

2021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2年8月20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	3
B1-2	熱力学・反応速度論	3	3
B1-3	応用分析化学	2	2
B1-4	応用有機化学	2	5
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3枚)。

設問1 図1の逆浸透法によるプロセスによる海水の脱塩を実施する。図に示すデータを用いて、以下の問(1)～(3)に答えなさい。

- (1) 脱塩水の生成速度 D [kg h^{-1}]を求めなさい。
- (2) プロセスの廃液の流量 B [kg h^{-1}]を求めなさい。
- (3) 逆浸透セル出口の濃縮塩水のリサイクルされる割合 $R/(R+B)$ の値を求めなさい。

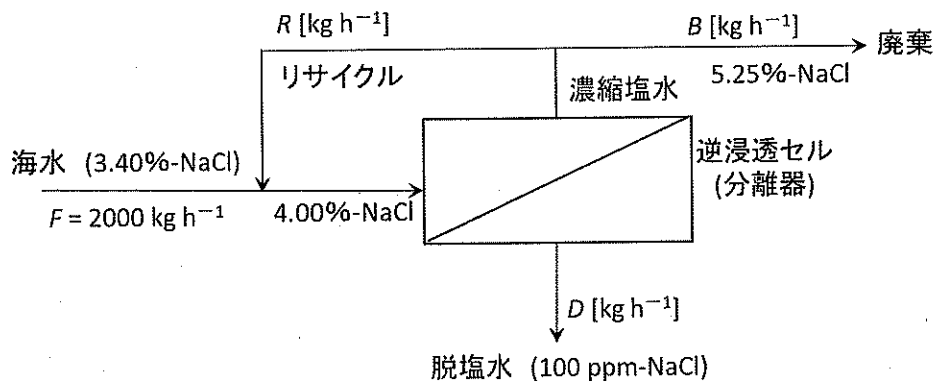


図1 逆浸透法による海水の脱塩プロセスフロー

設問2 常圧下、燃焼炉を用いて除熱しながら水素 2.00 kgを過剰率100%の空気を用いて完全燃焼させた。次の問(1)と(2)に答えなさい。ただし、燃焼前後の気体の温度はそれぞれ 298.2 K, 873.2 Kである。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 (H_2), -285.83 (液体 H_2O)
 0 (O_2), 0 (N_2)
 定圧モル比熱 C_{pG} [$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$] : 75.4 (液体 H_2O), 36.3 (気体 H_2O)
 29.1 (H_2), 27.9 (O_2), 28.3 (N_2)
 水の蒸発熱 ΔH_v [kJ mol^{-1}] : 40.7 (正常沸点373.2 Kにおける値)

- (1) 燃焼排ガス中の各成分の物質質量[mol]を求めなさい。
- (2) 除熱量[kJ]を求めなさい。

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3枚)。

設問3 A-B 混合液の多段式連続蒸留塔による蒸留について考える。0.600 のモル分率で A を含む混合液を 100 kmol h^{-1} で蒸留塔に供給し、塔頂より 95.0 mol% の A の留出液を、塔底より 95.0 mol% の B の缶出液を得たい。以下の問 (1) ~ (5) に答えなさい。

- (1) 塔頂からの留出液の流量 $D [\text{kmol h}^{-1}]$ と塔底からの缶出液の流量 $W [\text{kmol h}^{-1}]$ を答えなさい。
- (2) A の B に対する比揮発度は一定とみなすことができ、図は比揮発度が一定であるとして描いた A-B 系の x - y 線図である。A の B に対する比揮発度を答えなさい。
- (3) McCabe-Thiele の作図法を用いて蒸留塔の理論段数等を求める際には、 x - y 線図に種々の操作線を描く必要がある。以下の 1) ~ 4) の操作線の式を求め、 $y = Cx + D$ (C, D は定数) の形で答えなさい。ただし、 x と y はそれぞれ液中および蒸気中の A のモル分率を表す。
 - 1) 最小理論段数を求めるための操作線。
 - 2) 原料を沸点の液として蒸留塔に供給し、還流比を最小還流比とした場合の濃縮部操作線。
 - 3) 還流比を 3.00 とした場合の濃縮部操作線。
 - 4) 原料を沸点の蒸気として蒸留塔に供給し、還流比を 2.00 とした場合の回収部操作線。
- (4) 原料を沸点の蒸気として蒸留塔に供給し、還流比を 2.00 とした場合に必要な理論段数と原料供給段を、解答用紙の x - y 線図を用い、McCabe-Thiele の作図法により求め、答えなさい。
- (5) 段効率が 0.70 の場合、(4) の条件での蒸留を実施するために実際に必要な段数を答えなさい。

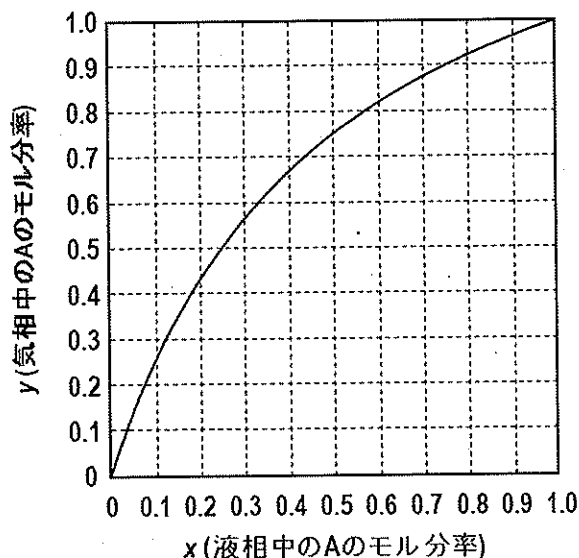


図2 A-B 系の x - y 線図

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B 1-2 (1/3)	試験科目	熱力学・反応速度論
------	-------------	------	-----------

(注) 全設問に解答すること。解答は設問ごとに分けて別の答案用紙に記入すること (答案用紙3枚)。

設問1 次の問(1), (2)に答えなさい。

(1) ある系内の気体の圧力, 体積, 温度, 物質質量, 内部エネルギー, エンタルピーをそれぞれ p , V , T , n , U , H と表記する。また, 気体定数を R と表記する。以下の問1) ~ 3) に答えなさい。

- 1) 定容熱容量 C_v , 定圧熱容量 C_p , 内圧 π_T のそれぞれの定義を偏導関数を用いて示しなさい。
- 2) 完全気体の $C_p - C_v$ と π_T をそれぞれ偏導関数を用いなくて示しなさい。
- 3) 状態方程式 $p = nRT/V - an^2/V^2$ が成り立つ気体の $C_p - C_v$ と π_T をそれぞれ偏導関数を用いなくて示しなさい。ただし, a は定数である。

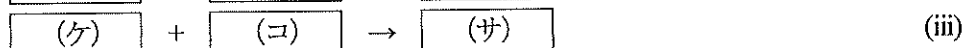
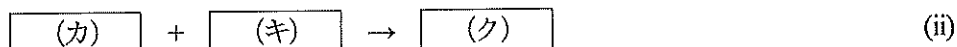
(2) 温度 370 K で動作する電池 $A(s) | AX_2(aq) || BX(aq) | B(s)$ を考える。ここで, $A(s)$ と $B(s)$ はそれぞれ2族および1族の金属であり, $AX_2(aq)$ と $BX(aq)$ はそれぞれ水溶液中での A と B のハロゲン化物電解質である。また, 水溶液中電解質の活量は1であるとする。以下の問1) ~ 4) に答えなさい。

1) 以下の空欄 (ア) ~ (チ) に適切な語句または数式を入れなさい。

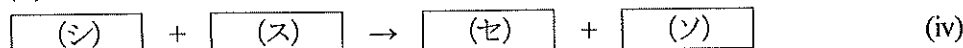
電池のある微視的状態の数を W とするとき, 統計的エントロピー S は W と定数 c を用いて次のように表される。

$$S = \boxed{\text{ア}} \quad (\text{i})$$

$\boxed{\text{イ}}$ と呼ばれる定数 c に $\boxed{\text{ウ}}$ を掛けると気体定数 $R (= 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$ になる。したがって, 電極に用いた金属原子 1.00 mol が3種類の構造をとる場合の S は $\boxed{\text{エ}}$ J K^{-1} である。また, $\boxed{\text{ウ}}$ と $\boxed{\text{オ}}$ の積はファラデー定数 $F (= 96500 \text{ C mol}^{-1})$ である。電子を e^- と表記するとき, 2つの電極で起こる還元半反応は以下のように表される。



式(ii)から式(iii)を差し引くことにより, 全体としての電池反応は以下となる。



式(ii)と式(iii)の標準電極電位をそれぞれ $E^\circ(\text{ii})$ と $E^\circ(\text{iii})$ するとき, この電池の標準電池電位 (起電力) E°_{cell} は $\boxed{\text{タ}}$ である。したがって, 式(iv)の標準反応ギブズエネルギー $\Delta_r G^\circ$ は E°_{cell} を用いて以下となる。

$$\Delta_r G^\circ = \boxed{\text{チ}} \quad (\text{v})$$

2) 電池から自発的に電気エネルギーを取り出すことができる場合の E°_{cell} には, 以下のいずれかが成り立つのか選び, 記号で答えなさい。

- (vi) $E^\circ_{\text{cell}} < 0$ (vii) $E^\circ_{\text{cell}} = 0$ (viii) $E^\circ_{\text{cell}} > 0$

3) $BX(aq)$ のみの濃度を3倍に増やした電池の電池電位を E_{cell} とする。 $E_{\text{cell}} - E^\circ_{\text{cell}}$ を計算しなさい。

4) 9.65 kJ mol^{-1} の電気エネルギーを取り出すことができる電池の電池電位 E_{cell} を計算しなさい。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B 1-2 (2/3)	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 3 枚)。

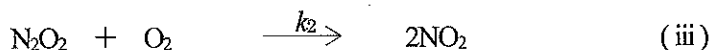
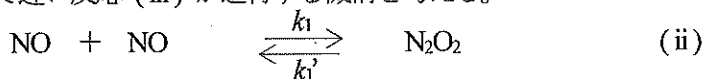
設問2 次の文章を読み、以下の問 (1) ~ (3) に答えなさい。ただし、化学種 A の濃度を [A] で表す。

NO と O₂ から NO₂ が生成する反応 (i) において、実験によって以下の結果を得た。

初濃度[NO] (mol L ⁻¹)	初濃度[O ₂] (mol L ⁻¹)	初速度 (mol L ⁻¹ s ⁻¹)
1.00 × 10 ⁻⁴	1.00 × 10 ⁻⁴	2.80 × 10 ⁻⁶
1.00 × 10 ⁻⁴	3.00 × 10 ⁻⁴	8.40 × 10 ⁻⁶
2.00 × 10 ⁻⁴	3.00 × 10 ⁻⁴	3.36 × 10 ⁻⁵

(1) 反応速度 $v = k[\text{NO}]^n[\text{O}_2]^m$ としたとき、上記実験結果より n と m 、全体の反応次数および k の値を求めなさい。

(2) 反応 (i) の反応機構として、反応 (ii) のような平衡がまず存在し (平衡定数 K)、これに引き続いて遅い反応 (iii) が進行する機構を考える。

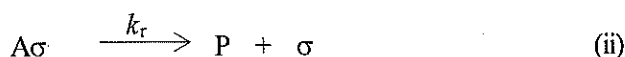
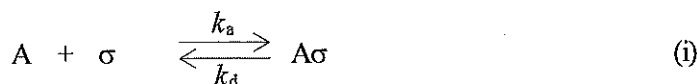


これらから反応次数を求め、求まる反応次数が問 (1) で求めた反応次数と一致することを示しなさい。

(3) 反応 (i) は、温度が上昇すると反応速度が小さくなることが知られている。考えられる機構について説明しなさい。

設問3 次の文章を読み、以下の問 (1) ~ (4) に答えなさい。

固体触媒を用いたヘキサン (A) の接触分解反応は、固体触媒の活性サイトを σ 、活性サイトに吸着した A を $A\sigma$ と表すと、次に示す素過程で表すことができる。



ここで、 k_a は吸着速度定数、 k_d は脱離速度定数、 k_r は表面反応速度定数を示す。また、単位質量当たりの全活性サイト数を $[\sigma]_0$ 、空の活性サイト数を $[\sigma]$ 、吸着した A のサイト数を $[A\sigma]$ とする。

(1) A の濃度を $[A]$ としたとき、 $A\sigma$ の生成速度 ($d[A\sigma]/dt$) を表す式を書きなさい。

(2) 定常状態近似を用いて反応速度 r を $[A]$ 、 $[\sigma]_0$ 、 k_a 、 k_d 、 k_r を用いて表しなさい。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B 1-2 (3 / 3)	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 3 枚)。

(3) ヘキサン濃度が十分小さいとき, (2) の反応速度式は $r = k_{\text{obs}}[A]$ と表すことができる。 k_{obs} を $[\sigma]_0$, k_a , k_d , k_f を用いて表しなさい。

(4) 900 K におけるヘキサン接触分解反応の k_{obs} の値は 850 K における k_{obs} の値の 2.60 倍であった。 k_{obs} の温度依存性がアレニウスの式に従うとき, 反応の活性化エネルギー E を有効数字 3 桁で求めなさい。ただし, 気体定数 $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とする。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B1-3 (1/2)	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)。

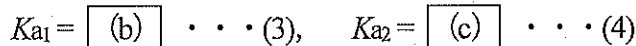
設問1. 以下の文を読み、問(1)～(5)に答えなさい。なお、 $K_{sp}=1.70 \times 10^{-9} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ 、 $K_{a1}=5.60 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ 、 $K_{a2}=5.42 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ である。

難溶性のシュウ酸カルシウム CaC_2O_4 は、尿路結石の主成分であることが知られており、その沈殿生成の動態は溶解平衡ならびに酸解離平衡に基づいて知ることができる。

シュウ酸カルシウムの溶解平衡は以下の(1)式で与えられ、溶解度積は(2)式で定義される。



また、シュウ酸イオン $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ は水と反応し、シュウ酸水素イオン HC_2O_4^- およびシュウ酸 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ を生成する。シュウ酸の2つの酸解離定数は以下の式で定義される。



このことから、シュウ酸カルシウムの溶解度は pH に依存することが分かる。いま、シュウ酸カルシウムのモル溶解度を $S (\text{mol dm}^{-3})$ とすると、カルシウムとシュウ酸の物質収支より、以下の式が与えられる。

$$S = \boxed{\text{(d)}} = \boxed{\text{(e)}} \cdots (5)$$

(3)～(5)式より、シュウ酸イオン濃度 $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ を、 S 、水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ および2つの酸解離定数を用いて表すと(6)式が得られる。

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \boxed{\text{(f)}} \cdots (6)$$

さらに、(2)、(5)、(6)式より、 S を水素イオン濃度の関数として表すと(7)式が得られる。

$$S = \boxed{\text{(g)}} \cdots (7)$$

(a) 生体内のように pH が一定に保たれている条件下では、(7)式よりシュウ酸カルシウムの溶解度を求めることが可能である。一方、シュウ酸カルシウムを純水に溶解する場合、状況はやや複雑であり、さらに (c) 電荷均衡の式と $\boxed{\text{(h)}}$ の2つの式を用いて pH を決定し、 S を求める必要がある。

- (1) 空欄 $\boxed{\text{(a)}}$ ～ $\boxed{\text{(h)}}$ を埋めなさい。なお、空欄 $\boxed{\text{(b)}}$ と $\boxed{\text{(c)}}$ については、 K_{a1} と K_{a2} の値に注意して答えなさい (順不同ではない)。
- (2) 下線部 (a) について、シュウ酸カルシウムの溶解やシュウ酸の酸解離に影響を与えない緩衝剤を用いて pH を 7.4 に保ったときのモル溶解度 S を有効数字2桁で求めなさい。
- (3) (2) の水溶液に、シュウ酸イオン濃度 $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ が $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ になるようにシュウ酸塩を添加した。このときのカルシウムイオン濃度 $[\text{Ca}^{2+}]$ を有効数字2桁で求めなさい。
- (4) (3) のような塩の添加効果の名称を答えなさい。
- (5) 下線部 (c) について、純水にシュウ酸カルシウムを溶解した場合の電荷均衡の式を書きなさい。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B1-3 (2/2)	試験科目	応用分析化学
------	------------	------	--------

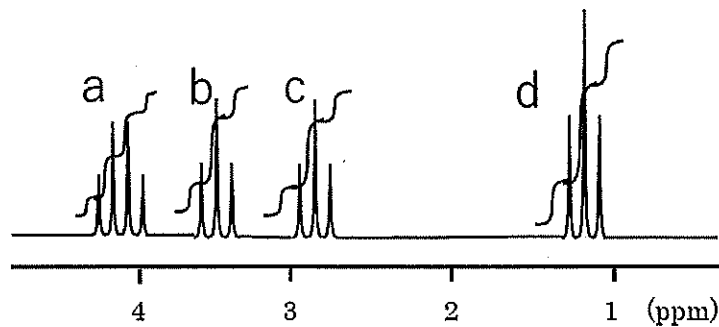
(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙2枚)。

設問2 問(1), (2)に答えなさい。

(1) 化合物 X のモル質量は 856 g mol^{-1} , 水溶液の波長 600 nm におけるモル吸光係数は $1.00 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ である。X の $2.40 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ 水溶液について, 以下の 1) ~ 4) を有効数字 3 桁で求めなさい。

- 1) 光路長 1.00 cm セルを用いて波長 600 nm の光で測定したときの吸光度
- 2) 光路長 0.500 cm セルを用いて波長 600 nm の光で測定したときの透過率
- 3) 光路長 2.00 cm セルを用いて波長 600 nm の光を強度 600 で入射したときの透過光の強度
- 4) 百万分率 (ppm) 濃度 (ただし, 水溶液の比重は 1 としよ)

(2) Br を含む化合物 Y の構造解析を行った。FT-IR スペクトルには, $1140, 1200$ および 1730 cm^{-1} に大きな吸収が見られた。また, 下図のような ^1H NMR スペクトルが得られた。以下の問 1) ~ 4) に答えなさい。



- 1) FT-IR の結果から, 化合物 Y に含まれている官能基を答えなさい。
- 2) 以下の文中の空欄 (ア) ~ (キ) を埋めなさい。なお, (エ) ~ (キ) は a, b, c, d のいずれかで答えなさい。

^1H NMR スペクトル中の a, b, c の共鳴線はその (ア) から (イ) 基であり, さらに共鳴線 d は (ウ) 基であることが分かる。また, 共鳴線の構造から, 共鳴線 (エ) と (オ) および共鳴線 (カ) と (キ) はそれぞれ隣同士の基であることは明白である。

- 3) 共鳴線 a は大きく低磁場シフトしている。結合している元素を答えなさい。
- 4) 化合物 Y の構造式を書きなさい。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B1-4 (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5枚)。

設問1 以下の有機化合物の反応性について書かれた文章を読み、問(1)～(5)に答えなさい。

アルコールや有機ハロゲン化物を出発物質とすると様々な化合物を合成することができる。例えば (*R*)-2-オクタノールをエーテル中、 PBr_3 と反応させると、化合物 **A** が得られる。また (*R*)-2-オクタノールをピリジン中、*p*-TsClと反応させると、化合物 **B** が得られる。化合物 **A** とナトリウムエトキシドを反応させると、求核置換反応が進行し、化合物 **C** が立体選択的に得られる。このような反応を、ア とよぶ。一方で、1-メチルシクロヘキサノールに対してピリジン中、 POCl_3 と反応させると脱離反応が進行し、化合物 **D** が得られる。このような反応を、イ とよぶ。また、(*S*)-3-クロロ-3-メチルオクタンをエタノール中、水と反応させると求核置換反応が進行し、エナンチオマーの関係にある化合物 **E** と **F** が1:1の混合物として得られる。このような反応を、ウ とよぶ。

- (1) 化合物 **A**～**F** の構造式を立体化学がわかるように書きなさい。
- (2) 空欄 **ア**～**ウ** に当てはまる用語を下記から選んで答えなさい。

[$\text{S}_{\text{N}}1$ 反応・ $\text{S}_{\text{N}}2$ 反応・E1反応・E2反応・E1cB反応・ $\text{M}_{\text{M}}2$ 反応・Hammond反応・Michael反応]

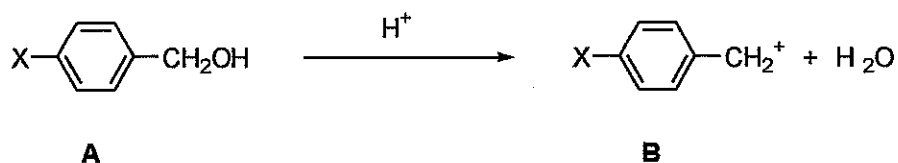
- (3) (*R*)-2-オクタノールから化合物 **A** ができる反応機構を、電子の動きを示す曲がった矢印を用いて説明しなさい。
- (4) 1-メチルシクロヘキサノールから化合物 **D** ができる反応機構を、電子の動きを示す曲がった矢印を用いて説明しなさい。
- (5) (*S*)-3-クロロ-3-メチルオクタンから化合物 **E** と **F** が得られる反応機構を、電子の動きを示す曲がった矢印を用いて説明しなさい。

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5枚)。

設問2 芳香環上の置換基効果に関する以下の問(1)～(3)に答えなさい。



- (1) 置換基(X)をH, CH₃, CH₃O, NO₂, Clとしたとき, 反応性の大きさはどのように変化するか。不等号を用いて置換基を順に並べなさい。
- (2) 置換基(X)がCH₃Oであるときのカルボカチオン(B)の共鳴構造式を書きなさい。
- (3) A(X=H)をアニソール(CH₃OC₆H₅)に溶解し酸触媒を加えると2種類の生成物が得られた。その構造式を書きなさい。

設問3 トルエンから *m*-および *p*-プロモ安息香酸を合成する方法を, それぞれ化学反応式を用いて答えなさい。ただし, 途中生成する異性体は分離できるものとする。

設問4 *m*-および *p*-プロモトルエンをそれぞれ高温でNaOH水溶液と反応させると, 2種類あるいは3種類のクレゾール(CH₃C₆H₄OH)が得られた。この反応を出発物の構造に注意して説明しなさい。

設問5 アニソール(CH₃OC₆H₅)をBirch還元の後, 酸触媒で加水分解すると2-シクロヘキセノンに変換できる。この反応の反応機構を曲がった矢印を使って説明しなさい。

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 以下の文章は微生物のグルコース代謝について述べたものである。問(1)～(6)に答えなさい。

(A) D-グルコースは、解糖系で (B) ピルビン酸へと変換される。その際、(C) 基質レベルのリン酸化により ADP から ATP が生成するが、(D) NADH も 1 分子生成する。酸素存在下では、この NADH は (E) TCA 回路で生成する NADH 同様に酸素を最終的な電子受容体として酸化され ATP 合成に用いられる。グルコースの代謝経路としては、(F) ペントースリン酸経路も知られている。

- (1) 下線 (A) で示した D-グルコースは、水溶液中で α アノマーと β アノマーの 2 種類存在する。その理由を書きなさい。
- (2) 下線 (B) で示したピルビン酸の構造式を書きなさい。
- (3) 下線 (B) のピルビン酸が生成する際、下線 (C) で示した基質レベルのリン酸化が行なわれる。この反応に関与する酵素名と基質名を書きなさい。
- (4) 酸素の無い条件下では、下線 (D) で示した NADH を酸化できない。そこで微生物の一部では、下線 (B) のピルビン酸を、下線 (D) で示した NADH で還元することによりリサイクルを行っている。その際生成する代謝産物 2 つについて、それぞれ化合物名とその構造式を書きなさい。
- (5) 下線 (E) の TCA 回路の初発反応を触媒する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書きなさい (略称でもよい)。
- (6) 下線 (F) のペントースリン酸経路の役割を 3 つ書きなさい。

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
------	-----------------	------	-----

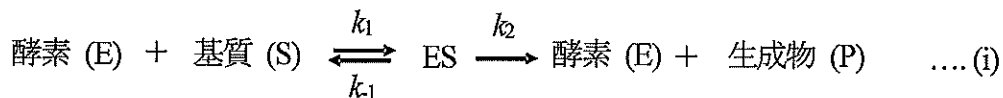
(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること(答案用紙3枚)。

設問2 酵素に関する以下の問(1)～(3)に答えなさい。

(1) 多くの酵素反応では、酵素の特定のアミノ酸側鎖が関与する酸-塩基触媒作用により反応が開始する。この酸-塩基触媒作用に関与する代表的なアミノ酸5つについて、アミノ酸の名称、三文字表記、一文字表記、側鎖の構造を答案用紙に書きなさい。

(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。



Michaelis-Menten 則に従う酵素を用いて、初期基質濃度と反応(酵素濃度 $0.5 \mu\text{M}$, 反応時間 1 分間)後の生成物濃度の関係を調べたところ下記の結果を得た。この表と答案用紙のグラフを用いて、2つの異なる方法で K_m 値と k_{cat} 値を求めなさい。

初期基質濃度と生成物濃度の関係

初期基質濃度 (mM)	生成物濃度 (mM)
0.1	0.010
0.2	0.017
0.5	0.028
1	0.036
2	0.042
5	0.046
10	0.048

(3) K_m 値が基質に対する親和性を示す指標に用いられる場合が多い。その理由を書きなさい。

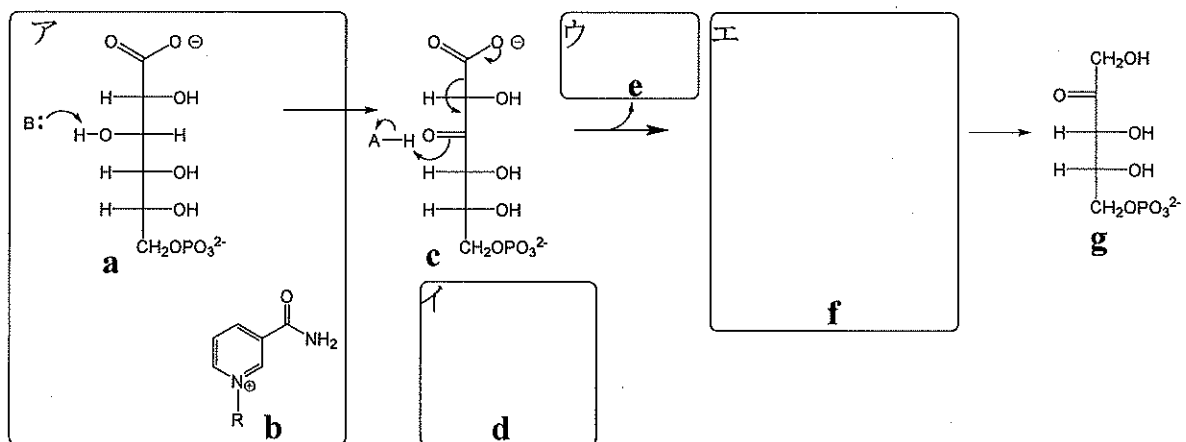
総合化学院 総合化学専攻

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 酵素反応に関する以下の問(1), (2)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) ペントースリン酸経路に関与する6-ホスホグルコン酸デヒドロゲナーゼの反応機構を下図に示す。以下の問1)~4)に答えなさい。



1) 反応初期では、6-ホスホグルコン酸 (a) が補酵素 NADP⁺ (b) によって酸化され中間体 c 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) 続いて中間体 c から気体分子 e と中間体 f とができる。e の化学式を答案用紙の **ウ** に答えなさい。また、中間体 f の構造と生成物 g への反応機構を示す矢印を答案用紙の **エ** に書きなさい。

3) 生成物 g のエナンチオマーの構造とエピマーの構造を2つ答案用紙に書きなさい。また、解答した2つのエピマー同士の関係を示す用語を答えなさい。

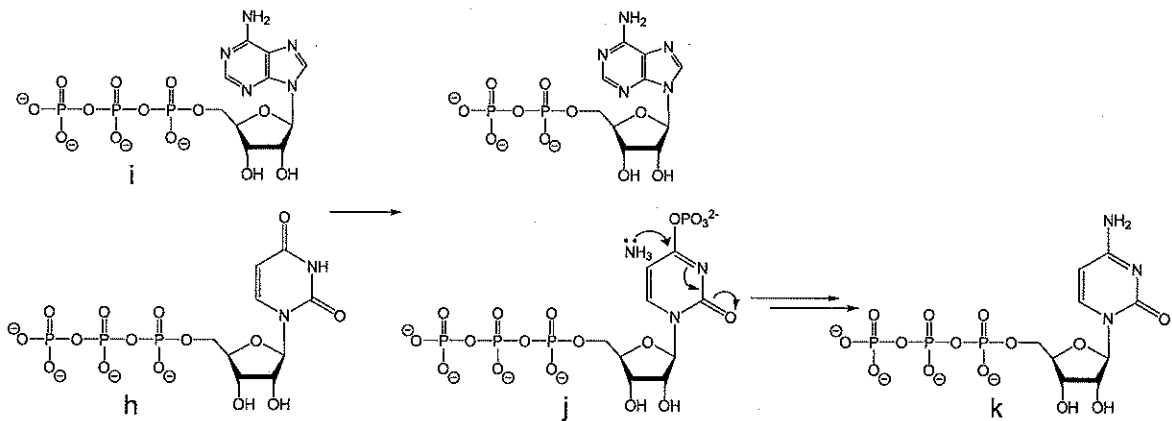
4) 糖およびその関連化合物の立体化学の表記には、DL 表記法が用いられることが多い。フィッシャー投影式で描いた構造式から DL 表記を決定する方法を答えなさい。また、図の6-ホスホグルコン酸 (a) は D と L のどちらであるか答えなさい。

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)。

(2) 核酸の代謝で UTP (h) から CTP (k) への反応を触媒する酵素の反応機構を下図に示す。以下の問 1) ~ 3) に答えなさい。



- 1) 本反応では、始めに UTP (h) が ATP (i) によってリン酸化し、中間体 j が生成する。反応機構を書きなさい。
- 2) 中間体 j から生成物 k への反応について反応機構を書きなさい。この際、三リン酸部分は PPP と省略すること。
- 3) UTP, CTP, ATP について、それぞれ対応する塩基の名称を書きなさい。