

問題 1 有機化学 解答例

I

出題意図

有機化学反応における選択性と糖の性質について理解力を問う問題です。



反応条件Aで用いる塩基はかさ高いためS_N2反応よりも脱離反応を優先して進行させる。反応条件BではNaOMeのかさ高さが低いため、求核置換反応が優先して進行する。

(2) LDAはかさ高いため、塩基が過剰に存在する条件Cでは反応速度論的に脱プロトン化が進行して化合物Eが優先して生成する。ケトンが過剰に存在する条件Dでは熱力学的な支配が優先するため、化合物Fが優先して生成する。

(3) α-D-Glucoseは水に溶かすと鎖状のアルデヒド体と環状のピラノース体の平衡混合物になる。β-D-Glucose体の比旋光度はα体よりも小さいため、純粋なα-D-Glucoseの変旋光が起こり、比旋光度の数値は減少する。

II

出題意図

キラルなアミノ酸の合成に関する問題です。

(1) c

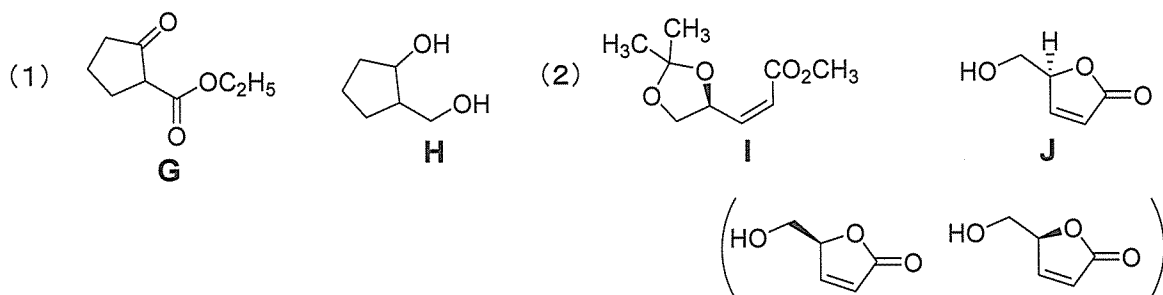
(2) (S)-2-amino-3-phenylpropanoic acid.

Sに () が記載されていない場合も正答とする。

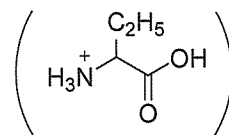
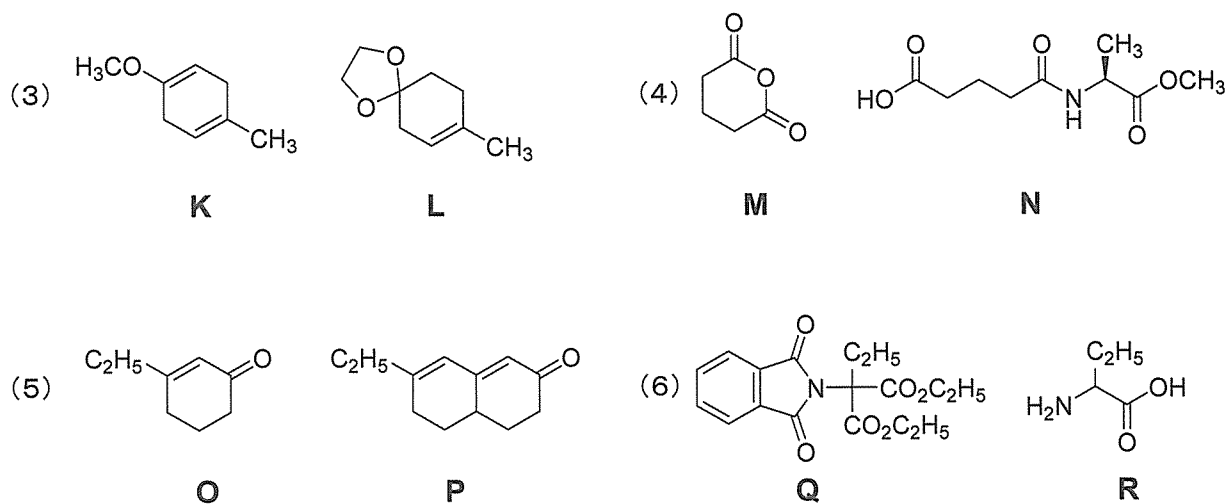
Ⅲ

出題意図

カルボニル基や芳香環が関与する有機化学反応について理解力を問う問題です。



化合物Jはこれらの記載も正答とする



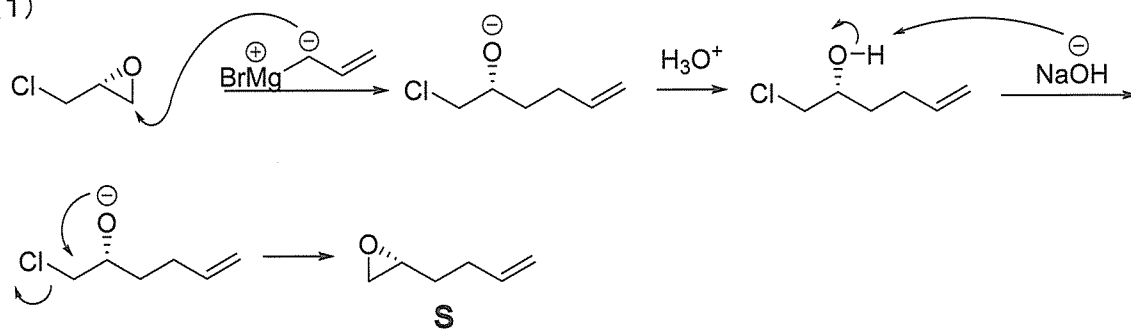
化合物Rはこの記載も正答とする

IV

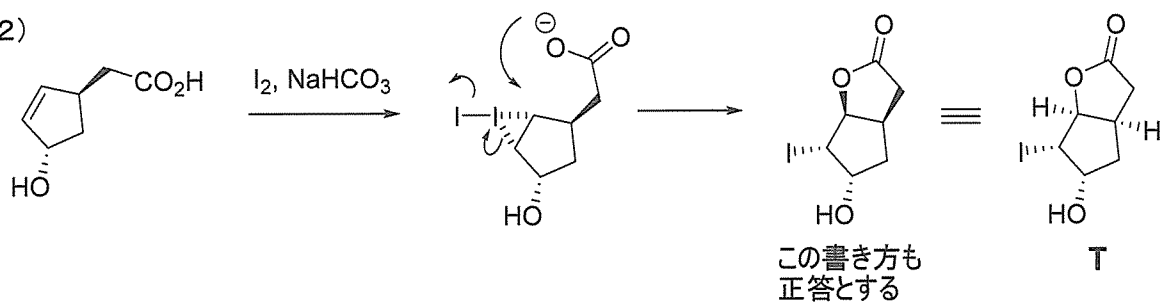
出題意図

複数の官能基が関与する S_N2 反応や環化反応について反応機構と立体化学について理解度を問う問題です。

(1)



(2)



問題2 生体・高分子化学
A：生化学，分子生物学 解答例

出題の意図

I.

- (1) 生化学，分子生物学の理論を理解する上で，タンパク質の高次構造の階層性の理解は基礎的知識として重要であり，その理解の程度を問いたい。
- (2) ポリペプチド配列中のアミノ酸側鎖の化学修飾は，様々なタンパク質による細胞機能の調節に多様な役割を持つことを理解していることを確認したい。

II

解糖系-クエン酸回路-電子伝達系によるグルコースの酸化と ATP の再合成についての知識は，細胞の代謝の中心的機構である。特に代謝が盛んな骨格筋細胞でのグルコース酸化や乳酸の生成についての基礎的知識を問いたい。

III

PCR 産物の TA クローニングは最も一般的・基礎的な cDNA クローニングの手段である。その基礎的理論と実験操作に関する基礎知識を問いたい。

解答

I.

(1)

- ① (ア) アミノ酸配列，(イ) α ヘリックス，(ウ) β シート※他の二次構造の名称でも可，(エ) 疎水（もしくは非極），(オ) リン脂質（リン脂質の炭化水素の尾部），(カ) コイルドコイル（より合わせコイル），(キ) ひとつのポリペプチドがとる全体的な構造，(ク) 自由エネルギー (G)，(ケ) 複数，(コ) ドメイン
- ② ポリペプチド主鎖内の N-H 基と C=O 基とを結ぶ水素結合が繰り返されて α ヘリックスとなる。
(部分点：主鎖内の結合である：水素結合である)
- ③ ホルモン結合ドメイン，基質結合ドメイン，膜貫通ドメイン，など，それぞれの説明。(部分点：名称：説明)

(2)

- ① (ア) リン酸化，(イ) メチル化，(ウ) アセチル化
- ② リン酸化（もしくは (ア)）
- ③ アセチル化（もしくは (ウ)）
- ④ 標的分子：DNA，変化：遺伝子発現

II.

(1)

- ① 高強度の筋収縮活動

- ② ミトコンドリアでのピルビン酸の酸化速度
- ③ ピルビン酸が乳酸に還元されるときに解糖で生じる NADH が消費されるため
- (2) デヒドロゲナーゼ (脱水素酵素)
- (3) 脂肪酸に特異的な経路: β 酸化, グルコースと共通な経路に合流する分子: アセチル CoA, NADH, FADH_2 (部分点 β 酸化: アセチル CoA : NADH, FADH_2)
- (4) 電子伝達系の働きにより (電子伝達系の構成要素は電子駆動のプロトンポンプである), ミトコンドリアのマトリクスから二重膜の膜間にプロトンが排出され, マトリクスと膜間との間にプロトンの電気化学的勾配が生じる。ATP 合成酵素はプロトンチャンネルであり, 膜間からマトリクスにプロトンを流入させる。この時に ATP 合成酵素が回転し, その回転エネルギーを用いて ADP を ATP に再リン酸化する。
(部分点: 電子伝達系のプロトンポンプによるマトリクスから膜間へのプロトンの汲み出し: マトリクスと膜間のプロトン濃度勾配: ATP 合成酵素内のプロトンの移動: ATP 合成酵素の回転と ATP の再合成)

III

- (1) 「オリゴ dT プライマー」はチミンが数個連続したプライマーであり, mRNA の 3' のポリ A 鎖に結合する。「ランダムヘキサマー」は 4 種のヌクレオチドがランダムに 6 個結合したプライマーの混合物であり, mRNA 上の相補的な配列にそれぞれ結合する。
(部分点: 「オリゴ dT プライマー」の説明: 「オリゴ dT プライマー」の標的配列の説明: 「ランダムヘキサマー」の説明: 「ランダムヘキサマー」の標的配列の説明)
- (2) PCR の反応サイクルは高温で行うために, 耐熱酵素でないと失活してしまうため。
(部分点: PCR サイクルが高温である: 耐熱酵素でないと失活してしまう)
- (3) 3702bp
- (4) アンピシリン存在化ではベクターの導入が成功してアンピシリン耐性遺伝子が発現している大腸菌のみが生育可能である (ポジティブセクション)。白色のコロニーはベクター中の *LacZ* 遺伝子中に cDNA 断片が挿入されたことによってフレームシフトが生じ, 機能する β ガラクトシダーゼが発現できないことから Xgal が分解されず白色となっている (ネガティブセクション) ので, PCR 産物のベクターへの挿入が成功している。青いコロニーは cDNA の挿入がされなかったことによって β ガラクトシダーゼ遺伝子が発現し, Xgal を分解して青色を呈したので, PCR 産物のベクターへの挿入が失敗している。よって, 観察された白色コロニーが cDNA のクローニングが成功した大腸菌のコロニーであると判断できる。
(部分点: 大腸菌へのベクターの導入によるアンピシリン耐性遺伝子の発現: ベクターを取り込んだ大腸菌はアンピシリン存在下で生育可能 (ポジティブセクション: cDNA の挿入による *LacZ* 遺伝子配列のフレームシフト: *LacZ* 遺伝子中に cDNA が挿入されたベクターを取り込んだ大腸菌では β ガラクトシダーゼが発現しないので Xgal を分解で

さず白色を呈する（ネガティブセレクション））。

問題2 生体・高分子化学

B：合成高分子，生体高分子 解答例

出題の意図

酵素や DNA シーケンスを題材に，生体高分子であるタンパク質と DNA に関する基礎知識の確認を目的とした設問を行った。

B I

模範解答例

(1) (A) 活性化エネルギー (B) 補因子 (C) フィードバック

(2) 酵素の反応速度は，酵素・基質複合体の濃度に比例する。基質濃度が低い領域では，基質濃度の上昇に伴って酵素・基質複合体の濃度が増加し，それに応じて反応速度も高まる。しかし，基質濃度が十分に高くなると，酵素・基質複合体の濃度は飽和し，反応速度はそれ以上上昇せず一定となる。

(3) 酵素は，酵素反応の遷移状態にある基質分子に選択的に結合し，その遷移状態を安定化させることで，反応の活性化エネルギーを低下させる。

(4) 同化反応

(5) アロステリックな酵素活性の制御

B II

(1) ア リン酸，イ 水素，ウ チミン，エ シトシン，オ 疎水性

(2) 1，DNA ヘリカーゼ： DNA 二重らせんを解きほぐし，複製フォークを形成する。

2，プライマーゼ：RNA プライマーを合成し，DNA ポリメラーゼが DNA 合成を開始できるようにする。

(DNA リガーゼ：ラギング鎖の岡崎フラグメントを連結し，完全な DNA 鎖を形成する。)

複製フォークは，DNA ヘリカーゼによって二重らせんが解かれることで形成される。リーディング鎖は DNA ポリメラーゼがプライマーから連続的に DNA 鎖を合成する。一方，ラギング鎖は逆方向に短い岡崎フラグメントとして断続的に合成され，これらのフラグメントは最終的に DNA リガーゼによって連結される。(145文字)

(3) 2',3'-ジデオキシヌクレオチド (ddNTP) の役割

ddNTP は、DNA サンガー法において DNA 合成を停止させる役割を持つ。dNTP はデオキシリボース糖の 3'位にヒドロキシ基(OH 基)を持ち、この OH 基で次のヌクレオチドとホスホジエステル結合を形成し、DNA 鎖を伸長させることが可能である。一方、ddNTP は 3'位に OH 基がなく、合成中に取り込まれると次のヌクレオチドが結合できず、DNA 鎖の伸長が停止する。

(4) 反応系内 ddNTP を高濃度にする

ddNTP が DNA 合成に取り込まれる確率が高くなるため、合成される DNA の長さは短くなる。

(5) 合成された DNA の分離方法

電気泳動(キャピラリー電気泳動)、ポリアクリルアミド電気泳動でも可

問題3 無機・分析化学
A：無機化学，錯体化学，電気化学 解答例

【出題の意図】

Jahn-Teller 効果，錯体の配位子置換反応，酸化付加反応に関する知識と，無機固体物質の構造および電子状態に関する知識と計算力を問いました。

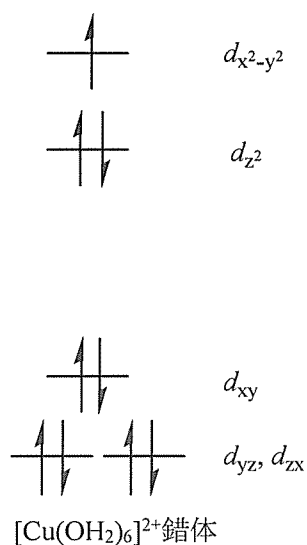
解答例

I 次の（１）～（５）の問いについて答えよ。

（１）ヤーン・テラー(Jahn-Teller)効果

（２）

d 軌道のエネルギー



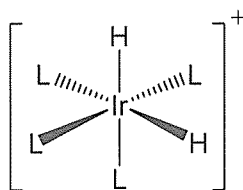
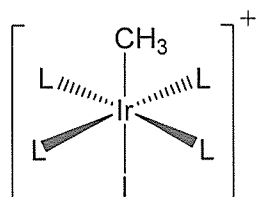
（３）高スピン d^4 錯体，低スピン d^7 錯体， d^9 錯体

（４）アンモニア分子による置換が進むと置換可能な配位座が減少する，またアンモニアの方が水よりも電子供与性が高いため，置換により中心金属の電子密度が増加しルイス酸性が低下するため。

（５）

答：CH₃I との反応生成物

H₂ との反応生成物



【解答例】

II

- (1) ア：準結晶 イ：非晶質（アモルファス）
ウ：閃亜鉛（セン亜鉛） エ：ウルツ オ：4
- (2) $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
- (3) 正方晶，直方晶（斜方晶），三方晶（菱面体晶），単斜晶，三斜晶
- (4) $d_{100} > d_{111}$
- (5) ブラッグの関係式より，
$$d_{200} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} = \frac{0.154 \text{ nm}}{2 \sin \left(\frac{33.0^\circ}{2} \right)} = 0.271 \text{ nm}$$

となる。格子定数 a は d_{200} の 2 倍の長さなので，(答) 0.542 nm。
- (6) バンドギャップを超えるエネルギーの光が吸収される。エネルギーが 3.67 eV の光の波長 λ は，
$$\lambda = \frac{(3.00 \times 10^8 \text{ m/s}) \times (6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})}{(3.67 \text{ eV}) \times (1.60 \times 10^{-19} \text{ C})} = 3.39 \times 10^{-7} \text{ m} = 339 \text{ nm}$$

である。光のエネルギーは波長が短いほど大きいので，この結晶が吸収できる最も長い波長は，(答) 339 nm である。

問題3 無機・分析化学

B: 化学平衡, 分離分析, 分光分析, 質量分析, 電気化学分析 解答例

【出題意図】

溶液内平衡論, 電気分析化学, 分離分析化学, 質量分析化学, 分光分析化学の基礎を理解していること, および, それに伴う計算ができることを問いました。

【解答例】

B.

I

(1) Brønsted の酸塩基の定義では, H^+ を与える能力をもつ物質が酸, H^+ を受け取る能力をもつ物質が塩基である。酸 HA と塩基 B との反応 $HA + B \rightleftharpoons A^- + BH^+$ では, BH^+ は酸であり, A^- は塩基である。 A^- は酸 HA に対応する塩基として共役塩基, BH^+ は塩基 B に対応する酸として共役酸と呼ぶ。

(2) $[OH^-] = x$ とすると, $K_b = 10^{-6.0}$ であるので, $x^2 / (10^{-2.0} - x) = 10^{-6.0}$

$x \ll 10^{-2.0}$ であるのなら $x^2 = 10^{-8.0}$ とおける。

$$x = 10^{-4.0}$$

よって pH は 10

(3) $K_1 = \frac{[Zn(NH_3)]^{2+}}{[Zn^{2+}][NH_3]}$, $K_2 = \frac{[Zn(NH_3)_2]^{2+}}{[Zn(NH_3)]^{2+}[NH_3]}$, $K_3 = \frac{[Zn(NH_3)_3]^{2+}}{[Zn(NH_3)_2]^{2+}[NH_3]}$, $K_4 = \frac{[Zn(NH_3)_4]^{2+}}{[Zn(NH_3)_3]^{2+}[NH_3]}$

$$K_1 = 10^{2.2}, K_2 = 10^{2.3}, K_3 = 10^{2.4}, K_4 = 10^{3.0}$$

(4) ガラス電極のガラスは H^+ に選択性が高く, H^+ 濃度に応答して電位が変化する。参照電極を用いて電極表面の電位(E_G)と溶液の電位(E_S)との差を測定することにより, $E (=E_G - E_S) = C + RT/F \ln[H^+] = C - 0.059 \text{ pH}$ 式を用いて pH に換算することができる。ここで C は定数である。

この C は広範囲の pH によって一定ではない。また, 実際に測定される E は, 液間電位差も含むので, pH が既知の標準緩衝溶液によって校正を行う。

II

(1) $k = (240 - 60) / 60 = 3.00$

$$N = 16 \times (240 / 8)^2 = 14400 = 1.44 \times 10^4$$

(2) モノアイソトピックイオンであるので ^{12}C と ^1H で構成された成分の精密質量であることが示されている。 ^{12}C および ^1H の精密質量は 12 および 1.0078 であるため, 整数質量が同一であっても ^1H の割合が多いほど精密質量は大きくなる。従って, 128.156 がノナンの精密質量値である。

(3) $(40 \text{ cm} / 200 \text{ s}) / (25000 \text{ V} / 50 \text{ cm}) = 4.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 / (\text{s V})$

(4) マクスウェル—ボルツマンの式に示されるように励起状態の原子の割合は高温になるほど増加する。原子発光分析法では, 熱的に励起された電子が基底状態に戻る際の発光を検出するため, 励起原子数を増やすために高温の熱源が必要になる。

問題4 物理化学・化学工学
A：基礎科学，化学結合論，反応速度論 解答例

【問題4-A 出題意図】

熱力学の基本式の確認を始め、シュレーディンガー方程式の共役系有機分子への適用や二原子分子の回転運動、また反応速度式の導出など、基礎的な理解度および種々の知識を組み合わせた応用力・計算力を問う問題とした。

【解答】

I

$$\begin{array}{llll} \text{ア} & \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V & \text{イ} & \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \\ \text{ウ} & \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p & \text{エ} & \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \\ \text{オ} & \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p & \text{カ} & \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T \\ \text{キ} & \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p & \text{ク} & nR \end{array}$$

II

- (1) C_6H_8 はパイ電子を6個もつことから、 $n=1\sim 3$ までの準位に電子が埋まる。よって、光吸収の最低エネルギーは、 $n=3$ から $n=4$ への遷移に対応するので、この吸収エネルギーを ΔE とすると、与えられた式から、

$$\Delta E = \frac{h^2}{8m_e L^2} (4^2 - 3^2) = \frac{7h^2}{8m_e L^2}$$

$$\text{また, } \Delta E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \text{ より, } \lambda = \frac{hc}{\Delta E}$$

$$\text{よって, } \lambda = \frac{8m_e L^2}{7h^2} hc = \frac{8m_e L^2 c}{7h}$$

- (2)

$$1) m_1 r_1 = m_2 r_2, r_1 + r_2 = R \text{ より, } r_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} R, r_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} R$$

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 = m_1 \left(\frac{m_2}{m_1 + m_2} R \right)^2 + m_2 \left(\frac{m_1}{m_1 + m_2} R \right)^2 = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} R^2$$

$$2) J=1 \text{ から } J=2 \text{ への遷移より, } \Delta E = \frac{h^2}{8I\pi^2} (2(2+1) - 1(1+1)) = \frac{h^2}{2I\pi^2}$$

$$I = \frac{1 \times 35}{1 + 35} \times m_u \times R^2 = \frac{35}{36} \times 1.7 \times 10^{-27} \times (1.3 \times 10^{-10})^2 = 2.79 \times 10^{-47}$$

$$\text{よって, } \Delta E = \frac{(6.6 \times 10^{-34})^2}{2 \times 2.79 \times 10^{-47} \times 9.9} = 7.87 \dots \times 10^{-22} = \underline{\underline{7.9 \times 10^{-22} \text{ J}}}$$

III

$$(1) \quad \underline{A: \frac{d[A]}{dt} = -k_1[A]} \quad \underline{I: \frac{d[I]}{dt} = k_1[A] - k_2[I]} \quad \underline{P: \frac{d[P]}{dt} = k_2[I]}$$

(2) 定常状態近似では, $\frac{d[I]}{dt} = 0$, つまり, Pの生成速度はAの消失速度に等しい。

$$\text{よって, } \frac{d[I]}{dt} = k_1[A] - k_2[I] = 0 \rightarrow [I] = \frac{k_1}{k_2}[A]$$

$$\rightarrow \frac{d[P]}{dt} = k_2 \frac{k_1}{k_2}[A] = k_1[A] \quad \text{となる。}$$

$$(1) \text{ における } \frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] \text{ を解くと, } \int_{[A]_0}^{[A]} \frac{1}{[A]} d[A] = - \int_0^t k_1 dt$$

$$\rightarrow \ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k_1 t \text{ より, } [A] = [A]_0 \exp(-k_1 t) \text{ となるので, これを代入すると,}$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_1[A]_0 \exp(-k_1 t) \text{ となる。これから,}$$

$$d[P] = k_1[A]_0 \exp(-k_1 t) dt \rightarrow \int_{[P]_0 (=0)}^{[P]} d[P] = k_1[A]_0 \int_0^t \exp(-k_1 t) dt$$

$$\rightarrow [P] = k_1[A]_0 \frac{1}{-k_1} \left[\exp(-k_1 t) \right]_0^t = -[A]_0 \left[\exp(-k_1 t) - 1 \right]$$

$$\text{よって, } \underline{[P] = [A]_0 \left[1 - \exp(-k_1 t) \right]}$$

問題 4 物理化学・化学工学
B: 化学工学基礎, 輸送現象 解答例

【出題意図】

4 — B

化学工学の基本である無次元数の基礎知識、物質収支、熱伝導、流動の基礎を問いました。さらにこれらの基礎知識や計算手法を、省エネを達成するためにどう応用するか、また、バイオ工学と関連付け、レイノルズ数という無次元数が実際にどのように使用されるか、またスケールアップにどのように応用できるかを問いました。

【解答例】

I

- (1) グラスホフ(Gr)数, ヌッセルト(Nu)数, プラントル(Pr)数
(2) レイノルズ(Re)数, シャーウッド(Sh)数, シュミット(Sc)数

II

蒸発前: ショ糖の量 = $1000 \times 0.1 = 100$ kg, 水の量 = $1000 - 100 = 900$ kg

蒸発後: ショ糖の量 = 100 kg, 水の量 = $100(0.6)/(0.4) = 150$ kg

残った液の体積 = $(100 + 150)/(1.2 \times 1000) = 0.208 = 0.21$ m³

蒸発した水の質量 = $900 - 150 = 750$ kg

III

$q = Q/A = U \Delta T$ より, $1000 = U(1100 - 100)$ よって, $U = 1.0$ W/(m² · K)

$1/U' = 1/U + l/k = 1/1.0 + 0.1/0.1 = 2.0$ よって, $U' = 1/2.0 = 0.5$ W/(m² · K)

$q' = U' \Delta T = (0.5)(1100 - 80) = 510$ W/m² よって, $q'/q = 510/1000 = 0.51$ ゆえに 49%減少した。

IV

(1) $Re = d_1 u_1 \rho / \mu = d_2 u_2 \rho / \mu$ より, $u_2 = d_1 u_1 / d_2$ よって, d_1 / d_2 倍

(2) $Re = du\rho/\mu$ より, $u = Re\mu/d\rho = (500)(0.05)/(0.05)(1000) = 0.50$ m/s