

27 大修

時間 午前9時30分～11時

専門分野 I

生体分子機能工学

「解答始め」の合図があるまでこの問題冊子を開いてはいけません。

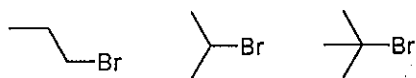
注意事項

1. 本冊子は9ページからなり、2ページ目に下書き用紙、3～8ページ目に問題、9ページ目に下書き用紙がある。
2. 問題1～3の全問に解答せよ。
3. 解答は1題ごとに別々の答案用紙に記入せよ。答案用紙の最初の3行を空け、4行目から記入すること。解答が答案用紙の裏面におよぶ場合は、表面最下部に「裏面に続く」と記入し、裏面の上部（表面の上部と同じ側）より4分の1は使用しないこと。
4. 答案用紙には1枚ごとに問題の番号および受験番号を記入せよ。
5. 空欄を埋める形式の問題を解答する場合には、答案用紙に欄の記号または番号とそれぞれに対応する解答をともに記入せよ。

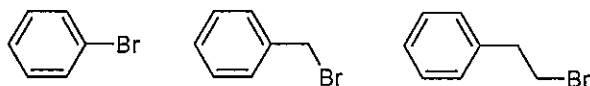
1. 有機化合物の構造と反応に関する以下の問に答えよ。

[1] 以下の各問に答えよ。

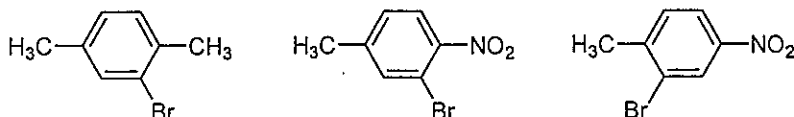
- (1) 次の3つの臭化物に S_N2 反応を行うとき、反応がすみやかに進行する順を不等号 (速いもの > 遅いもの) で並べて示し、そうなる理由を2行程度で説明せよ。



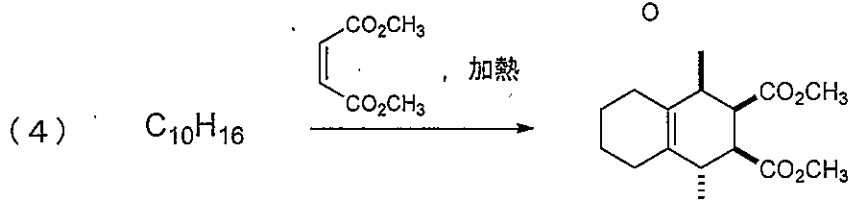
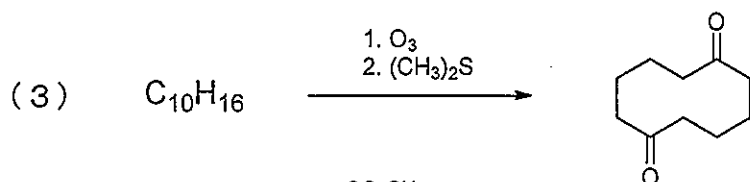
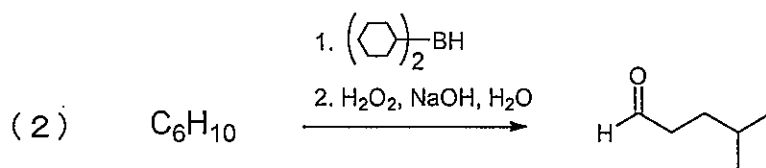
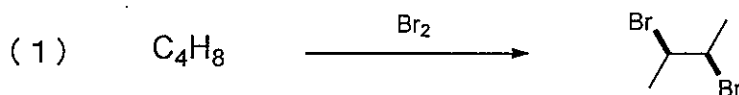
- (2) 次の3つの臭化物に S_N1 反応を行うとき、反応がすみやかに進行する順を不等号 (速いもの > 遅いもの) で並べて示し、そうなる理由を2行程度で説明せよ。



- (3) 次の3つの臭化物に芳香族求核置換反応を行うとき、反応がすみやかに進行する順を不等号 (速いもの > 遅いもの) で並べて示し、そうなる理由を2行程度で説明せよ。

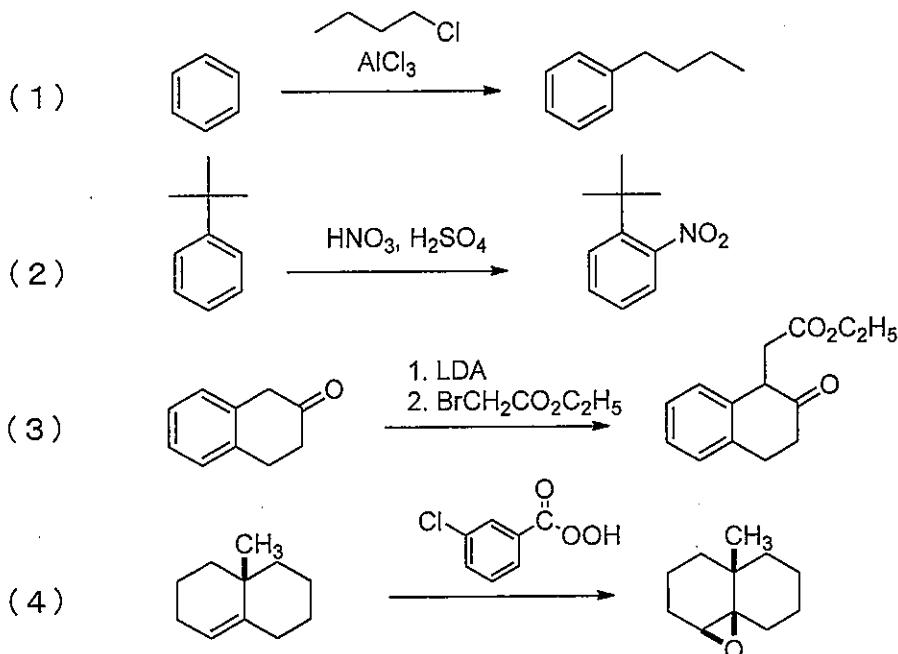


[2] 左の炭化水素を出発物質として、以下の反応を行ったところ右の生成物が得られた。出発物質の炭化水素を構造式で示せ。必要な場合は立体化学も明示せよ。



(問題1は次のページに続く)

- [3] 左の出発物質から以下の反応を行ったが、右の目的物を主生成物として得ることができなかった。その理由を2~3行で示せ。必要ならば図または式を用いてもよい。また、出発物質から当初の目的物を主生成物として得るための適切な合成方法を、下記の反応式と同様な形式で示せ。反応は2段階以上を要しても構わない。



- [4] Hofmann 転位に関して、以下の文章中の空欄（ア）～（ク）に当てはまる語句を、下記の語群より選択せよ。

Hofmann 転位は、第一級アミドの窒素上の水素が、塩基によって脱プロトン化されて（ア）イオンが生成することによって始まる。次に、窒素の（イ）化が起こり、続いて窒素上の二つ目の水素が2当量目の塩基によって引き抜かれて *N*-ハロ（ア）が生成する。この化学種は、弱い窒素-（イ）結合と脱離能の大きい脱離基を含み、カルボニル基に直接結合している置換基が窒素上へ転位すると同時に（イ）化物イオンが脱離し、（ウ）が生成する。なお、転位の際には、カルボニル基の α 位がキラルな場合、転位反応経路の全体を通して、その立体化学について（エ）で進行する。（ウ）の sp 混成カルボニル炭素は（オ）性が高く、水によって攻撃されて不安定な（カ）が生成する。最後に、（カ）は（キ）と（ク）に分解する。

語群

アシル、アセタール、アミダート、アミノ酸、アミン、イソシアナート、エノラート、エノール、塩基、カルバミン酸、カルボン酸、カルボキシラート、カルボニル、求核、求電子、酸、酸素、水素、脱離、窒素、二酸化炭素、一酸化窒素、乳酸、パルミチン酸、ハロゲン、反転、保持、ラセミ

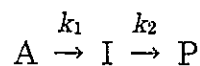
2. 以下の問に答えよ。

[1] 以下の文章の下線部について正誤を答えよ。誤っていれば下線部を正しく直せ。

- (1) 横軸を温度 T 、縦軸を圧力 p とした相図において相境界の傾きは $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ で与えられる。ただし、系の体積を V とする。
- (2) 完全気体の断熱自由膨張における系のエントロピー変化 ΔS は 0 以上 である。
- (3) 独立な系 A と系 B の微視的な状態の数がそれぞれ W_A と W_B であるとき、この系全体のエントロピー S は $k \ln(W_A + W_B)$ である。ただし、ボルツマン定数を k とする。
- (4) 2 準位系の一方のエネルギーが 0、もう一方のエネルギーが ε (>0) であるとき、この系の分配関数 q は $1 - e^{-\beta\varepsilon}$ で与えられる。ただし、エネルギー準位に縮退は無いとし、ボルツマン定数を k 、 $\beta = 1/kT$ とする。
- (5) 理想溶液では、溶媒の蒸気圧 p と純溶媒の蒸気圧 p^* の間には $p = xp^*$ の関係がある。これを ヘンリーの法則 と呼ぶ。ただし、 x は溶媒のモル分率である。
- (6) ポテンシャルエネルギー一定の X 軸上を運動する 1 個の電子の運動エネルギーは 連続した値 をとる。

[2] 化学反応速度論に関する以下の問に答えよ。

- (1) 以下の文章中の ア ~ カ にあてはまる式または数値を記せ。
以下に示す逐次反応のように、反応物 A から始まり、中間体 I を経て P を生成する反応について考えてみる。



このとき、 $A \rightarrow I$ は k_1 、 $I \rightarrow P$ は k_2 を速度定数とする一次反応で進行し、それぞれの物質の濃度を $[A]$ 、 $[I]$ 、 $[P]$ とすると、A の分解速度は、

$$\frac{d[A]}{dt} = \text{ア} [A] \quad \text{①}$$

となる。A は消費後補充されないとすると、I は A から生成するが、同時に分解して P になるので、I の正味の生成速度は $[A]$ と $[I]$ を用いて表すと、

(問題 2 は次のページに続く)

$$\frac{d[I]}{dt} = \boxed{\text{イ}} \quad \text{②}$$

となる。生成物 P は I の分解で生じるので、

$$\frac{d[P]}{dt} = \boxed{\text{ウ}} [I] \quad \text{③}$$

と書くことができる。ここで、[P]を求めるために定常状態近似を式②に適用すると、

$$\frac{d[I]}{dt} \approx \boxed{\text{エ}} \quad \text{④}$$

と書くことができ、式⑤のように[I]を[A]で表すことができる。

$$[I] \approx \boxed{\text{オ}} [A] \quad \text{⑤}$$

したがって[P]は、

$$\frac{d[P]}{dt} \approx \boxed{\text{カ}} [A] \quad \text{⑥}$$

と表すことができる。

- (2) [A]を時刻 t の関数として求めよ。ただし、基質の初濃度(時刻 $t=0$ の濃度)を $[A]_0$ とする。
- (3) 定常状態近似のもとで、生成物の濃度[P]を t の関数として求めよ。

3. 以下の問に答えよ。

[1] 次の記述 I と II の (ア) ~ (ト) に最も適切な語句を、それぞれ語群 I と II より選択して記せ。

記述 I

α -アミノ酸は側鎖の性質により分類されるが、塩基性アミノ酸の側鎖の塩基性は、(ア) > (イ) > ヒスチジンの順に弱くなる。タンパク質は、 α -アミノ酸が (ウ) しペプチド結合した高分子からなる。エドマン分解では、ペプチド鎖に (エ) を反応させることで N 末端のアミノ酸残基のみを切り離すことができる。タンパク質には階層的に高次構造を形成するものがある。繊維タンパク質のコラーゲンは (オ) 構造をつくり張力に対して抵抗する。

(カ) 関係にある DNA 鎖は、ワトソン-クリック塩基対により二重らせん構造を形成する。同じ長さの二重らせんでは (キ) 含量が高いほど二重らせんの融解温度が高くなる。(ク) は、核酸鎖を末端から加水分解する酵素である。多糖は (ケ) 結合によって単糖が重合しているが、タンパク質や核酸と異なり (コ) 構造があり、構造多様性が高い。

語群 I

アルギニン、 α ヘリックス、A+C、A+T、エポキシ、エキソソーム、エキソヌクレアーゼ、エンドソーム、エンドヌクレアーゼ、エンドグリコシダーゼ、グリコシド、グリコール、コリン、G+C、G+T、制限、相同的、相補的、多重コイル、脱水縮合、直鎖、転位、ニンヒドリン、バリン、フェニレンジイソシアネート、フェニルイソチオシアネート、プロリン、分枝、 β シート、付加縮合、リガーゼ、リシン、ロイシン

記述 II

筋肉細胞では、グルコースは、トランスポーターを介して細胞にとりこまれると (サ) により速やかに (シ) を受ける。この反応により、グルコースは細胞外に出られなくなり、(ス) を使用しない解糖系代謝により (セ) に代謝される。(セ) は、(ソ) に運ばれると、(ス) を使用して (ソ) の内膜で (タ) 回路や (チ) 過程における一連の酵素反応を経て (ツ) と二酸化炭素に代謝される。(セ) は、(ス) が無い状態で、酵素 (テ) によって (ト) に変換され細胞外に放出されるため、周囲の pH に影響を及ぼす。(テ) は、肝臓や筋肉組織などに特に多く含まれており、それらの組織に障害が起こると血液中に流れ出すため、疾患マーカーとしても使われている。

(問題 3 は次のページに続く)

語群 II

アスコルビン酸、イソメラーゼ、エノラーゼ、核、クエン酸、グルコキナーゼ、コハク酸、ゴルジ体、細胞質、酸化、酸化的リン酸化、酸素、小胞体、水素、水酸化、脱リン酸化、窒素、乳酸デヒドロゲナーゼ、乳酸、乳酸フルクトキナーゼ、尿酸、発酵、ピルビン酸、ピルビン酸デヒドロゲナーゼ、ピルビン酸カルボキシラーゼ、ヘキソキナーゼ、水、ミトコンドリア、リン酸化

[2] 以下の (ア) ~ (オ) に該当するものすべてを、語群①~⑫から選び番号で記せ。

- (ア) 自己増殖できる
- (イ) 膜構造をもつ
- (ウ) 核膜をもつ
- (エ) タンパク質のみから構成される
- (オ) ゲノム RNA を持つ

語群

①T7 バクテリオファージ、②アデノウイルス、③インフルエンザウイルス、④カンジダ真菌、⑤赤痢アメーバ、⑥ゾウリムシ、⑦大腸菌、⑧テロメア、⑨パン酵母、⑩プリオン、⑪放線菌、⑫ミトコンドリア

[3] あるプラスミドをもつ大腸菌から調製した DNA 分画を、リボヌクレアーゼ処理後に適当な緩衝液中で1%アガロースゲル電気泳動を行った。その後、そのゲルを臭化エチジウムで染色後、UV 光を照射したところ、右図の (1) ~ (4) の4本のバンドが観察された。

バンド (1) ~ (4) に対応する DNA を次の (ア) ~ (エ) から選び記せ。

- (ア) 大腸菌ゲノム DNA
- (イ) スーパーコイルプラスミド DNA
- (ウ) 線状になったプラスミド DNA
- (エ) ニックの入った環状プラスミド DNA

