

平成26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
(平成25年8月実施)

【バイオ化学工学専攻】

専門科目 1
(生物科学・生化学, 有機化学)

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7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、すべての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には、採点できないことがあります。
5. 解答用紙は5枚あります。必要に応じて裏面を使用しても構いません。1問につき1枚とし、どの科目に対する解答かわかるように、それぞれの解答用紙の「受験科目」欄に科目名(「生物科学・生化学」, 「有機化学」)と問題番号を記入してください。白紙の場合でも5枚すべて提出してください。
6. 試験終了後、問題冊子及び草案用紙は持ち帰ってください。

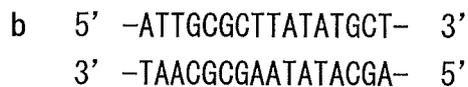
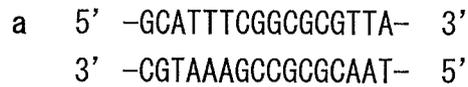
生物科学·生化学

科目名： 生物学・生化学

1. 生物科学分野からの出題である次の（１）～（４）の問題に解答せよ。
 - （１）真核細胞における「核」以外の細胞小器官を４種類挙げ、それぞれの機能を簡潔に説明せよ。
 - （２）動物の上皮に見られる細胞間結合のうち、デスモソームとヘミデスモソームが関与する細胞骨格は何か答えよ。また、デスモソームとヘミデスモソームの機能の違いを説明せよ。
 - （３）タンパク質の構造的な性質において、アミノ酸側鎖がとる位置は重要である。 α ヘリックスと β シートにおいて、それぞれに特徴的なポリペプチド主鎖の形状に対してアミノ酸側鎖がとる位置を説明せよ。
 - （４）アドレナリンの刺激によりアデニル酸環化酵素が活性化される経路にはGタンパクが介在する。Gタンパクがアドレナリン受容体により活性型となり、再び不活性型となるまでの過程について、Gタンパクに結合する低分子の種類とGタンパクサブユニットの解離・会合状態を示しながら説明せよ。

2. 生化学分野からの出題である次の(1)～(4)の問題に解答せよ。

(1) DNA に熱を与えると2本のポリヌクレオチド鎖は互いに離れ、変性する。次のa, bのDNAで、温度を上げていったときに先に変性するのはどちらの分子かを理由とともに述べよ。



(2) 解糖と糖新生の違いを簡潔に説明せよ。

(3) カプリル酸 ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$) は、 β 酸化によって何分子のATPを産生できるか計算しなさい。

$$\text{ただし } \frac{\text{ATP}}{\text{FADH}_2} = 1.5 \quad \frac{\text{ATP}}{\text{NADH}} = 2.5 \quad \frac{\text{ATP}}{\text{アセチルCoA}} = 10 \quad \text{とする。}$$

(4) 次の文で誤っているものを選び、その理由を付して正しなさい。

- a. 有機溶媒中などの無水条件下でプロテアーゼ（タンパク質加水分解酵素）を使って2つのペプチドを結合することができる。
- b. 酵素の反応速度定数 k_{cat} とミカエリス定数 K_m を決定する実験では基質濃度を K_m より低くしなければならない。
- c. 酵素濃度がわからなくても k_{cat} と K_m は求められる。

有機化学

科目名：有機化学

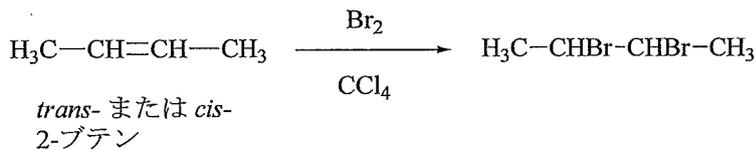
1. 次の設問に答えよ。

(1) 2-ブテンと臭素と反応させたところ、*trans*-2-ブテンからはメソ体が *cis*-2-ブテンからはラセミ混合物が得られた。

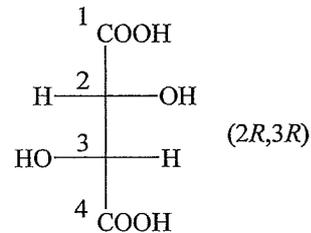
(a) *trans*-2-ブテンから得られるメソ体を Fischer 投影式で示し、不斉炭素の絶対配置を帰属せよ。(解答例参照)。

(b) *cis*-2-ブテンから得られるラセミ混合物の各々を Fischer 投影式で示し、不斉炭素の絶対配置を帰属せよ(解答例参照)。

(c) *trans*-2-ブテンと臭素の反応においてメソ体が生成する反応機構を、電子の動きを表す巻き矢印 (\curvearrowright) を用いて説明せよ。



解答例

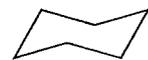
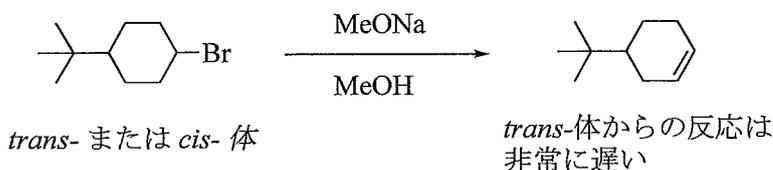


(2) 1-ブロモ-4-(*t*-ブチル)シクロヘキサンをメタノール中で、ナトリウムメトキシドを塩基として E2 反応を行った。実験結果を検証したところ、*cis*-体からの E2 反応が、*trans*-体からの E2 反応よりも早く進行することが分かった。

(a) *cis*-1-ブロモ-4-(*t*-ブチル)シクロヘキサンをシクロヘキサンのイス型立体配座を用いて描け。ただし、4 位の *t*-ブチル基がエクアトリアル位をとるように描くこと。

(b) *trans*-1-ブロモ-4-(*t*-ブチル)シクロヘキサンをシクロヘキサンのイス型立体配座を用いて描け。ただし、4 位の *t*-ブチル基がエクアトリアル位をとるように描くこと。

(c) *cis*-体からの E2 反応が、*trans*-体からの E2 反応よりも早く進行する理由を適切な図を描いて説明せよ。



シクロヘキサンのイス型配座

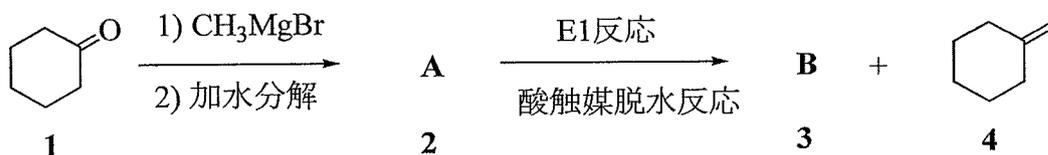
2. メチレンシクロヘキサン合成に関する次の設問に答えよ。

(1) シクロヘキサノン(1)から Grignard 試薬を用いて、メチレンシクロヘキサン(4)を合成する方法を検討した。

(a) まず、シクロヘキサノン(1)にメチルマグネシウムブロミドを作用させ、化合物 2 を得た。化合物 2 の構造 (A) を示せ。

(b) 次に化合物 2 に対して、酸触媒を用いて脱水反応を行ったところ、化合物 3 とメチレンシクロヘキサン(4)を得た。しかし、主生成物は化合物 3 であることがわかった。化合物 3 の構造 (B) を示せ。

(c) (b)で化合物 2 から化合物 3 及び化合物 4 に至る反応において、化合物 3 が主生成物となる理由を述べよ。ただし、脱水反応は E1 反応で進行したものとす。

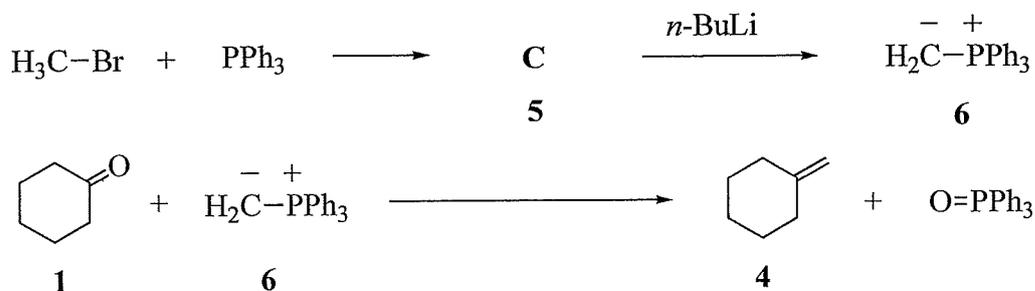


(2) (1)の方法では、メチレンシクロヘキサン(4)が主生成物として得られなかったので、Wittig 反応を用いてメチレンシクロヘキサン(4)の合成を試みた。

(a) まず、ブロモメタンとトリフェニルホスフィンを作用させ、化合物 5 を合成した。化合物 5 の構造 (C) を示せ。

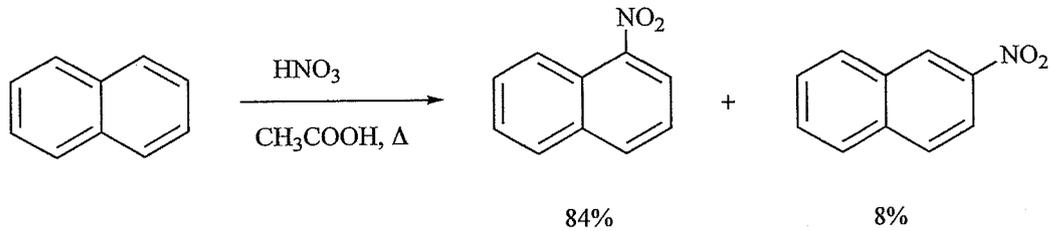
(b) 次に、化合物 5 にブチルリチウムを作用させ、化合物 6 に導いた。化合物 6 のような構造を一般に何と呼ぶか答えよ。

(c) シクロヘキサノン(1)と化合物 6 からメチレンシクロヘキサン(4)とトリフェニルフォスフィンオキシドが生成する反応の反応機構を、電子の動きを表す巻き矢印 (\curvearrowright) を用いて示せ。



3. 次の設問に答えよ。

- (1) ナフタレンのニトロ化反応を行ったところ、1-ニトロナフタレンが84%、2-ニトロナフタレンが8%得られた。1-ニトロナフタレンが主生成物として得られる理由を、反応中間体の共鳴構造を描いて説明せよ。



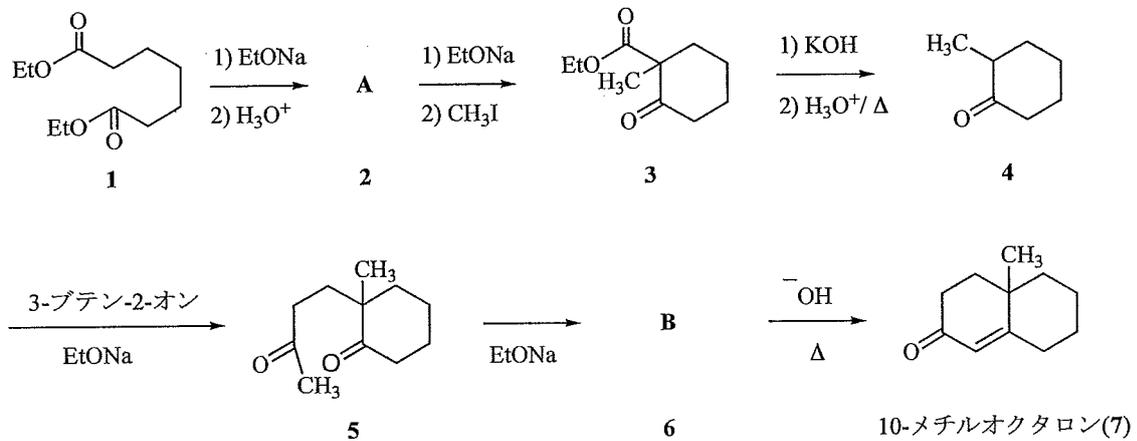
- (2) 下記の反応スキームに沿って合成した10-メチルオクタロン(7)は、天然物や生理活性物質を合成するための重要な合成中間体である。

(a) 化合物2の構造(A)を示せ。

(b) 化合物4から化合物5に変換する際に、3-ブテン-2-オンとの反応を行った。

3-ブテン-2-オンの構造を示せ。

(c) 化合物6の構造(B)を示せ。



- (3) 次の化合物の下線を引いた水素の酸性度が大きい順に左から右に並べよ。

