

26 大修

専門科目 1
生物プロセス専攻

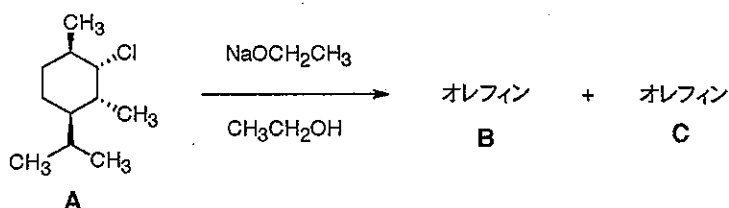
時間 9時30分～11時00分

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. 以下の問に答えよ。ただし、化学構造を解答する場合、立体化学も明確に示せ。変換反応の問題について解答する場合は、反応の後処理については省略してよい。

[1] エタノール中、ナトリウムエトキシドを用いて次に示す化合物 **A** の脱離反応を行ったところ、オレフィン **B** およびオレフィン **C** が得られた。この反応に関する以下の問に答えよ。

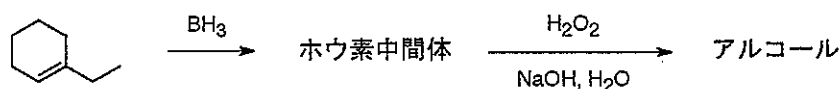


- (1) イソプロピル基がエクアトリアル位にある化合物 **A** のいす形立体配座を記せ。
- (2) 上の反応におけるオレフィン **B** およびオレフィン **C** の構造を記せ。
- (3) 化合物 **A** のいす形立体配座の図を用い、オレフィン **B** およびオレフィン **C** を生成する反応機構を示せ。そして、どちらのオレフィンが主生成物になるか、その理由とともに 2 行程度で説明せよ。
- (4) 上の反応において $\text{S}_{\text{N}}2$ 置換反応も起こる可能性がある。 $\text{S}_{\text{N}}2$ 置換反応生成物の構造を記せ。

[2] AlCl_3 の存在下、ベンゼンを 1-クロロブタンを用いてアルキル化したところ、ブチルベンゼンと(1-メチルプロピル)ベンゼンの混合物が得られた。以下の問に答えよ。

- (1) それぞれの化合物を生成する反応機構を示せ。
- (2) ベンゼンからブチルベンゼンを選択的に合成する方法を反応式を用いて示せ。

[3] 次の式に関する以下の問に答えよ。

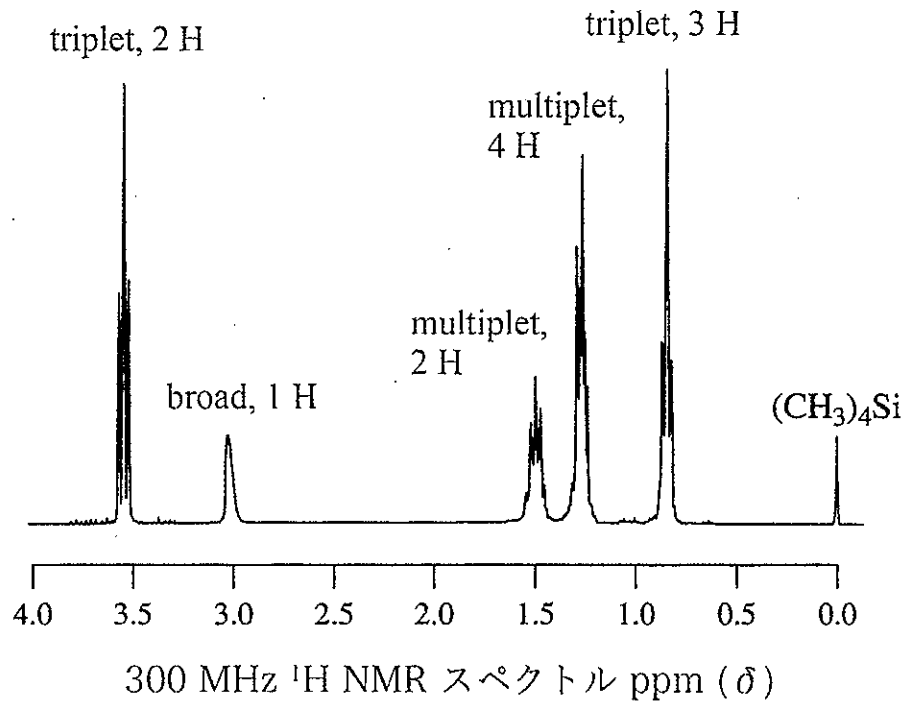


- (1) ホウ素中間体とアルコールの構造をそれぞれ記せ。
- (2) ホウ素中間体からアルコールに至る反応機構を示せ。

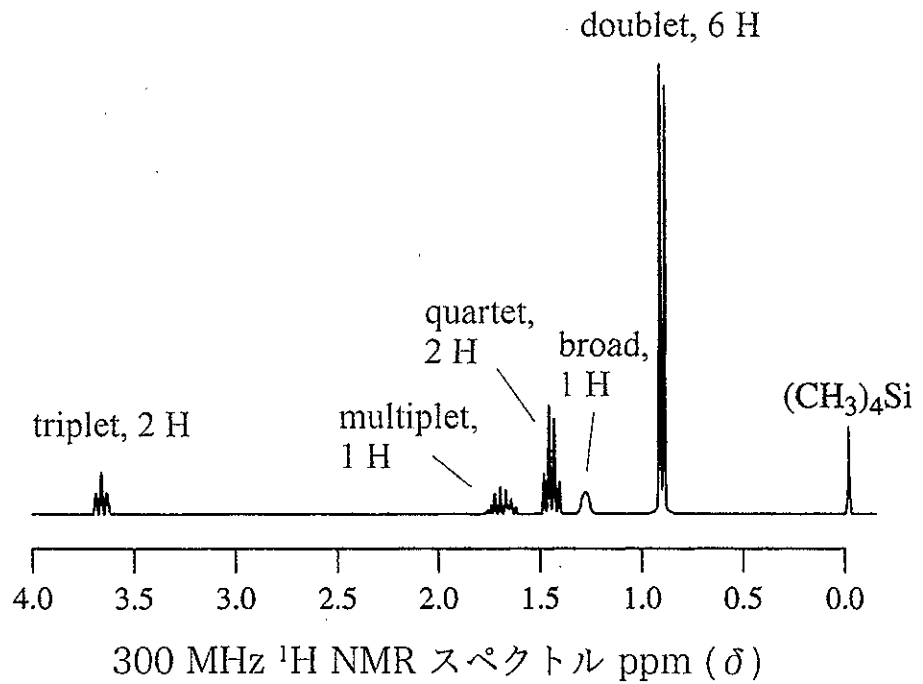
(問題 1 は次のページに続く)

[4] 分子式 $C_5H_{12}O$ をもつ 2 つの化合物 **D** と **E** の 1H NMR スペクトルを以下に示す。
化合物 **D** と **E** の構造を推定せよ。また、そのように推定した根拠も記せ。

化合物 **D**



化合物 **E**



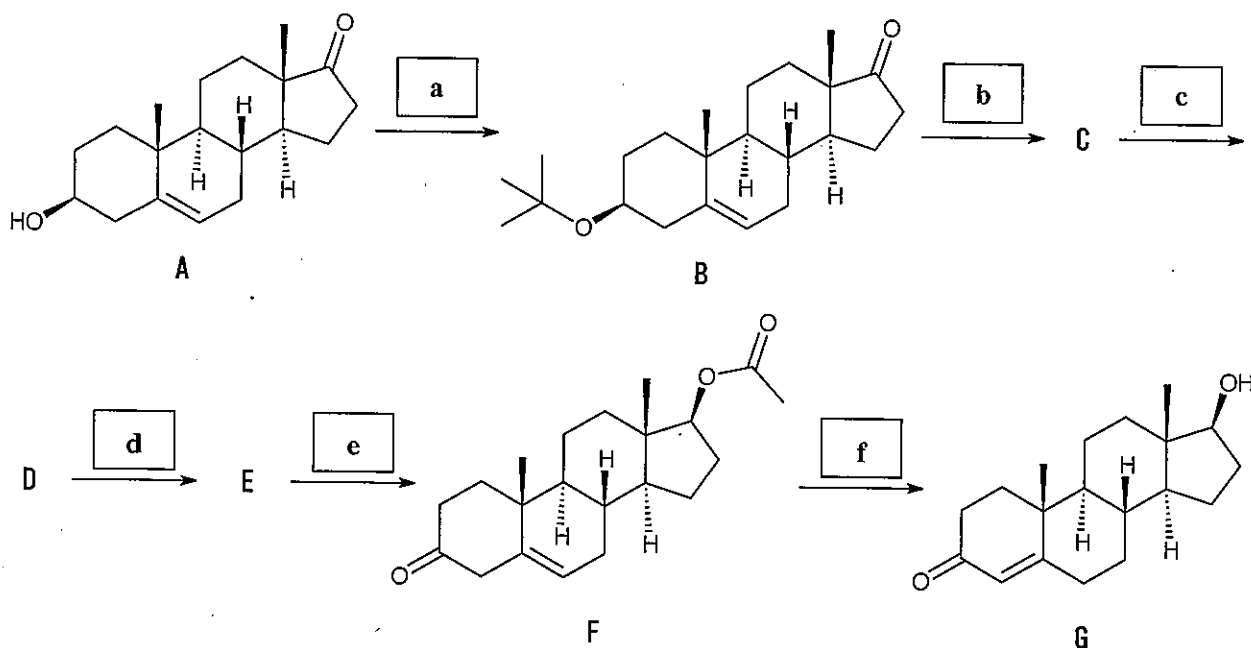
2. 以下の問に答えよ。

[1] 以下の問に答えよ。

- (1) (*R*)-2-ブロモオクタンと硫化水素イオンを反応させたときの生成物の構造を、立体化学がわかるように示せ。
- (2) (1) に示した反応において、(*R*)-2-ブロモオクタンの濃度を3倍に、硫化水素イオンの濃度を2倍にすると、反応速度は何倍になるか示せ。
- (3) (1) の反応の生成物とは逆の立体配置をもつ化合物を、(*R*)-2-ブロモオクタン、硫化水素イオン、およびヨウ化物イオンを用いて合成する方法の反応式を立体化学がわかるように示せ。

[2] コレステロール由来の出発物質 **A** からテストステロン **G** の合成を以下に示す方法で行う。a から f に最も適した試薬を、(ア) ~ (ケ) より1つずつ選べ。ただし、希塩酸中で、第三級エーテルは加水分解されるがエステルは安定であるとする。

- (ア) 希塩酸 (イ) 希 NaOH 水溶液 (ウ) LiAlH_4 (エ) $\text{H}_2, \text{Pd/C}$
 (オ) CH_3COCl , ピリジン (カ) $(\text{CH}_3)_3\text{COH}, \text{H}^+$ (キ) CH_3COOH , ピリジン
 (ク) O_3 (ケ) PCC ($\text{CrO}_3 \cdot \text{ピリジン} \cdot \text{HCl}$)



(問題2は次のページに続く)

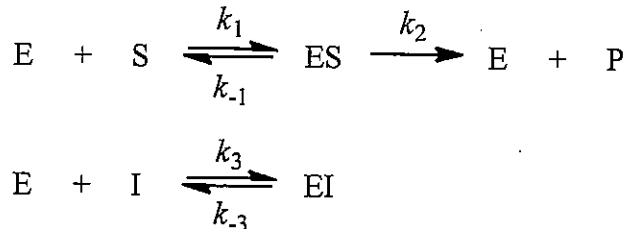
[3] DNA やペプチドの化学合成について以下の問に答えよ。

DNA やペプチドは、それぞれ (ア) やアミノ酸が連結した直鎖状の高分子である。これらの化学合成には、架橋ポリスチレンなどの樹脂上で、それぞれのモノマー誘導体を逐次縮合していく固相合成法が開発されている。DNA の場合は、モノマー誘導体は (イ) であり、この DNA 合成の方法を (イ) 法とよぶ。この方法では、DNA 中の五炭糖である (ウ) の OH 基と (イ) を縮合させた後、酸化させ (エ) 結合を生成させる。DNA やペプチドのような生体高分子の合成では、上記の縮合反応のほかに保護基の化学が重要である。DNA 合成の場合、(ウ) の OH の保護基には (オ) 基が多用され、ペプチドの場合、アミノ酸の NH_2 基の保護基には (カ) 基が多用される。

- (1) (ア) ~ (カ) にあてはまる語句を記入せよ。ただし、同じ語句は2回以上使用してはならない。
- (2) 化合物ウの構造式を Haworth 式で示せ。また化合物ウのアルドース体の構造を Fischer 式で示せ。
- (3) DNA やペプチドの化学合成と細胞内での生合成では、モノマーを縮合していく方向性が異なる。化学合成と生合成の相違点を、DNA とペプチドについてそれぞれ2行程度で説明せよ。

3. 以下の問に答えよ。

- [1] 化合物による酵素の阻害に関する研究は、しばしば基質結合部位の性質や、反応機構に関する情報を与える。酵素に対する競合阻害剤の関係を示す次の反応について考える。



ここで、酵素を E、基質を S、生成物を P、競合阻害剤を I とする。

定常状態近似により生成物が生じる速度式を導け。また、競合阻害剤濃度 [I] が一定の場合、Michaelis-Menten 型の速度式に従うことを示せ。ただし、基質初濃度 [S]₀ および競合阻害剤濃度 [I] は酵素全濃度 [E]₀ より十分に高いものとする。

- [2] 次の文を読み、以下の問に答えよ。

脊椎動物における酸素運搬・貯蔵に関与するヘモグロビンやミオグロビンは、鉄イオンを含む金属タンパク質である。この鉄イオンはポルフィリン環に含まれる 4 個のピロールの窒素原子の配位に加え、アミノ酸残基の (ア) の側鎖が軸配位子として結合している。デオキシ型では鉄イオンは (イ) 価である。このデオキシ型のタンパク質に酸素を添加すると、酸素が鉄イオンに結合しオキシ型となる。酸素は鉄イオンに対して (ウ) 型の結合様式をとる。一般的にオキシ型の鉄イオンは (エ) 価であり、酸素は (オ) として存在していると言われている。結合した酸素分子はヘムポケットに存在する (カ) の側鎖と水素結合しており、オキシ型の安定性に寄与している。メト型では (キ) 価の鉄イオンに (ク) が弱く結合している。

脊椎動物以外では、非ヘム鉄を含むタンパク質である (ケ) や銅イオンを含むタンパク質である (コ) などが酸素の運搬に関与する。

- (1) (ア) ~ (コ) に最も適切な語句または数字を入れよ。
- (2) メト型に存在する鉄イオンの d 軌道の分裂と電子配置を示せ。図を用いてもよい。

- [3] 以下の語句を簡単に説明せよ。(それぞれ 2 行程度)

- (1) シデロフォア
- (2) 電荷移動遷移
- (3) フェリチン
- (4) 分光化学系列

4. 以下の問に答えよ。

計算に必要な場合は、 $\log_{10} 2 = 0.30$ 、 $\log_{10} 3 = 0.48$ 、 $\log_{10} 5 = 0.70$ 、 $\log_{10} e = 0.43$ を利用せよ。また、気体定数は $8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とせよ。

- [1] あるイオンの酸化還元反応 $A^{2+} + e^{-} \rightleftharpoons A^{+}$ の標準反応 Gibbs エネルギーは 74 kJ mol^{-1} である。 A^{2+} と A^{+} の濃度がそれぞれ $2.0 \times 10^{-6} \text{ mol kg}^{-1}$ 、 $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol kg}^{-1}$ のとき、 300.0 K における反応 Gibbs エネルギーを求めよ。なお、 A^{2+} と A^{+} の活量係数を 1 とせよ。
- [2] 溶液中の Ca^{2+} と Cl^{-} の活量係数をそれぞれ γ_{+} 、 γ_{-} として、 CaCl_2 の平均活量係数 γ_{\pm} を γ_{+} と γ_{-} を用いて表せ。
- [3] 容積一定の容器が等容の 2 室に仕切られている。一方には 3.0 mol の $\text{H}_2(\text{g})$ が、他方には 1.0 mol の $\text{Ar}(\text{g})$ が入っている。容器内の温度は 300.0 K である。仕切りを取り除いたときの混合の Gibbs エネルギーを計算せよ。ただし、いずれの気体も完全気体であるとせよ。
- [4] ある化学反応の反応物から生成物への活性化エネルギーが $\Delta G^{\ddagger} \text{ kJ mol}^{-1}$ であり、標準生成 Gibbs エネルギーは $\Delta G_f^{\circ} \text{ kJ mol}^{-1}$ である。平衡状態において、反応物の個数が N_0 個、生成物の個数が N_F 個であるとき、活性化状態の物質の数 N を表す式を 2 通り記せ。物理定数を利用した場合はその名称を示すこと。
- [5] ある分子 A から分子 B へ電子移動が進行する際の反応 Gibbs エネルギーは必ずゼロである。この理由を 3 行以内で説明せよ。
- [6] 光励起状態の分子の酸化還元反応は、基底状態の分子の酸化還元反応とは異なる特徴を有している。下図を参考に、両分子の特徴について 5 行以内で説明せよ。

