

筆答専門試験科目（午前）
生命理工学系

2023 大修

時間 9 : 3 0 ~ 1 2 : 0 0

注 意 事 項

1. 次の8 題から 4 題を選択して解答せよ。解答する問題は 4 題を超えてはならない。
(5 題以上解答した場合はすべての答案をゼロ点とする。)
2. 解答は原則として 1 題ごとに答案用紙 1 枚を用い記入せよ。ただし、問題⑤、⑥、⑦に関してはそれぞれ答案用紙を 2 枚まで用いてもよい。その場合、1 枚目の答案用紙の最後に「2 枚目に続く」と記入すること。裏面は使用しないこと。
3. 各答案用紙には、1 枚ごとに必ず問題番号及び受験番号を記入せよ。
4. 問題番号は各答案用紙の「試験科目名」に大きくわかりやすいように記入すること。
5. 定規、コンパス、電卓の持ち込みは不可とする。
6. 通信機能や計算機能を持つ機器を使用してはならない。
7. 試験問題は試験終了後持ち帰ってよい。

① 以下の I および II の間に答えよ。

I. 次の文章を読み、以下の 1) ～ 4) の間に答えよ。

脳のある部分の神経伝達に影響を与える一群のペプチドは、モルヒネのような麻薬と結合する特定の受容体に結合し、麻薬様の作用を示すオピオイドとして知られている。あるオピオイドのアミノ酸配列を決定するため、以下のような実験を行った。

- i) 6 M HCl、110 °Cでの完全加水分解とアミノ酸分析により、グリシン、ロイシン、フェニルアラニン、チロシンが 2 : 1 : 1 : 1 のモル比で存在することが示された。
- ii) ペプチドを(a)L-フルオロ-2,4-ジニトロベンゼンで処理した後、完全に加水分解したところ、クロマトグラフィーにより、チロシンの 2,4-ジニトロフェニル誘導体の存在が示された。未反応のチロシンは見いだせなかった。
- iii) (b)キモトリプシンによるペプチドの完全消化とクロマトグラフィーにより、遊離のチロシンとロイシンに加えて、フェニルアラニンとグリシンを 1 : 2 の割合で含むトリペプチドのみが得られた。

- 1) 下線部(a)は F. サンガーによるタンパク質の一次構造決定に際し用いられた。この試薬はペプチド中のどの部位のどのような官能基と反応すると考えられるか、3 行以内で理由とともに述べよ。
- 2) 下線部(b)はセリンプロテアーゼと呼ばれる酵素の一種である。セリンプロテアーゼには、芳香族アミノ酸のカルボキシ側のペプチド結合を特異的に切断する(b)のほかに、塩基性アミノ酸のカルボキシ側を切断するものがある。この酵素の名称を記せ。また (b)とこの酵素が基質として認識するアミノ酸を、それぞれすべて示せ。アミノ酸は三文字略語で示すこと。
- 3) i) ～ iii)の実験より決定される、このペプチドのアミノ酸配列を三文字略語で記せ。その際、判断の根拠も 5 行程度で述べること。なお、(b)は芳香族アミノ酸のみを特異的に認識・切断するものとする。
- 4) 近年では、ペプチドのアミノ酸配列を決定する際、しばしば質量分析法が用いられる。その方法の概略と、上記の方法に比べた利点・欠点について、3 行程度で記せ。

(次ページへ続く)

II. 次の文章を読み、以下の 1) ～ 5) の間に答えよ。

コイルドコイルは、ケラチン、ミオシンなどの構造タンパク質から、細胞の成長や増殖に関わる転写因子まで、多様なタンパク質に見られる構造である。コイルドコイルは、2 つ以上の(c)両親媒性の α -ヘリックスから成り、互いに順平行または逆平行に巻きついて安定な構造を形成する。それらは(d)ホモオリゴマーやヘテロオリゴマーとして存在するが、同じポリペプチド鎖から連続したヘリックスが逆平行コイルドコイルを形成する場合もある。互いに相互作用する各ペプチドは、3.6 残基で右回りに 1 回転する安定構造をとる。

1) 下線部(c)は、コイルドコイルに限らずタンパク質を構成するポリペプチドに一般的に見られる性質である。(c)が可溶性球状タンパク質の構造形成にあたりどのような役割を果たすか、3 行程度で述べよ。

2) 下線部(d)はタンパク質の (ア) 構造の一種であり、自然界に多数存在する。(イ) 構造をとる単量体タンパク質に比べ、短い遺伝子から大きなタンパク質を構築できたり、機能を複合化できたり、抗体などでは複数の (ウ) 部位を持つことで (エ) との (ウ) を強化することが可能となる。

例えば細菌・ウイルスなどの感染後に (オ) より早く血中に現れる (カ) は、二種類の鎖からなるヘテロ 4 量体が 5 個結合し計 (キ) 個の (ウ) 部位を持つことで、素早く (エ) を貪食細胞などに運び分解する。

下記の選択肢より、(ア) ～ (キ) に入る最も適切な語句あるいは数値を選んで記せ。

< 選択肢 >

5、10、20、IgE、IgG、IgM、一次、二次、超二次、三次、四次、反応、活性、単価抗原、多価抗原、抗体、結合

(次ページへ続く)

② 以下のⅠおよびⅡの問に答えよ。

Ⅰ. 次の文章を読み、以下の1)～5)の問に答えよ。

真核生物において、DNAは核内でクロマチン構造を形成し、(ア)はDNAとともにクロマチンの基本単位である(イ)を構成する。遺伝子の発現は成長や発達段階、環境要因によって調節されており、DNAからRNAへの転写制御には様々な因子が関わる。遺伝子発現は(a)DNAや(ア)の化学修飾によっても制御されている。このような現象を(ウ)制御と呼ぶ。

植物遺伝子 *A1* の発現は強光ストレスによって制御される。この機構を明らかにするために、その発現を調節すると予測されたタンパク質 *B* および *C* の機能を調べることにした。まず、タンパク質 *B* または *C* の機能を欠損させた変異体(変異体 *b* または変異体 *c*)の葉を用いてプロトプラストを作製した。続いて、PCRにより *A1* 遺伝子のプロモーター領域を増幅し、これをレポーター遺伝子に連結して作製したベクターをそれぞれのプロトプラストに導入した。プロトプラストを強光ストレス条件あるいは通常的环境条件に置いた後、レポーター遺伝子の発現を解析した(実験1)。次に、通常的环境条件および強光ストレス処理条件下で育成した植物細胞からゲノムDNAを調製し、遺伝子 *A1* の発現制御におけるDNAメチル化の関わりを解析した(実験2)。

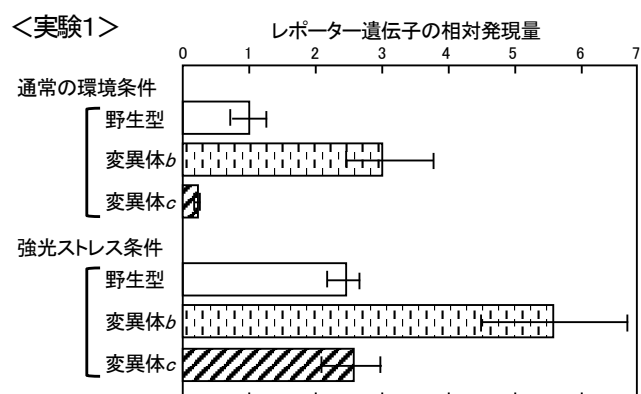
- 1) (ア)～(ウ)に入る最も適切な語句を答えよ。
- 2) 下線部(a)について、(ア)の翻訳後修飾をメチル化以外に2つ挙げよ。
- 3) (ウ)制御に関わる以下の語句をそれぞれ1～2行で簡潔に説明せよ。

<語句>

ゲノムインプリンティング

X 染色体の不活化

- 4) 実験1の結果が右図に示されている。遺伝子 *A1* の発現は、タンパク質 *B* および *C* により、2つの環境条件でどのように制御されるか、考えられることを5行程度で述べよ。



(次ページへ続く)

5) 実験2の結果、野生型において、遺伝子*A1*プロモーターのDNAメチル化により*A1*の発現が抑制されることが示され、実験1の結果においてもDNAメチル化の関与が考えられた。そこで、次にタンパク質Bの強制発現体を作製し、遺伝子*A1*の発現制御について調べることを計画した。DNAメチル化がタンパク質Bの機能と関連性がある場合、実験1の結果と矛盾する現象を以下の①～③より全て選択し、その番号を示せ。

- ① タンパク質 B を植物細胞で強制発現させると、遺伝子 *A1* プロモーターの活性化に関わる領域の DNA メチル化が増強される。
- ② タンパク質 B を植物細胞で強制発現させると、遺伝子 *A1* プロモーターの活性化に関わる領域の DNA 脱メチル化が増強される。
- ③ タンパク質 B は、遺伝子 *A1* プロモーター領域上のメチル化される領域に特異的に結合し、*A1* 遺伝子の転写活性化に関わる別のタンパク質の結合を阻害する。

II. 次の文章を読み、以下の1)～6)の問に答えよ。

近年、遺伝子に変異導入する方法として、原核生物において（エ）に対する免疫システムであるCRISPR（Clustered Regularly Interspaced Short Palindromic Repeats）およびCasタンパク質（CRISPR-associated Proteins）を利用した、CRISPR-Cas9と呼ばれるゲノム編集技術が開発された。Cas9タンパク質は、任意の標的配列と（オ）な配列を持つgRNA（guide RNA）と複合体を形成し、PAM（Protospacer Adjacent Motif）と呼ばれる認識配列より5'側の20塩基に特異的に結合する。DNAおよびgRNAと複合体を形成したCas9により標的箇所においてDNAの（カ）が引き起こされ、ゲノム上に変異が導入されうる。この技術は遺伝子のノックアウト生物を作製するための主要な方法として利用されている。また、遺伝子のノックダウンを引き起こすための方法として、(b)RNA干渉が知られている。

1)（エ）～（カ）に入る最も適切な語句を答えよ。

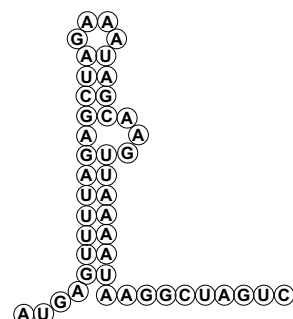
2) CRISPR-Cas9により真核生物のDNA上に変異が導入されるメカニズムについて、「非相同末端結合」、「相同組換え」、「修復」の語句を使って3行程度で説明せよ。

（次ページへ続く）

- 3) 遺伝子 *D1* には、機能が重複する相同性の高い遺伝子 *D2* が存在する。これら遺伝子 *D* 群 (*D1* および *D2*) を機能欠損させることを目的とし CRISPR-Cas9 を用いて変異体作製を試みることにした。下に示す遺伝子構造よりどのような gRNA の設計をすれば良いか 3 行程度で述べよ。ただし、1 回のゲノム編集で変異体を作製することとし、交配実験は行わない。



- 4) 右図に、Cas9 との複合体の形成に重要となる gRNA の 3' 側末端配列の二次構造を示す。このような二次構造を一般的に何と呼ぶか。



- ① Dicer は、miRNA 前駆体から成熟型の miRNA を作る RNA 切断酵素であるが、siRNA 前駆体を切断しない。
 - ② Argonaute は、短い二本鎖 RNA を組み込み、RNA 鎖の片方の鎖を引きはがす活性を持つ。
 - ③ RISC (RNA-induced Silencing Complex) は、標的 mRNA の切断の他に、翻訳抑制や不安定化を引き起こす。
 - ④ 内在性の siRNA は、トランスポゾンと相補的な配列を持つものがある。
- 6) ゲノム編集とRNA干渉を利用する際に、オフターゲットと呼ばれる共通の技術的課題がある。オフターゲットとは何か、2行程度で説明せよ。

- ① Dicer は、miRNA 前駆体から成熟型の miRNA を作る RNA 切断酵素であるが、siRNA 前駆体を切断しない。
- ② Argonaute は、短い二本鎖 RNA を組み込み、RNA 鎖の片方の鎖を引きはがす活性を持つ。
- ③ RISC (RNA-induced Silencing Complex) は、標的 mRNA の切断の他に、翻訳抑制や不安定化を引き起こす。
- ④ 内在性の siRNA は、トランスポゾンと相補的な配列を持つものがある。

③ 以下のⅠおよびⅡの間に答えよ。

Ⅰ. 次の文章を読み、以下の1)～3)の間に答えよ。

真核生物において、分泌タンパク質の多くは、アミノ末端に小胞体への移行配列（シグナル配列）をもつ。mRNA からシグナル配列部分が翻訳されると、細胞質中に存在する（ア）によりシグナル配列は認識される。（ア）と小胞体膜上の（ア）受容体の相互作用により、リボソームを含む翻訳中間体は小胞体膜に移行し、翻訳と同時にポリペプチド鎖は小胞体内腔へと転送される。リボソームが付着した小胞体は（イ）と呼ばれる。

（イ）で合成されるタンパク質の多くは糖鎖の付加を受ける。最も一般的な形は、新生タンパク質の（ウ）残基側鎖の（エ）基に付加されるものであり、それらは *N*-結合型糖鎖と呼ばれる。*N*-結合型糖鎖の前駆体は、*N*-アセチルグルコサミン、（オ）、グルコースからなる糖残基数 14 のオリゴ糖であり、小胞体膜の脂質分子であるドリコールに結合した状態で作られた後に、（ウ）残基へと転移される。その後、小胞体と（カ）において、糖鎖は修飾され、成熟した糖タンパク質の糖鎖構造は極めて多様になる。

- 1) 文章中の（ア）～（カ）に入る最も適切な語句を答えよ。ただし、（ウ）にはアミノ酸名を記せ。
- 2) （イ）において翻訳された水溶性タンパク質のうち、カルボキシ末端に **KDEL** または **HDEL** 配列をもつものは、小胞体内腔に局在することが知られている。その分子機構について、「COPI 小胞」と「pH」の2つの語句を用いて3行程度で説明せよ。
- 3) 造血ホルモンであるエリスロポエチンは *N*-結合型糖鎖をもつ。野生型の酵母に遺伝子導入し生産したヒトのエリスロポエチンは、ヒト由来の培養細胞系では赤芽球への分化誘導活性を示すが、血中に投与してもその活性は見られなかった。酵母で生産したエリスロポエチンの活性がヒトの生体内で見られない理由について3行程度で述べよ。また、酵母で生産したエリスロポエチンを貧血の治療に用いる場合に必要な方策について2行程度で述べよ。ただし、発現系には酵母を用い、エリスロポエチンのアミノ酸配列は変えないこととする。

（次ページへ続く）

II. 次の文章を読み、以下の 1) ～ 3) の間に答えよ。

小胞体内で正しく折りたたまれなかった糖タンパク質 (不良糖タンパク質) は、小胞体関連分解 (ER-Associated Degradation: ERAD) と呼ばれる機構により分解される。

- 1) 小胞体関連分解に関する次の文章の (キ) ～ (シ) に入る最も適切な語句を以下の語群から選んで答えよ。

小胞体内腔の不良糖タンパク質はシャペロンとレクチンにより認識され、ATP アーゼである (キ) の駆動力により、(ク) を通って (ケ) へ引きずり出される。(ケ) へ輸送された不良糖タンパク質は、(コ) を受けると共に、(a) (サ) により糖鎖が除かれ、(シ) により最終的に分解される。

<語群>

アクアポリン、アクチン、カテプシン、肝臓、細胞外、細胞質、シアリダーゼ、脂質化、消化器、転送装置 (トランスロコン)、プロテアソーム、ミオシン、リソソーム、リン酸化、ユビキチン化、*N*-グリカナーゼ、p53、p97/Cdc48、RecA

- 2) 下線部(a)が起こらなかった場合、(シ) による分解に異常が生じる。その理由について、3行程度で説明せよ。
- 3) 糖タンパク質 X は小胞体に局在する。新たに合成された X のうち、どの程度が ERAD により分解されているのか調べたい。適切な実験方法について、以下の 5 つの語句をすべて用いて 5 行程度で述べよ。

<語句>

培養細胞、³⁵S]メチオニン、電気泳動、ERAD 阻害剤、免疫沈降

④ 以下の I および II の問に答えよ。

I. 次の文章を読み、以下の 1) ～ 4) の問に答えよ。

細胞表面にある受容体は、3つの大きなグループ（ア）受容体、（イ）受容体、Gタンパク質共役型受容体（GPCR）に分類できる。（ア）受容体は、細胞外シグナル分子が結合するとチャネルを開放し、神経細胞間の迅速なシグナル伝達などに関わる。（イ）受容体は、細胞外シグナル分子が結合すると細胞内ドメインが会合し、活性化する。

（イ）受容体の代表的な分子として、受容体型チロシンキナーゼ（RTK）がある。上皮増殖因子（EGF）受容体を含む多くの RTK は、細胞外シグナル分子がないときはほとんど（ウ）であるが、細胞外シグナル分子が結合すると（エ）になり、（オ）によって活性化される。

- 1) （ア）と（イ）に入る適切な語句を答えよ。
- 2) （ウ）～（オ）に入る最も適切な語句を以下の語群からそれぞれ1つ選べ。

<語群>

変性状態、単量体、二量体、糖鎖修飾、シス自己リン酸化、
トランス自己リン酸化、パルミトイル化、ユビキチン化

- 3) 細胞外シグナル分子が GPCR に結合すると、受容体の構造は変化し、Gタンパク質は活性化される。Gタンパク質が活性化される仕組みについて、以下の5つの語句をすべて用いて4行程度で述べよ。

<語句>

GDP、GTP、 α サブユニット、 β サブユニット、 γ サブユニット

- 4) GPCR および Gタンパク質が活性化されたままでは、シグナルがオンの状態が持続するため、いくつかの仕組みでオフになることが知られている。GPCR の不活性化メカニズムについては「 β -アレスチン」を、Gタンパク質の不活性化メカニズムについては「GTP」という語句を用い、合わせて4行程度で述べよ。

（次ページへ続く）

II. 次の文章を読み、以下の 1) ～ 6) の間に答えよ。

真核細胞では、小胞体の (a) 側に存在する膜上の酵素によりリン脂質が合成される。新たに合成されたリン脂質は、二重層の片側だけに挿入される。二重層においてリン脂質が一方から他方の層へ移動するイベントであるフリップ・フロップは、自発的には、ほとんど起こらない。一方で、小胞体では、何らかの仕組みにより、このような偏りは解消される。

新規に脂質合成が行われる小胞体とは違い、細胞膜の大部分では、二重層に含まれる (b) リン脂質の組成が表（細胞外側）と裏（細胞質側）で異なる。この非対称性は、(c) ある酵素の働きにより、(d) アミノ基を含むリン脂質が細胞質側の層へ移されることなどにより生じる。

- 1) (a) に入る最も適切な語句を以下の語群から 1 つ選べ。

<語群> 細胞質、内腔

- 2) リン脂質のみからなる二重層では、リン脂質分子のフリップ・フロップが起こりにくい。その理由を 4 行程度で述べよ。
- 3) 小胞体の二重層における脂質組成の偏りが解消される仕組みには、どのようなものがあるかを 2 行程度で述べよ。
- 4) 下線部 (b) のように細胞膜の二重層の表と裏では、リン脂質組成が異なる。どのような実験手法で組成の違いを明らかにできるか。4 行程度で述べよ。
- 5) 下線部 (c) の酵素の名称、(d) のリン脂質の名称をそれぞれ 1 つ答えよ。
- 6) 細胞膜の脂質二重層の非対称性が持つ生理学的な意義について、例を 1 つ挙げて 4 行程度で述べよ。

⑤ 以下の I ～ III の間に答えよ。解答用紙は 2 枚まで使ってもよい。

I. C_9H_{12} の分子式をもつベンゼン誘導体について、以下の 1) ～ 2) の間に答えよ。

- 1) 該当する化合物の化学構造式をすべて描け。
- 2) 以下に化合物 **A**～**C** の NMR スペクトルにおけるピーク位置を示す。ここで化学シフト値はテトラメチルシランを標準物質としたときの値である。化合物 **A**～**C** に該当する化学構造式をそれぞれ示せ。

化合物 **A**

1H NMR : δ 2.26 ppm (9 プロトン, 一重線), 6.78 ppm (3 プロトン, 一重線)

^{13}C NMR : δ 21.2 ppm, 127.0 ppm, 137.7 ppm

化合物 **B**

1H NMR : δ 1.20 ppm (3 プロトン, 三重線), 2.29 ppm (3 プロトン, 一重線), 2.61 ppm (2 プロトン, 四重線), 7.02-7.22 ppm (4 プロトン, 多重線)

^{13}C NMR : δ 14.4 ppm, 19.1 ppm, 26.2 ppm, 125.8 ppm, 126.1 ppm, 127.9 ppm, 130.1 ppm, 135.7 ppm, 142.3 ppm

ただし、化合物 **B** は $KMnO_4$ を用いた完全酸化により芳香族カルボン酸無水物を生成する。

化合物 **C**

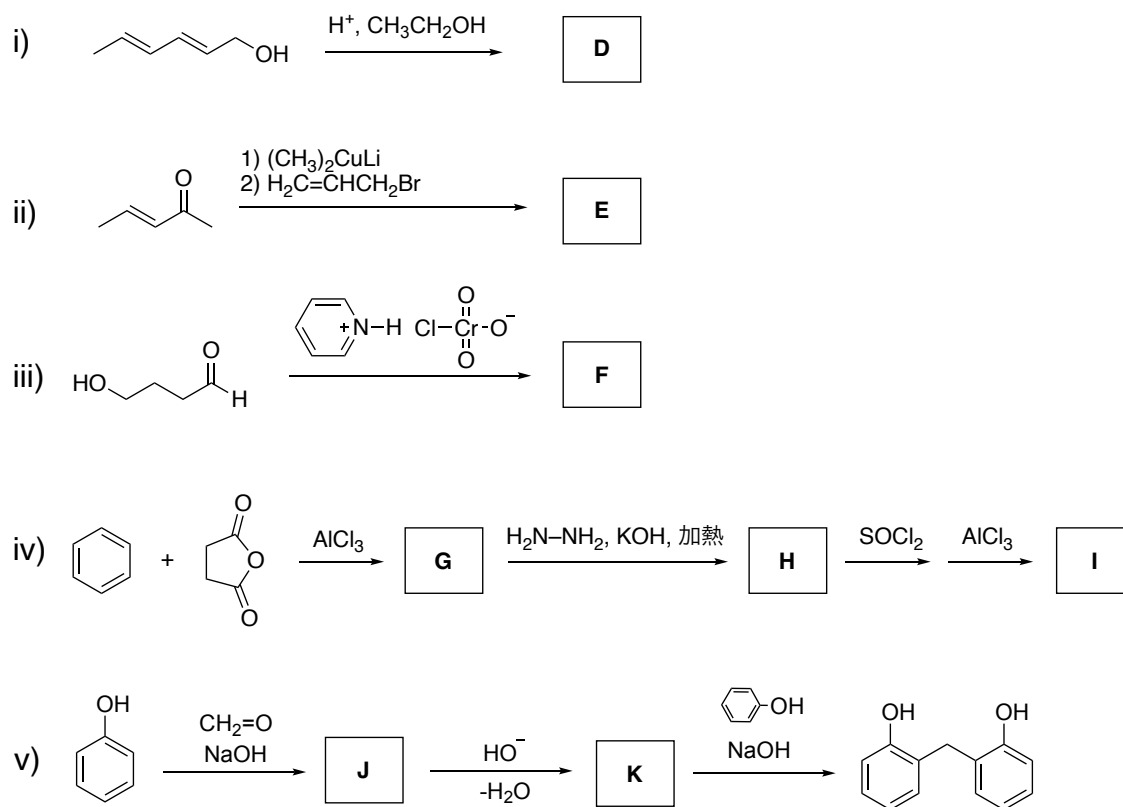
1H NMR : δ 1.24 ppm (6 プロトン, 二重線), 2.88 ppm (1 プロトン, 七重線), 7.02-7.39 ppm (5 プロトン, 多重線)

^{13}C NMR : δ 24.0 ppm, 34.2 ppm, 125.8 ppm, 126.4 ppm, 128.3 ppm, 148.8 ppm

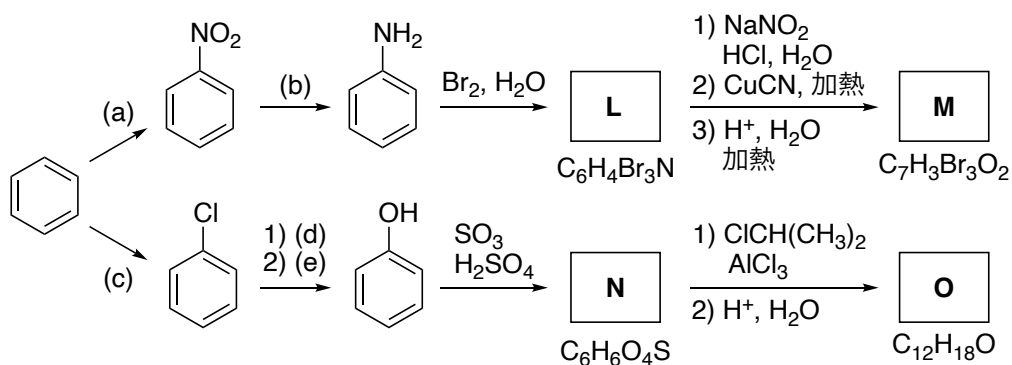
ただし、化合物 **C** は O_2 を用いた酸化反応によりアセトンとフェノールを生成する。

II. 次の反応 i) ～ v) において、化合物 **D**～**K** として最も適切な化合物の化学構造式をそれぞれ描け。

(次ページへ続く)

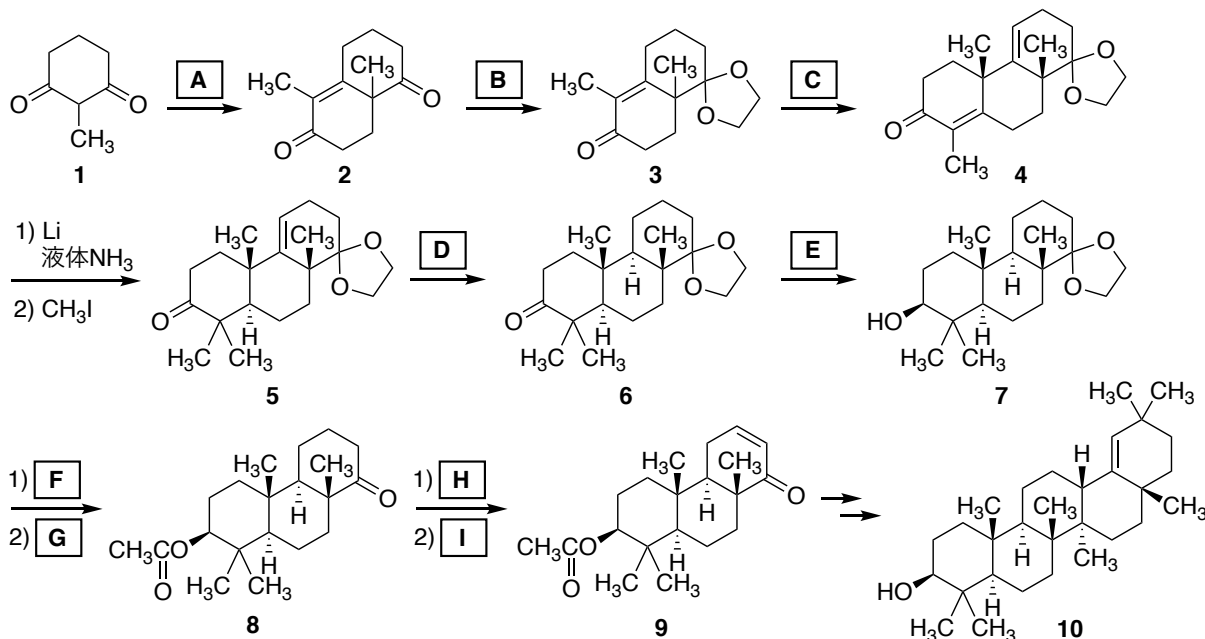


III. 芳香族化合物の合成に関する次の一連の反応について、以下の 1) ~ 2) の問に答えよ。



⑥ 以下の I ~ III の間に答えよ。解答用紙は2枚まで使ってもよい。

I. 次の合成スキームは、トリテルペンであるゲルマニコール(**10**)の全合成の一部を示したものである。以下の 1) ~ 6) の間に答えよ。



- 化合物 **1** の IUPAC 命名法による名称を記せ。日本語でも英語でもよいが、両者を混在させないこと。
- A**~**I** に最も適した試薬を次の試薬群(ア)~(ク)から 1 つずつ選び、それぞれ記号で記せ。なお、同じ試薬を選択してもよい。
 (ア) $\text{CH}_3(\text{C}=\text{O})\text{Cl}$, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$ (イ) $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{C}=\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$, NaOH , H_2O
 (ウ) $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$, H^+ (エ) Cl_2 , $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ (オ) NaBH_4
 (カ) H_2 , Pd/C (キ) H^+ , H_2O (ク) K_2CO_3 , H_2O
- 化合物 **1** から化合物 **2** への反応における反応機構を記せ。
- 化合物 **2** から化合物 **3** への反応において、位置選択的にアセタール化される理由を 1 ~ 2 行で説明せよ。なお、化学構造式を用いて説明してもよい。
- 化合物 **6** および化合物 **7** の同定では赤外吸収スペクトル (IR スペクトル) の測定が有効である。化合物 **6** のケトンの $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動および化合物 **7** の $\text{O}-\text{H}$ 伸縮振動は、次の(a)~(f)のうちどの領域 (単位 cm^{-1}) に吸収ピークを示すか、それぞれ記号で記せ。
 (a) 800~1200 (b) 1200~1600 (c) 1600~2000 (d) 2000~2400
 (e) 2400~2800 (f) 2800~3600

(次ページへ続く)

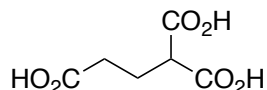
- 6) 化合物 **6** から化合物 **7** への反応が立体選択的に進行する理由を 1～2 行で説明せよ。なお、化学構造式を用いて説明してもよい。

II. 次の記述 1～6 の中に正しいものが 1 つまたは 2 つある。その番号を答えよ。

1. 水素化ホウ素 BH_3 は孤立電子対を受容できるため Lewis 酸としてはたらく。
2. 第一級ラジカルは超共役により第三級ラジカルより安定に生成する。
3. Diels-Alder 反応において、ジエンは電子求引性の置換基が導入されると反応性が高くなり、求ジエン体は電子供与性の置換基が導入されると反応性が高くなる。
4. 接着剤として知られている α -シアノアクリル酸メチルは水の存在下、カチオン重合する。
5. 1,3,5,7-シクロオクタテトラエンは平面状の分子である。
6. $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ で示される *tert*-ブチルアルコール、2-ブタノール、1-ブタノールのうち、最も沸点が低いのは *tert*-ブチルアルコールである。

III. 以下の 1) ～ 3) の間に答えよ。

- 1) 次の化合物を 230°C まで加熱すると、 CO_2 と H_2O が発生し、新しい化合物が生成する。その化合物の化学構造式を描け。



- 2) 1-メチルシクロヘキセンはメチリデンシクロヘキサンよりも安定である。その理由を 1～2 行で説明せよ。
- 3) 3-メチル-2-ブタノールを臭化水素酸で処理した場合と硫酸で処理した場合の主生成物の化学構造式をそれぞれ描け。

⑦ 物質の状態転移や平衡と反応に関するⅠ～Ⅲの問に答えよ。解答用紙は2枚まで使ってもよい。値を求める問の場合には計算の過程も記せ。ギブズエネルギーを G 、エンタルピーを H 、エントロピーを S 、内部エネルギーを U 、体積を V 、温度を T 、圧力を P 、気体定数を $R(8.3 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1})$ とする。 0°C を 273 K とする。 e を底とする自然対数を $\ln$ で、 10 を底とする常用対数を $\log$ として表記すること。

Ⅰ. 1.00 気圧 (atm)、 100°C で沸騰している水が蒸発して水蒸気になる反応に対して以下の1)～4)の問に答えよ。なお、この反応において 1 mol 当たりの蒸発熱を $q_{\text{vap}} = 41 \text{ kJmol}^{-1}$ とする。

- 1) 1 mol 当たりの反応エンタルピー ΔH の値を求めよ。
- 2) 1 mol 当たりの反応ギブズエネルギー ΔG の値を求めよ。
- 3) 1 mol 当たりの反応エントロピー ΔS の値を求めよ。
- 4) 水の温度を 100°C から 99°C へ下げたときの蒸気圧の変化をクラペイロンの式を使って求め、最も近い値を以下の選択肢(a)～(f)より選べ。計算の過程も示すこと。水から水蒸気の転移体積を求める際に、水蒸気は理想気体とし、水の体積は無視できるものとする。

- (a) -4.0×10^{-1} 気圧 (b) -4.0×10^{-2} 気圧 (c) -4.0×10^{-3} 気圧
(d) 4.0×10^{-1} 気圧 (e) 4.0×10^{-2} 気圧 (f) 4.0×10^{-3} 気圧

Ⅱ. 分子 P の濃度 $[P]$ と吸光度 A を関係づけるベール-ランベルトの法則は

$$A = \varepsilon[P]L \quad (*)$$

と書ける。ここで L は試料の長さ、 ε はモル吸光係数とする。以下の1)、2)の問に答えよ。

- 1) 入射光と透過光の強度をそれぞれ I_0 と I_1 として、 I_0 と I_1 を含む式として吸光度 A と透過率 τ を表せ。

(次ページへ続く)

- 2) ベール-ランベルトの法則は厚さ dx をもつ薄い試料の層が積み重なっているモデルを考えることで導出できる。この薄い試料の層に強度 I をもつ光が入射したとき、光が吸収されることによる I の変化を dI とすると

$$dI = -\kappa[P]I dx$$

と書ける。ここで κ は比例定数である。これを変形すると

$$\frac{dI}{I} = -\kappa[P] dx \quad (**)$$

となる。ベール-ランベルトの法則 (*) は $[P]$ を試料内で一定とすれば(**)より導出できる。この導出を式の変形も含めて示せ。

III. カルノーサイクル ($a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d \rightarrow a$) を 1 mol の理想気体に対して行う。

ここで、モル定容熱容量を $C_V = \frac{3R}{2}$ とする。最初の等温可逆膨張 ($a \rightarrow b$) では熱源を用いて温度を $T_{\text{hot}} = 600 \text{ K}$ に保つ ($T_a = T_b = 600 \text{ K}$)。この時体積は 5.0 L (V_a) から 10.0 L (V_b) に増加する。次に断熱可逆膨張 ($b \rightarrow c$) で温度を $T_{\text{cold}} = 300 \text{ K}$ に下げる ($T_c = 300 \text{ K}$)。その後、等温可逆圧縮 ($c \rightarrow d$) と断熱可逆圧縮 ($d \rightarrow a$) で状態を元にもどす。このサイクルに関して以下の 1) ~ 4) の問に答えよ。 $\ln(2) = 0.69$ 、 $\ln(3) = 1.10$ 、 $\ln(5) = 1.61$ を必要に応じて利用して良い。

- 1) このサイクルでの (V, P) の変化を図示せよ。但し、 P を縦軸に V を横軸にし、状態 a, b, c, d のグラフ中での位置も示すこと。 V, P の数値を記す必要はないが、各位置の V, P の相対関係は正しく図示すること。
- 2) a から b の状態遷移で系が熱源から得る 1 mol 当たりの熱 q_{ab} を R を使った式として示せ。
- 3) 状態 d での気体の体積 V_d を求めよ。
- 4) 1 サイクルで系が外界によってなされる 1 mol 当たりの仕事の絶対値 $|w_{\text{cyc}}|$ を求めよ。

⑧ 核磁気共鳴と金属錯体の結晶場理論に関する以下のⅠおよびⅡの間に答えよ。

Ⅰ. 次の文章を読み、以下の1)～3)の間に答えよ。円周率 π を3.14とする。

(ア)分布は、熱平衡にある系のエネルギー準位間に分配される粒子の状態占有率を予測するために用いられる。エネルギー準位間の相対占有数を計算するため、ここでプロトンを例に挙げる。核スピン量子数が $I = (\text{イ})$ であるため、可能な配向が2となる場合である。外部磁場 B_0 のもとにおかれたプロトンは、(ウ)分裂により、エネルギーの低い α 準位と高い β 準位に分かれ、その正味の核磁気モーメントは (エ) の歳差運動をしている。(a)その核スピンの準位間エネルギー差 ΔE は、核磁気モーメント μ と B_0 に比例し、 $2 \mu B_0$ となる。なお、 μ は、(オ)と呼ばれる γ とスピン角運動量 $\hbar I / 2\pi$ の積であり、 γ はプロトンの場合 $2.7 \times 10^8 \text{ T}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、 $\hbar$ はプランク定数であり、 $6.6 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-1}$ とする。なおTは磁場強度テスラを表す。(b)このエネルギー差に対応する共鳴振動数をもつ電磁波を印加すると、プロトンはそのエネルギーを吸収し α 準位から β 準位に励起され、核磁気共鳴を起こす。ここで、 β スピンより α スピンが多く存在するという不均衡は、正味の核磁気モーメントである磁化 M の存在を意味し、占有数の差に比例した長さの磁化ベクトルで表される。この時、外部磁場と垂直な向きに、共鳴振動数と同じ磁場をかけると、磁化ベクトルは回転し90度倒れる。そこに検出コイルがあると、この回転磁化はコイル内で信号を誘起する。共鳴振動数をもつ電磁波の印加を終了すると、プロトンは獲得したエネルギーを喪失して、磁化は元の熱平衡状態に指数関数的に戻る。これは、縦横の2つの軸で異なる時定数をもつ(カ)という形で観測される。横軸を含む平面では、時間の経過により、スピンの位相がずれ始め、(キ)という現象が生じ、コイル内で信号が検知され、フーリエ変換によって振動成分を解析することが可能である。その際、磁化 M が局所磁場と相互作用することを用い、様々な医療画像解析が行われる。

1) 文章中の(ア)～(キ)に当てはまる最も適切な語句、数値を以下(次ページ)の語句および数値群の中から選択して記せ。

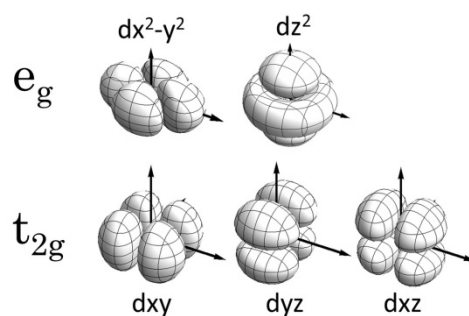
(次ページへ続く)

[語句および数値群] パウリ、ギブズ、ジュール、ゼーマン、ディラック、フェルミ、ボルツマン、ラプラス、ラーモア、1/8、1/4、1/2、1、核オーバーハウザー効果、核磁気回転比、緩和、コンホメーション、磁氣的カップリング、自由膨張、自由誘導減衰、透磁率、励起

- 2) 下線部(a)に関して、7.0 Tの静磁場環境で、プロトンの ΔE (Jmol⁻¹)を求めよ。ただし、アボガドロ数 N_A を 6.0×10^{23} とし、導出過程も含め記せ。
- 3) 下線部(b)に関して、9.0 Tの静磁場環境において、電磁波がプロトンのスピント共鳴するときの周波数(MHz)を求めよ。導出過程も含め記せ。

II. 次の文章を読み、以下の1)と2)の間に答えよ。

ヘムタンパク質のひとつであるヘモグロビンは酸素と結合し、オキシヘモグロビンとして体内に酸素を輸送し、末梢の細胞で酸素を遊離させデオキシヘモグロビンとなる。オキシヘモグロビンは中心金属である (ク) の 2 価のイオンに、ポルフィリンの 4 個の (ケ) 原子、ヒスチジン残基のイミダゾール環の (コ) 原子、さらにその反対側に酸素分子が結合し、配位は (サ) 型となっている。そのため中心金属イオンの 5 個の d オービタルは、図に示したように、低エネルギーの t_{2g} と高エネルギーの e_g オービタルに分裂する。その結晶場分裂 Δ_o は大きく、電子はできるだけ安定した t_{2g} に入り、(シ) 錯体を形成し、(ス) を示すことになる。以上のことから、オキシヘモグロビンの中心金属にある不対電子の数は (セ) 個であるとわかる。



- 1) 文章中の (ク) ～ (ス) に当てはまる最も適切な語句を以下の語句群の中から選択して記せ。なお、同じ語句を複数回使用しても良い。

[語句群] 四面体、六面体、八面体、十二面体、水素、窒素、炭素、リン、鉄、銅、亜鉛、高スピン、中スピン、低スピン、常磁性、反磁性、超磁性

- 2) (セ) に当てはまる数値を答え、その理由を 2 行以内で説明せよ。