

28 大修

専門科目 1  
生物プロセス

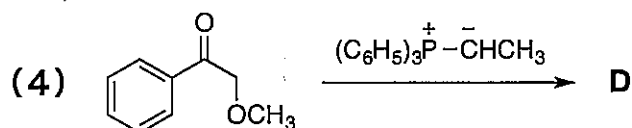
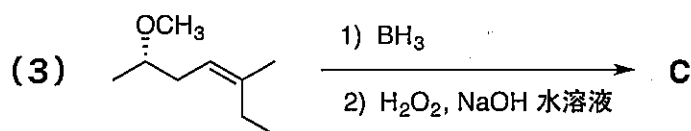
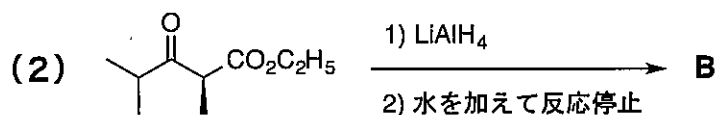
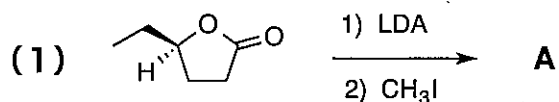
時間 9時30分～11時00分

注意事項

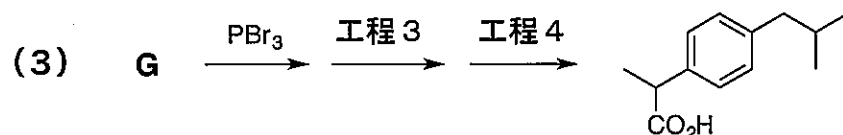
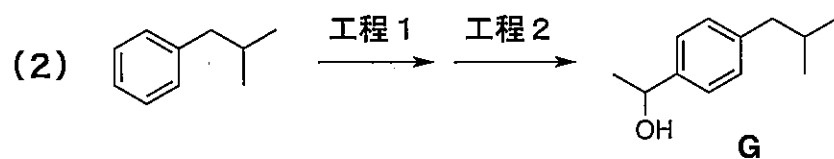
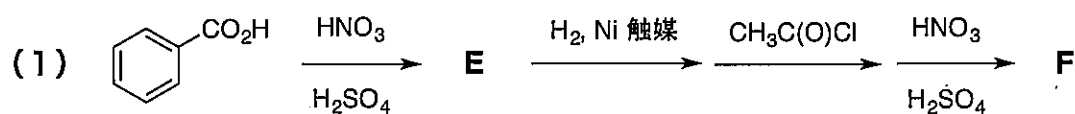
- (1) 本科目の配点は200点とする。
- (2) 全問解答せよ。
- (3) 解答は1題ごとに別の答案用紙を用いること。各答案用紙には1枚ごとに必ず受験番号を記入せよ。
- (4) 答案用紙の最初2行をあげ、3行目から解答することとし、冒頭に問題番号を記入せよ。答案用紙の裏面には解答しないこと。
- (5) 空欄を埋める形式の問題を解答する場合には、答案用紙に空欄の記号を対応する解答とともに記入せよ。

1. 以下の問に答えよ。

[1] 以下に示した反応を行うと生成物 **A-D** は立体異性体の混合物として生成する。それぞれの反応について考えられる全ての立体異性体を示せ。その際、新たに生じた不斉中心には *R*、*S* 配置を帰属し、二重結合部分には *E*、*Z* を用いてその立体化学を示せ。



[2] 以下の変換反応によって生成する化合物 **E** と **F** の化学構造、および変換反応 (工程 1-4) に必要な試薬を示せ。

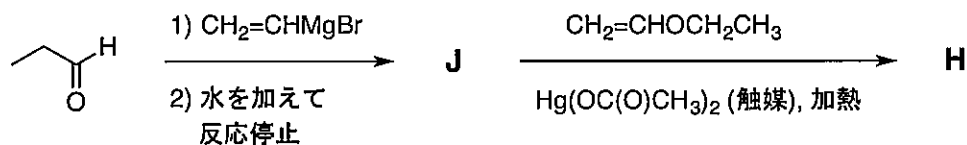


(問題 1 は次のページに続く)

【3】魚油から抽出した化合物 **H** の  $^1\text{H}$  NMR 測定したところ、次のスペクトルデータが得られた。この化合物をメタノールに溶かし、室温で  $\text{NaBH}_4$  を加えたところ直ちに反応し、化合物 **I** が生成した。以下の問に答えよ。

- $\delta = 9.7$  ppm 付近、1 個の水素、三重線、 $J = 3$  Hz
- $\delta = 5.8$  ppm 付近、1 個の水素、二重線、三重線、 $J = 16$  Hz, 6 Hz
- $\delta = 5.6$  ppm 付近、1 個の水素、二重線、三重線、 $J = 16$  Hz, 6 Hz
- $\delta = 2.4$  ppm 付近、2 個の水素、二重線、三重線、 $J = 3$  Hz, 6 Hz
- $\delta = 2.3$  ppm 付近、2 個の水素、四重線、 $J = 6$  Hz
- $\delta = 2.0$  ppm 付近、2 個の水素、二重線、四重線、 $J = 6$  Hz, 7 Hz
- $\delta = 1.1$  ppm 付近、3 個の水素、三重線、 $J = 7$  Hz

- (1)  $^1\text{H}$  NMR スペクトルと  $\text{NaBH}_4$  を用いた実験から予想される化合物 **H** の官能基は何か。
- (2) 上述した  $^1\text{H}$  NMR データから 1,2-二置換オレフィンの存在がわかる。その根拠となるシグナルを選べ。オレフィンの立体化学も推定せよ。
- (3) 化合物 **H** を次の方法を用いて合成した。合成中間体 **J** と化合物 **H** の化学構造を示せ。



- (4) 化合物 **I** の化学構造を示せ。

2. 以下の問に答えよ。

[1] 置換反応および脱離反応についての次の文章を読み、( a ) ~ ( m ) にあてはまる適切な語句または化学式を語群から選べ。ただし、同じ語句または化学式を何度でも使用してよい。

( a ) 反応および ( b ) 反応は、一段階で進行する。一方、( c ) 反応および ( d ) 反応は、( e ) 中間体を経て、二段階で進行する。弱塩基性で求核性の大きい求核剤(例えば( f ))と第一級ハロアルカン (例えば( g ))の反応では、( h ) 反応が最も起こりやすい。しかし、( f ) と第三級ハロアルカン(例えば( i ))の反応では、主に( j ) 反応と( k ) 反応の両方が進行すると考えられる。また、強塩基性で立体障害が大きい求核剤(例えば( l ))と( i )の反応では、( m ) 反応が最も起こりやすい。

[語群]

E1、E2、S<sub>N</sub>1、S<sub>N</sub>2、

カルボカチオン、カルボアニオン、ラジカル、四面体、

Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、I<sup>-</sup>、CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup>、(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CO<sup>-</sup>、

CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>Br、CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>F、CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>、

(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHBr、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHF、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOCH<sub>3</sub>、

(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CBr、(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CF、(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>

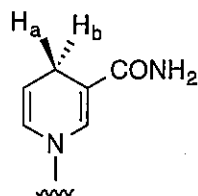
(問題2は次のページに続く)

- [2] NADH 依存性のアルコール脱水素酵素 A を触媒とする 1-phenyl-2-propanone (分子量 134) の不斉還元反応を検討した。反応の途中で反応混合物を diethyl ether (分子量 74) を用いて抽出し、抽出溶媒を減圧下でほとんど除去すると、粗生成物の質量は 150.6 mg となった。tetramethylsilane (TMS) を標準物質として 100% 重水素化された chloroform 中で測定した粗生成物の  $^1\text{H NMR}$  には次の表に示すシグナルが現れ、粗生成物中には、1-phenyl-2-propanone、生成物および抽出溶媒が含まれていた。これを精製して純粋な生成物を得た。この実験に関する以下の問に答えよ。ただし、この反応では副反応は全く起こらず、1-phenyl-2-propanone および生成物は完全に回収できたとする。さらに、補酵素の pro-R 水素は、カルボニル基の *re* 面で反応したとする。

表 粗生成物の  $^1\text{H NMR}$  スペクトル

化学シフト $\delta$ (ppm)	分裂パターン	カップリング定数 $J$ (Hz)	シグナルの相対的な 積分値
1.2	三重線	7	24
1.3	二重線	6	54
1.6	幅広い一重線	—	18
2.2	一重線	—	6
2.6–2.8	多重線	—	36
3.5	四重線	7	16
3.7	一重線	—	4
4.0–4.1	多重線	—	18
7.1–7.4	多重線	—	100

- (1) 残存する 1-phenyl-2-propanone、生成物、および抽出溶媒に帰属するシグナルの化学シフトを、それぞれの化合物ごとに全て記せ。
- (2) 反応の収率、および生成物の収量を求めよ。計算の過程も示せ。
- (3) 立体構造がわかるように生成物の化学構造を記せ。
- (4) 次の図に NADH の部分構造を示している。反応により生成する  $\text{NAD}^+$  の部分構造を示せ。その際、 $\text{H}_a$  もしくは  $\text{H}_b$  を明示せよ。



3. 以下の問に答えよ。

[1] ヘムタンパク質に関する以下の問に答えよ。

(1) 一般にヘモグロビンに関して、次の平衡が成り立つことが知られている。



H-Hb : ヘモグロビンがプロトネーションした状態

Hb-O<sub>2</sub> : オキシヘモグロビン

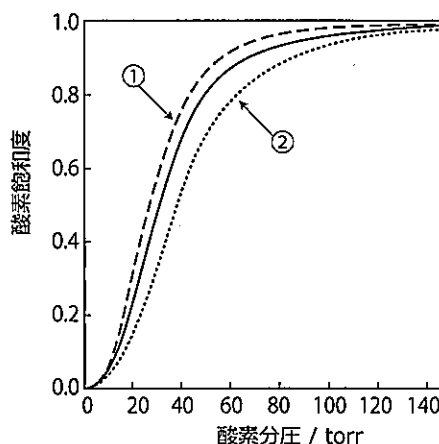
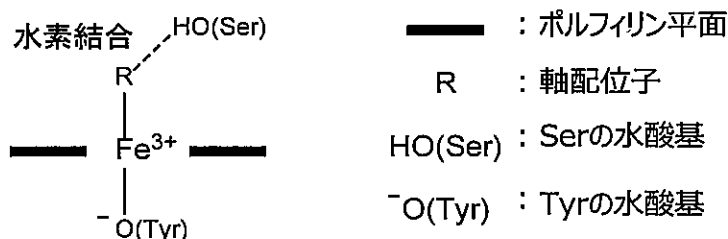


図1. ヘモグロビンの酸素解離曲線

図1の実線(——)は、二酸化炭素を含まない溶液中のヘモグロビンの酸素解離曲線を示す。この溶液に二酸化炭素を溶解させた時、ヘモグロビンの酸素解離曲線が変化した。図1の①、②のいずれの曲線になると考えられるか。理由と共に記せ。化学反応式を用いてもよい。(3行程度)

この溶液に二酸化炭素を溶解させた時、ヘモグロビンの酸素解離曲線が変化した。図1の①、②のいずれの曲線になると考えられるか。理由と共に記せ。化学反応式を用いてもよい。(3行程度)

(2) ヘモグロビンやミオグロビンは、金属イオンへの酸素分子の配位が安定化されるような周辺構造を有することが知られている。これらヘムタンパク質のデオキシ型およびオキシ型の金属中心の周辺構造を下図を参考に記せ。



(3) 一般的な脊椎動物のヘモグロビンとは異なり、ヤツメウナギに含まれるヘモグロビンは、単量体と多量体の間の平衡を変化させることで、酸素の結合・解離を行っている。末梢の組織で、ヤツメウナギのヘモグロビンから酸素が解離する場合、単量体と多量体のいずれに平衡がかたよると考えられるか、一般的な脊椎動物のヘモグロビンとミオグロビンの酸素に対する親和性を参考にして類推せよ。(4行程度)

(問題3は次のページに続く)

**[2]** 以下の(1)～(3)について各々2行程度で説明せよ。

- (1) 6配位正八面体型の配位構造を有する  $\text{Fe}^{2+}$ 錯体における d 軌道の分裂様式および電子配置 (図を用いること。図は行数には含めない。)
- (2) Hund の規則
- (3) Gibbs-Helmholtz の式

4. 以下の間に答えよ。

ただし必要な場合、次の基本物理定数を用いてよい。

気体定数  $8.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、Faraday 定数  $9.6 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ 、Planck 定数  $6.6 \times 10^{-34} \text{ J s}$ 、  
光速  $3.0 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ 、電子の質量  $9.0 \times 10^{-31} \text{ kg}$

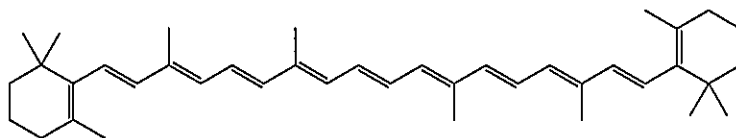
- [1] 半反応式  $\text{H}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons 1/2 \text{H}_2(\text{g})$  を利用して、 $25^\circ\text{C}$  での電位 (vs. SHE) と pH の関係式

$$E_{(\text{H}^+/\text{H}_2)} = -0.059 \times \text{pH}$$

を導け。 $\text{H}_2(\text{g})$  のフガシティは 1 とせよ。また、必要な場合、次の値を用いてよい。

$\log_{10} 2 = 0.301$ 、 $\log_{10} 3 = 0.477$ 、 $\log_{10} 5 = 0.699$ 、 $\log_{10} e = 0.434$

- [2] 次に構造を示す  $\beta$ -カロテンの  $\pi$ - $\pi^*$  遷移は可視光領域に吸収を持つ。以下の (1) ~ (3) の間に答えよ。



- (1)  $\pi$  共役系の電子数を示せ。  
 (2) 吸収波長は一次元の井戸型ポテンシャルモデルに従って算出できる。長さ  $L$  の一次元の箱の中において、質量  $m$  の粒子のエネルギーは、
- $$E = \frac{n^2 h^2}{8mL^2} \quad (n = 1, 2, \dots)$$
- と表せる。 $\beta$ -カロテンが作り出す一次元の箱の長さを  $L = 2.0 \text{ nm}$  とし、 $\pi$ - $\pi^*$  遷移の吸収波長 (nm) を算出せよ。  
 (3) 井戸型ポテンシャルモデルを用いた (2) の計算結果は、実測値と完全には一致しない。 $\beta$ -カロテンは、他の分子存在下において、光励起電子移動反応または光励起エネルギー移動反応が進行することを考慮して、理由を説明せよ。(3 行程度)

- [3] 水に溶解しているルテニウム錯体間では、次の半反応式に示す電子の授受が行われている。



右向き反応の標準反応 Gibbs エネルギーを  $\Delta_r G^0 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、水中での再配向エネルギーを  $\lambda \text{ kJ mol}^{-1}$  とし、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$  の還元反応の活性化エネルギーを示せ。また、電極を使って  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$  の還元反応を行った場合の活性化エネルギーを示せ。