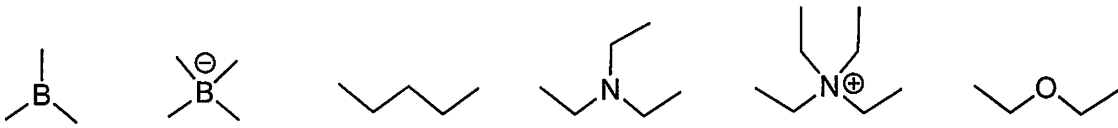


- (1) 図の各相における曲線の傾き $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$ に等しい物理量を答えなさい。 $dU = TdS - PdV$ を用いた導出過程も示しなさい。
- (2) 大気圧における二酸化炭素のギブズエネルギーの温度依存性の模式図を作成しなさい。各相の名称も明記しなさい。
- (3) 三重点以下のある温度における水のギブズエネルギーの圧力依存性の模式図を作成しなさい。各相の名称も明記しなさい。

5 (その1)

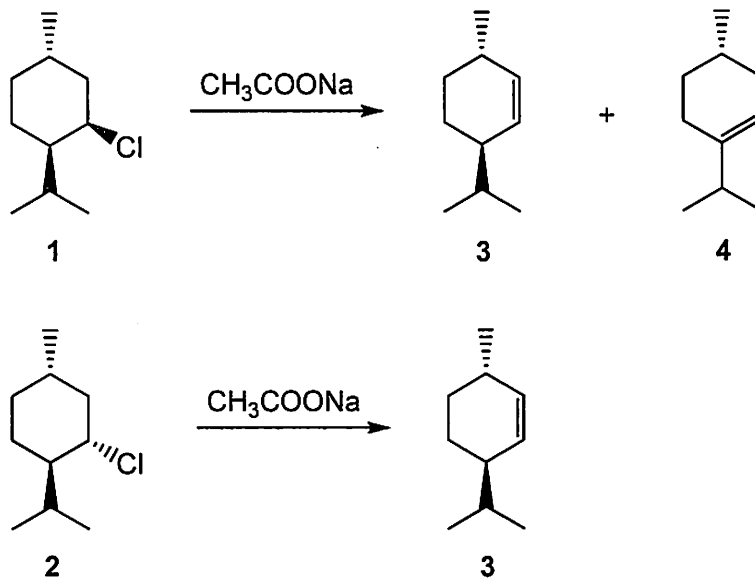
問1 次の(1)～(3)に答えなさい。

(1) 以下の化合物のうち Lewis 酸および Lewis 塩基として働くものを、理由と共にすべて答えなさい。



(2) フェノールは、メタノールより強い酸性を示す。その理由を説明しなさい。

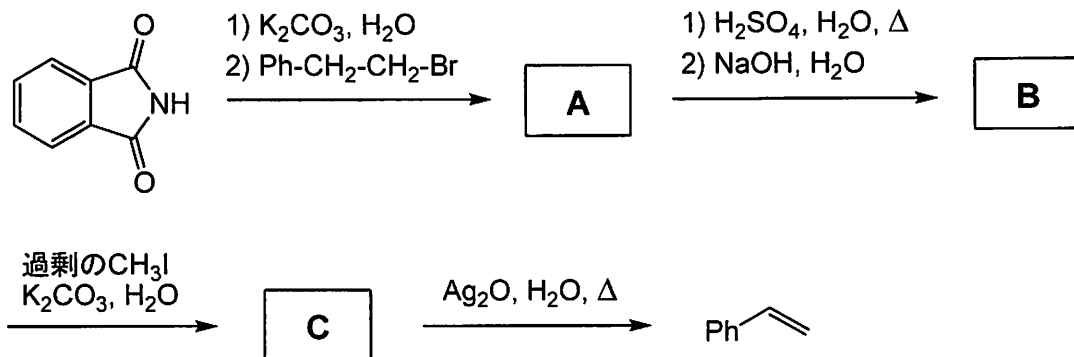
(3) 以下の反応で、化合物 1 からは化合物 3 と 4 の両方が生成するが、化合物 2 からは選択的に化合物 3 が生成する。その理由を説明しなさい。



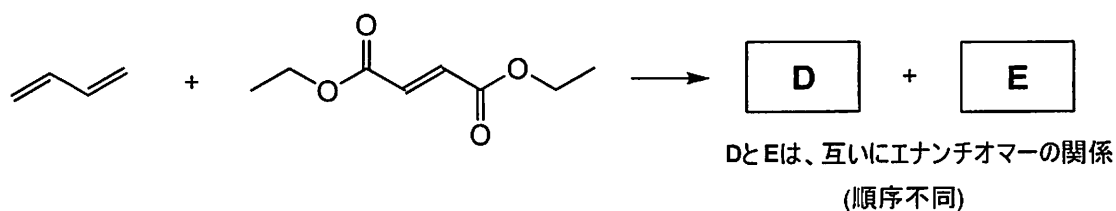
5 (その2)

問2 以下の反応のA ~ Eに当てはまる化合物の構造式を書きなさい。またD、Eについては生成物の立体化学が分かるように記述すること。

(1)

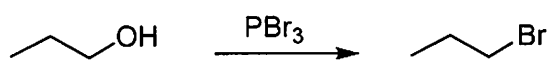


(2)

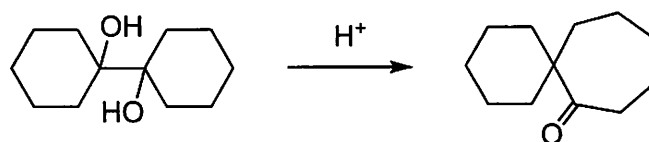


問3 次の反応の機構を曲った矢印を用いて書きなさい。

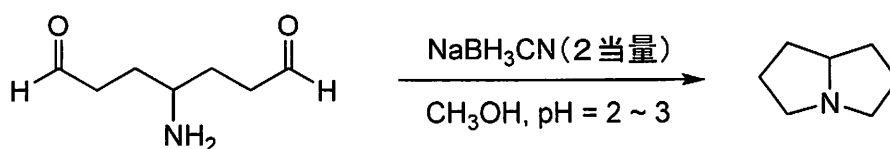
(1)



(2)



(3)

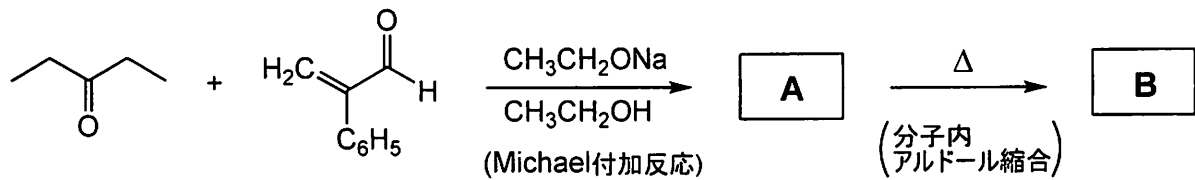


6

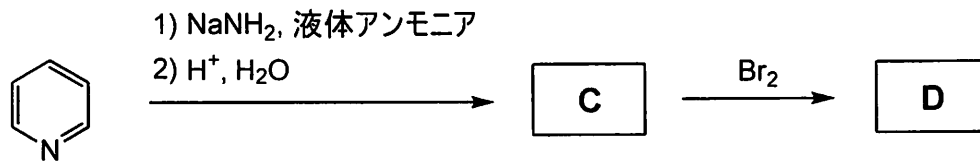
(その1)

問1 次の反応の **A** ~ **F** に当てはまる化合物の構造式を書きなさい。

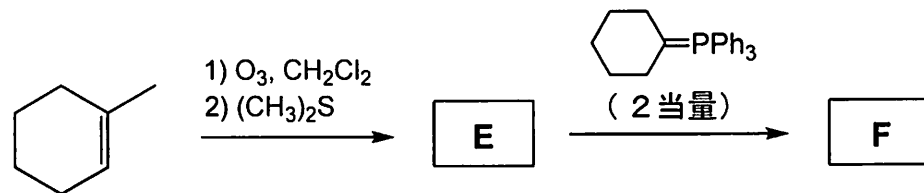
(1)



(2)

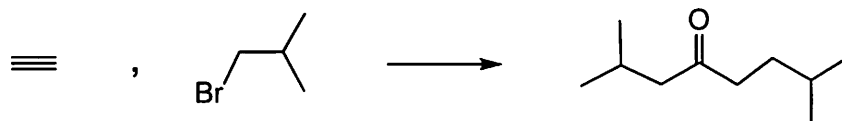


(3)

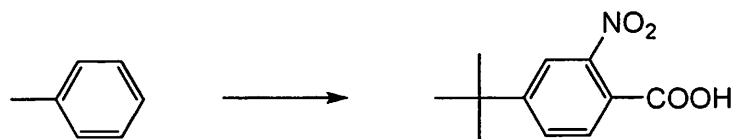


問2 以下の各々の原料から目的物を合成する反応式を書きなさい。一段階の反応とは限らない。
 また (1) については、原料以外の炭素源を用いてはいけない。

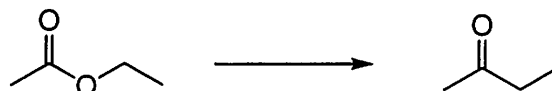
(1)



(2)



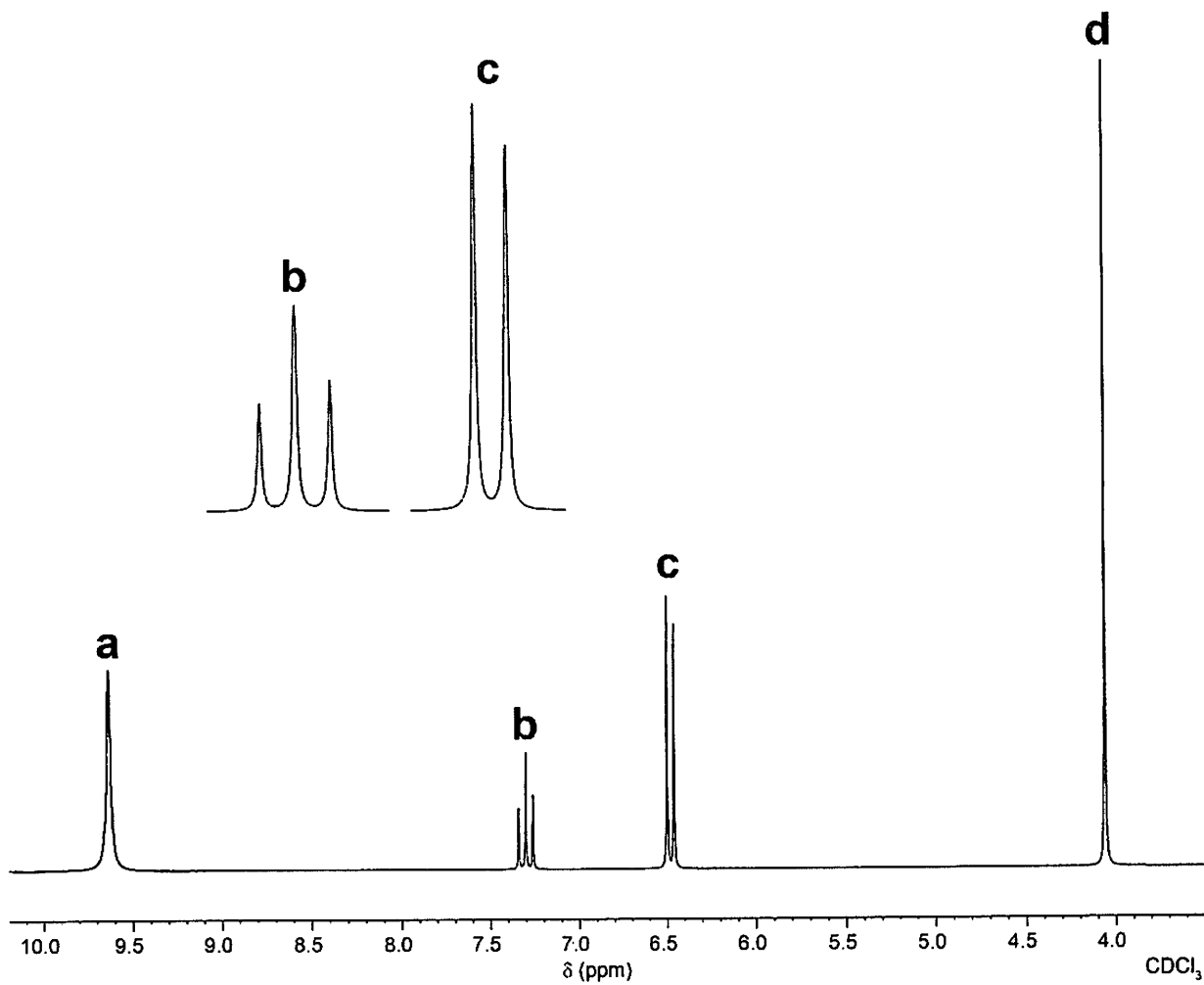
(3)



6 (その2)

問3 分子式が $C_8H_8O_4$ であるエステル **X** の 1H -NMR を下に示した。 **a** ~ **d** のシグナルの積分強度比、**b** および **c** の拡大図も示してある。観測されたスピン結合定数は全て約 7.8 Hz であった。この 1H -NMR スペクトルは $CDCl_3$ 中で測定したものであるが、シグナル **a** は他のシグナルに比べて線幅が広く、かつ溶媒を重水に代えると消失した。以下の (1) ~ (3) に答えなさい。

積分強度比 $a : b : c : d = 2 : 1 : 2 : 3$



- (1) 化合物 **X** (分子式 $C_8H_8O_4$) の不足水素指標 (不飽和度) を求めなさい。
- (2) **a** は、どのような官能基由来のシグナルか答えなさい。
- (3) 化合物 **X** の構造式を書きなさい。

7 (その1)

問1 次の文章を読んで、以下の(1)～(3)に答えなさい。

タンパク質は20種類のアミノ酸が[a]結合によって連結し構成されている。生体内でタンパク質を合成する過程は[b]と呼ばれ、リボソームにおいて行われる。小胞体の表面に存在するリボソームで合成されたタンパク質は、小胞体内腔でアミノ酸側鎖間の疎水的相互作用などの弱い相互作用によって、安定な立体構造へと折り畳まれる。2個の[c]残基の間の共有結合性の[d]結合は、多くのタンパク質の立体構造形成に重要である。このように合成されたばかりの直鎖状タンパク質が①フォールディングによって立体構造が形成されることで、機能を持ったタンパク質が形成される。②ミスフォールディングによってできた構造異常をもつタンパク質の一部は、ユビキチン・プロテアソーム系により分解される。

- (1) [a]～[d]に当てはまるもっとも適切な語句を答えなさい。
- (2) 下線部①のフォールディングを促進する熱ショックタンパク質などの分子の総称を答えなさい。
- (3) 下線部②のタンパク質の分解について、「ユビキチン」「プロテアソーム」の用語を用いて説明しなさい。

問2 次の文章を読んで、以下の(1)～(4)に答えなさい。

細胞分裂には、真核細胞では1つの細胞に含まれる染色体数が変化しない体細胞分裂と染色体数が半数に減る減数分裂と呼ばれる2つの異なる分裂様式がある。

次に体細胞分裂の仕組みについて述べる。体細胞分裂では細胞分裂に先立ち、ゲノムDNAを倍加するためにDNA複製が行われる。このような複製、分裂の周期は細胞周期と呼ばれ、M-G1-S-G2の4つに分類される。DNAを染色した細胞をフローサイトメーターを用いて解析することにより、細胞集団における細胞周期の分布を調べることができる。図1にフローサイトメーターを用いた細胞周期の解析結果を示す。

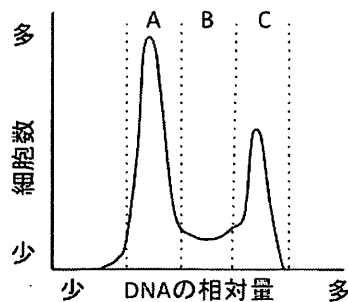


図1

- (1) 図1のA、B、Cは細胞周期のどの時期に対応するか答えなさい。ただし1つの細胞周期のみに対応するとは限らない。
- (2) 細胞周期のG2期からM期に移行するときの過程について、次の用語を用いて説明しなさい。用語：CDK、サイクリン、脱リン酸化、リン酸化
- (3) p53タンパク質の細胞周期チェックポイントでの働きについて、次の用語を用いて説明しなさい。用語：CDK阻害タンパク質、転写因子、リン酸化
- (4) 下線部の減数分裂における事象を示す次のア～オを、正しい順序に並べなさい。

- ア 二価染色体が赤道面に整列する
- イ 交叉型組換えが起こる
- ウ 相同染色体が対合する
- エ 相同染色体が分配される
- オ DNA複製が起こる

問3 次の文章を読んで、以下の(1)～(3)に答えなさい。

DNA複製はデオキシリボヌクレオチド三リン酸が重合し鎖状に伸長する反応である。鋳型DNAの塩基配列にしたがって対応するデオキシリボヌクレオチド三リン酸が挿入・重合される際、DNAまたはRNAからなるプライマーの 末端のが挿入されたデオキシリボヌクレオチド三リン酸の位のリン酸に求核攻撃をする。その結果、脱離基としてが放出され、とリン酸基の間に結合が作られ重合反応が進む。このようなDNA複製反応は複製フォークにおいてDNAポリメラーゼによって触媒される。DNAポリメラーゼ中に存在するマグネシウムイオンは、求核反応時の求核剤と脱離基に配位し、反応に適した立体配置に保つことで、DNA複製反応を触媒している。

細胞内には、リボヌクレオチド三リン酸がデオキシリボヌクレオチド三リン酸に対して10倍程度存在する。DNAポリメラーゼはリボヌクレオチド三リン酸が間違っって挿入された際には、リボースの位のがDNAポリメラーゼ触媒部位のアミノ酸側鎖と立体障害を引き起こすため、反応に適した立体配置を取れなくなり、重合速度は大幅に遅くなる。

- (1) 文章中の～に当てはまる最も適当な語を下の語群から選びなさい。ただし、同じ語を用いても良い。

語群： α 、 β 、 γ 、2'、3'、4'、5'、アミノ基、イオン、カルボキシ基、カルボニル基、グリコシド、水素、ヒドロキシ基、ピロリン酸、ホスホジエステル

- (2) 下線部の求核置換反応に適した求核剤と脱離基の立体配置について説明しなさい。
- (3) 複製開始点から両方向に進行する複製フォークを描きなさい。ただし、複製方向を矢印で示すこと。また、DNAの5'と3'も記入すること。リーディング鎖、ラギング鎖、岡崎フラグメント、複製開始点の用語を必ず記入すること。

問1 次の文章を読んで、以下の(1)～(5)に答えなさい。

細胞を構成する元素は重量比が大きい順に[a]、[b]、[c]、[d]であり、これら4種で90%以上を占める。細胞に最も多く含まれる分子は[e]であり、重量で約[f]%を占めている。

細胞内には、様々なオルガネラが存在する。核には遺伝情報を担うDNAが①クロマチン構造をとって存在している。[g]では酸素呼吸によって細胞の活動に必要な②エネルギーが生産されている。[h]は小胞体と近接して存在し、小胞体側からシス-中間-トランスと3区分に分類される。粗面小胞体表面にあるリボソームで生産されたタンパク質は、小胞体と[h]において糖鎖のプロセッシングを受け成熟する。分泌タンパク質は、膜系の輸送によってエキソサイトーシスされる。

- (1) [a]、[h]に当てはまるもっとも適切な語句または数字を答えなさい。
- (2) 下線部①のクロマチン構造とはどのような構造か説明しなさい。
- (3) 転写を活性化する際に、クロマチン構造がどのように制御されるのか、次の用語を用いて説明しなさい。
用語：アセチル化、クロマチンリモデリング因子、ヒストン
- (4) ATPと呼ばれる分子は、生体エネルギーの通貨とも呼ばれ、下線部②のエネルギーの保存や利用に関係している。ATPからエネルギーを取り出す反応について説明しなさい。
- (5) 生体膜の構造について説明しなさい。

問2 次の文章を読んで、以下の(1)～(5)に答えなさい。

図1は、酵素反応における生成物の生成初速度 v と基質の濃度 $[S]$ の関係を示している。この関係は、次のミカエリス・メンテンの式で近似される。

$$v = \frac{V_{\max}[S]}{K_m + [S]}$$

ミカエリス・メンテンの式において、 $[S]$ は基質濃度、 K_m はミカエリス定数、 V_{\max} は最大速度を表す。

この関係式において、 $[S]$ が小さい時は v は $[S]$ に比例する。一方、 $[S]$ が大きくなると、この比例関係は徐々に成立しなくなり、最大速度 V_{\max} に漸近する。

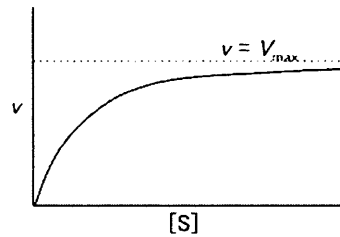


図 1

実験によって、 V_{\max} と K_m を求める際は、ラインウィーバー・バークプロットがよく用いられている。このプロットでは、x 軸として基質濃度の逆数を、y 軸として生成初速度の逆数をプロットする。この図において、x 軸切片が **a**、y 軸切片が **b** に対応する。

- (1) 上記文中の **a**、**b** に当てはまる最も適当な式を書きなさい。
- (2) 酵素の可逆的な阻害の 3 つの型の名称を答え、それぞれの阻害の機構について説明しなさい。 K_m と V_{\max} がどのように変化するのか、それぞれ説明しなさい。
- (3) (2) で解答した 3 つの型の可逆的な阻害では、ラインウィーバー・バークプロットのグラフはどのように変化するのか、それぞれについて説明しなさい。傾き、切片の用語を使用すること。
- (4) 酵素の活性部位のアミノ酸側鎖の電荷は、基質との親和性に重要である。中性条件で、側鎖に正電荷をもつアミノ酸 3 種と負電荷をもつアミノ酸 2 種を答えなさい。
- (5) 代謝回転数が $1.0 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ の酵素 A の分子量は、 1.0×10^4 であり、1 分子あたり 1 つの活性部位を持つ。この酵素の比活性を求めなさい。計算過程も示しなさい。ただし、代謝回転数は 1 秒あたりに酵素活性部位 1 つが触媒する反応の回数である。また、1 分間に $1 \mu\text{mol}$ の基質に働く酵素量は 1 unit と定義され、比活性は 1 mg の酵素あたりの unit 数を表す。比活性は (unit/mg) の単位で求めること。

問 3 1952 年、ハーシーとチェイスはバクテリオファージを用いた実験により、遺伝情報を担う分子がタンパク質ではなく DNA であることを発見した。2 人が行った実験の内容について説明しなさい。