

2020年度 総合化学院修士(博士前期)課程

入学試験問題

専門基礎科目 B 群(工学系)

総合基礎科目と合わせて解答しなさい。

令和元年8月8日(木) 9:30~12:00 (総合基礎科目の試験時間を含む)

注意事項

- (1) 下表の5科目から2科目を選択して解答しなさい。
- (2) 配点は1科目100点である。
- (3) 解答は設問毎に別の答案用紙に記入しなさい。
- (4) 選択科目の答案用紙の所定欄に受験番号を必ず記入しなさい。
- (5) 選択した2科目の答案用紙のみ封筒に入れて提出しなさい。

3科目以上提出した場合には、全て採点しないので注意すること。

- (6) 草案紙は2枚ある。
- (7) 問題紙、選択しなかった科目の答案用紙、および草案紙は提出する必要はない。

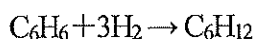
科目記号	科目	問題紙の枚数	答案用紙の枚数
B1-1	化学工学基礎	2	2
B1-2	熱力学・反応速度論	2	4
B1-3	応用分析化学	3	2
B1-4	応用有機化学	2	2
B1-5	生化学	4	3

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B 1-1 (1/2)	試験科目	化学工学基礎
------	-------------	------	--------

(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙2枚)。

設問 1 Ni/Al₂O₃触媒を用いてベンゼンの水素化反応



を図1のプロセスで実施して、シクロヘキサンを700 kmol d⁻¹で生産する。

分離器1では未反応のH₂のみを分離し、分離器2では未反応のベンゼンを分離して、反応器入口にリサイクルする。反応器入口ではH₂が過剰率200%であり、反応器でのベンゼンの単通反応率は70.0%であった。反応器内の温度は423.3 Kで一定であり、圧力は反応物質が凝縮しない値に保たれている。また、反応器に流入および流出する反応物質は、反応器内と同じ温度と圧力の気体になっている。以下の問(1)~(5)に答えなさい。また、必要であれば次の熱物理学的特性値を用いてよい。

(データ) 標準生成熱 ΔH_f° [kJ mol⁻¹] :

0 (H₂), 82.93 (気体 C₆H₆), -123.13 (気体 C₆H₁₂)

気体の定圧モル比熱 C_p [J mol⁻¹ K⁻¹] :

29.03 (H₂), 100.92 (気体 C₆H₆), 134.02 (気体 C₆H₁₂)

- (1) 供給する水素とベンゼンの物質流量 F_{H_2} [kmol d⁻¹], $F_{\text{C}_6\text{H}_6}$ [kmol d⁻¹]の値を求めなさい。
- (2) 反応器周りの物質収支を用いて、リサイクルされるベンゼンの物質流量 $R_{\text{C}_6\text{H}_6}$ が 300 kmol d⁻¹, 水素の物質流量 R_{H_2} が 6,900 kmol d⁻¹であることを証明しなさい。
- (3) 反応器出口ガスの組成 [mol%]を求めなさい。
- (4) 反応器から流出する気体の総エンタルピー[kJ d⁻¹]の値を 298.2 K, 標準圧を基準として求めなさい。必要であれば(2)の $R_{\text{C}_6\text{H}_6}$ と R_{H_2} の値を用いてよい。
- (5) 反応器に流入する気体の総エンタルピーの値 (298.2 K, 標準圧を基準として) を 1.282×10^8 kJ d⁻¹とする。反応器の加熱または冷却が必要であれば、必要な熱量の値[kJ d⁻¹]を求めなさい。ただし、反応器と大気との間の熱交換は無視できる。

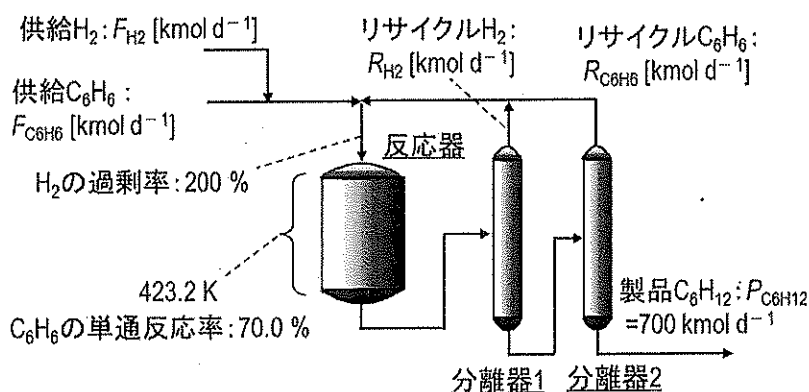


図1 ベンゼンの水素添加反応のプロセスフロー

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B 1-1 (2/2)	試験科目	化学工学基礎
------	-------------	------	--------

(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙 2 枚)。

設問 2 ガス吸収に関する次の文章を読み、以下の問 (1) ~ (5) に答えなさい。

気相中の成分 A を吸収するためのガス吸収塔の設計について考える(図 2 参照)。塔頂より A を $x_{A,in}$ のモル分率で含む液が流量 L [mol s⁻¹] で、塔底からは A を $y_{A,in}$ のモル分率で含むガスが流量 G [mol s⁻¹] でそれぞれ供給されている。また塔頂からは A を $y_{A,out}$ のモル分率で含むガスが、塔底からは A を $x_{A,out}$ のモル分率で含む液が排出されている。なお装置内は定常状態にあり、液相、気相中の A の濃度は希薄で、吸収液と同伴ガスの相互溶解は無視できるものとする。

装置塔頂から距離 z の高さにおける液相、気相中の A のモル分率をそれぞれ x_A, y_A とし、さらに微小距離 dz だけ下がった高さにおける液相、気相の A のモル分率をそれぞれ x_A+dx_A, y_A+dy_A とする。 $z \sim z+dz$ の微小部分について、気相での A の物質収支をとると式(i)が得られる。

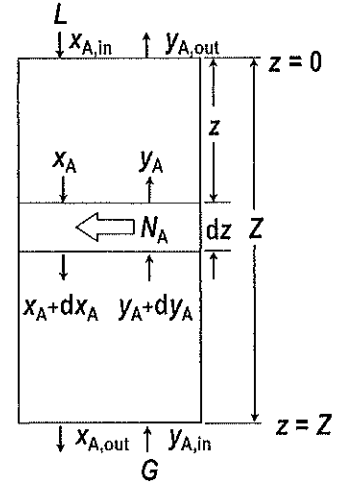


図 2 ガス吸収塔の概略

$$\boxed{\text{ア}} = G y_A + N_A a S dz \quad (\text{i})$$

ただし N_A [mol m⁻² s⁻¹] は A の流束であり、 a [m² m⁻³], S [m²] はそれぞれ装置単位体積あたりの有効物質移動界面積、装置断面積である。 x_A に平衡な気相組成を y_A^* 、そして気相基準総括物質移動係数を K_y [mol m⁻² s⁻¹] とすると、 N_A は式(ii)のように表せる。

$$N_A = K_y (\boxed{\text{イ}}) \quad (\text{ii})$$

式(i)の N_A に式(ii)を代入して z を 0 m から塔高さ Z [m] まで積分すると式(iii)が得られる。

$$Z = \left[\frac{G}{K_y a S} \right] [\boxed{\text{ウ}}] \quad (\text{iii})$$

式(iii)右辺最初の括弧内の式は $(HTU)_G$ として、二つ目の括弧内の式は $(NTU)_G$ としてまとめて取り扱われることが多い。気液間の平衡関係が比例関係の場合、 $(NTU)_G$ は次式のように表せる。

$$(NTU)_G = \frac{y_{A,in} - y_{A,out}}{(y_A - y_A^*)_{lm}} \quad (\text{iv})$$

ただし、 $(y_A - y_A^*)_{lm}$ は塔底部、塔頂部における総括推進力の対数平均である。

- (1) $\boxed{\text{ア}}$, $\boxed{\text{イ}}$, $\boxed{\text{ウ}}$ に入る適切な式を答えなさい。
- (2) $(HTU)_G$, $(NTU)_G$ の名称を答えなさい。

次にこのガス吸収塔を用い、塔頂から流量 G [mol s⁻¹] で供給した A を含むガス ($y_{A,in} = 0.0300$) 中の A の 99.0% を、塔頂から流量 L [mol s⁻¹] で供給した液 ($x_{A,in} = 0$) により回収する場合について考える。なお、液ガス比 (L/G) は 3.00 とし、 $y_A^* = 2.10 x_A$ と表せるものとする。

- (3) $x_{A,out}$, $y_{A,out}$ を求めなさい。
- (4) $(NTU)_G$ を求めなさい。
- (5) $(HTU)_G = 0.500$ m として、必要な塔高さ Z [m] を求めなさい。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B 1-2 (1/2)	試験科目	熱力学・反応速度論
------	-------------	------	-----------

(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙4枚)。

設問1 単原子分子の完全気体に関して以下の問 (1) ~ (3) に答えなさい。なお, n は物質質量, N_A はアボガドロ数, R は気体定数 ($R=8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T は熱力学温度とする。

(1) 以下の空欄 (ア) ~ (ケ) に適切な数式を入れなさい。

図1に示すような体積 V の立方体の箱の中で, 質量 m の分子が nN_A 個並進運動する系を考える。速度 u で運動している一つの分子が, x 方向に対して垂直な壁に弾性衝突した場合, 衝突前の速度 u の x, y, z 成分をそれぞれ u_x, u_y, u_z とし, 衝突後の速度 u' の x, y, z 成分をそれぞれ u'_x, u'_y, u'_z とすると, $u'_x =$ (ア), $u'_y =$ (イ), $u'_z =$ (ウ) となるため, 分子の x 方向の運動量の変化は (エ) である。箱の中にある分子の速度の二乗平均を $\overline{u^2}$ で表し, その x, y, z 成分をそれぞれ $\overline{u_x^2}, \overline{u_y^2}, \overline{u_z^2}$ と表すと, $\overline{u_x^2} = \overline{u_y^2} = \overline{u_z^2} =$ (オ) となる。この関係から, 壁にかかる圧力は, $p =$ (カ) である。この系の内部エネルギー U は並進運動エネルギーの総和に等しいため, n, R および T で表すと, $U =$ (キ) となる。また, エンタルピーの定義 $H \equiv$ (ク) より, 圧力一定の下, 温度が ΔT だけ変化した際のエンタルピー変化 ΔH は, n, R および ΔT で表すと, $\Delta H =$ (ケ) となる。

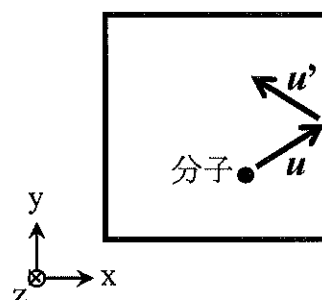


図1

- (2) ある単原子分子の完全気体 1.00 mol が, 等温可逆過程で体積が 3.00 倍に膨張した際のエントロピー変化 ΔS を, 有効数字3桁で求めなさい。
- (3) ある単原子分子の完全気体 1.00 mol が, 温度 700 K , 体積 $5.00 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ の始状態から断熱可逆過程で 3.00 倍に膨張した際の終状態温度 T_f とエンタルピー変化 ΔH を, それぞれ有効数字3桁で求めなさい。

設問2 標準状態において, 気体Aと気体Bから気体ABが生成する化学反応 ($A+B \rightarrow AB$) を考える。この反応の 280 K における平衡定数は $K_{280} = 1.00 \times 10^5$ であり, また標準反応エンタルピー $-\Delta H^\circ$ は温度に依存せず, $-64.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。以下の問 (1) ~ (3) について答えなさい。なお, 気体定数 $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とする。

- (1) 280 K における標準反応ギブスエネルギー ΔG° を, 有効数字3桁で求めなさい。
- (2) 350 K における平衡定数 K_{350} および標準反応エントロピー ΔS° を, それぞれ有効数字3桁で求めなさい。
- (3) この反応を化学電池として利用する場合, 理論上, 取り出し得る最大の電気エネルギー ε はどのように求められるかを, 50 字程度で説明しなさい。また, 350 K においてABが 1 mol 生成する際の ε を, 有効数字3桁で求めなさい。

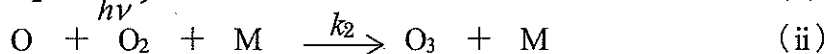
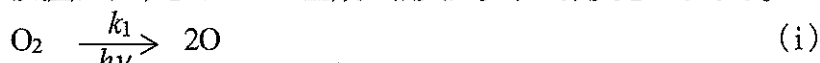
総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B 1-2 (2/2)	試験科目	熱力学・反応速度論
------	-------------	------	-----------

(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙 4 枚)。

設問3 次の文章を読み、以下の問 (1) ~ (3) に答えなさい。ただし、化学種Aの濃度を [A] で表す。

大気圏におけるオゾンの生成・消失は以下の素反応からなる。

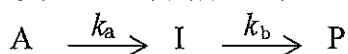


ここで、 $k_1 \sim k_4$ は反応 (i) ~ (iv) の反応速度定数であり、光エネルギー $h\nu$ は十分に供給されている。また、M は衝突することにより反応を媒介する窒素などの分子を示す。

- (1) $[\text{O}_3]$ および $[\text{O}]$ の変化速度を表す式を書きなさい。
- (2) $[\text{O}_3]$ および $[\text{O}]$ の変化速度に対して定常状態の近似を適用し、 $[\text{O}]$ を k_4 を用いずに、 $k_1, k_2, k_3, [\text{M}], [\text{O}_2], [\text{O}_3]$ を用いて表しなさい。
- (3) k_1 は、 k_3 よりも十分小さいことが知られている。一方、(2) において、 $[\text{O}]$ は k_4 を用いて表すことができる。このことと $k_1[\text{O}_2] \ll k_3[\text{O}_3]$ の近似を用いて、 $[\text{O}_3]$ を $k_1, k_2, k_3, k_4, [\text{M}], [\text{O}_2]$ を用いて表しなさい。

設問4 次の文章を読み、以下の問 (1) ~ (4) に答えなさい。ただし、化学種Aの濃度を [A]、時間を t で表す。

物質 A から中間体 I を経由して生成物 P が生成する反応を考える。



k_a と k_b は反応速度定数であり、各段階は不可逆な 1 次反応であるとする。また、A の初濃度を $[\text{A}]_0$ 、I および P の初濃度は 0 ($[\text{I}]_0 = [\text{P}]_0 = 0$) とする。

- (1) $[\text{A}], [\text{I}], [\text{P}]$ の変化速度を表す式を書きなさい。
- (2) $[\text{A}]$ の時間変化を表す式を求めなさい。
- (3) (1) と (2) の結果を用いると、

$$[\text{I}] = \frac{k_a}{k_b - k_a} \{ \exp(-k_a t) - \exp(-k_b t) \} [\text{A}]_0$$
 となる。 $[\text{P}]$ の時間変化を表す式を $k_a, k_b, [\text{A}]_0, t$ を用いて書きなさい。
- (4) $[\text{I}]$ が最大になる時間 t_{\max} を表す式を求めなさい ($k_a > k_b$ とする)。

総合化学院 総合化学専攻

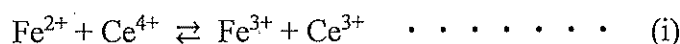
科目記号	B 1-3 (1/3)	試験科目	応用分析化学
------	-------------	------	--------

(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙 2 枚)。

設問 1 滴定に関する以下の問 (1), (2) に答えなさい。

(1) 酸化還元滴定に関する以下の文章を読み、問 1) ~ 3) に答えなさい。

Fe(II)を含む水溶液を Ce(IV)水溶液で滴定するとき、その酸化還元反応ならびに平衡定数 K は以下の式で表される。



$$K = \boxed{\text{(あ)}} \quad \dots \dots \dots \text{(ii)}$$

白金電極を用いると、溶液内の酸化体と還元体の濃度に応じ、25°Cでは次の $\boxed{\text{(い)}}$ の式によって定まる電位を示す。

$$E = E_{\text{Fe}^\circ} + 0.059 \log_{10} \boxed{\text{(う)}} \quad \dots \dots \dots \text{(iii)}$$

$$E = E_{\text{Ce}^\circ} + 0.059 \log_{10} ([\text{Ce}^{4+}] / [\text{Ce}^{3+}]) \quad \dots \dots \text{(iv)}$$

ここで E_{Fe° や E_{Ce° は $\boxed{\text{(え)}}$ と呼ばれ、その値は 1 M H_2SO_4 条件下で、それぞれ +0.68 V および +1.44 V である。これらの値と式(iii)および(iv)を用いると、 K の対数 ($\log_{10} K$) は $\boxed{\text{(お)}}$ と求められる。 K は極めて大きい値をとることから、反応式(i)の平衡が生成系にかたよっており、定量的に反応が進行することがわかる。(a) 平衡定数が大きい (反応が定量的である) ことは、滴定に必要な条件の一つである。

滴定曲線 (電位 E vs. Ce(IV)滴下量もしくは滴定率) の概略は、式(iii)と(iv)を用いて種々の滴定時点における E を計算することで得られる。このとき、反応が定量的に進行していることを利用すれば、 E は以下のように容易に計算可能である。

滴定率 10% (Fe²⁺の 10%が酸化) では $[\text{Fe}^{2+}] : [\text{Fe}^{3+}] = 9 : 1$ なので、式(iii)を用いて $E = \boxed{\text{(か)}}$ V, 99%では 0.798 V と求められる。当量点 (滴定率 100%) では、 $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Ce}^{3+}]$ かつ $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Ce}^{4+}]$ であることから、2 式を組み合わせると $\boxed{\text{(き)}}$ V と求められる。滴定率が 100%を超えると式(iv)から E を求めることができ、滴定率 101% (Ce⁴⁺が 1%過剰) では、 $\boxed{\text{(く)}}$ V, 150%では 1.422 V となる。これらの値から、当量点で E が飛躍的に上昇することがわかる。

- 1) 空欄 $\boxed{\text{(あ)}}$ ~ $\boxed{\text{(え)}}$ に適切な式または語句を入れなさい。ただし、 $\boxed{\text{(い)}}$ には人名が入る。
- 2) 空欄 $\boxed{\text{(お)}}$ ~ $\boxed{\text{(く)}}$ に当てはまる数値を、有効数字 3 桁で求めなさい。
- 3) 下線部(a)について、滴定に必要な他の条件を一つ挙げなさい。

(つづく)

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B 1-3 (2/3)	試験科目	応用分析化学
------	-------------	------	--------

(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙 2 枚)。

(2) エチレンジアミン四酢酸 (EDTA) に関する以下の文章を読み, 問 1) ~ 5) に答えなさい。

EDTA は様々な金属イオンと安定な錯体を形成するため, キレート滴定においてよく利用されている。水溶液中で完全にプロトン化した EDTA を H_4Y と表すと, H_3Y , H_2Y^{2-} , HY^{3-} および Y^{4-} に至るまでの 4 段階の酸解離平衡にあり, それぞれの酸解離定数 K_{a1} , K_{a2} , K_{a3} および K_{a4} は, $10^{-1.99}$, $10^{-2.67}$, $10^{-6.16}$ および $10^{-10.26} \text{ mol dm}^{-3}$ である。金属イオンとキレート錯体を形成する EDTA 化学種は Y^{4-} であるため, より多くの錯体を得るためには, EDTA 化学種の観点から pH は高く設定すべきといえる。一方で, (b) pH を高くしすぎると別の問題が生じてくる。そのため, キレート滴定において pH は非常に重要な要素となる。

- 1) HY^{3-} の酸解離定数 K_{a4} の定義式を書きなさい。
- 2) pH 4.5 でもっとも多く存在する EDTA 化学種を答えなさい。
- 3) EDTA の全濃度 $[Y]_T$ としたとき, Y^{4-} の分率 $[Y^{4-}]/[Y]_T$ を水素イオン濃度 $[H^+]$ と 4 つの酸解離定数 $K_{a1} \sim K_{a4}$ を用いて表しなさい。
- 4) 下線部 (b) の問題にはどのようなものがあるか述べなさい。
- 5) Ca^{2+} イオンを含む試料水 100 cm^3 を $0.0250 \text{ mol dm}^{-3}$ EDTA 水溶液で滴定したところ, 当量点までに 6.78 cm^3 を要した。 Ca^{2+} イオンの濃度を ppm で求めなさい。ただし, 有効数字は 3 桁とし, Ca の原子量は 40.1, 試料水の比重は 1.00 として計算すること。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B 1-3 (3/3)	試験科目	応用分析化学
------	-------------	------	--------

(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙 2 枚)。

設問 2 以下の問 (1), (2) に答えなさい。

(1) 光を用いた分析法に関する以下の問 1) ~ 3) に答えなさい。

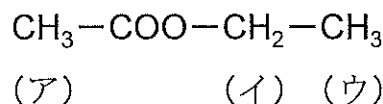
- 1) 次の①~⑤を適切な順序に並べて、蛍光測定装置 (蛍光光度計) の基本構成を完成させなさい。①分光器, ②信号処理・出力装置, ③試料, ④検出器, ⑤光源。ただし, 同じ番号を二度使っても良い。
- 2) 吸光度を測定することにより, その溶液の濃度を定量的に分析する方法を吸光光度法という。吸光光度法の定量性 (濃度に対する吸光度の直線性) は, ランベルト-ベールの法則に基づいている。したがって, 分析においては, ランベルト-ベールの法則が成り立たない場合は, 注意する必要がある。どのような場合, ランベルト-ベールの法則が成り立たなくなるか説明しなさい。
- 3) 蛍光と化学発光の共通点と相違点を説明しなさい。

(2) 下の文章を読み, 以下の問 1) ~ 3) に答えなさい。

NMR 法は, 構造に関する様々な情報が得られるが, もっとも重要な情報として (c) 化学シフトがある。これは主に原子核の周りの電子が外部磁場を遮蔽することによって生じる。今, ある化合物の ^1H NMR スペクトルを観測したところ, やや複雑な構造を持つ共鳴線が 7~8 ppm 近辺に見られた。このことはこの化合物が (け) を持つことを強く示唆している。同じ化合物の ^{13}C NMR スペクトルを観測した場合, 約 (こ) ppm の近辺に何本かの共鳴線がみられる可能性がある。また, ^1H NMR スペクトルにおいては, 共鳴線の多重度の原因となる (さ) も重要な情報になる。

1) 空欄 (け) ~ (さ) にあてはまる語句あるいは数値を書きなさい。

2) 下線部 (c) について, 酢酸エチル (右図) に存在する (ア) ~ (ウ) のプロトンの化学シフトを推察し, 高磁場側から順に並べなさい。



3) 前問の酢酸エチルにおいて, (イ) のプロトンの多重度はどのようになるか, シングレット, ダブルレット, トリプレット, カルテットのいずれかで答えなさい。

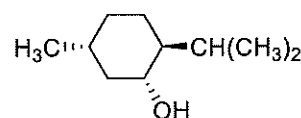
総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B 1-4 (1/2)	試験科目	応用有機化学
------	-------------	------	--------

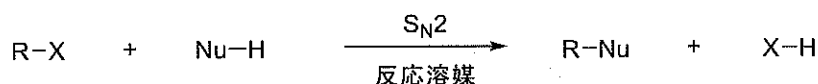
(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙2枚)。

設問1 以下の問 (1) ~ (4) に答えなさい。

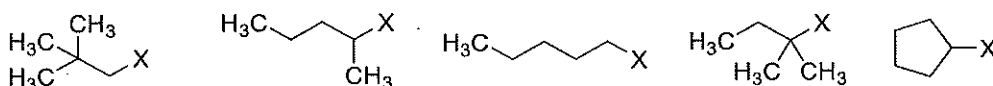
- (1) 右のメントールの2つのいす型配座を書き、
どちらがより安定か理由とともに答えなさい。



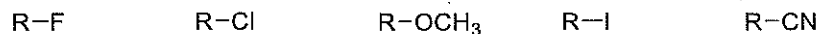
- (2) 以下の S_N2 反応について最も反応速度を増加させる1) アルキル基 (R) を含む反応基質 (R-X), 2) 脱離基 (X) を含む反応基質 (R-X), 3) 求核試薬 (Nu-H), 4) 反応溶媒をそれぞれの選択肢の中から1つ選び答えなさい。



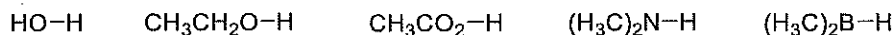
- 1) アルキル基 (R) の異なる反応基質 (R-X)



- 2) 脱離基 (X) の異なる反応基質 (R-X)



- 3) 求核試薬 (Nu-H)



- 4) 反応溶媒

ベンゼン, ヘキサン, アセトニトリル, エタノール, クロロホルム

- (3) 以下の化合物を指定された順に「<」の記号を用いて並べなさい。(小<大, 弱<強)

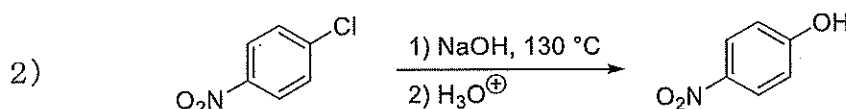
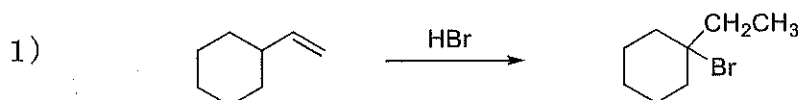
- 1) 【酸性度の増加する順 (酸の弱い順)】

エタノール・安息香酸・酢酸・*p*-トルエンスルホン酸・フェノール

- 2) 【塩基性度の増加する順 (塩基の弱い順)】

アンモニア・ピロール・ジエチルアミン・リチウムジイソプロピルアミド・アニリン

- (4) 以下に示す反応の反応機構を曲がった矢印を用いて示しなさい。

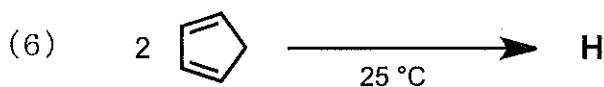
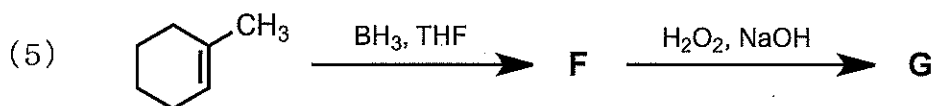
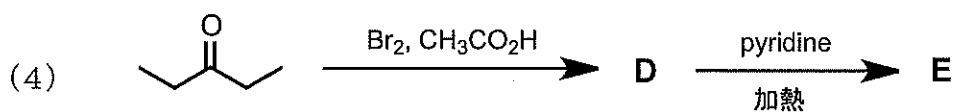
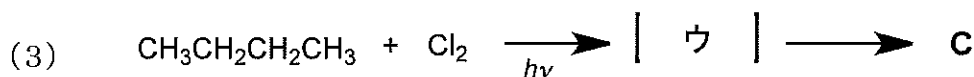
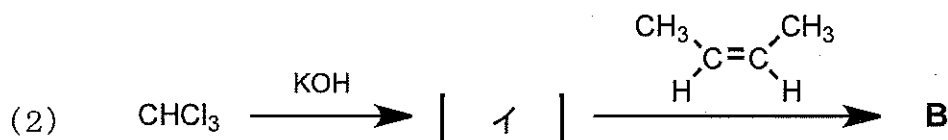
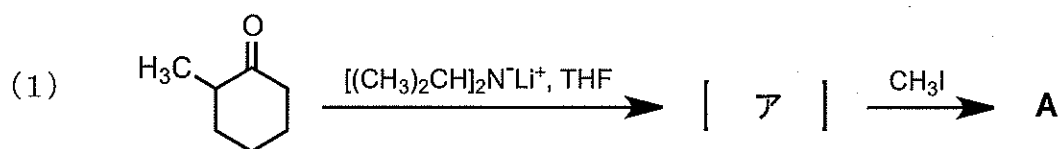


総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B 1-4 (2/2)	試験科目	応用有機化学
------	-------------	------	--------

(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙2枚)。

設問2 以下の反応 (1) ~ (6) の主生成物 **A**~**H**, および反応 (1) ~ (3) の炭素原子を含む反応性中間体**ア**~**ウ**の構造式を書きなさい。なお, **B** および**F**~**H**については立体構造がわかるように書きなさい。



総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B 1 - 5 (1 / 4)	試験科目	生化学
------	-------------------	------	-----

(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること(答案用紙3枚)。

設問1 微生物では、グルコースは解糖系と TCA 経路に加えペントースリン酸経路でも代謝される。以下の問 (1) ~ (5) に答えなさい。

- (1) 解糖系では基質レベルのリン酸化により ATP が生成する反応が 2 つ存在する。それらの基質名と生成物名を各々答えなさい。
- (2) 解糖系における最初の酸化還元反応で NAD^+ が還元され NADH が生成する。この反応の基質名と生成物名を答えなさい。また、生じた NADH は酸素存在下では電子伝達系で酸化されるが、酸素が無い条件ではリサイクルのため発酵と呼ばれる過程でピルビン酸の還元を用いられる。その際生成する代表的化合物 2 つについて名称と構造を各々答えなさい。
- (3) ピルビン酸脱水素酵素複合体の反応に必要な補酵素の名称を全て答えなさい(略称でもよい)。
- (4) ペントースリン酸経路の役割を 3 つ答えなさい。
- (5) ペントースリン酸経路の反応に関与する酵素の名称を 3 つ答えなさい。

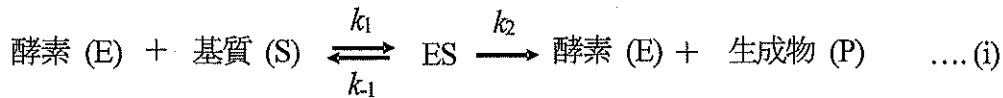
総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B 1-5 (2/4)	試験科目	生化学
------	-------------	------	-----

(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること(答案用紙3枚)。

設問2 Michaelis-Menten 式は反応式 (i) から $v = \frac{k_2 [E]_t [S]}{[S] + K_m}$ と導かれる。

なお v は反応速度, $[E]_t$ は全酵素濃度, $[S]$ は基質濃度, $K_m = \frac{k_2 + k_{-1}}{k_1}$ とする。



- (1) Michaelis-Menten 則を満たす酵素を用いて, 初期基質濃度と一定時間反応後の生成物濃度の関係を調べたところ図1の結果を得た。この図を用いて K_m 値を求めなさい。また, その方法を答案用紙のグラフに線などを記入することにより示しなさい。さらに同じ実験において, 酵素濃度を半分にした場合に予想される結果を答案用紙のグラフに X 印で, また酵素濃度と反応時間を各々半分にした場合に予想される結果を答案用紙のグラフに Δ 印で記入し, 各々その理由も記載しなさい。

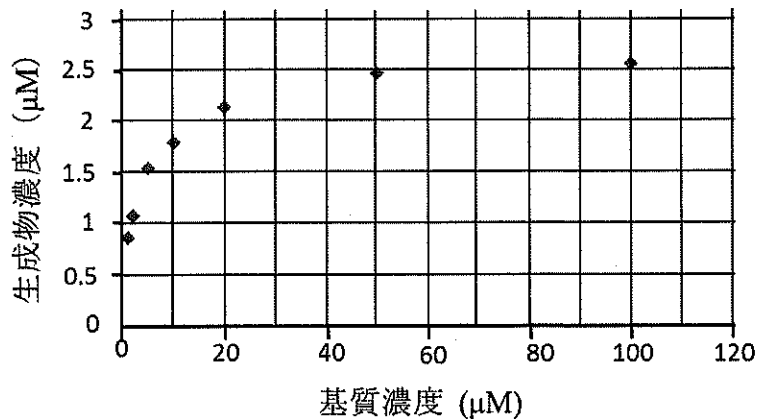


図1 基質濃度と生成物濃度の関係

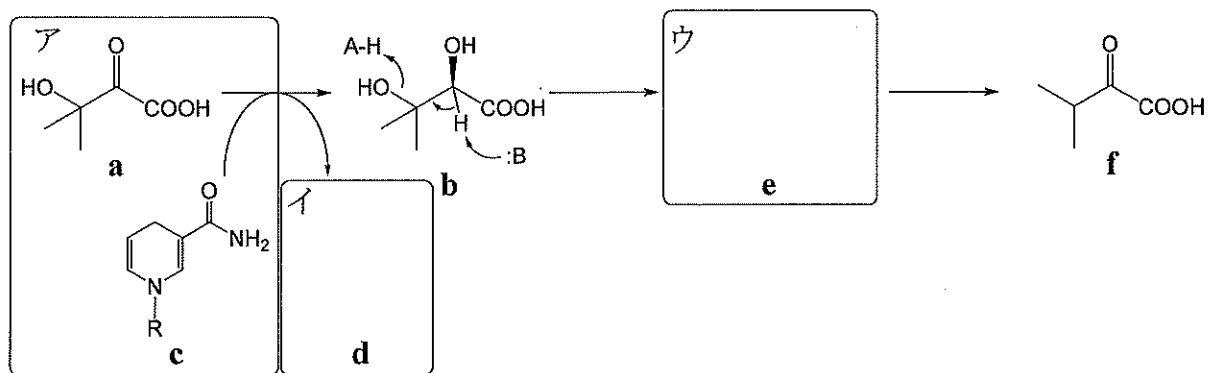
- (2) K_m 値が基質に対する親和性を示す指標に用いられることが多い。その理由を答えなさい。
- (3) Michaelis-Menten 式から Lineweaver-Burk 式を導きなさい。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B 1 - 5 (3 / 4)	試験科目	生化学
------	-------------------	------	-----

(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること(答案用紙3枚)。

設問3 あるアミノ酸の生合成に関与する以下の酵素反応について、次の問(1)～(3)に答えなさい。なおH-Aは酸触媒を、:Bは塩基触媒を示す。



- (1) 経路中、還元酵素によって基質 **a** が補酵素 NADPH (**c**) によって還元され生成物 **b** ができる。反応機構を示す矢印を答案用紙の **ア** に書きなさい。また、反応後の補酵素 **d** の構造を **c** と同様に置換基 R を用いて答案用紙の **イ** に書きなさい。
- (2) 続く酵素反応では基質 **b** から生成物 **f** が生成する。中間体 **e** の構造を答案用紙に書きなさい。また、中間体 **e** から生成物 **f** への反応機構を示す矢印を答案用紙の **ウ** に書きなさい。

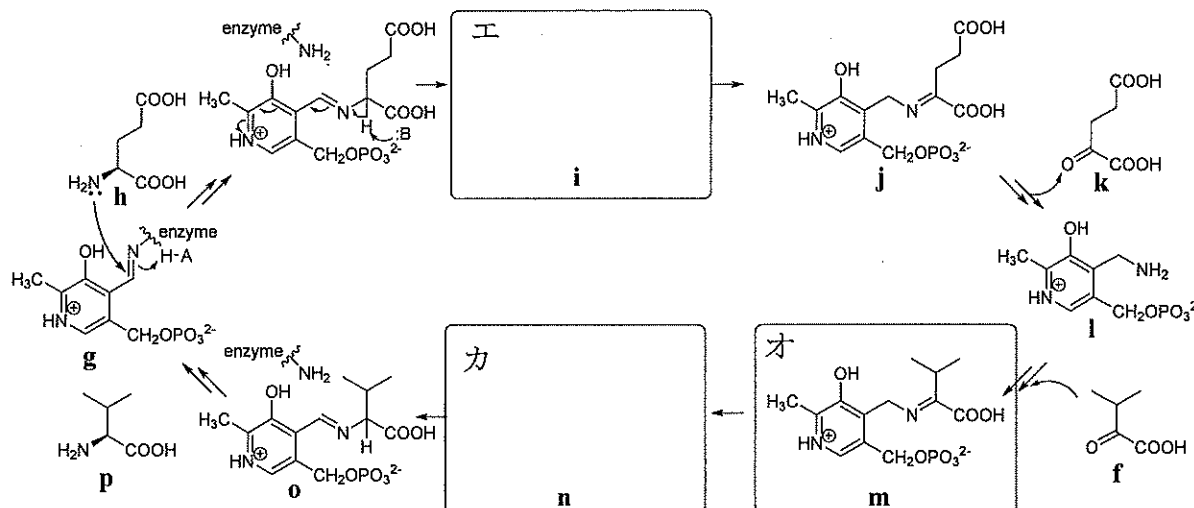
(つづく)

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B 1 - 5 (4 / 4)	試験科目	生化学
------	-----------------	------	-----

(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙3枚)。

(3) 前述の生成物 **f** はさらに下図のアミノ基転移酵素によってアミノ酸 **p** へと変換される。この酵素は側鎖にアミノ基をもつアミノ酸残基に補酵素ピリドキサール-5'-リン酸 (PLP) が結合した **g** から始まる触媒サイクルで、まずアミノ酸 **h** から PLP にアミノ基転移反応が起こり、**k** と **l** (ピリドキサミン-5'-リン酸, PMP) が生成する。続く基質 **f** へのアミノ基転移反応により生成物 **p** を生成する。以下の問 1) ~ 3) に答えなさい。



1) 中間体 **i** の構造と中間体 **j** への反応機構を示す矢印を答案用紙の **エ** に書きなさい。中間体 **m** から **n** への反応機構を示す矢印を答案用紙の **オ** に書きなさい。また、中間体 **n** の構造と中間体 **o** への反応機構を示す矢印を答案用紙の **カ** に書きなさい。

2) 下線で示した側鎖にアミノ基を持つアミノ酸について、アミノ酸の名称、三文字表記、一文字表記、側鎖の構造を答えなさい (側鎖はアミノ酸の構造を完成させるように書きなさい。ただし立体化学は無視してよい)。また、アミノ酸 **h** および **p** の名称、三文字表記、一文字表記を答えなさい。

3) 本反応では **h** のアミノ基転移反応によって TCA 経路の化合物 **k** が生成する。タンパク質を構成するアミノ酸 (**h** を除く) の内、アミノ基転移反応によって解糖系と TCA 経路の化合物になるもの 2 つについて、アミノ酸の名称、三文字表記、一文字表記、側鎖の構造を答えなさい。ただし、側鎖の構造は 2) と同様の表記法に従って答えなさい。