

27 大修

専門科目 1
生物プロセス専攻

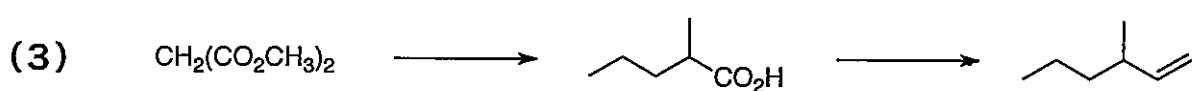
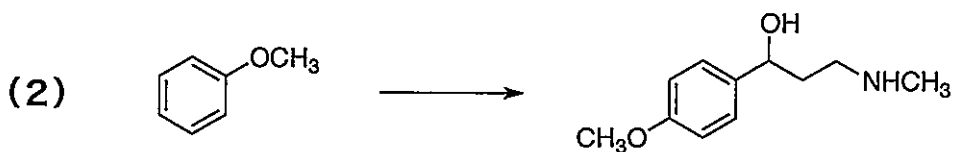
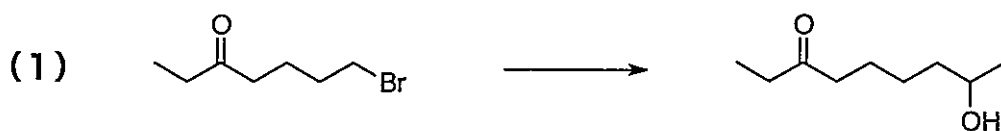
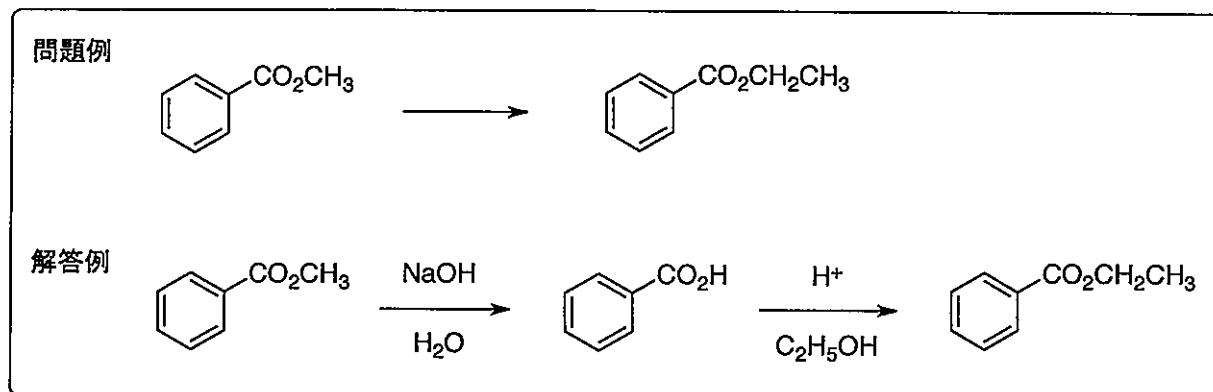
時間 9時30分～11時00分

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。

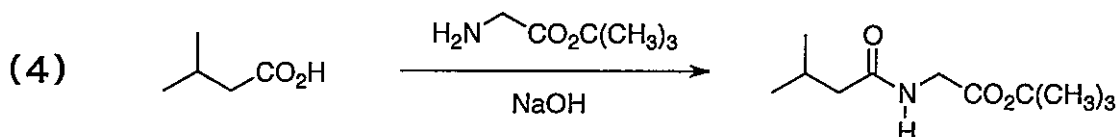
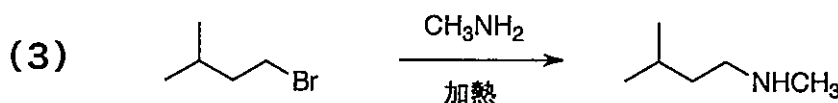
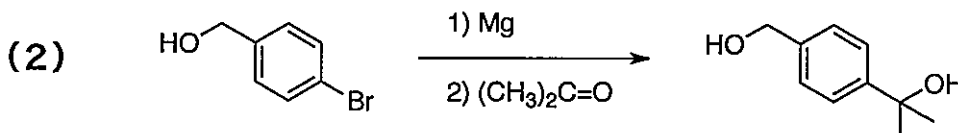
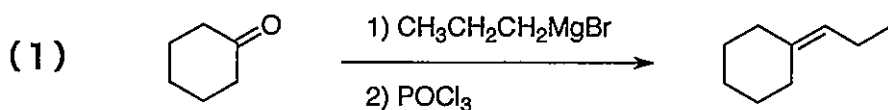
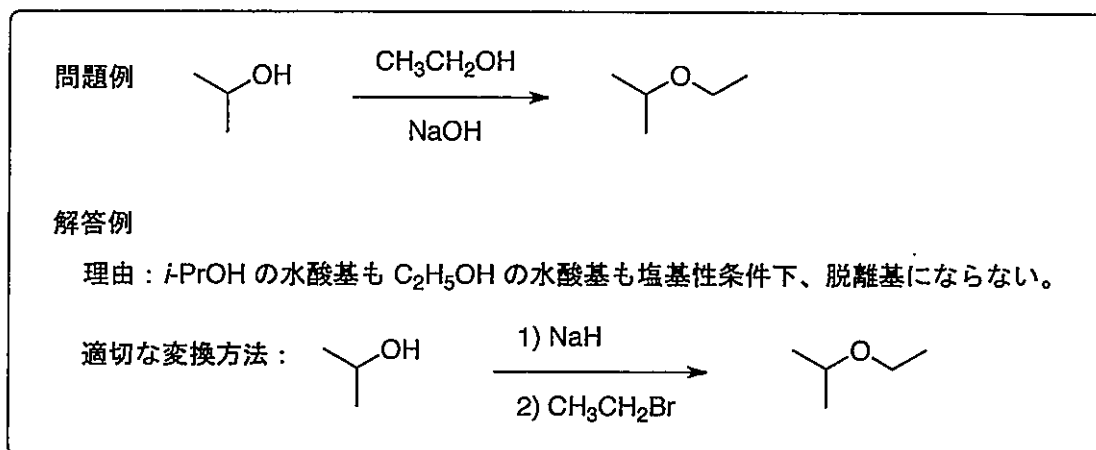
1. 以下の問に答えよ。

[1] 次の例にならって、(1)～(3)の合成反応を完成させよ。ただし、反応に関与しない溶媒や後処理の際の加水分解等の記載は不要である。



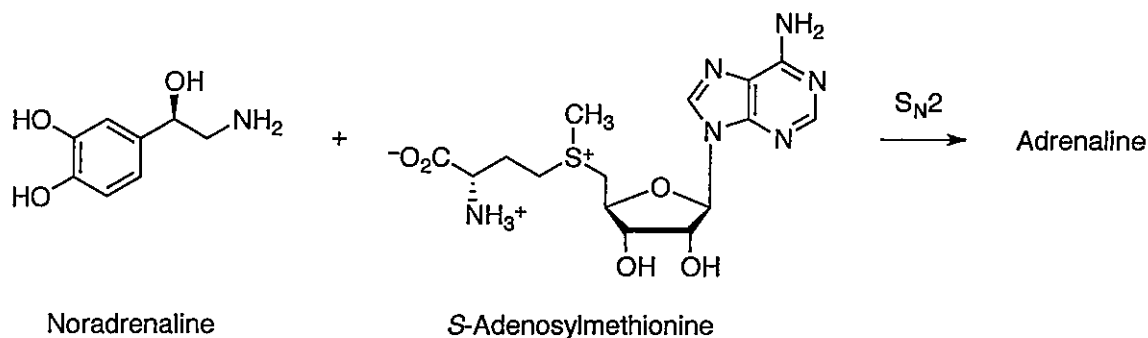
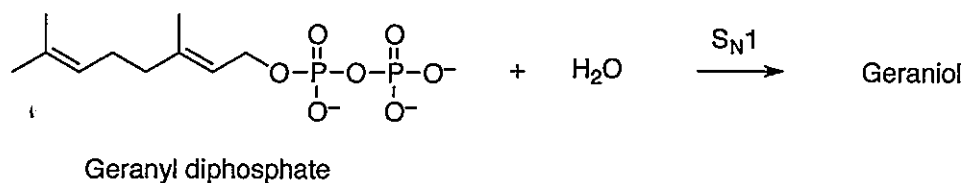
(問題1は次のページに続く)

[2] 以下に示す (1) ~ (4) の変換方法を考えた。しかし、これらの方法では目的化合物を効率的に合成できなかった。その理由をそれぞれ1行程度で述べよ。さらに、示されている出発物質から目的化合物を得るための適切な変換方法を次の例にならって示せ。ただし、反応に関与しない溶媒や後処理の際の加水分解等の記載は不要である。



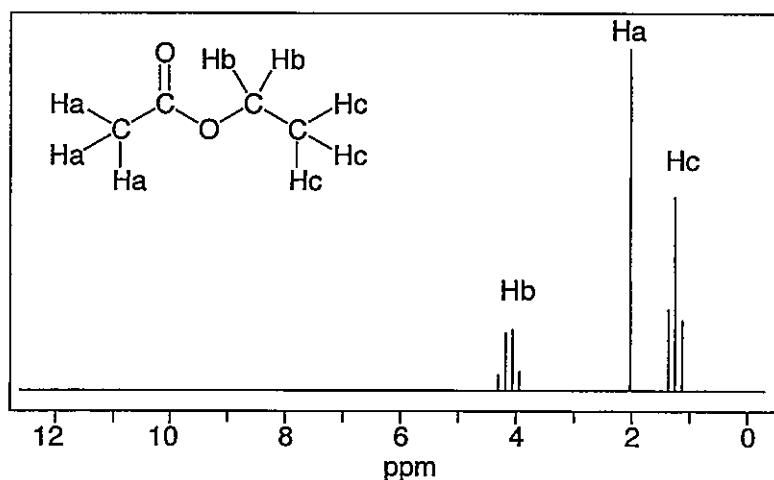
2. 以下の問に答えよ。

[1] 生体中で進行する次の反応に関する以下の問に答えよ。



- (1) 芳香性のアルコールである Geraniol は、Geranyl diphosphate と水の S_N1 反応により合成される。Geraniol の化学構造を示せ。
- (2) Geraniol の合成が S_N1 反応で進行する理由を 2 行程度で示せ。
- (3) 副腎髄質ホルモンである Adrenaline は、Noradrenaline と S-Adenosylmethionine の S_N2 反応により合成される。Adrenaline の構造を立体配置がわかるように示せ。
- (4) 次の例にならって Adrenaline の D_2O 中の 1H NMR スペクトルの概略を記述し、それぞれのシグナルを帰属せよ。ただし、 D_2O 中では水酸基とアミノ基の水素は重水素と交換されるので、考慮しなくてもよい。

例



(問題 2 は次のページに続く)

【2】トリペプチド L-Ala-Gly-L-Val にフェニルイソチオシアネート ($C_6H_5-N=C=S$) を作用させて、Edman 分解反応を行った。以下の問に答えよ。

- (1) 最初に検出されるアミノ酸のフェニルチオヒダントイン誘導体の構造を立体配置がわかるように示せ。
- (2) 1段階目の反応後に残るジペプチドの構造を立体配置がわかるように示せ。
- (3) Ala の *S* 体、*R* 体を Fischer 表記法で示し、*L* 体、*D* 体との関係を示せ。

3. 以下の間に答えよ。

[1] ヘムタンパク質に関する次の文章を読み、以下の間に答えよ。

メトヘモグロビン血症の中には、ヘモグロビンの先天性異常が原因となる症例が見られる。このような先天性異常のヘモグロビンの一つ、Hemoglobin (Hb) M Bostonでは α サブユニットの遠位HisがTyrに変異していることが知られている。

Hb M Boston について実験し、次の a)~c)のような知見が得られた。

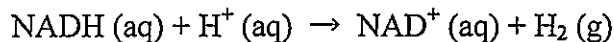
- a) 波長 490~600 nm に正常なヘモグロビンには見られない新たな吸収帯が観測された。
 - b) 電子スピン共鳴スペクトルでメト型に特徴的な g 値 = 6 付近のシグナルが観測された。
 - c) 正常なヘモグロビンに比べ、鉄イオンの酸化還元電位が低かった。
- (1) Hb M Boston では正常なヘモグロビンと比べて、Hill 係数がどのように変化していると考えられるか答えよ。
- (2) a)および b)の測定結果から予想される、ヘム近傍の配位構造について説明せよ。(4行程度)
- (3) Hb M Boston に含まれる鉄イオンの酸化還元電位が、c)のようになる理由を記せ。(1行程度)

[2] 次の用語をそれぞれ2行程度で説明せよ。

- (1) ラポルテ選択則
- (2) 活性化エネルギー
- (3) 束一的性質
- (4) 一次の反応速度式における寿命

4. 以下の間に答えよ。

[1] 次の化学反応



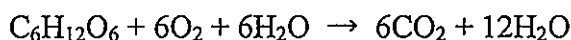
において、 $\text{H}_2(\text{g})$ の活量を 1.0 とした場合、 $3.0 \times 10^2 \text{ K}$ での平衡定数が 5.0×10^3 である。(1) ~ (3) の間に答えよ。なお、 $\log_e 2 = 0.70$ 、 $\log_e 3 = 1.1$ 、 $\log_e 5 = 1.6$ 、気体定数 $R = 8.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ を利用してよい。

- (1) この反応の反応比 Q を書け。
- (2) $3.0 \times 10^2 \text{ K}$ における標準反応 Gibbs エネルギー ($\Delta_r G^\circ \text{ kJ mol}^{-1}$) を算出せよ。
- (3) 生物学的標準状態 ($\text{pH} = 7.0$) における $3.0 \times 10^2 \text{ K}$ での生物学的標準反応 Gibbs エネルギー ($\Delta_r G^{00} \text{ kJ mol}^{-1}$) を算出せよ。

[2] 100°C における 0.50 mol L^{-1} の $\text{KNO}_3(\text{aq})$ の蒸気圧は $1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$ である。この温度での水溶液中の水の活量を求めよ。

[3] 25°C において、エタノール 950 mL と水 50 mL を混合すると、体積は 989 mL となった。エタノール中の水の部分モル体積を求めよ。なお、 25°C での水の密度は 1.0 g mL^{-1} とする。また、水とエタノールの分子量をそれぞれ 18、46 とする。

[4] 私たちがグルコースを摂取し呼吸すると、見かけの化学反応として



が進行したことになる。この反応をグルコースと酸素の電池反応と捉え、アノード反応とカソード反応の半反応式をそれぞれ書け。また、18 g のグルコースを摂取し、10 分間仕事をした場合、期待できる最大出力 (単位 W) を算出せよ。なお、電池電位は 1.0 V である。Faraday 定数は $9.6 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ 、グルコースの分子量は 180 とする。

[5] タンパク質溶液のある波長での吸光度を光路長 1.0 cm の光学セルを用いて測定したところ、吸光度が 2.0 と表示された。しかし、この値は試料の透過光強度が検出器の検出限界を満たしていないので、不正確である。この装置では、吸光度 0.5 程度が有意な測定である。Lambert の法則に基づいて、この装置で正確な測定値を得る方法を示せ。また、Beer の法則に基づいて、正確な測定値を得る方法を示せ。
(それぞれ 2 行以内)