

平成 29 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 28 年 8 月実施)

【バイオ化学工学専攻】

専門科目
(生物科学・生化学, 有機化学,
無機化学・分析化学, 物理化学)

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 14 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、採点できることがあります。
5. 「生物科学・生化学」、「有機化学」、「無機化学・分析化学」、「物理化学」の 4 科目から 2 科目を選択して解答してください。
6. 解答用紙は全部で 14 枚あります。1 間につき 1 枚の解答用紙を使用してください。「生物科学・生化学」は 2 枚、「有機化学」は 4 枚、「無機化学・分析化学」は 5 枚、「物理化学」は 3 枚使用してください。必要に応じて裏面を使用しても構いません。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」、「無機化学・分析化学」、「物理化学」)を記入してください。白紙の場合でも 14 枚すべて提出してください。
7. 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：生物科学・生化学

I. 生物科学分野の問題 1～6 に答えよ。

1. リボソームは細胞内でのタンパク質合成の場である。リボソームに関する設問 (1)～(4) に答えよ。

- (1) リボソームを構成する物質のうちタンパク質以外の高分子は何かを記せ。
- (2) 真核生物でリボソームが結合した小胞体は何と呼ばれるかを記せ。
- (3) 遊離型リボソーム（膜非結合リボソーム）で合成されるのはどのようなタンパク質かを答えよ。
- (4) 細菌のリボソームに結合してタンパク質合成を阻害する抗生物質を 1 種記せ。

2. 細胞骨格は、細胞質に広がるタンパク線維の複雑な網目構造であり、おもに 3 種類のタンパク線維で構成される。これらのタンパク線維のうち (1)～(3) に最も関係の深いものの名称をそれぞれ答え、解答したタンパク線維の構造についてもそれぞれ説明せよ。

- (1) 細胞の移動
- (2) 繊毛・鞭毛
- (3) 核ラミナ

3. 細胞膜と輸送小胞が関与するエキソサイトシスとエンドサイトシスについて、つぎの用語をすべて用いて説明せよ。

用語： 内容物 陷入 融合

4. コレラ毒素と百日咳毒素はどちらもタンパク質からなる毒素である。この 2 種の毒素は、作用する G タンパクの種類や G タンパクに与える効果が異なるため、G タンパクが関与する情報伝達経路の研究に用いられることがある。この 2 種の毒素の G タンパクに対する作用において、作用する G タンパクの種類とその効果について説明せよ。

5. 動物におけるおもな細胞間シグナル伝達の方法には、内分泌型、パラクリン型、神経型、接触型がある。これらのうち、内分泌型とパラクリン型の違いを説明せよ。

6. 心筋の興奮についての以下の設間に答えよ。

- (1) 心筋細胞は隣接する別の心筋細胞に興奮を伝達することができる。このしくみについて説明せよ。
- (2) 心筋細胞では活動電位の発生により、 Ca^{2+} 誘発性 Ca^{2+} 放出が生じることが心筋収縮の特徴の 1 つである。この Ca^{2+} 誘発性 Ca^{2+} 放出について説明せよ。

II. 生化学分野の問題 1～3 に答えよ。

1. 次の (1) ～ (5) の設間に答えよ。

(1) アルギニンは次の pK_a 値をもっている。

$$pK_1 = 2.17, pK_2 = 9.04, pK_R = 12.48$$

溶液の pH が 1, 4, 7, 10, 12 のときのアルギニンの構造を記せ。また、そのときの実効電荷を記せ。

(2) デンプン, セルロース, およびグリコーゲンの構造上の違いを説明せよ。

(3) 酵素阻害には主に拮抗阻害, 非拮抗阻害, 不拮抗阻害の 3 つが知られる。それぞれの阻害様式を説明せよ。

(4) クエン酸回路は両性代謝経路（異化経路ならびに同化経路）である。どのようなことか説明せよ。ただし各々を活性化する反応についても述べること。

(5) 生体内の脂質代謝として β 酸化が知られる。どのような代謝か説明せよ。

2. ある生物から単離したオリゴ糖が、二つのグルコース残基と一つのガラクトース残基を含むことがわかっている。完全メチル化後に加水分解を行うと 2, 3, 6 位にメトキシ基がついた 2 分子のグルコースと 2, 3, 4, 6 位にメトキシ基がついたガラクトースが生じた。元のオリゴ糖の配列を示せ。

3. インスリンとグルカゴンは糖代謝において重要なペプチドホルモンである。解糖系、グリコーゲン代謝においてどのような影響を与えていたか説明せよ。

有機化學

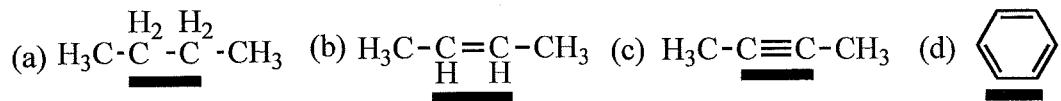
科目名：有機化学

I. 炭素数 4 の有機化合物に関して、次の問題 1~5 に答えなさい。

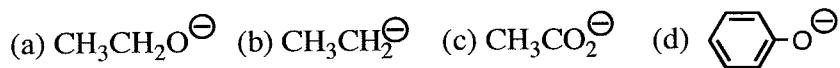
1. ブタンを C2-C3 結合に沿って眺めたときの、最も安定な立体配座と、最も不安定な立体配座を、Newman 投影式を用いてそれぞれ書きなさい。
2. シクロブタンの 2 つの水素原子を、臭素原子に置き換えてできるメソ体の構造式を書きなさい。
3. 2-ブテンにはシス体とトランス体の 2 種類が存在する。このうちの片方を用いて臭素分子を付加させたところ、生成物は旋光性を示さず、ラセミ体が生成していることがわかった。用いた 2-ブテンの構造式を書きなさい。また、生成した 2 つのラセミ体を、立体配置が分かるようにそれぞれ書きなさい。
4. 問題 3 で用いた 2-ブテンのシス-トランス異性体に臭素分子を付加した生成物と、問題 3 で得られた生成物は、鏡像関係にない立体異性体である。この異性体の関係を述べなさい。
5. 2-ブテンは、2-ブチンに水素原子を付加することで合成できる。2-ブチンからシス-2-ブテン、トランス-2-ブテンを合成するのに必要な試薬をそれぞれ書きなさい。

II. 次の問題 1 ~ 5 に関して、質問に従い不等号を用いて例にならい並べなさい。
 (例 : a, b, c, d の順に大きい場合、a>b>c>d)

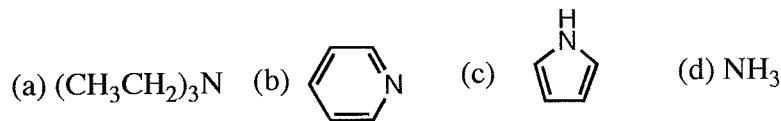
1. 下線部の炭素—炭素結合の長い順。



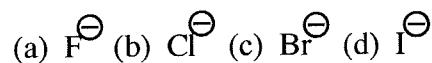
2. アニオンの水素イオン (H^+) 引き抜き能の大きい順。



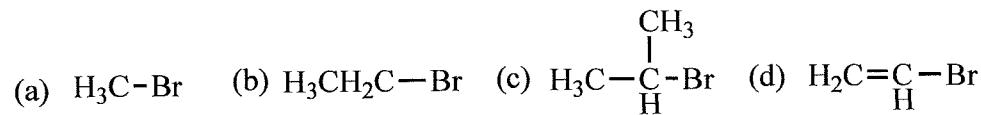
3. N 原子の塩基性度の強い順。



4. $\text{S}_{\text{N}}2$ 反応における脱離基としての脱離能の大きい順。



5. $\text{S}_{\text{N}}2$ 反応における反応性の高い順。

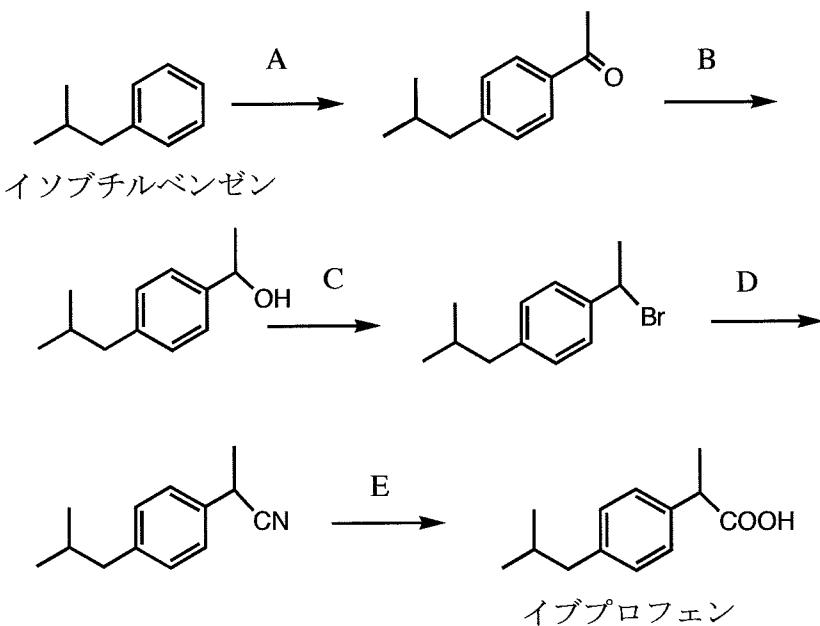


III. 芳香族化合物の反応について、次の問題 1~5 に答えなさい。

1. 芳香族求電子置換反応において、第一段階が吸熱し、第二段階が発熱で進行する二段階反応で、系全体が発熱反応になるときの反応エネルギー図を描きなさい。また、中間体、遷移状態、活性化エネルギーが分かるように図中に示しなさい。
2. ベンゼンと CH_3Cl の AlCl_3 触媒による Friedel-Crafts 反応で、一置換生成物を与える反応機構を、電子対の動きを表す両羽の曲がった矢印 (\curvearrowright) を用いて、段階的に書き表しなさい。
3. トルエンから出発して、*m*-ニトロ安息香酸を効率良く合成するにはどうしたらよいか。合成ルートを必要な試薬を含めた反応式で示しなさい。反応は多段階を要する。(各反応には反応条件も記すこと。*o*-, *m*-, *p*-異性体は分離できるものと仮定せよ。)
4. 次の化合物(a), (b)を、モノニトロ化してできる主生成物の構造式を、それぞれ書きなさい。

(a) *p*-ニトロフェノール (b) *p*-クロロベンズアルデヒド

5. 以下の式は、イソブチルベンゼンを出発原料として、抗炎症剤イブプロフェンを合成するルートである。A~E に必要な試薬を書きなさい。

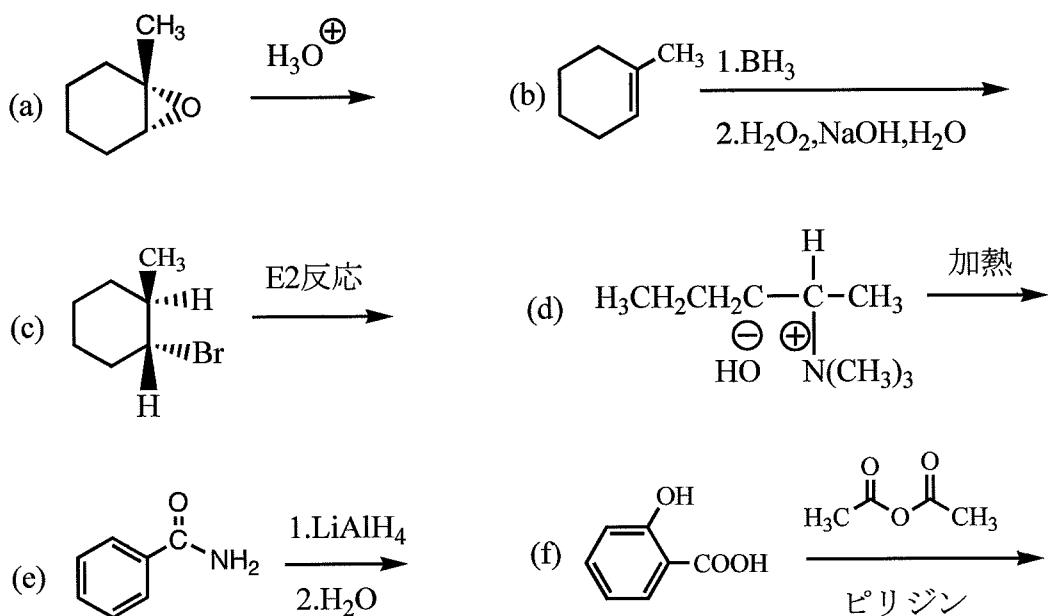


IV. 有機反応について、次の問題 1~3 に答えなさい。

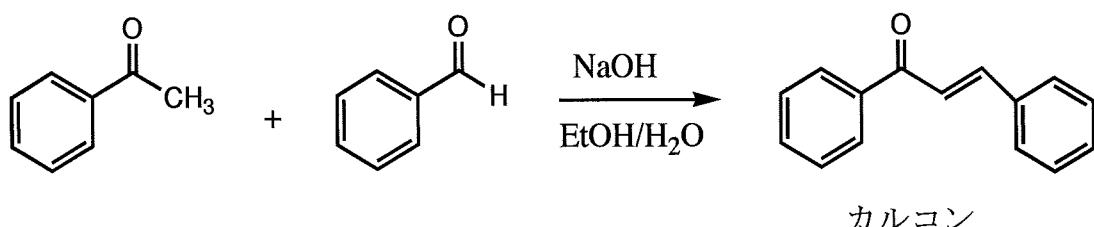
1. 塩化 1-フェニルエチルと H₂O の反応が、S_N1 反応で進行し、1-フェニルエタノールが生成する反応について、以下の問題 (a)~(d)に答えなさい。

- (a) H₂O の濃度を 2 倍にすると、初期反応速度はどうなりますか。
- (b) 塩化 1-フェニルエチルの濃度を半分にすると、初期反応速度はどうなりますか。
- (c) 反応温度を下げるとき、初期反応速度はどうなりますか。
- (d) 光学純度 100% の(R)-塩化 1-フェニルエチルを用いてこの反応を行った時に生成する 1-フェニルエタノールの比旋光度を求めなさい。ただし、光学純度 100% の(R)-塩化 1-フェニルエチルの比旋光度は +109、光学純度 100% の(R)-1-フェニルエタノールの比旋光度は +42.3 である。

2. 次の反応(a)~(f)の主生成物を書きなさい。必要ならば立体化学も示しなさい。



3. 次のアセトフェノンとベンズアルデヒドからカルコンを合成する反応機構を、電子対の動きを表す両羽の曲がった矢印(↷)を用いて、段階的に書き表しなさい。



無機化学・分析化学

科目名：無機化学・分析化学

I. 以下の問題 1～5 に答えなさい。

1. 基底状態の酸素分子に関する以下の各間に答えなさい。

- (1) $2p$ 軌道に由来する分子軌道のうち、結合性軌道および反結合性軌道に存在する電子の総数をそれぞれ記しなさい。
- (2) 結合次数を求めなさい。計算過程も記すこと。
- (3) 酸素-酸素原子間の結合距離は、過酸化物イオンのそれと比べて長いか短いか。理由とともに記しなさい。

2. NO_2^+ , NO_2 , NO_2^- について以下の各間に答えなさい。

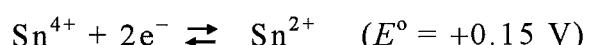
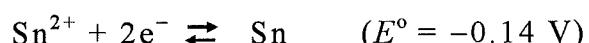
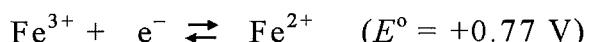
- (1) 構造をそれぞれ図示しなさい。構造に影響をおよぼす電子が存在する場合にはそれも明示すること。
- (2) 結合角 $\angle \text{ONO}$ の大きい化合物から順に並べなさい。

3. 硫酸および亜硫酸について以下の各間に答えなさい。

- (1) 化学式をそれぞれ記しなさい。
- (2) 化合物を構成する硫黄原子の酸化数をそれぞれ記しなさい。
- (3) より強いブレンステッド酸としてふるまう化合物はどちらか。理由とともに記しなさい。

4. B_4H_{10} 分子の構造を図示し、三中心二電子結合を形成している箇所をすべて線で囲みなさい。

5. 鉄(III)イオンを充分に含む水溶液にスズ板を入れた。このときに起こる反応を以下の標準酸化還元電位(E°)を参考にして予測し、化学反応式で記しなさい。ただし、水溶液中の溶存酸素による影響は無視できるものとする。



II. 以下の問題 1 ~ 4 に答えなさい。

1. 次の各錯体を化学式で記しなさい。略号は用いないこと。

- (1) ヘキサシアニド鉄(II)酸カリウム
- (2) ビス(エタン-1,2-ジアミン)銅(II)硫酸塩
- (3) ペンタアクアチオシアナト-κN-クロム(III)イオン

2. $[\text{CoCl}_2(\text{gly})_2]^-$ について以下の各間に答えなさい。

- (1) 日本語名称を記しなさい。
- (2) 中心金属イオンの電子配置を、例にならって記しなさい。
例) ナトリウムイオンの電子配置 : $1s^2 2s^2 2p^6$
- (3) 幾何異性体をすべて図示しなさい。gly は $\text{N} \text{---} \text{O}$ で表すこと。
また、それらのうち光学活性を示さない幾何異性体をすべて線で囲みなさい。

3. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ について以下の各間に答えなさい。

- (1) d 軌道の分裂幅を Δ 。として配位子場安定化エネルギーを求めなさい。計算過程も記すこと。なお、この錯イオンは反磁性を示す。
- (2) 可視光の吸収極大は、 $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ のそれと比べて短波長側または長波長側のどちらに位置するか。理由とともに記しなさい。
- (3) この錯体を合成する方法の概略を記しなさい。

4. Cr(0), Mn(0), Fe(0), Co(0), Ni(0) のいずれかを含む金属カルボニル錯体のうち、単核よりも二核の錯体の方が安定に存在するものがある。安定に存在する二核錯体の化学式をその理由とともにすべて記しなさい。

III. 以下の語句 1 ~ 3 についてそれぞれ説明しなさい。語句 3 については式も記しなさい。

1. 酢酸緩衝溶液

2. 有効数字

3. 半反応 ($p\text{Ox} + n\text{e}^- \rightleftharpoons q\text{Red}$) におけるネルンストの式。

なお、半反応式の Ox と Red はそれぞれ物質の酸化体と還元体を表し、 e^- は電子とする。また、 p , n , q は量的関係を表す係数である。

IV. 0.500 dm^3 の水に、アンモニア NH_3 が 3.00 g 溶解していたとき、このアンモニア水に関する以下の各問 1 ~ 4 に答えなさい。なお、水のイオン積は $K_w = 1.00 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ 、アンモニアの塩基解離定数は $K_b = 1.95 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ 、生成イオンの活量係数はすべて 1.00 とする。

1. このアンモニア水のモル濃度 C_b を有効数字 3 枠で求めなさい。
 NH_3 の式量は 17.03 とする。

2. アンモニアと水の反応の平衡式を記し、さらに、塩基解離定数 K_b とモル濃度との関係式を記しなさい。

3. アンモニア水に関する電荷均衡の式と物質均衡の式をそれぞれ記しなさい。

4. このアンモニア水の pH を有効数字 3 枠で求めなさい。

V. 0.01000 g の塩化銀 AgCl に 0.500 dm^3 の水を加えたとき、沈殿として残る AgCl の質量を求めたい。以下の各問 1 ~ 3 に答えなさい。ただし、 AgCl の式量は 143.32 とする。また、生成イオンの活量係数は 1.00 とし、溶解度積は $K_{\text{sp}} = 1.78 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ とする。

1. AgCl の溶解平衡式を記し、溶解度積 K_{sp} とモル濃度との関係式を記しなさい。
2. 沈殿量を計算するために必要な電荷均衡の式を記しなさい。
3. 沈殿として残る AgCl の質量を有効数字 3 術で求めなさい。

物理化学

科目名：物理化学

I. 以下の問題1～4に答えよ。なお、問題2～4は計算過程を示し、答えには必ず単位を付け、アンダーラインを引くこと。気体は完全気体とする。

1. 力学でのエネルギー保存則と熱力学第一法則の違いを説明せよ。
2. 一定体積のもとで 3.00 mol のアルゴンに熱として 229 J のエネルギーを加えたとき、この試料の温度が 2.55 K だけ上昇した。この気体の (1) モル定容熱容量、(2) モル定圧熱容量をそれぞれ計算せよ。
3. 体温 37°C で起こるある生体反応のエンタルピー変化は -135 kJ mol^{-1} 、エントロピー変化は $-136 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ であった。
 - (1) ギブスエネルギー変化を計算し、この反応は自発的かどうかを理由とともに答えよ。
 - (2) 系と外界の合計のエントロピー変化を計算せよ。
4. ハーバー法のアンモニア合成で、 $\text{N}_2(\text{気体}) + 3\text{H}_2(\text{気体}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{気体})$ の 500 K における平衡定数は $K = 0.036$ である。反応容器に分圧にして 0.020 bar の窒素と 0.020 bar の水素を入れたとき、各成分の平衡分圧を計算せよ。

II. 以下の問題1～3に答えよ。なお、問題2, 3は計算過程を示し、答えには必ず単位を付け、アンダーラインを引くこと。

1. 以下の語句について簡単に説明せよ。

- (1) ファンデルワールスの相互作用
- (2) 水素結合

2. 水素分子の 40 °Cにおける根平均二乗速度を計算せよ。

3. 臭化マグネシウム $MgBr_2$ のボルン－ハーバーのサイクルを記し、格子エンタルピーを計算せよ。ただし、臭化マグネシウム、マグネシウム、臭素の状態変化に伴うエンタルピー変化は以下の通りとする。

・マグネシウム（固体）の昇華	+ 148 kJ mol ⁻¹
・マグネシウム（気体）からマグネシウム（II）（気体）へのイオン化	+ 2187 kJ mol ⁻¹
・臭素分子（気体）の解離	+ 193 kJ mol ⁻¹
・臭素原子（気体）への電子付加	- 325 kJ mol ⁻¹
・臭化マグネシウム（固体）の分解	+ 524 kJ mol ⁻¹

III. 物質 A, B が関与する化学反応 $A \rightarrow B$ は一次反応である。この反応に関して以下の問題1～3に答えよ。なお、計算過程を示し、答えには必ず単位を付け、アンダーラインを引くこと。

1. この反応のある温度での半減期を 10 秒とする。A の濃度が $40 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ から $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ まで減少するのにかかる時間を求めよ。

2. この反応の速度式は k を速度定数として以下のように書ける。A の初濃度が $[A]_0$ であるとき、任意の時間 t における $[A]$ を積分形速度式から求めよ。

$$\text{なお, } \int \frac{dx}{x} = \ln(x) + C \quad \text{とする。}$$

$$\text{速度式: } -\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

3. この反応はアレニウスの式に従い、その活性化エネルギーは 20.0 kJ mol^{-1} である。温度が 300 K から 320 K に上昇すると反応速度は何倍になるか求めよ。なお、気体定数 R を $8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とする。

$$\text{アレニウスの式: } k = Z e^{-\frac{E}{RT}}$$

k : 速度定数, Z : 頻度因子, E : 活性化エネルギー