

25 大修

専門科目 1
生物プロセス専攻

時間 9時30分～11時00分

注意事項

- (1) 本科目の配点は200点とする。
- (2) 全問解答せよ。
- (3) 解答は1題ごとに別の答案用紙を用いること。各答案用紙には1枚ごとに必ず受験番号を記入せよ。
- (4) 答案用紙の最初2行をあげ、3行目から解答することとし、冒頭に問題番号を記入せよ。答案用紙の裏面には解答しないこと。
- (5) 空欄を埋める形式の問題を解答する場合には、答案用紙に空欄の記号または番号を対応する解答とともに記入せよ。

1. 次の化合物の構造式を示せ。

[1] 1-エチル-3,5-ジメチルシクロヘキサン

[2] (1*S*,2*S*)-1-ブromo-2-メチルシクロペンタン

[3] (Z)-2-ペンテン-1,5-ジオール

[4] *cis*-9,10-ジメチルデカリン

[5] シクロヘキセンに OsO₄ を作用させた生成物

[6] 2,5-ヘキサジオンに NaOH 水溶液を作用させた生成物

[7] クロロメチルシクロペンタンに *t*-BuOH 中 *t*-BuOK を作用させた生成物

[8] ブタン酸とエチルアミンの混合溶液にジシクロヘキシルカルボジイミドを作用させた生成物

[9] 1-ブromoペンタンをアジ化ナトリウムと反応させた後、Pd を用いて触媒的水素化させた生成物

[10] 5-ブromo-3,3-ジメチル-1-ペンタノールに NaOH 水溶液を作用させた生成物

2. 以下の問に答えよ。

[1] 次の $^1\text{H NMR}$ データに適する化合物の構造式を示せ。

- (1) 組成式 $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 中で測定) δ 1.2 (6H, *t*), 3.5 (4H, *q*)
(2) 組成式 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 中で測定) δ 1.2 (3H, *t*), 2.6 (1H, *s*), 3.7 (2H, *q*)
(3) 組成式 $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$ $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 中で測定) δ 1.4 (3H, *d*), 2.7 (1H, *s*), 4.8 (1H, *q*),
7.2-7.4 (5H, *m*)
(4) 組成式 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ $^1\text{H NMR}$ (D_2O 中で測定) δ 3.6 (2H, *s*)

[2] 次の化合物 A ~ E に関する文章を読み、(1) ~ (3) が正しいか誤っているかを示せ。また、その理由を説明せよ。(2行程度)

ケトン A の還元反応を NaBH_4 により行くと、ラセミ体のアルコール B が得られた。また、A の還元反応を不斉配位子をもつ触媒により行くと、R 体のアルコール C (ee 100%) が得られた。B と C は、ある菌に対して抗菌活性を示した。さらに、B と光学活性カルボン酸 D の反応により、エステル E が得られた。

- (1) B と C の融点は、A の構造に関係なく、常に等しい。
(2) B と C の抗菌活性は、A の構造に関係なく、常に等しい。
(3) E の薄層クロマトグラフィーでは、2 個のスポットが検出される場合がある。

[3] 加水分解酵素であるキモトリプシンの触媒部位に存在するセリンは極めて高い反応性を有している。そのセリンが高い反応性を示す理由を、関連するアミノ酸側鎖の化学構造がわかる図を用いて説明せよ。(7行程度) ただし、次の語句をすべて用いること。

[アスパラギン酸、セリン、ヒスチジン、 pK_a 、求核性、プロトン]

3. 以下の問に答えよ。

[1] 次の文を読み、以下の問に答えよ。

光照射により光励起された分子 (*S 状態) は内部変換や発光を伴って基底状態 (S_0) に戻ったり、他の分子 (A) とのエネルギー移動により基底状態へ戻るものとする。これらの各過程と反応速度をまとめると次のようになる。

過程	反応	反応速度
光励起	$S_0 + h\nu \rightarrow ^*S$	I
内部変換	$^*S \rightarrow S_0$	$k_1[^*S]$
発光	$^*S \rightarrow S_0 + h\nu'$	$k_2[^*S]$
エネルギー移動	$^*S + A \rightarrow S_0 + \text{生成物}$	$k_e[^*S][A]$

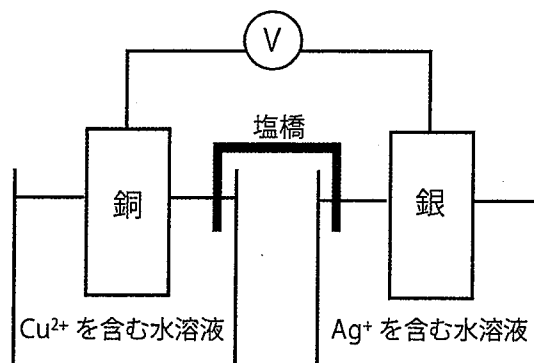
- (1) *S に定常状態近似を適用すると $[^*S]$ はどのように表されるか。
A が存在する場合と存在しない場合について記せ。
- (2) 発光の量子収率を A が存在する場合と存在しない場合について記せ。
- (3) (2) で求めた量子収率の比が A の濃度に対して一次であることを示せ。この式が Stern-Volmer 式である。

[2] 次の問に答えよ。

- (1) 正八面体場における d 軌道の分裂を結晶場理論により説明せよ。(3 行程度)
- (2) (1) の配位子場における高スピン Fe^{2+} の電子配置を図示せよ。
- (3) 電子に関するスピン量子数について説明し、その取りうる値を記せ。(3 行程度)
- (4) シトクロム P450 の触媒サイクルでは、基質の結合より先に酸素が活性化されることはない。その理由を説明せよ。(3 行程度)

4. 以下の問に答えよ。

[1] 下図の化学電池について以下の(1)～(4)に答えよ。ただし、ファラデー定数 $9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ 、気体定数 $8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とせよ。



- (1) $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$ および $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s})$ の標準酸化還元電位を求めよ。なお、 $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ と $\text{Ag}^+(\text{aq})$ の標準生成ギブズエネルギーは、それぞれ $+65 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $+77 \text{ kJ mol}^{-1}$ であり、銅と銀の基準状態は固体である。
- (2) 全電池反応の反応式を書け。
- (3) 温度 300.0 K において、 $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ と $\text{Ag}^+(\text{aq})$ の活量がそれぞれ 1 であるとき、電池の起電力を求めよ。
- (4) (3) の条件において、平衡状態に達した場合の電池電位を求めよ。

[2] 次の問に答えよ。

- (1) 電子移動反応において、標準反応ギブズエネルギー ($\Delta_r G$) が 0 kJ mol^{-1} の場合、活性化エネルギーを再配向エネルギー λ を用いて表せ。
- (2) 溶液中の分子内電子移動反応において、プロトン共役電子移動が起こる理由を説明せよ。また、タンパク質の場合のプロトン共役電子移動の特徴を説明せよ。
(合計 3 行以内)