

# 平成31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。

平成30年8月8日(水) 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	2
B1-3	応用分析化学	3	2
B1-4	応用有機化学	2	3
B1-5	生化学	4	3

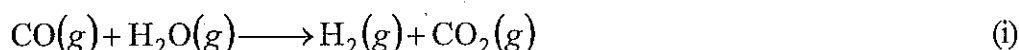
総合化学院 総合化学専攻

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 次の文章を読み、以下の問(1)～(5)に答えなさい。

$\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ および水蒸気の混合ガスを600 Kに予熱し $100 \text{ mol s}^{-1}$ の流速で、Fe-Cr系の固体触媒粒子を充填した固定床の反応器に流入する。反応器内では水性ガス反応



によってCOが $\text{CO}_2$ に転化されると同時に $\text{H}_2$ を生成する。

反応器内は500 Kに保たれ、化学反応平衡のガスが生成ガスとして反応器より流出する。混合ガスの組成は $\text{H}_2$ : 35.1%,  $\text{CO}$ : 7.90%,  $\text{CO}_2$ : 4.70%, 過剰率381%の水蒸気に不活性ガスとして $\text{N}_2$ を同伴させる。反応器内のCOの反応率を98.5%とする。

ただし、混合ガスは理想気体として取り扱える。必要であれば次のデータを用いてよい。

○定圧熱容量:  $C_{p,m} [\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$  ( $T$ : 絶対温度[K])

$$\text{N}_2 : 27.016 + 5.812 \times 10^{-3}T - 0.289 \times 10^{-6}T^2, \quad \text{H}_2 : 29.062 - 0.820 \times 10^{-3}T + 1.990 \times 10^{-6}T^2$$

$$\text{CO} : 26.537 + 7.683 \times 10^{-3}T - 1.172 \times 10^{-6}T^2, \quad \text{CO}_2 : 26.748 + 42.258 \times 10^{-3}T - 14.247 \times 10^{-6}T^2$$

$$\text{水蒸気} : 30.204 + 9.933 \times 10^{-3}T + 1.117 \times 10^{-6}T^2$$

○標準生成エンタルピー:  $\Delta H_f^\circ [\text{kJ mol}^{-1}]$

$$\text{CO}_2 : -393.513, \quad \text{CO} : -110.523, \quad \text{水} : -285.840$$

○298.2 Kにおける水の蒸発潜熱:  $\Delta H_{v,\text{H}_2\text{O}} = 44.014 \text{ kJ mol}^{-1}$

- (1) 反応器内の $\text{H}_2$ の生成量  $x [\text{mol s}^{-1}]$ と反応器出口混合ガスの組成を求めなさい。
- (2) 式(i)の水性ガス反応の標準反応熱  $\Delta H_R^\circ [\text{kJ mol}^{-1}]$ を求めなさい。
- (3) 式(i)の水性ガス反応の500 Kでの反応熱  $\Delta H_{R,500} [\text{kJ mol}^{-1}]$ を求めなさい。
- (4) 500 Kに対する反応混合ガスの相対エンタルピー  $Q_R [\text{kJ s}^{-1}]$ を求めなさい。
- (5) 反応器の外界からの加熱 (または徐熱) 速度  $q [\text{kJ s}^{-1}]$ 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 2 枚)。

設問 2 フラッシュ蒸留に関する次の文章を読み、以下の問 (1) ~ (5) に答えなさい。

フラッシュ蒸留とは連続的に供給される原料液を  した後に  することで液の一部を蒸発させ、液と蒸気に分離する操作である。フラッシュ蒸留装置の設計では、まずは原料液に対してどのような組成の留出蒸気、排出液が得られるかを計算する必要がある。

ここで A, B の 2 成分系混合液のフラッシュ蒸留について考える (沸点:  $A < B$ )。蒸留により生じる留出蒸気、排出液が平衡関係にあるとみなせる場合には、答案用紙に示すような  $x$ - $y$  線図を利用して原料液の組成から留出蒸気、排出液の組成を求めることができる。原料液、留出蒸気、排出液それぞれのモル流量を  $F$ ,  $D$ ,  $W$  とし、それぞれの流れの中の低沸点成分のモル分率を  $x_F$ ,  $y_D$ ,  $x_W$  とする。フラッシュ蒸留装置に対し全体の物質収支および低沸点成分の物質収支を取り、得られた式を連立させて  $F$  を消去すると次の式(i)が得られる。

$$-\frac{W}{D} = \text{ウ} \quad (i)$$

式(i)は  $x$ - $y$  線図上で点  $(x_F, x_F)$  を通り、傾き  の直線を表している。式 (i) で表される直線と気液平衡線の交点から  $x_W$ ,  $y_D$  を求めることができる。

(1) ,  それぞれに入る適切な語句を以下の① ~ ④から選び、その番号を答えなさい。

- ① 加熱 ② 冷却 ③ 加圧 ④ 減圧

(2) ,  に入る適切な式を答えなさい。

(3) 答案用紙の図はラウールの法則が成立し、比揮発度  $\alpha$  がある値で一定として作製した A-B 系の  $x$ - $y$  線図である。図を利用して、図を作製するのに用いた比揮発度  $\alpha$  の値を求めなさい。また  $x$  と  $y$  の間の関係式を答えなさい。

(4) 0.600 のモル分率で A を含む A-B 混合液を留出蒸気と排出液の流量比が 2:1 となるようにフラッシュ蒸留した場合、生じる留出蒸気と排出液それぞれの組成を答案用紙の図を利用して求めなさい。

(5) 式(i)はフラッシュ蒸留により原料液から生じる留出蒸気と排出液の流量比を変化させることで、留出蒸気の組成が調節可能であることを示している。0.500 のモル分率で A を含む A-B 混合液をフラッシュ蒸留した場合、得ることが可能な留出蒸気の組成範囲を答えなさい。

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2枚)。

設問1 以下の問 (1), (2) に答えなさい。

(1) 以下の文章を読み、空欄 (ア) ~ (タ) に適切な語句、数値、または数式を入れなさい。

理想気体の圧力  $p$  は、体積  $V$  の逆数、温度  $T$ 、および物質質量  $n$  に比例し、その比例定数  $R$  は (ア) と呼ばれる。また、実在気体であるファンデルワールス気体の  $p$  は、 $a$  と  $b$  を定数とすると式(i)で表される。

$$p = \frac{nRT}{V-nb} - \frac{an^2}{V^2} \quad (i)$$

気体の種類に関わらず、一定組成の気体が閉鎖系にあるとき、その内部エネルギー  $U$  を体積  $V$  と温度  $T$  の関数と見なす場合、その無限小変化は次の完全微分で表わされる。

$$dU = \text{span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">(イ)}$$

偏導関数 (イ) および (ウ) はそれぞれ (エ) および (オ) と呼ばれる物理量である。理想気体の (イ) は (カ) である。さらに、 $U$  をエントロピー  $S$  と  $V$  の関数と見なすとき、その無限小変化は次の完全微分で表わされる。

$$dU = \text{span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">(キ)}$$

熱力学第一法則より、偏導関数 (キ) および (ク) はそれぞれ (ケ) および (コ) に等しい。これらを整理すると、いわゆるマックスウェルの関係式の一つが導かれる。

$$\text{span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">(サ)} = \text{span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">(シ)} \quad (iv)$$

等温下、式(iii)の両辺を  $dV$  にて除すことにより、(イ) は (ス) に等しいことがわかる。これに式(iv)とは別なマックスウェルの関係式を代入すると、次式が導かれる。

$$(イ) = \text{span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">(セ)} \quad (v)$$

式(v)を式(i)に適用すると、ファンデルワールス気体の (イ) は (ソ) となる。したがって、実在気体を等温膨張すると、 $U$  は (タ) する。

(2) 次の問 1), 2) に答えなさい。

- 定圧下、安定状態である純物質のギブスエネルギー  $G$  について、その温度依存性を答案用紙の図中に線を描き入れて完成させなさい。ただし、純物質の融点と沸点をそれぞれ  $T_m$  と  $T_b$  とする。また、固体、液体、気体の定圧熱容量をそれぞれ  $C_p(s)$ ,  $C_p(l)$ ,  $C_p(g)$ 、融解、沸騰のエンタルピー変化をそれぞれ  $\Delta_m H$ ,  $\Delta_b H$  とする。
- 温度  $T_x$  において過冷却液体が固体になる場合、物質のエンタルピー変化  $\Delta H$  とエントロピー変化  $\Delta S$  をそれぞれ 1) で挙げた物理量を用いて示しなさい。なお、 $C_p(s)$ ,  $C_p(l)$ ,  $C_p(g)$ ,  $\Delta_m H$ ,  $\Delta_b H$  の温度依存性を無視できるものとする。

総合化学院 総合化学専攻

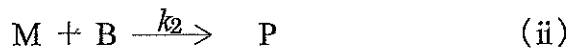
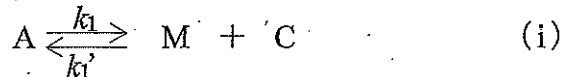
科目記号	B 1-2 (2/2)	試験科目	熱力学・反応速度論
------	-------------	------	-----------

(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 2 枚)。

設問2 以下の問 (1), (2) に答えなさい。ただし, 化学種Aの濃度を[A]で表す。

(1) 次の文章を読み, 以下の問1) ~4) に答えなさい。

A と B から C と P が生じる反応は 中間体 M を含む反応(i)のような平衡がまず存在し, これに引き続いて反応(ii)が進行するものとする。



ここで,  $k_1, k_1'$  は反応(i)の正反応および逆反応の反応速度定数,  $k_2$  は反応(ii)の正反応の反応速度定数である。

- 1) [M]の変化速度を表す式を書きなさい。
- 2) [M]の変化速度に対して定常状態の近似を適用し, [M] を  $k_1, k_1', k_2, [A], [B], [C]$  を用いて表しなさい。
- 3) 2) の条件において, A の減少速度, B の減少速度, P の生成速度をそれぞれ  $k_1, k_1', k_2, [A], [B], [C]$  を用いて表しなさい。
- 4) 3) で得られた P の生成速度の式において, どのような条件のときに P の生成速度が B の濃度に依存しなくなるのか説明しなさい。

(2) 次の文章を読み, 以下の問1), 2) に答えなさい。

A から P が生じる反応 ( $A \xrightarrow{k} P$ ) ( $k$  は反応速度定数) において, 初期濃度  $[A]_0$  のときの[A]の時間  $t$  による変化を実験によって決定した。

- 1) この反応が0次反応, 1次反応, 2次反応であるときの, [A]の時間  $t$  による変化を示す式をそれぞれ求めなさい。
- 2) 1) における[A]の時間  $t$  による変化に関して, どのようなグラフを作成すれば, 反応の次数を判定することができるか, それぞれ簡単に説明しなさい。

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 以下の問題文を読み、問(1)～(5)に答えなさい。

金属イオン  $M^{n+}$  は水相(w)で水和しており、有機相(o)に移行できないが、配位子 L<sup>-</sup> と無電荷のキレート錯体  $ML_n$  を形成することで o への抽出が可能となる (図1)。ここで、 $K_a$  は w における HL の酸解離定数、 $\beta_n$  は w における  $ML_n$  の全安定度定数、 $K_{D,HL}$  は HL の、 $K_{D,ML_n}$  は  $ML_n$  のそれぞれ分配係数であり、以下の式で定義される。なお、括弧 [ ] はモル濃度を、括弧 ( ) で示した下付きの添字はそれぞれの相を表わす。

$$K_a = \frac{[H^+]_{(w)}[L^-]_{(w)}}{[HL]_{(w)}}, \quad \beta_n = \frac{[ML_n]_{(w)}}{[M^{n+}]_{(w)}[L^-]_{(w)}^n}, \quad K_{D,HL} = \frac{[HL]_{(o)}}{[HL]_{(w)}}, \quad K_{D,ML_n} = \frac{[ML_n]_{(o)}}{[ML_n]_{(w)}}$$

w から o への  $M^{n+}$  の全抽出反応 ( $M^{n+}_{(w)} + nHL_{(o)} \rightleftharpoons ML_n_{(o)} + nH^+_{(w)}$ ) に対する (7)抽出定数  $K_{ex}$  および金属イオンの (1)分配比  $D$  はそれぞれ以下の式で定義される。

$$K_{ex} = \frac{[ML_n]_{(o)}[H^+]_{(w)}^n}{[M^{n+}]_{(w)}[HL]_{(o)}^n}, \quad D = \frac{[ML_n]_{(o)}}{[M^{n+}]_{(w)}}$$

w に存在する (9)異種金属イオンの抽出能の差を利用して、特定の金属イオンを抽出分離することができる。また、o から w へ金属イオンを移行させることを逆抽出とよぶ。例えば、図2のようなエマルジョンを用いた乳化液膜(o)を介して pH の高い外部水相(w1)と pH の低い内部水相(w2)が接するとき、w2 の  $H^+$  が o を経由して w1 へ移行するのと交換する形で w1 の  $M^{n+}$  が o を経由して w2 へ移行する。w1 の体積  $V_{w1}$  は w2 の体積  $V_{w2}$  よりも大きいいため、結果的に (5) $M^{n+}$  が w2 へ濃縮される。

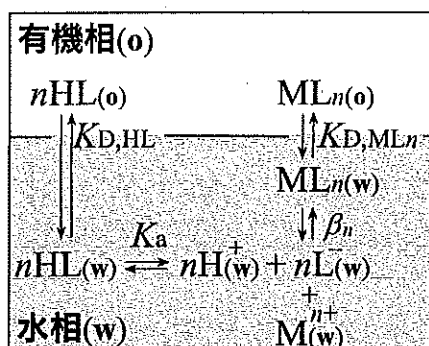


図1 金属イオンの水相から有機相への抽出

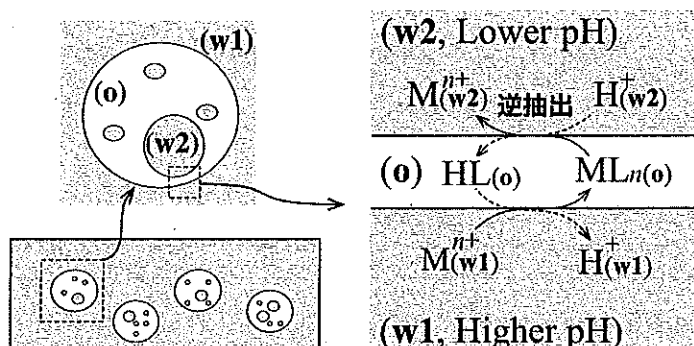


図2 エマルジョンを用いた金属イオンの逆抽出

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)。

なお、問題を解くにあたって、HL は金属イオンに対して過剰に存在し、 $[\text{HL}]_{(o)}$  は一定と考えてよい。また、抽出前後で  $w$  ( $w_1, w_2$  を含む) の pH は、緩衝剤により一定に維持されているため変化せず、副反応も起こらないものとする。

- (1) 下線部(ア)について、 $K_a, \beta_n, K_{D,HL}$  および  $K_{D,ML_n}$  を用いて  $K_{ex}$  を表しなさい。
- (2) 下線部(イ)について、 $[\text{HL}]_{(o)}, K_{ex}, \text{pH}$  を用いて  $\log D$  を表しなさい。
- (3)  $D = 1$  の pH 条件下で、抽出前の  $[\text{M}^{n+}]_{(w)}$  を変えずに  $o$  と  $w$  の体積比  $V_{(o)} / V_{(w)}$  を 1 から 5 に変化させたとき、抽出後の  $[\text{M}^{n+}]_{(w)}$  が何倍になるか、有効数字 3 桁で求めなさい。
- (4) 下線部(ウ)について、2 種の金属イオン  $\text{X}^{2+}$  と  $\text{Y}^{2+}$  の抽出挙動をそれぞれ調べたところ、 $\text{X}^{2+}$  は pH 3、 $\text{Y}^{2+}$  は pH 5 において、いずれも  $D = 1$  であった。 $\text{X}^{2+}$  と  $\text{Y}^{2+}$  が等濃度で存在する pH 4 の  $w$  に、 $w$  と同じ体積の  $o$  を接触させて抽出を行った。抽出後の濃度比  $[\text{XL}_2]_{(o)} / [\text{YL}_2]_{(o)}$  を有効数字 3 桁で求めなさい。
- (5) 下線部(エ)について、 $w_1$  に存在する  $\text{Y}^{2+}$  を  $w_2$  に濃縮することを試みた。各相の体積比  $V_{(w_1)} : V_{(o)} : V_{(w_2)} = 1000 : 1 : 1$ 、 $w_1$  と  $w_2$  の pH をそれぞれ 5.5 と 3.5 にしたところ、抽出後の  $[\text{Y}^{2+}]_{(w_2)}$  は  $3.61 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$  であった。抽出前の  $[\text{Y}^{2+}]_{(w_1)}$  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 1-3 (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) 吸光光度法に関する問 1), 2) に答えなさい。

- 1) 物質 Z の水溶液中での 532 nm におけるモル吸光係数は  $12000 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$  である。光路長 5 mm のセルを用いて Z の水溶液の吸光度を測定したところ 0.875 であった。この水溶液の Z のモル濃度ならびに透過率を、いずれも有効数字 3 桁で求めなさい。
- 2) 原子吸光光度法によりある試料溶液中のストロンチウム Sr の定量を試みた。試料溶液のマトリクスの影響が懸念されたため、試料溶液を  $25 \text{ cm}^3$  ずつ複数に分割し、それぞれに異なる既知量の Sr を加えた後、すべて総量  $50 \text{ cm}^3$  とした。各溶液について吸光度 A を測定したところ、加えた Sr の質量  $M_{\text{Sr}}$  と A との間には、 $A = 0.147 \times (M_{\text{Sr}} / \text{mg}) + 0.121$  の関係が得られた。試料中の Sr の濃度 (ppm) を有効数字 3 桁で求めなさい。また、このような検量線を作成して定量する方法の名称を答えなさい。なお、各溶液の密度は  $1.00 \text{ g cm}^{-3}$  としよ。

(2) 以下の問題文を読み、問 1) ~4) に答えなさい。

NMR 法は、物質の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、(1) 化学シフトがある。これは、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が、 $^1\text{H}$ NMR の場合には (a) が大きいほど共鳴線が高磁場シフトする傾向がある。同じく、 $^{13}\text{C}$ NMR 法においても、この化学シフトはもっとも重要であり、種々の化学種において、それぞれおおよそ決まった化学シフト値を持つことが知られている。例えば、芳香族を持つ化合物では、 $^1\text{H}$ NMR において約 (b) ppm,  $^{13}\text{C}$ NMR において約 (c) ppm の近辺に数本の共鳴線がそれぞれのスペクトル上に観測できる。

- 1) 空欄 (a), (b), (c) にあてはまる語句または数値を書きなさい。
- 2) 下線部 (1) について、グルタミン酸ナトリウム  $\text{NH}_2 - \text{CH}(\alpha)(\text{COOH}) - \text{CH}_2(\beta) - \text{CH}_2(\gamma) - \text{COONa}$  において存在するプロトン ( $\alpha$ ), ( $\beta$ ), ( $\gamma$ ) の化学シフトを推察し、高磁場から順に並べなさい。
- 3) 現在  $^1\text{H}$  および  $^{13}\text{C}$  NMR の化学シフトの基準として、その共鳴線を 0 ppm としている化合物名を書きなさい。
- 4)  $^1\text{H}$ NMR において、スペクトルから得られる重要なシグナル情報を、化学シフトのほかに 2 つ書きなさい。

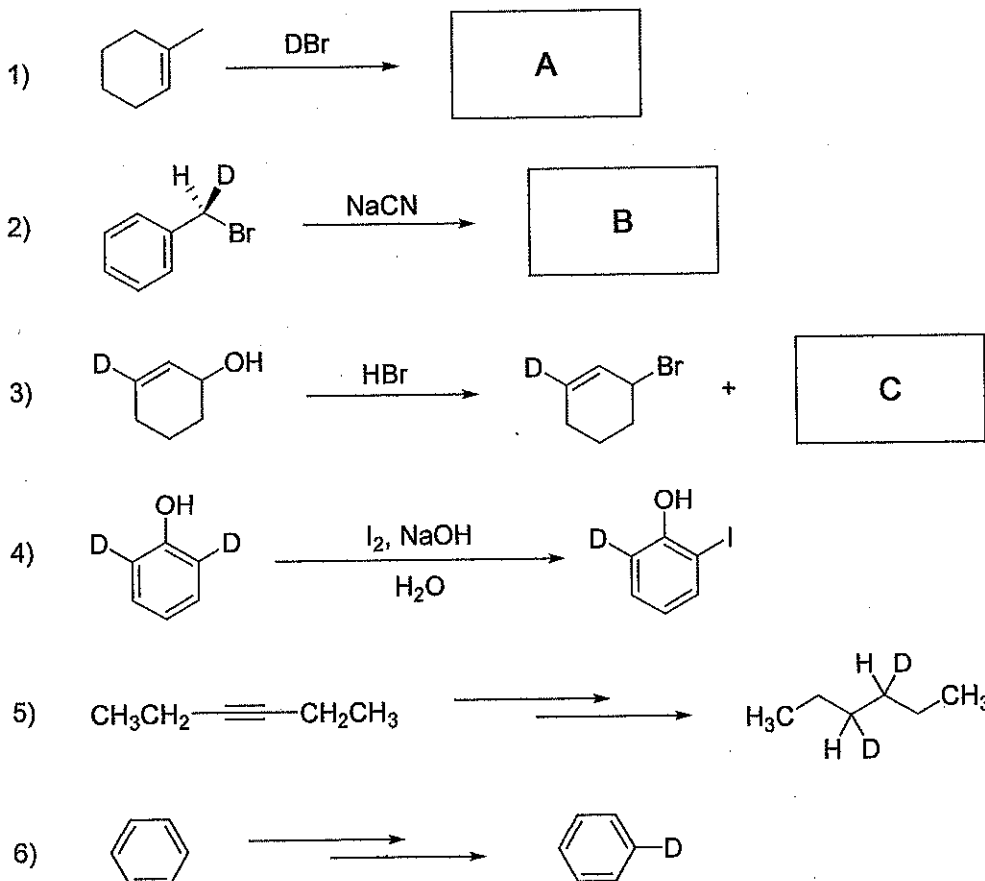


総合化学院 総合化学専攻

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3枚)。

設問1 次の重水素 (D) を含む反応 1) ~ 6) に関する以下の問 (1) ~ (6) に答えなさい。ただし、構造式中で省略されている水素は全て軽水素 (H) とする。



- 反応の主生成物 **A** および **B** の構造式を立体化学に注意して書きなさい。ただし、重水素化された部分は **D** と示すこと。
- 化合物 **B** のキラル中心の *R, S* 配置を帰属しなさい。
- 反応 3) では、重水素の位置だけが異なる 2 種類の生成物が得られる。化合物 **C** の構造式を示した上で、この化合物が生成するときの反応機構を、電子の流れを表す曲がった矢印を用いて説明しなさい。
- 反応 4) では、原料の水素原子が全て軽水素の場合に比べて反応が遅くなった。その理由を 100 字以内で簡潔に答えなさい。
- 重水素 ( $D_2$ ) または重水 ( $D_2O$ ) を重水素源として、反応 5) および 6) を行うための変換方法を示しなさい。ただし、反応は 1 段階とは限らない。
- 重水素で標識された化合物と標識されていない化合物を見分ける方法と、その原理を簡潔に説明しなさい。

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3枚)。

設問2 以下の間(1)～(4)に答えなさい。

- (1) E2 脱離で (E)-1,2-ジフェニル-1-プロペンのみを与える互いに鏡像関係にある臭化アルキル **A** と **B**, および (Z)-1,2-ジフェニル-1-プロペンのみを与える互いに鏡像関係にある臭化アルキル **C** と **D** について, 立体化学がわかるように **A** ~ **D** の構造を示しなさい。
- (2) 臭化アルキル **A** ~ **D** の各キラル中心に *R,S* 配置を帰属しなさい。
- (3) 臭化アルキル **A** および **C** のうち E2 脱離反応が速いのはどちらか, **A**, **C** の Newman 投影式を用いて説明しなさい。
- (4) 生成物の立体化学が, 出発物の立体化学によって一義的に決まる反応を何と呼ぶか答えなさい。

設問3 アニリン誘導体に関する次の文章を読み, 以下の間(1)～(6)に答えなさい。

1. (ア) アニリンの塩基性は **A** より低い。アニリンのアミノ基は芳香族 **B** 置換反応では **C** 化基であるが, (イ) 塩化アルキルと  $\text{AlCl}_3$  触媒による **D** 反応の収率は低い。
2. (ウ) アントラニル酸 (2-アミノ安息香酸) をジアゾ化してできるベンゼンジアゾニウムカルボキシラートを加熱すると分解して窒素と二酸化炭素および単離できない反応性に富んだ物質を与える。 フラン存在下ベンゼンジアゾニウムカルボキシラートを加熱すると (エ) 1,4-エポキシ-1,4-ジヒドロナフタレン を生成する。

(1) 空欄 **A** に入る化合物を次の中から選びなさい。

- (a) アセトアミド (b) アセトニトリル (c) ピロール (d) ピリジン

(2) 空欄 **B** ~ **D** に入る適切な語句を以下の【 】から選びなさい。

【 求電子・求核・活性・不活性・Friedel-Crafts・Diels-Alder 】

- (3) 下線 (ア) の, アニリンの塩基性がシクロヘキシルアミンより低い理由を共鳴理論で説明しなさい。
- (4) 下線 (イ) に示した反応の収率が低い理由を説明しなさい。
- (5) 下線 (ウ) に示した単離できない反応性に富んだ物質の生成機構を曲がった矢印を用いて電子の流れがわかるように示しなさい。
- (6) 下線 (エ) の構造を示しなさい。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B1-5 (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)～(5)に答えなさい。

グルコースは、解糖系とクエン酸サイクルで二酸化炭素へと分解される。解糖系では、主に基質レベルのリン酸化により ATP が生成するが、クエン酸サイクルでは、電子受容体である  $\text{NAD}^+$  と  $\text{FAD}$  が還元され、これらが電子伝達系で酸化され ATP が合成される。

- (1) クエン酸サイクルで二酸化炭素が生成する反応(脱炭酸反応)例について、基質、生成物、およびその反応を触媒する酵素名を答案用紙に書きなさい。
- (2) 基質レベルのリン酸化により ATP が生成する反応例について、基質、生成物、およびその反応を触媒する酵素名を答案用紙に書きなさい。
- (3)  $\text{FAD}$  が還元される反応について、基質と生成物の名前、各々の構造およびこの反応を触媒する酵素名を答案用紙に書きなさい。
- (4) 解糖系の反応の中で、不可逆な反応例について、基質、生成物、その反応を触媒する酵素名を答案用紙に書きなさい。
- (5) 解糖系には、基質レベルのリン酸化に加え、 $\text{NADH}$  の生成 ( $\text{NAD}^+ \rightarrow \text{NADH}$ ) を伴う反応がある。この  $\text{NADH}$  は酸素存在下では電子伝達系で酸化され  $\text{NAD}^+$  の再生 ( $\text{NADH} \rightarrow \text{NAD}^+$ ) を行うが、嫌気条件では、ア や イ を生産する過程で  $\text{NAD}^+$  の再生 ( $\text{NADH} \rightarrow \text{NAD}^+$ ) を行っている。  
ア と イ は、一般に発酵と呼ばれる過程で生成する化合物である。その代表例2つについて、化合物名とその構造を、各々答案用紙に書きなさい。

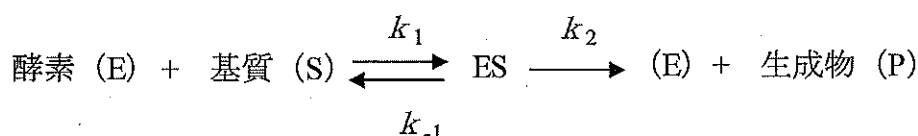
総合化学院 総合化学専攻

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 Michaelis-Menten 式は下記の式から  $v = \frac{k_2[E]_t[S]}{[S]+K_m}$  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 則を満たす酵素に関する以下の問 (1) ~ (4) に答えなさい。

(1) 以下の関係を答案用紙のグラフに図示しなさい。

- 1) 酵素濃度 (X 軸) と生成物量 (Y 軸)
- 2) 反応時間 (X 軸) と生成物量 (Y 軸)
- 3) 基質濃度 (X 軸) と生成物量 (Y 軸)

(2) 基質が Michaelis 定数 ( $K_m$ ) 値に対し大過剰存在する条件下では, Michaelis-Menten 式は基質濃度に依存しない式に単純化でき, 最大速度  $V_{\max}$  が得られる。その理由と単純化できる式を答案用紙に書きなさい。

(3) したがって, Michaelis-Menten 式は  $V_{\max}$  を用いて表すことができる。その式を答案用紙に書きなさい。本式を用いると, 基質濃度  $[S]$  と  $K_m$  値が同じ場合を想定すると, 基質濃度と反応速度のグラフから, おおよその  $K_m$  値を推定できる。推定方法を答案用紙に書きなさい。

(4)  $K_m$  値は酵素の基質に対する親和性を示す指標となる。その理由を答案用紙に書きなさい。

総合化学院 総合化学専攻

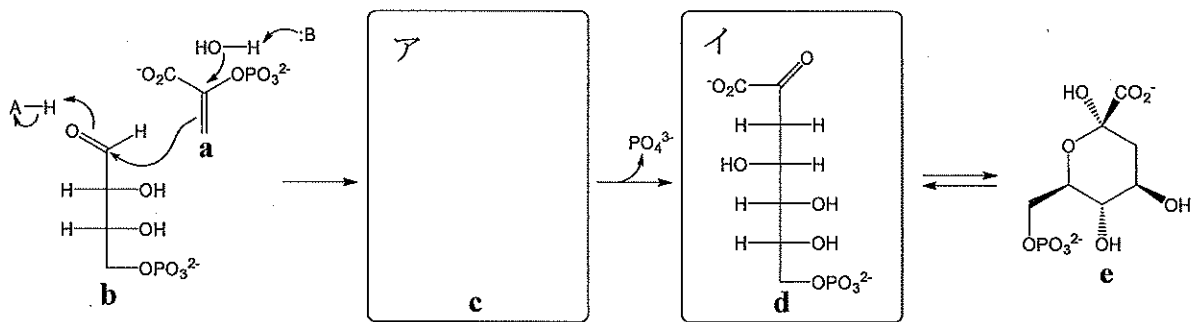
科目記号	B 1 - 5 (3 / 4)	試験科目	生化学
------	-----------------	------	-----

(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 芳香族アミノ酸は、シキミ酸経路によって生合成される。なお、H-A は酸触媒を、:B は塩基触媒を示す。問(1) ~ (3) に答えなさい。

(1) 芳香族アミノ酸3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) 以下に示すシキミ酸経路の初発酵素 (7-ホスホ-2-デヒドロ-3-デオキシアラビノヘプトン酸アルドラーゼ) の反応について、以下の問1) ~ 3) に答えなさい。



1) ホスホエノールピルビン酸 (a) とエリスロース-4-リン酸 (b) を供給する生合成経路をそれぞれ答案用紙に書きなさい。

2) 反応機構を示す矢印に従って中間体 c の構造および d への反応機構を示す矢印を答案用紙の ア に書きなさい。また、d から e への反応機構を示す矢印を答案用紙の イ に書きなさい。

3) 生成物 e のアノマーの構造を1つ、それ以外のエピマーの構造を2つ答案用紙に書きなさい。

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)。

(3) 下図に示す 3-デヒドロキナ酸合成酵素の反応機構について、以下の問1), 2) に答えなさい。

- 1) 本反応では初めに基質 **e** が補酵素  $\text{NAD}^+$  (**k**) によって酸化される。反応機構を示す矢印を答案用紙の **ウ** に書きなさい。また、反応後の補酵素 **I** の構造を **k** と同様に置換基 **R** を用いて答案用紙の **エ** に書きなさい。
- 2) 中間体 **g** および **i** の構造を答案用紙のそれぞれ **オ** と **カ** に書きなさい。また、中間体 **i** から生成物 **j** への反応機構を示す矢印を答案用紙の **カ** に書きなさい。

