

令和4年度入学者選抜試験問題  
山形大学大学院理工学研究科博士前期課程  
【4月入学】  
(令和3年8月実施)

【化学・バイオ工学専攻】

専門科目：化学・バイオ工学  
(分野：「化学工学・物理化学」, 「無機化学」,  
「有機化学」, 「細胞生物学・生化学」)

**注 意 事 項**

1. 試験開始の合図があるまで、この問題冊子の中を見てはいけません。
2. この問題冊子の本文は1ページから24ページまでです。
3. 試験中に問題冊子の印刷不鮮明、ページの乱丁・落丁および解答用紙の汚れ等に気付いた場合は、手を挙げて監督者に知らせてください。
4. 監督者の指示に従って、解答用紙に受験番号を正しく記入してください。受験番号が正しく記入されていない場合は、採点できないことがあります。
5. 「化学工学・物理化学」, 「無機化学」, 「有機化学」, 「細胞生物学・生化学」の各分野から各2問出題、第1～第8問中の**3問**を選択して解答してください。
6. 解答用紙は全部で3枚あります。大問1問につき裏表1枚以内に解答してください。それぞれの解答用紙の大問番号欄に選択した大問番号(第1問, 第2問...)を記入してください。白紙の場合でも3枚すべて提出してください。
7. 試験終了後、問題冊子および草案用紙は持ち帰ってください。



# 第 1 問 (化学工学・物理化学)

次の問い合わせ (問 1 ~ 問 4) に答えなさい。

## 問 1

温度  $T_{in} = 20.0\text{ }^{\circ}\text{C}$  の水が内径  $D = 25.0\text{ mm}$  の円管内を平均流速  $u = 20.0\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$  で流入する。管内面の温度が一様に  $T_w = 80.0\text{ }^{\circ}\text{C}$  に保たれている時、管出口の温度  $T_{out}$  を  $40.0\text{ }^{\circ}\text{C}$  にするには管の長さ  $L$  を何 m にすればよいかを以下の手順で求めたい。各設問に答えなさい。なお、水の物性値には以下の値を用いなさい。密度  $\rho = 996\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 、動粘度  $\nu = 0.803 \times 10^{-6}\text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 、熱伝導度  $\lambda = 0.618\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 、定圧比熱  $C_p = 4.18 \times 10^3\text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 、プラントル数  $Pr = 5.41$

- (1) 管内のレイノルズ数  $Re$  を求めなさい。
- (2)  $Nu = 0.0230 Re^{0.8} Pr^{0.4}$  から  $Nu$  を求め、熱伝達係数を求めなさい。
- (3) 質量流量を  $G\text{ [kg}\cdot\text{s}^{-1}]$ 、管入口温度を  $T_{in}$ 、出口温度を  $T_{out}$  とするとき、入口から出口までに流体が受け取る熱量  $Q\text{ [W]}$  を  $Q = C_p \cdot G \cdot (T_{out} - T_{in})$  から求めなさい。
- (4) (3) で求めた熱量が管内壁からの熱伝達によって供給されるので、熱伝達係数  $h\text{ [W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}]$  と管の長さ  $L\text{ [m]}$  を用いれば、 $Q = h \cdot \pi D L \cdot (T_w - T_b)$ 、 $T_b = (T_{out} + T_{in}) / 2$  で表される。この式を用いて、必要な管の長さ  $L$  を求めなさい。

## 問 2

次の文章を読み、(A), (B) の物質名と (1) ~ (6) の値を求めなさい。プロセスフロー図を用いて解答することが望ましい。

アセトンとメタノールと水の 3 成分系混合物を 2 本の蒸留塔を用いて分離したい。1 塔目の蒸留塔には、アセトン 15.6 wt%，メタノール 21.9 wt%，水 62.5 wt% の混合物が  $320\text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$  で供給されている。供給された原料は蒸留塔内で分離され、塔頂からアセトンが (1) wt%，メタノールが (2) wt% 抜き出され (流量 (3)  $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$ )、塔底から 78.4 wt% の水とその他の物質が (4)  $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$  抜き出される。この塔底から

抜き出された液体混合物を2塔目の蒸留塔に連続的に供給し、塔頂からアセトンが9.1 wt%とその他の物質（物質（A）、（5）wt%）が（6）kg·h<sup>-1</sup>抜き出され、塔底からなんらかの物質（物質（B））が200 kg·h<sup>-1</sup>抜き出される。蒸留塔は0.1 MPaで操作されており、アセトンの沸点は329 K、メタノールの沸点は333 K、水の沸点は373 Kである。

### 問3

厚さ  $L$  の平板がある。平板の厚み方向  $z$  に対して、一次元定常状態における物質取支より、固定座標系における A 成分の物質移動流束  $N_A$  について次の拡散方程式が得られる。

$$\frac{dN_A}{dz} = 0$$

さらに、固定座標系における A, B 二成分系での  $z$  方向への A 成分の物質移動流束は次式で表現される。

$$N_A = -cD_A \frac{dx_A}{dz} + x_A(N_A + N_B)$$

ここで、 $N_A, N_B$  はそれぞれ移動成分 A および媒体成分 B の物質移動流束、 $c$  は全モル濃度、 $D_A$  は A 成分の拡散係数、 $x_A$  は A 成分のモル分率である。

- (1) A の移動が B 中の一方拡散現象であるとして、 $z=0$  のとき  $x_A = x_{A1}$ ,  $z=L$  のとき  $x_A = x_{A2}$  の境界条件の下で、平板内  $0 \sim L$  の間の A 成分のモル分率分布を与える式を求めなさい。
- (2) A 成分の物質移動流束  $N_A$  を  $c, D_A, x_{A1}, x_{A2}, L$  を用いて表しなさい。

### 問4

$A \rightarrow B$  の液相一次反応の反応速度  $r_A$  は  $-r_A = kC_A$  で表され、反応速度定数  $k$  は  $0.15 \text{ min}^{-1}$  である。この反応を反応器内が完全混合されていると見なせる連続槽型反応器で行う。反応器の体積  $V$  は  $4.0 \text{ m}^3$ 、反応器入口における原料溶液中の A の初濃度  $C_{A0}$  は  $2.0 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$  である。反応器内の A の濃度  $C_A$  を初濃度  $C_{A0}$  および A の反応率  $x_A$  を用いて表すと式（1）となる。反応器に入る原料溶液の体積流量  $v_0$  を

$0.20 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ に設定した時、空間時間  $\tau$  は (2) min で、反応器出口における A の反応率  $x_A$  は (3) となる。この反応器を 1 h 運転して得られる B の物質量は (4) kmol である。一方、同じ反応を反応器内が押し出し流れと見なせる同じ体積の管型反応器で行うと、反応器出口における A の反応率  $x_A$  は (5) となる。

なお、各反応器の設計方程式は以下の式 (i), (ii) のいずれかである。

$$\tau = C_{A0} \frac{x_A}{-r_A} \quad (\text{i})$$

$$\tau = C_{A0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{-r_A} \quad (\text{ii})$$

(1) ~ (5) について式あるいは値を答えなさい。なお、必要に応じて計算過程も示しなさい。

## 第 2 問 (化学工学・物理化学)

次の問い合わせ (問 1 ~ 問 3) に答えなさい。答えにはアンダーラインを引くこと。なお、必要な場合には必ず単位を付けること。また、気体定数  $R$  を  $8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  とする。

### 問 1

次の文章を読み、(1) ~ (3) に答えなさい。

- (1) 7.0 g の水蒸気の入ったピストン付き容器が  $110^\circ\text{C}$  に保持してある。外部から 497 J の熱を供給した結果、温度が  $35^\circ\text{C}$  上昇した。同時に、1.00 atm の一定外圧に抗して、体積が 2.00 L から 8.00 L に膨張した。この過程における系のした仕事  $w$ 、系の内部エネルギー変化  $\Delta U$ 、系のエンタルピー変化  $\Delta H$  を求めなさい。なお、水蒸気は完全気体としてよい。
- (2) ピストン付きの容器の中に 1.00 mol の单原子完全気体が閉じ込められている。始めの状態が体積 2.00 L、圧力は 5.00 bar である。この完全気体が一定の外圧 2.00 bar に抗して体積が 5.00 L になるまで膨張した。この過程が一定温度  $25^\circ\text{C}$  で起こったとする。系のエントロピー変化  $\Delta S_{\text{sys}}$ 、外界のエントロピー変化  $\Delta S_{\text{surr}}$ 、全エントロピー変化  $\Delta S_{\text{univ}}$  を求めることで、内部の気体が膨張するのは自発的な過程であることを示しなさい。
- (3) 気相中で起こる  $A \rightleftharpoons B + C$  なる反応がある。この反応の  $25^\circ\text{C}$  での標準反応ギブズエネルギーは  $-2.2 \text{ kJ mol}^{-1}$  である。初期状態では定容反応器には原料 A のみが存在し、その圧力は 1.00 bar であった。 $25^\circ\text{C}$  での容器中の A, B, C の平衡分圧を求めなさい。なお、A, B, C は全て完全気体としてよい。

### 問 2

次の文章を読み、(1) ~ (3) に答えなさい。ただし、水素原子のモル質量は  $1.01 \text{ g mol}^{-1}$  とする。

- (1) 気体分子の根平均二乗速さ  $v$  を気体分子のモル質量  $M$ 、温度  $T$ 、気体定数  $R$  を用いて記しなさい。

- (2) 60 °Cにおける水素分子の根平均二乗速さを求めなさい。
- (3) 60 °Cの水素を 0 °Cへと冷却した。水素分子の根平均二乗速さは 60 °Cの時の何倍か、求めなさい。

問 3

次の文章を読み、(1) ~ (3) に答えなさい。

- (1) 反応物 A から生成物 B が生じる一次反応において、反応物 A の濃度が  $2.0 \text{ mol dm}^{-3}$  から  $0.25 \text{ mol dm}^{-3}$  に減少するのに 6 時間かかった。反応物 A の半減期を求めなさい。
- (2) 反応物 C から生成物 D が生じる反応  $C \rightleftharpoons D$  において、ある温度における平衡定数は 4.0 である。逆反応の速度定数が  $2.0 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  であるとき、正反応の速度定数を求めなさい。
- (3) 温度が 283 K から 333 K に変化したとき、アレニウスの式に従うある反応の速度定数が 2.33 倍になった。この反応の活性化エネルギーを求めなさい。

## 第3問 (無機化学)

次の文章を読み、下の問1～問7の問い合わせに答えなさい。必要ならば、次の値を計算に使用すること。

原子量	C 12.0	O 16.0	Ca 40.0
水のイオン積	$[H^+] \times [OH^-] = 1.00 \times 10^{-14}$	$(mol/L)^2$	(25°C)
アボガドロ定数	$6.02 \times 10^{23} mol^{-1}$		

原子番号20のカルシウムには安定同位体が何種類か存在する。同位体とは、互いに **ア** の数が同じで **イ** の数が異なる原⼦どうしのことを言い、カルシウムでは  $^{40}_{20}Ca$  の存在割合が最も多い。 $^{40}_{20}Ca$  の質量数は **ウ** である。カルシウムはアルカリ土類金属の一つであり、多くの化合物中で+2価の<sub>(a)</sub>陽イオンになる。

カルシウムの化合物は、我々の身の回りに多く存在し、融雪剤や除湿剤、<sub>(b)</sub>さらし粉、セメントの原料などに利用されている。また、<sub>(c)</sub>カルシウムイオンは飲料水中にも含まれており、マグネシウムイオンと合わせ、その濃度が高い水は硬水、低い水は軟水と呼ばれる。

<sub>(d)</sub>炭酸カルシウムを空気中で加熱すると 600°C 程度以上の温度で分解して酸化カルシウムに変化する。<sub>(e)</sub>酸化カルシウムは、水と反応すると水酸化カルシウムとなる。<sub>(f)</sub>水酸化カルシウムは水に少し溶け、その水溶液は塩基性を示す。

問1 空欄 **ア** ~ **ウ** に当てはまる適切な語句または数値を答えなさい。

問2 下線部(a)に関連して、次の図1は第三周期元素の第一イオン化エネルギーと第二イオン化エネルギーのグラフである。次の(1),(2)の問い合わせに答えなさい。

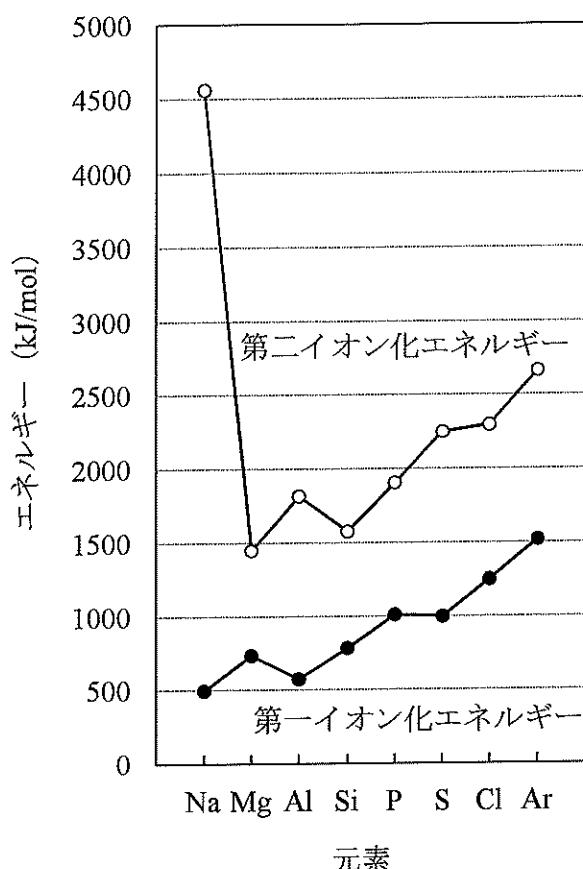


図1 第三周期元素の第一イオン化エネルギーと第二イオン化エネルギー

- (1) 第一イオン化エネルギーの値は、原子番号に従って増加する傾向を示すが、ナトリウムからマグネシウムへかけていったん値が増加した後、アルミニウムでまた値が小さくなっている。このように変化する理由を、ナトリウム、マグネシウムおよびアルミニウムの基底状態における電子配置に基づき説明しなさい。
- (2) ナトリウムの第二イオン化エネルギーの値が、他の元素のそれらに比べてとりわけ大きい理由を、ナトリウムの基底状態の電子配置に基づき説明しなさい。

問3 下線部(b)に関連して、さらし粉は漂白剤や殺菌剤に使用されており、主成分の組成は  $\text{CaCl}(\text{ClO})\cdot\text{H}_2\text{O}$  である。さらし粉と塩酸を混ぜたときに起こる反応を化学反応式で表しなさい。

問4 下線部(c)に関連して、水溶液中のカルシウムイオン濃度はキレート滴定で決定することができる。金属イオンとして少量のカルシウムイオンのみを含む水溶液Aがあるとき、カルシウムイオンのキレート滴定に関する次の(1)～(3)の問い合わせに答えなさい。

(1) エチレンジアミン四酢酸(EDTA)イオンは水溶液中でカルシウムイオンとキレートを形成する。そのキレートにおけるEDTAイオンとカルシウムイオンの物質量の比を答えなさい。

(2) 次に示す試薬を使って、水溶液A中のカルシウムイオン濃度をキレート滴定により決定する。「溶液の調製」と「終点の目安」がわかるように、キレート滴定の手順を説明しなさい。

試薬：

水酸化カリウム水溶液、NN試薬<sup>\*</sup>、EDTA二ナトリウム塩(EDTA·2Na)水溶液

<sup>\*</sup>NN試薬(カルシウムイオンの滴定指示薬)：pH12~13においてカルシウムイオンとキレートを形成する指示薬で、遊離状態では青色、キレート状態では赤色を呈する

(3) 50.0 mLの水溶液Aをキレート滴定したときに、 $1.00 \times 10^{-3}$  mol/LのEDTA·2Na水溶液を10.0 mL必要とした。水溶液A中のカルシウムイオン濃度を答えなさい。

問5 下線部(d)に関し、次の(1)、(2)の問い合わせに答えなさい。

(1) 炭酸カルシウムの分解反応を化学反応式で示しなさい。

(2) 炭酸カルシウムを空气中で加熱し、完全に分解する前に加熱をやめた。この時、加熱前に比べて質量が2.2%減少した。炭酸カルシウムのうち、この加熱により分解した割合をモル分率で答えなさい。

問 6 下線部(e)に関し、酸化カルシウムは岩塩型の結晶構造をもつ固体である。カルシウムイオンおよび酸化物イオンのイオン半径をそれぞれ、 $0.100\text{ nm}$  および $0.140\text{ nm}$  とするとき、次の(1), (2)の問い合わせに答えなさい。なお、岩塩型構造では、陽イオンと陰イオンが縦、横、高さ方向に交互に並んでいる。

(1) 酸化カルシウム結晶の格子定数(単位格子の一辺の長さ) [nm] を求めなさい。

(2) 酸化カルシウム結晶の密度 [g/cm<sup>3</sup>] を求めなさい。

問 7 下線部(f)に関し、水酸化カルシウムは水に溶解すると(式1)のように電離する。電離により生じたカルシウムイオンは(式2)に示すようにわずかに水と反応する。次の(1), (2)の問い合わせに答えなさい。



(1) 次の(式3)で表される水酸化カルシウムの第二段階塩基解離定数 $pK_{\text{b}2}$ を、小数第一位まで答えなさい。



(2) (式2)のカルシウムイオンの加水分解反応が無視できるとき、水酸化カルシウムの溶解度積( $K_{\text{sp}} = 5.5 \times 10^{-6}$ )より、25°Cの飽和水溶液のpHを計算し、小数第一位まで答えなさい。

## 第4問 (無機化学)

次の問1～問4に答えなさい。

問1 金属錯体の電子移動反応に関する次の文章を読み、下の(1)～(5)の問いに答えなさい。

(a) ヘキサアクアクロム (II) イオンの水溶液を(b) ペンタアンミンクロリドコバルト (III) イオンの酸性水溶液に窒素気流下で混合すると、(c) ペンタアクアクロリドクロム (III) イオンと(d) ヘキサアクアコバルト (II) イオンが生成する。この反応の過程は以下のように説明される。まず反応前のコバルト (III) 錯体は置換 **ア** な錯体であるが、ルイス酸に供与することが可能な非共有電子対を錯体中の **A** 原子がもっているため、コバルト (III) 錯体全体はたかもひとつの大きな配位子であるかのように振る舞うことができる。このコバルト (III) 錯体と、置換 **イ** なクロム (II) 錯体中の1個の **B** 分子とが置換すると、(e) コバルトイオンとクロムイオンの両方を含み全体の電荷が +4 であるような二核錯体が一時的に生成する。この二核錯体中で、両方の金属イオンを架橋している **A** 原子を通じて電子移動がおこる。このように、架橋配位子を通して錯体の金属イオン間で電子の移動が生じる機構を **C** 型反応機構とよぶ。電子移動の結果として生じたクロム (III) 錯体は置換 **ウ** となり、**A** 原子と **B** 分子が配位子として残る。一方のコバルト (II) 錯体は置換 **エ** となり、大量に存在する周囲の **B** 分子により配位子置換がおこる。

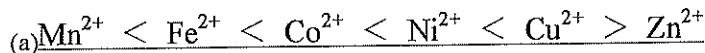
- (1) 下線部(a)～(d)の錯イオンをそれぞれ化学式で記しなさい。
- (2) 空欄 **ア**, **イ**, **ウ**, **エ** には、「活性」もしくは「不活性」のいずれかがあてはまる。それぞれどちらが適切であるか記しなさい。
- (3) 空欄 **A** および **B** にあてはまる適切な元素記号または化学式をそれぞれ記しなさい。
- (4) 空欄 **C** にあてはまる適切な語を次の内から一つ選び記しなさい。

【シス　トランス　解離　会合　交替　内圏　外圏　逐次】

- (5) 下線部(e)であらわされる錯体を化学式で記しなさい。

問2 金属錯体の安定度に関する次の文章を読み、下の(1)～(5)の問い合わせに答えなさい。

+2価の遷移金属陽イオンの八面体型錯体の逐次安定度定数 $K_1$ の大きさは、配位子が類似し弱い配位子場をつくっているときは配位子の種類によらず、



となることが経験的に知られている。このことは、発見者の名前から **ア** 系列とよばれている。上記の経験則は、同じ中心金属イオンであっても異なる配位子をもつ錯体間の比較には適用できない場合がある。例えば、(b)塩基性の高い配位子は中心金属イオンのd軌道間の分裂幅を大きくする。また、(c)多座配位子が配位した錯体と単座配位子のみが配位した錯体の間でも、安定度定数は異なる。

- (1) 空欄 **ア** にあてはまる適切な語を記しなさい。
- (2) 下線部(a)に関して、マンガン(II)錯体からニッケル(II)錯体へと $K_1$ が大きくなる理由を説明しなさい。
- (3) 下線部(a)に関して、銅(II)錯体の $K_1$ がニッケル(II)錯体および亜鉛(II)錯体の $K_1$ よりも大きくなる理由を説明しなさい。
- (4) 下線部(b)に関して、アクア配位子よりも塩基性の高い配位子の例を一つあげ、それが中心金属イオンに配位したとき $K_1$ の値がどのように変化するか答えなさい。
- (5) 下線部(c)に関して、どちらの錯体の $K_1$ がより大きいか答えなさい。また、 $K_1$ の増大をもたらす効果の名称を答えなさい。

問3 以下に示す金属錯体(1)～(3)の立体構造を描画しなさい。異性体が存在する場合にはそれらの関係がわかるように図示しなさい。なお、エタン-1,2-ジアミンは、N—Nと略記すること。

- (1) ジクロリドビス(エタン-1,2-ジアミン)コバルト(III)イオン
- (2) ジアンミンジクロリド白金(II)
- (3) ペンタカルボニル鉄(0)

問4 金属錯体の水溶液に関する次の文章を読み、下の（1）～（3）の問い合わせに答えなさい。

$1.2 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$  に調製したある錯体水溶液を光路長 1.0 cm のガラスセルに入れ可視吸収スペクトルを測定したところ、波長 534 nm において吸収極大が観測された。その波長における透過率は 24% であった。

(1) 波長 534 nm におけるこの錯体水溶液の吸光度を求めなさい。計算過程も記しなさい。

(2) 波長 534 nm におけるこの錯体のモル吸光係数を求めなさい。計算過程も記しなさい。

(3) この錯体水溶液を  $1/3$  の濃度になるよう希釈した水溶液に対して、波長 534 nm において予測される吸光度および透過率をそれぞれ求めなさい。計算過程も記しなさい。ただし、希釈により配位子置換反応は起こらないものとする。

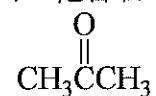
# 第5問 (有機化学)

次の文章を読み、下の(1)～(9)の問い合わせに答えなさい。

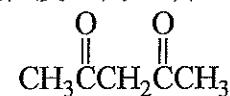
(1) (a)～(d) の各分子式の不飽和度を記しなさい。



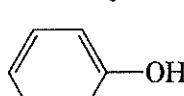
(2) 次の化合物を酸性度が高い順に並べなさい。



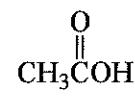
$pK_a = 19.3$



$pK_a = 9$

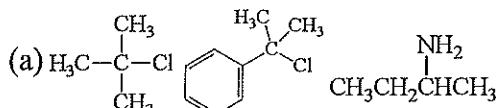


$pK_a = 9.9$

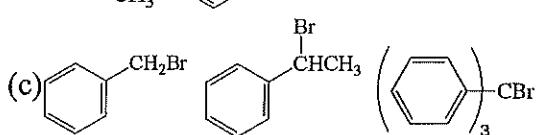


$pK_a = 4.76$

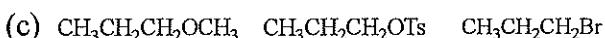
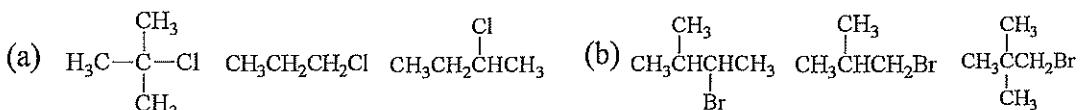
(3) (a)～(c) の各組の化合物を  $S_N1$  反応の反応性が高い順に並べなさい。



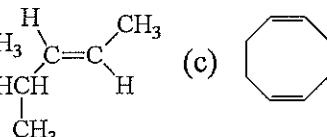
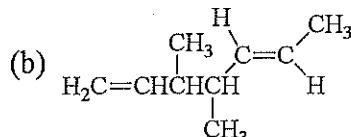
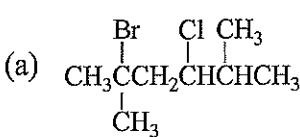
(b)  $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$   $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$   $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$



(4) (a)～(c) の各組の化合物を  $S_N2$  反応の反応性が高い順に並べなさい。



(5) (a)～(e) の構造式を示す名称を記しなさい



(6) (a)～(e) の系統名に対応する構造式を記しなさい。

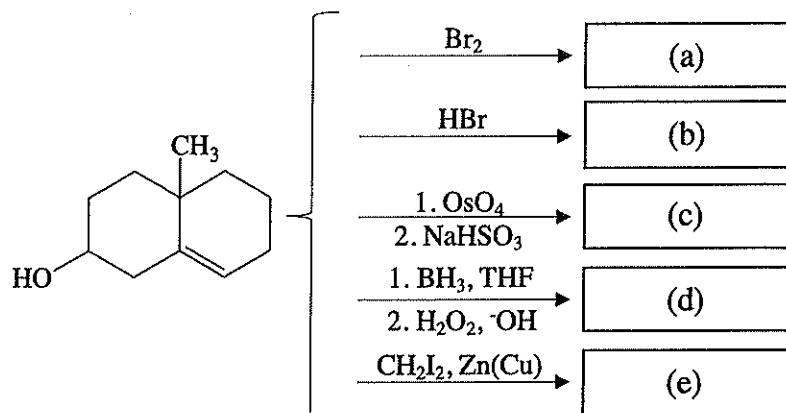
(a) cis-1-ブロモ-2-エチルシクロヘキサン

(b) trans-2,2,5,5-テトラメチル-3-ヘキセン

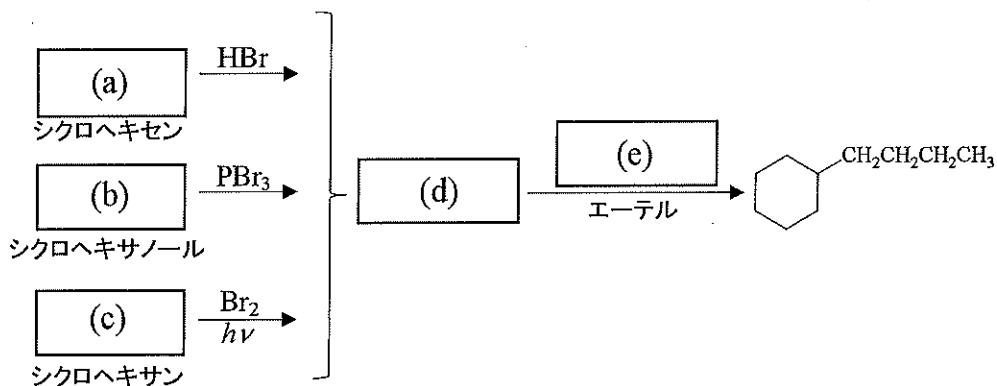
(c) 2-ブロモ-4-シアノフェノール (d) 2,3-ジメチルヘキサン酸

(e) 1-メトキシシクロヘキセン

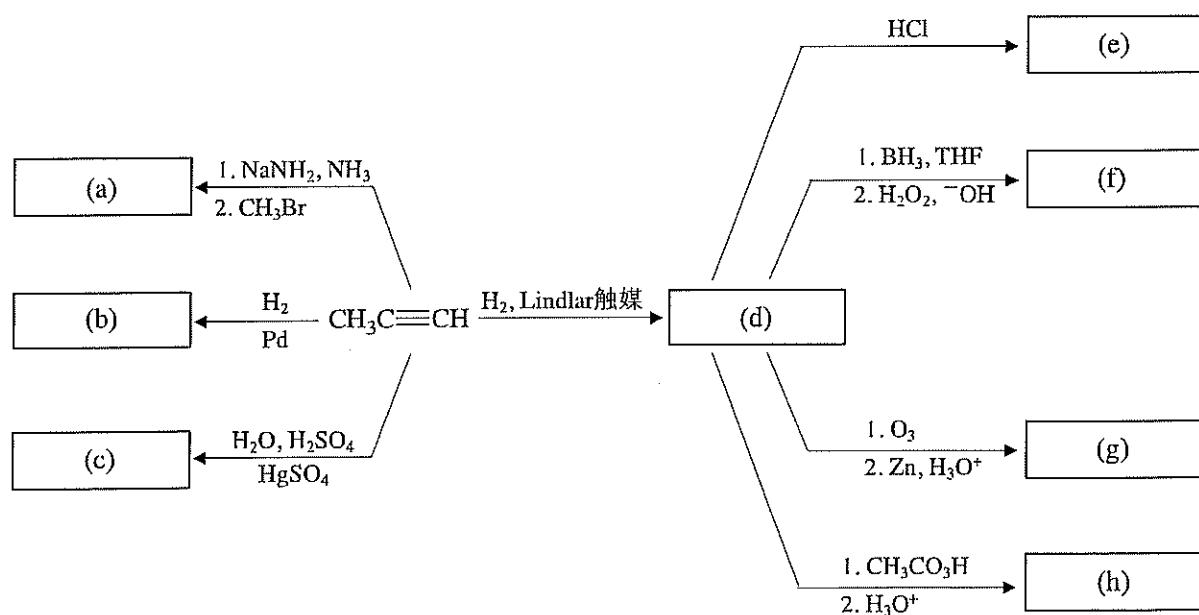
(7) (a) ~ (e) の反応の生成物を予測しなさい。立体選択性は考慮しない。



(8) 下記の合成経路に関して (a) ~ (e) に該当する構造式を示しなさい。



(9) 下記の合成経路に関して (a) ~ (h) に該当する主生成物の構造式を示しなさい。



## 第6問 (有機化学)

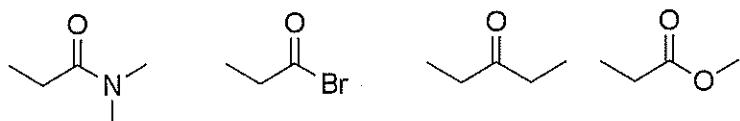
次の問い合わせ (問1, 問2, 問3) に答えなさい。

### 問1

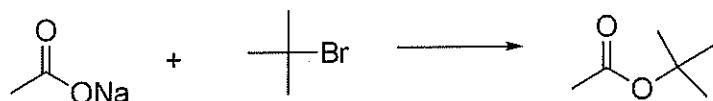
以下の求核アシル置換に関する (1) ~ (4) の問い合わせに答えなさい。

(1) 以下のアシル化合物を、求核アシル置換に対する反応性が高い順に並べなさい。一般に求核アシル置換を起こさないものは、反応性が最も低いとする。

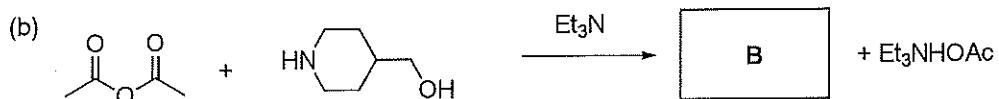
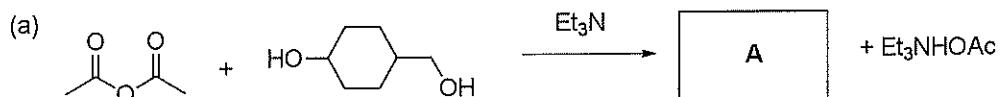
解答例: A>B>C (この場合 A の反応性が最も高い)。



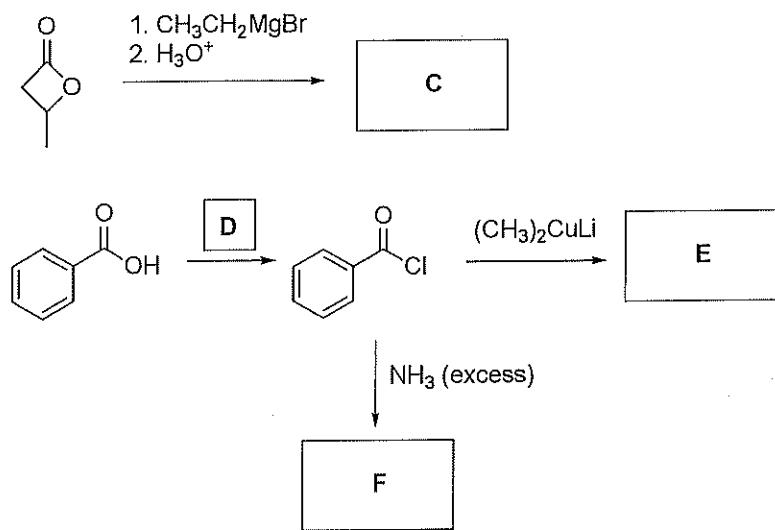
(2) 以下の反応で目的のエステルを得ることはできない。その理由を説明しなさい。



(3) 以下の反応(a)および(b)では、求核剤に求核的な部位がそれぞれ2種類あるが、温和な条件では選択的な反応が可能である。選択的な反応で生じる生成物 A と B の構造を答えなさい。

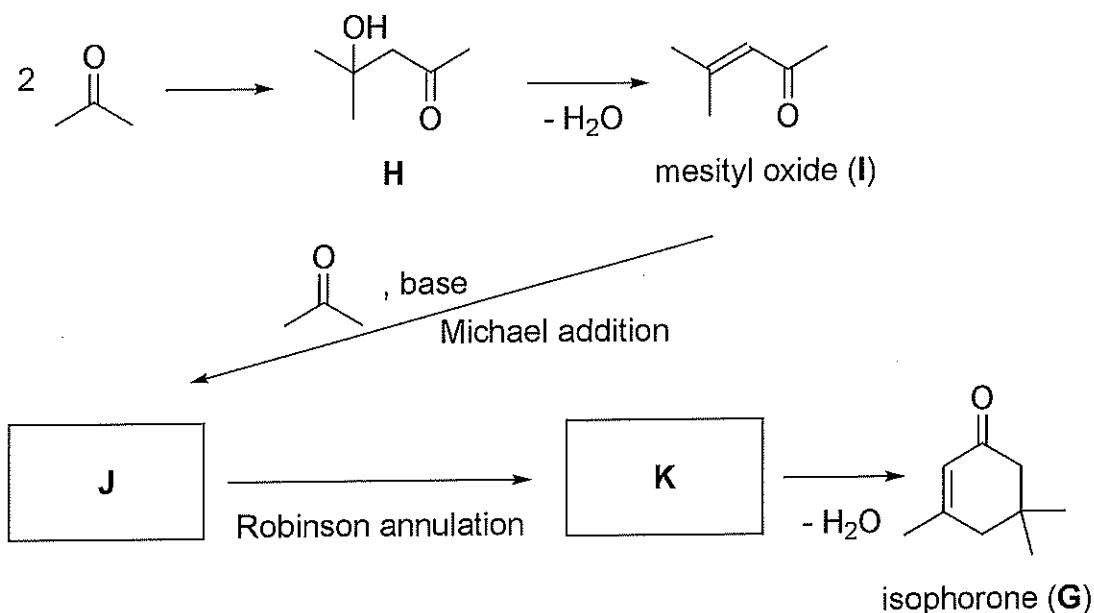


(4) 以下の各反応の空欄 C~F に適切な化合物を答えなさい。脱離する無機物は記載しなくて良い。



問2

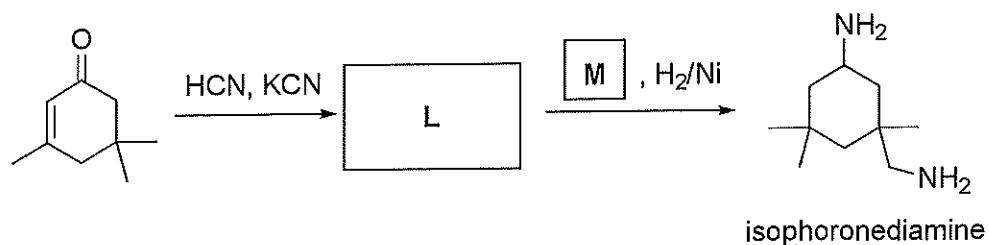
イソホロン (**G**) はハッカ臭のする低毒性な天然有機化合物である。安価なアセトンから簡便に合成できるため、溶剤および合成中間体として用いられている。以下の (1) ~ (4) の問い合わせに答えなさい。



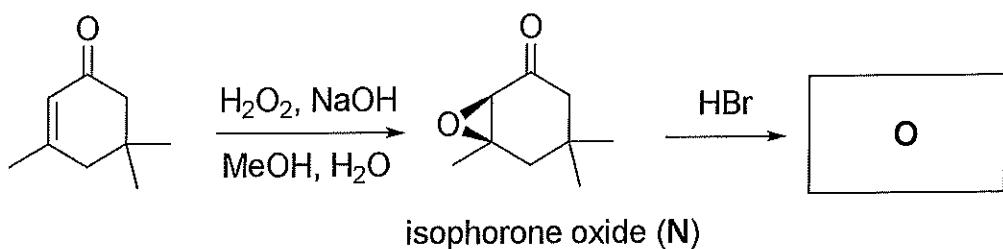
(1) イソホロンの合成の第一段階はアセトンの二量化を経由したアルドール縮合によるメシチルオキシド (**I**) の合成である。塩基性におけるアセトンの二量化による中間体 **H** の合成の反応機構を、電子の流れを示す矢印を用いて説明しなさい。

(2) 第二段階は、**I**へのアセトンエノラートの反応によるRobinson型の分子内環形成反応である。Michael付加物 **J** および環化中間体 **K** に適切な構造を答えなさい。

(3) イソホロンを中間体とする製品として、イソホロンジアミンがあげられる。その合成過程は以下の通りである。空欄 **L**, **M** に適切な化合物を示しなさい。



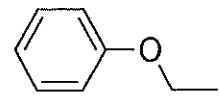
(4) イソホロンを適切な条件下で酸化すると、イソホロンオキシド N が得られる。N への HBr の付加により生じる主生成物 O を立体化学がわかるように示しなさい。



問3

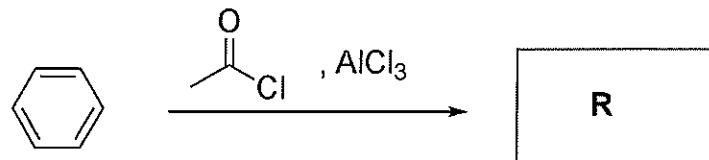
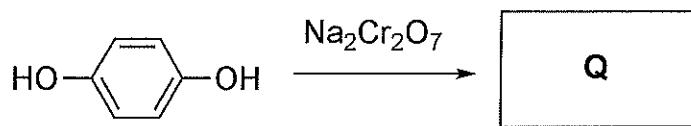
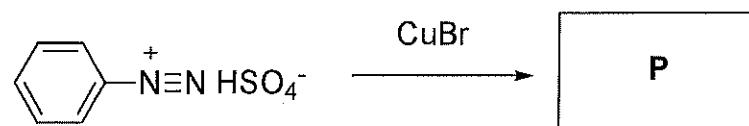
以下の芳香族化合物に関する（1）～（3）の問い合わせに答えなさい。

- (1) Williamson合成によって、右の化合物を合成したい。適切なハロゲン化アルキルとアルコールの組み合わせを答えなさい。



- (2) アニリンの塩基性は、第一級アルキルアミンの塩基性より高いか低いか、理由とともに答えなさい。

- (3) 以下の反応における主生成物 P, Q, R の構造を、それぞれ答えなさい。



## 第7問 (細胞生物学・生化学)

### 問1

真核生物の「核」は細胞活動の維持に最も重要な細胞小器官の一つである。次の文章を読み、下の（1）～（3）の問い合わせに答えなさい。

真核生物の核は、a によって細胞質から隔離されている。a には  
b という穴が多数存在し、①核に出入りする全ての分子に対するゲートの役割を果たしている。小型の分子は b を自由に通過できるが、大型の核酸やタンパク質、巨大な複合体などは適切な c がないと核膜を通過できない。②DNAの相補的なコピーとして合成されるメッセンジャーRNA (mRNA) は、核内に存在する種々の d によって梱包され成熟し、b を通して核外へ輸送される。

- (1) 上記の文章の a ～ d に入る適當な語句を記しなさい。
- (2) 下線部①の働きをしている構造の名称を記しなさい。
- (3) 下線部②について、DNAを鑄型としてRNAの合成を触媒する酵素の名称を記しなさい。

## 問2

以下は、細胞によるタンパク合成を説明している。下の（1）～（5）の問い合わせに答えなさい。

タンパク質の合成には各種の①リボ核酸(RNA)が働いている。メッセンジャーRNA(mRNA)の塩基配列からのタンパクへの翻訳は、細胞質内のリボ核タンパク複合体である [a] で行われる。mRNAが [a] の中を通過するにつれ、mRNAに書かれた指令がタンパク質へと翻訳されていく。mRNAの塩基配列は、3個ずつの組である [b] で読み取られ、1個の [b] は1個のアミノ酸に対応する。運搬RNA(tRNA)はタンパク合成のアダプター分子として働く。②tRNAには、それぞれ対応するアミノ酸が結合している。各tRNA分子にはmRNA上の [b] と③相補的な3塩基配列がある。mRNAの④特定の配列(塩基配列:AUG)に [a] が結合するとタンパク合成が始まる。その後、mRNAの [c] (塩基配列:UAA, UAG, UGA)に到達すると完成したタンパク質の鎖は [a] から離れ、タンパク合成は終了する。

- (1) 上記の文章で [a] ~ [c] に適当な語句を記しなさい。
- (2) 下線部①について、RNA(リボ核酸)とDNA(デオキシリボ核酸)の違いを説明しなさい。
- (3) 下線部②について、tRNAとそれに対応するアミノ酸を結合させる酵素を記しなさい。
- (4) 下線部③の塩基配列の名称を記しなさい。
- (5) 下線部④の配列の名称を記しなさい。

### 問3

細胞膜に関する以下の文章を読み、下の（1）～（4）の問い合わせに答えなさい。

細胞膜は、細胞を外部から分離したり、個々の細胞小器官を包み込むことで別の細胞内区画の中にある分子の混在を防いでいる。細胞膜の基本構造は a であり、これは細胞の膜のすべての基本構造となっている。細胞膜をつくっている脂質は、  
①1個の分子内に親水性と疎水性というまったく異なる性質を備えている。細胞膜に最も大量に存在する膜脂質はリン脂質であり、最もよく見られるリン脂質は②ホスファチジルコリンと呼ばれる。

細胞膜の透過障壁としての役割は、基本構造である a が果たしているが、  
③細胞膜の機能のほとんどは膜タンパク質が担っている。動物細胞では、細胞膜の重量のほぼ50%がタンパク質であり、多くのタンパク質は a を貫通して両端を膜の両側につきだしている。

(1) 上記の文章の a に入る適当な語句を記しなさい。

(2) 下線部①のような性質を備えた分子の名称を記しなさい。

(3) 下線部②のホスファチジルコリンの構造（略記表示）を描き、その特徴を、以下の用語を全て用いて記しなさい。

(用語) 親水性、尾部

(4) 下線部③について、細胞膜の膜タンパク質が担っている機能を、具体例を示し3つ以上記しなさい。

## 第8問 (細胞生物学・生化学)

次の問い合わせ (問1～問5) に答えなさい。

### 問1

次のアミノ酸 (Ala, Arg, Asp, Gly, Lys) を pH6.0 にて汎紙電気泳動したとき、正の極 (陽極) に移動するもの、負の極 (陰極) に移動するもの、移動しないものはどれか。理由を添えて説明しなさい。

### 問2

ミカエリスーメンテン式を用いて、拮抗阻害と非拮抗阻害についてそれぞれ説明しなさい。

### 問3

D-グルコースの環状構造を Haworth の式で表し、アノマーおよび還元性について説明しなさい。

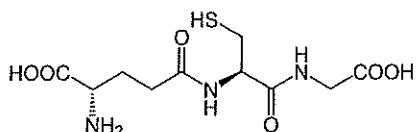
### 問4

5'-GCGACATATGTCGC-3' の塩基配列をもつ1本鎖DNAが、高濃度あるいは低濃度で溶液中に存在する場合、塩基対形成後にこのDNA鎖が主にとりうる構造をそれぞれ説明しなさい。

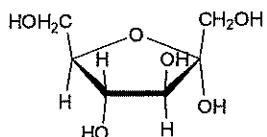
5

下の（1）～（4）の問い合わせに答えなさい。

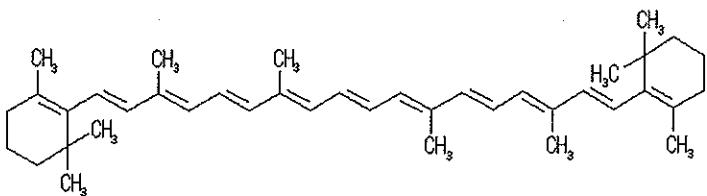
- (1) このペプチドの名称を答えなさい。また、このペプチドはほとんどのプロテアーゼに対して耐性であり分解されにくい。その理由をこのペプチドの特徴とともに簡潔に説明しなさい。



- (2) この化合物の名称と特徴を簡潔に説明しなさい。



- (3) この化合物の名称と特徴を簡潔に説明しなさい。



- (4) この化合物の名称と特徴を簡潔に説明しなさい。

