京都大学大学院工学研究科

先端化学専攻群 修士課程
（物質エネルギー化学専攻、分子工学専攻、合成・生物化学専攻）

平成２５年度入学資格試験問題

第２日（平成２４年８月２８日）

専門科目

《３００点》

注意 ： (1)問題は問題Ⅰ～Ⅶ合計７題あり、このうちから3 題を選んで解答しなさい。 **選択した問題の番号**を、解答冊子表紙の選択問題番号欄に〇印で囲みなさい。
(2)この問題冊子の本文は２２ページあります。解答は解答冊子の指定された箇所に記入しなさい。

（ 試験時間 09：00 ～ 11：30 ）

問題 I（１００点）　　（選択問題）

問１　以下の問い（１）～（５）に答えよ。必要なら，以下の物理定数を用いよ。

アボガドロ定数 $N_A = 6.02 \times 10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}$，プランク定数 $h = 6.63 \times 10^{-34}\ \mathrm{J\ s}$
光速度 $c = 3.00 \times 10^{8}\ \mathrm{m\ s^{-1}}$，ボルツマン定数 $k_B = 1.38 \times 10^{-23}\ \mathrm{J\ K^{-1}}$

（１）C–H 結合および C–D 結合の実効質量（換算質量）μ_{CH} および μ_{CD}（単位 ; kg）を計算し，有効数字 3 桁で答えよ。ただし，炭素（C），水素（H），重水素（D）の原子量は，それぞれ，12.01，1.01，2.01 とする。

（２）ある C–H 結合の伸縮振動が 3000 $\mathrm{cm^{-1}}$ に現れるとき，この水素を重水素で置換すると，該当する C–D 結合の伸縮振動は何 $\mathrm{cm^{-1}}$ に現れるか計算し，有効数字 3 桁で答えよ。ただし，C–H 結合（C–D 結合）は調和振動子とみなす。

（３）律速段階が C–H 結合の切断である反応における，1 次速度論的同位体効果を考える。C–H 結合は調和振動子であり，重水素置換による切断反応の活性化エネルギーの変化は伸縮振動の零点エネルギーの変化だけによるものと仮定すると，活性化エネルギーの差は

$$E_a(\mathrm{D}) - E_a(\mathrm{H}) = \frac{1}{2} N_A hc\,(\nu_{CH} - \nu_{CD})$$

で与えられる。ここで，ν_{CH}，ν_{CD} は該当する C–H 伸縮振動，C–D 伸縮振動の波数である。C–H 結合を C–D 結合で置換したとき，それぞれの結合切断反応の速度定数の比は次式で与えられる。

$$\frac{k(\mathrm{H})}{k(\mathrm{D})} = \mathrm{e}^{\lambda}$$

上式の λ を h，c，ν_{CH}，k_B，μ_{CH}，μ_{CD}，および温度 T を用いて表せ。ただし，頻度因子は重水素化しても変化しないと仮定する。導出の過程も記すこと。

（次頁へ続く）

（４）体積一定の系において，A と B が反応して前駆平衡により中間体 I を与え，引き続き生成物 P を与える以下の反応を考える。k_1，k_{-1}，k_2 は各素反応の速度定数である。B の初濃度 $[B]_0$ が A の初濃度 $[A]_0$ に比べてはるかに大きく，$[A]_0 \ll [B]_0$ の関係が満たされる場合, B の濃度は反応全体を通して一定とみなせる。このとき，反応時間 t 後の A の濃度 [A]を，$[A]_0$，$[B]_0$，k_1，k_{-1}，k_2，t のうち必要なものを用いて表せ。導出の過程も記すこと。ただし，中間体 I について定常状態近似が成り立つとせよ。

$$\mathrm{A} + \mathrm{B} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{I} \xrightarrow{k_2} \mathrm{P}$$

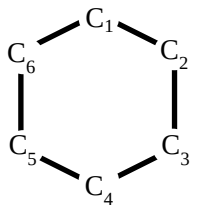
（５）問（４）の反応の第２段階 I → P が C–H 結合の切断を含む律速段階となる反応を考える。C–H 結合をもつ基質 A_H の第２段階の速度定数を $k_2(H)$，C–D 結合をもつ基質 A_D の第２段階の速度定数を $k_2(D)$として，この素反応の速度論的同位体効果を $k_2(H)/k_2(D) = f$ と表す。A_H , A_D , B の初濃度を, それぞれ $[A_H]_0$, $[A_D]_0$, $[B]_0$ として，$[A_H]_0$, $[A_D]_0 \ll [B]_0$ の関係が満たされる条件下で分子間競争実験を行った。反応時間 t 後の A_H の消費率（$[A_H]/[A_H]_0$）を x_H，A_D の消費率（$[A_D]/[A_D]_0$）を x_D とするとき，f を $[B]_0$，x_H，x_D，k_1，k_{-1} のうち必要なものを用いて表せ。導出の過程も記すこと。ただし，いずれの基質を用いた場合にも前駆平衡の速度定数（k_1，k_{-1}）は同じであると仮定せよ。また，$k_2 \ll k_{-1}$ であり，$k_{-1} + k_2 \approx k_{-1}$ と近似できるものとする。

（次頁へ続く）

問２　以下の $\boxed{\text{ア}}$ ～ $\boxed{\text{ケ}}$ に当てはまる語句や数式を答えよ。また，$\boxed{\text{コ}}$ には分子軌道 ψ_1 から ψ_6 の内，適切な分子軌道のみ記載すること。

ベンゼン(C_6H_6)の π 分子軌道をヒュッケル近似により求めることを考える。右図のC_i原子上の規格化された原子軌道を φ_i とすると，LCAO 近似から分子軌道 ψ は

$$\psi = \sum_{i=1}^{6} c_i \varphi_i$$



図

と表される。クーロン積分をα，共鳴積分をβとすると，ベンゼンのヒュッケル行列 **H** と重なり行列 **S** は，

$$\mathbf{H} = \boxed{\quad \text{ア} \quad}, \quad \mathbf{S} = \boxed{\quad \text{イ} \quad}$$

と表される。変分法により導かれる永年行列式　$|\mathbf{H} - \varepsilon\mathbf{S}| = 0$ を解くことによって，固有値 ε と固有関数 ψ が決定される。ベンゼンの π 分子軌道は

$$\psi_1 = (\varphi_1+\varphi_2+\varphi_3+\varphi_4+\varphi_5+\varphi_6)/\sqrt{6}$$
$$\psi_2 = (2\varphi_1+\varphi_2-\varphi_3-2\varphi_4-\varphi_5+\varphi_6)/2\sqrt{3}$$
$$\psi_3 = (\varphi_2+\varphi_3-\varphi_5-\varphi_6)/2$$
$$\psi_4 = (2\varphi_1-\varphi_2-\varphi_3+2\varphi_4-\varphi_5-\varphi_6)/2\sqrt{3}$$
$$\psi_5 = (\varphi_2-\varphi_3+\varphi_5-\varphi_6)/2$$
$$\psi_6 = (\varphi_1-\varphi_2+\varphi_3-\varphi_4+\varphi_5-\varphi_6)/\sqrt{6}$$

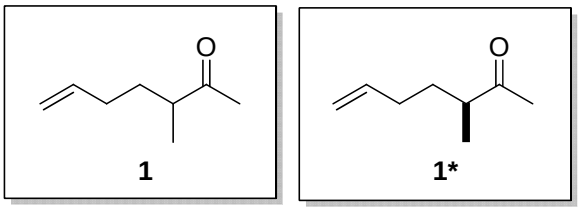
となる。固有値 ε と固有関数の展開係数からなるベクトル **c** は以下の固有関係式を満たす。

$$\mathbf{Hc} = \varepsilon\mathbf{c}$$

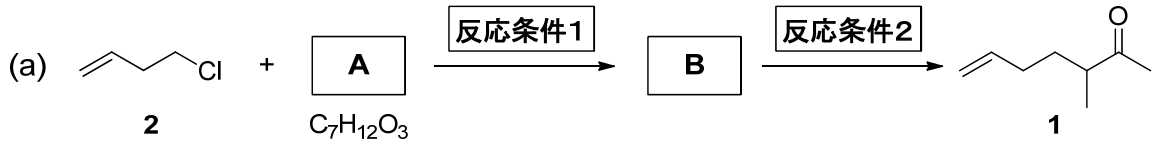
ここで，固有値 ε は軌道エネルギーに対応し，固有ベクトル **c** は分子軌道係数からなる列ベクトルである。具体的に固有値 ε を計算すると，$\varepsilon_1 = \alpha + 2\beta$，$\varepsilon_2 = \varepsilon_3 =$ $\boxed{\text{ウ}}$，$\varepsilon_4 = \varepsilon_5 =$ $\boxed{\text{エ}}$，$\varepsilon_6 = \alpha - 2\beta$ である。この内，ψ_2とψ_3，ψ_4とψ_5はそれぞれ 2 重に $\boxed{\text{オ}}$ する。また，π 共役面に直交する節面の数は ψ_1で 0 個，ψ_2で 1 個，ψ_3で $\boxed{\text{カ}}$ 個，ψ_4で $\boxed{\text{キ}}$ 個，ψ_5で $\boxed{\text{ク}}$ 個，ψ_6で $\boxed{\text{ケ}}$ 個となる。基底状態では分子軌道 ψ_1 から ψ_6 までの内，分子軌道 $\boxed{\text{コ}}$ が占有軌道で，残りの分子軌道が非占有軌道である。

問題 II（１００点）　（選択問題）

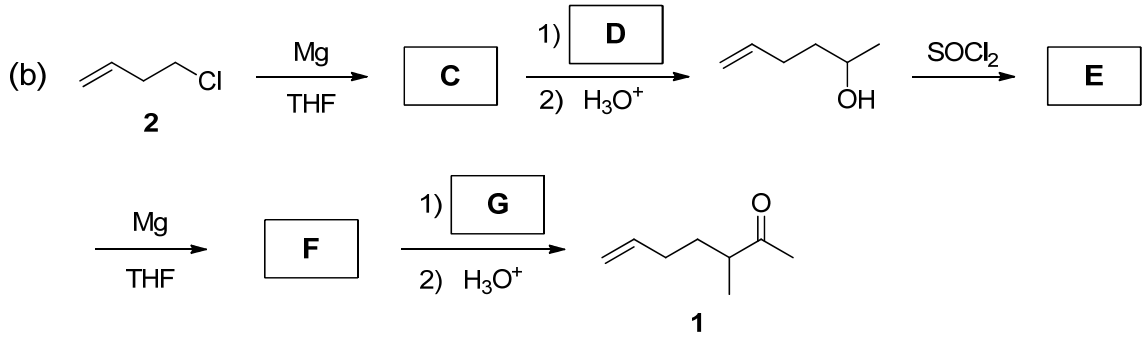
問１　化合物 **2** を出発原料とし，化合物 **1** のラセミ体を合成する２つの経路を式 (a) および式 (b) に, また **1** の一方のエナンチオマー **1*** を不斉合成する経路を式 (c) に示した。これらの合成について以下の問いに答えよ。



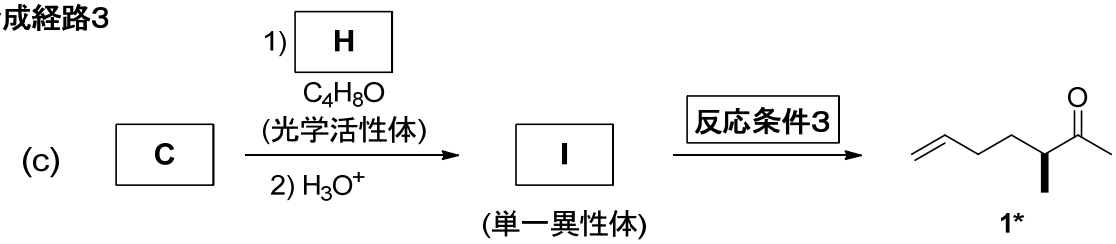
合成経路1



合成経路2



合成経路3



（次頁へ続く）

（１） 式 (a) に示した合成経路１では, 化合物 **2** と $C_7H_{12}O_3$ の分子式を有する **A** との反応を**反応条件１**により行い，得られた化合物 **B** を**反応条件２**により目的の化合物 **1** へと変換した。空欄 **A** および **B** に当てはまる適切な化合物の構造式を記せ。また**反応条件１**および**反応条件２**として最も適切なものを，下記選択肢（ア）～（ク）の中からそれぞれ１つずつ選び，記号で答えよ。

（２） 化合物 **B** から化合物 **1** が生成する反応の機構を，電子の流れを示す曲がった矢印を用いて説明せよ。

（３） 式 (b) に示した合成経路２について，空欄 **C** ～ **G** に当てはまる適切な化合物の構造式を記せ。なお, **D** および **G** は, 炭素数 2 の有機化合物である。

（４） 化合物 **1*** を絶対配置も含めて**<u>英語</u>**で（alphabet を用いて）命名せよ。ただし，アルケンの末端炭素原子を位置番号 7 とせよ。

（５） 合成経路２で用いた化合物 **C** と，C_4H_8O の分子式を有する光学活性化合物 **H** との反応を行うことにより，化合物 **I** を光学活性な単一の立体異性体として得た。合成経路３について，**H** および **I** の構造式をそれぞれ絶対配置が分かるように記せ。また，**反応条件３**として最も適切なものを，下記選択肢（ア）～（ク）の中から１つ選び，記号で答えよ。

反応条件１～３の選択肢

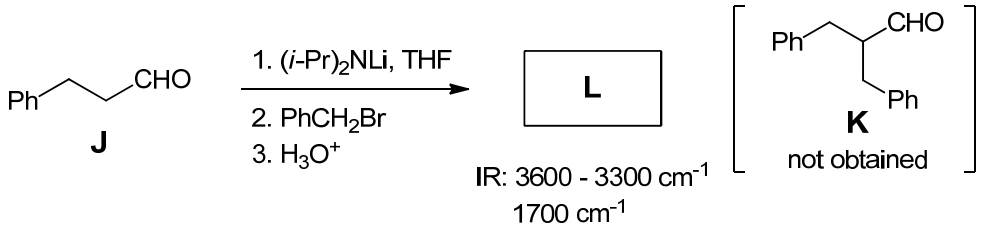
（ア）Et_3N, THF	（イ）NaOH, H_2O	（ウ）$LiAlH_4$, THF	（エ）H_2SO_4, H_2O
（オ）O_3, CH_2Cl_2, then Zn, CH_3CO_2H, H_2O	（カ）MnO_2, MeOH		
（キ）$(COCl)_2$, Me_2SO, CH_2Cl_2, then Et_3N	（ク）OsO_4, CH_2Cl_2		

（次頁へ続く）

問２　以下の問いに答えよ。

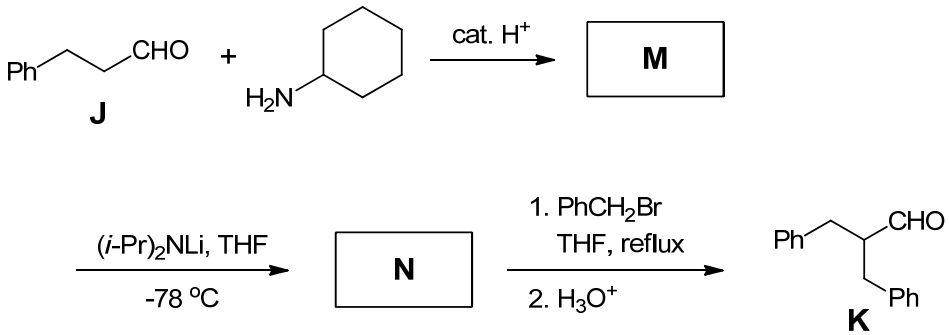
（１）　式 (a) に従って，アルデヒド **J** のカルボニル基のα位をベンジル化した生成物 **K** を合成しようとしたが，**K** とは異なる化合物 **L** が主生成物として得られた。**L** に当てはまる適切な化合物の構造式を記せ。

(a)

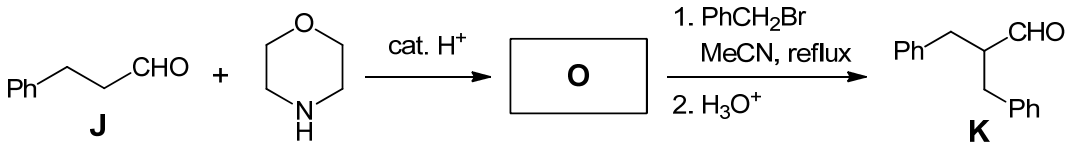


（２）　式 (b) ～ (d) に従って合成を行った結果，いずれの反応においても目的とする化合物 **K** が高収率で得られた。空欄 **M** ～ **P** に当てはまる適切な化合物の構造式を記せ。また，最も適した反応剤 **Q** を記せ。

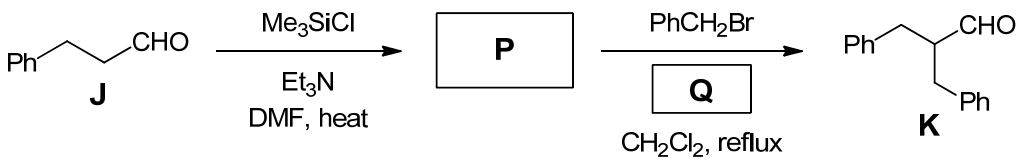
(b)



(c)



(d)



問題 III（１００点）　（選択問題）

問１　次の文章を読み，以下の問いに答えよ。

次頁の図１に，d^5 配置に対する正八面体型対称のエネルギー準位図（田辺・菅野図）を示す。Δは [ア] とよばれ，正八面体結晶場における e_g 軌道と t_{2g} 軌道の分裂の大きさを表す。図１の横軸に含まれる B は [イ] のパラメーターの１つであり，[あ] の度合いを表し，自由イオンにおける電子状態を左端に書く（$\Delta/B = 0$）。これらは結晶場中($\Delta/B > 0$)ではいくつかに分裂し，エネルギーも変化する。また，基底状態のエネルギーをゼロになるようにとり，各準位の Δ/B 依存性を表す。各準位の [ウ]（例えば $^2T_{1g}$ の左肩の数字）は Δ/B に [い]。常磁性体の磁化率 χ は，絶対温度 T と定数 C を用いて $\chi = C/T$ と表すことができる。この式は [エ] の法則とよばれる。電子の磁気回転比を g，スピン量子数を S としたとき，有効磁気モーメント μ_{eff} は，$\mu_{\mathrm{eff}} = g\sqrt{S(S+1)}$ で与えられる。$C = N_A\mu_B^2\mu_{\mathrm{eff}}^2/3k_B$ の関係より，S の値が決定される。ここで，N_A はアボガドロ定数，μ_B はボーア磁子，k_B はボルツマン定数である。

（１）[ア] ～ [エ] に適切な語句を記入せよ。

（２）[あ] には｛(A) 電子間反発，(B) イオン化傾向，(C) 電気陰性度｝の中から，[い] には｛(D) 比例する，(E) 反比例する，(F) よらず不変である｝の中から選び，記号で記入せよ。

（３）$[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ と $[V(H_2O)_6]^{3+}$ の電子スペクトル（図２）の強度（モル吸光係数）は大きく異なる。このことから，$[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ のスピン状態についてわかることを根拠とともに記述せよ。

（４）図１において，$\Delta/B = 27$ を境として各準位の Δ/B 依存性が大きく変わるのはなぜか説明せよ。また，d^5 配置以外でこのような大きな変化が現れる場合を全てあげよ。

（５）$[V(H_2O)_6]^{3+}$ において H_2O を全て Cl^- に置換したとき電子スペクトルはどのように変わると予想されるか記述せよ。

（６）次の自由イオンがあるとき，基底状態の項を例にならって記入せよ（例 V^{4+} : ^2S）

（a）Fe^{2+}，（b）Ni^{2+}

（次頁へ続く）

（７） 正四面体結晶場におかれた金属イオンの d 軌道の分裂の様子を軌道の名称とともに図示せよ。

（８） Cu^{2+}，Ni^{2+}，Cr^{3+} のいずれかの磁性イオンから構成される物質の磁化率を測定したところ，C = 1.87 [emu K mol^{-1}] が得られた。この物質の磁性イオンはどれか，根拠とともに答えよ。ただし，$N_A\mu_B^2/3k_B = 1/8$，$g = 2$ とせよ。

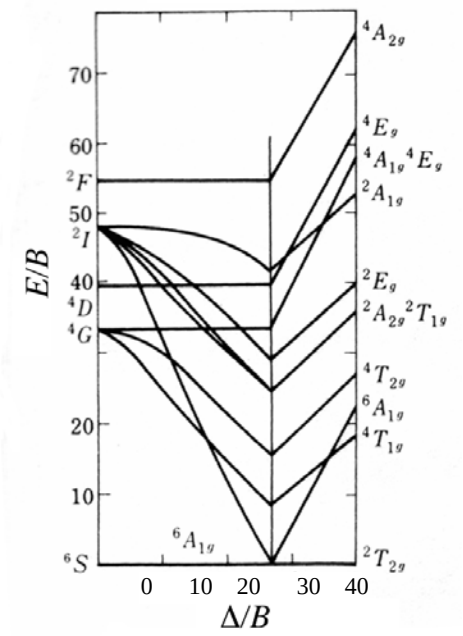


図１　　d^5 配置のエネルギー準位図

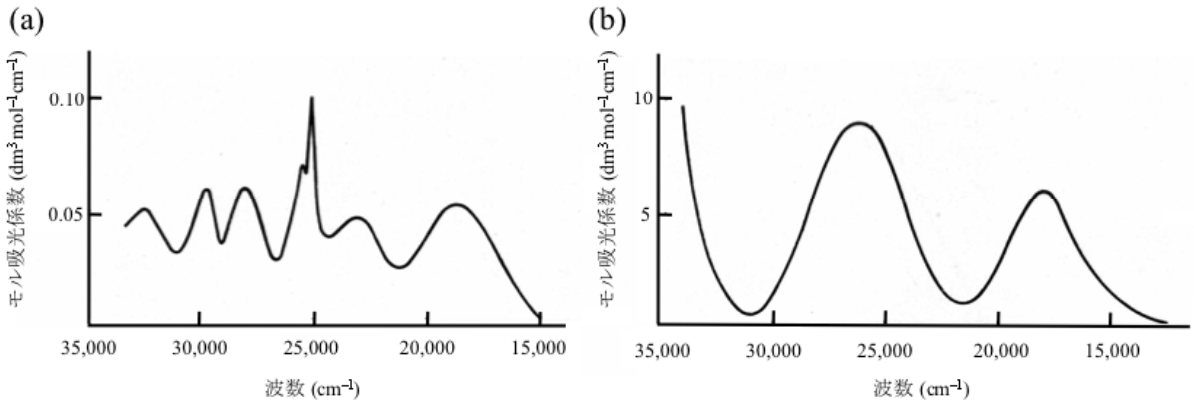


図２　　(a) $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$と (b) $[V(H_2O)_6]^{3+}$ の電子スペクトル

（次頁へ続く）

問２　以下の問いに答えよ。

３次元の結晶構造を記述する結晶系は，その単位格子に関して１点で交わる４本の［あ］回転軸をもつ立方晶系，６回回転軸をもつ［い］系，３回回転軸が１本の三方晶系，［う］回転軸が１本の正方晶系，互いに直交する［え］本の２回回転軸をもつ斜方晶系，１本の２回回転軸をもつ［お］系，［か］対称のみをもつ三斜晶系の合計７つ存在する。この７種類の結晶系と，単純格子，体心格子，［き］格子，底心格子を組合せたものを［く］格子とよび，１４種類に分類できる。図１(a)に示す体心立方構造では，最近接原子数と第２近接原子数の和は［け］個であり，これは最密充填構造の最近接原子数の［こ］個よりも多い。したがって，(ア) 充填率は最密充填構造のときよりわずかに小さくなるだけであり，実際に単体金属には体心格子をとるものが存在する。結晶構造は，X 線回折によって決定できる。単位格子中に N 個の原子が含まれる結晶を考えたとき，X 線回折の hkl 反射に対する構造因子 $F(hkl)$ は次式 (i) で与えられる。

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^{N} f_j \exp\left[2\pi i\left(hx_j + ky_j + lz_j\right)\right] \qquad \text{(i)}$$

f_j は j 番目の原子の原子散乱因子，(x_j, y_j, z_j) は j 番目の原子の座標であり，回折強度は $|F(hkl)|^2$ で表される。

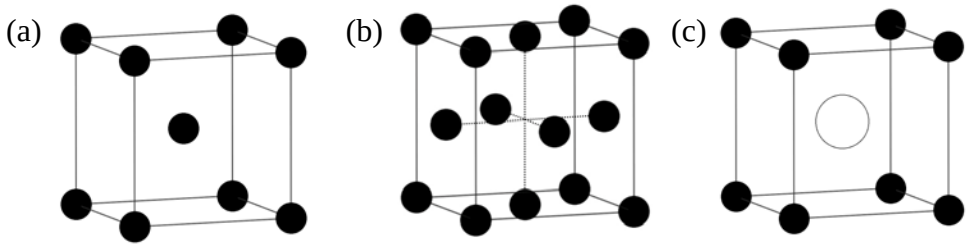


図１　結晶構造

（１）［あ］～［こ］に適切な語句または数字を記入せよ。

（２）正方晶系には底心格子がない。この理由について説明せよ。図示してもよい。

（３）下線部(ア)について，図１(a) と図１(b) の構造の充填率をそれぞれ有効数字２桁で求めよ。

（４）体心立方構造の構造因子を求めるには，式 (i) に $f_j = f$ と $(x_j, y_j, z_j) = (0, 0, 0)$, $(1/2, 1/2, 1/2)$ を代入すればよい。体心立方格子の消滅条件を導け。

（５）図１(c) に示す構造の名称を答えよ。

（次頁へ続く）

（６） ヨウ化カリウム KI は，常圧では岩塩型構造をとるが，高圧では図 1 (c) に示す構造へと転移する。配位数の観点からこの理由を説明せよ。

（７） 合金 CuZn は，図 1 (c)に示す構造（Cu : (0, 0, 0)，Zn : (1/2, 1/2, 1/2)）をとる。Cu と Zn の原子散乱因子を f_{Cu}，f_{Zn} としたとき，$|F(hkl)|^2$を計算し，低温相の X 線回折の強度分布の傾向を説明せよ。ここで，原子散乱因子は各原子の電子数に比例するとする。

（８） CuZn では，温度が上昇したとき構造相転移が起こる。高温相の X 線回折パターンには（４）で示した消滅条件が観測された。高温相の構造について推定せよ。また，このような転移のことを何とよぶか，記せ。

問題 Ⅳ　（１００点）　（選択問題）

問１　吸光光度法について，以下の問いに答えよ。

吸光光度法では，測定した吸光度 A から溶液中の分析対象物質 k の濃度 c_k を定量する（ここで濃度はモル濃度であり，単位 mol dm^{-3} を M と表記する）。A と c_k は，ランベルト・ベールの法則により以下の式で関係づけられる。

$$A = \Sigma_k \varepsilon_k b\, c_k \qquad \text{(i)}$$

ここで，ε_k は測定波長における k の [ア]（単位は M^{-1} cm^{-1}），b は [イ]（単位は cm）である。

光度滴定では，この A と c_k の関係を利用して終点を検出する。いま，測定対象となる化学種 S が被滴定液に含まれ，それが滴定液に含まれる化学種 T と可逆的に反応し生成物 P を生成するという以下の反応式

$$\mathrm{S} + \mathrm{T} \rightleftarrows \mathrm{P} \qquad \text{(ii)}$$

を利用した S の定量を考える。式(i)は

$$A = b(\varepsilon_S c_S + \varepsilon_T c_T + \varepsilon_P c_P) \qquad \text{(iii)}$$

となり，A の滴定中の変化は，c_S，c_T，c_P の滴定中の変化に由来することがわかる。滴定曲線の形を考えるために，c_S，c_T，c_P の変化について調べてみよう。被滴定溶液の体積を V_S，滴定前の S の濃度を c_{S0}，滴定中における滴定溶液の滴下量を V_T，滴定溶液中の T の濃度を c_{T0} とおく。終点における滴下量は，

$$V_T = \boxed{\text{ウ}} \qquad \text{(iv)}$$

である。いま，反応式（ii）の平衡定数が無限に大きく，S と T のどちらかが枯渇するまで反応が進行すると仮定する。滴定開始から終点までは T が枯渇していることから $c_T = 0$ となる。他の濃度は，

（次頁へ続く）

$c_S =$ エ (v)

$c_P =$ オ (vi)

と書ける。一方，終点を通過した後はSが枯渇しており $c_S = 0$ となる。他の濃度は，

$c_T = -$ エ (vii)

$c_P =$ カ (viii)

である。さらに，$c_{S0} << c_{T0}$ の実験条件にすると滴定中の溶液体積変化が無視できるため，①滴定曲線である A 対 V_T プロットは終点前も終点後も直線と近似できる。その二つの直線の交点が終点と判別できる。

（1）本文中の ア ～ カ に当てはまる語句もしくは式を記せ。

（2）ランベルト・ベールの法則が成り立たない場合，どのような原因が考えられるか答えよ。

（3）本文中下線部①のような状況で，以下の場合における滴定曲線（A 対 V_T プロット）の概略を描け。

(a) $\varepsilon_S = \varepsilon_T$, $\varepsilon_P = 0$

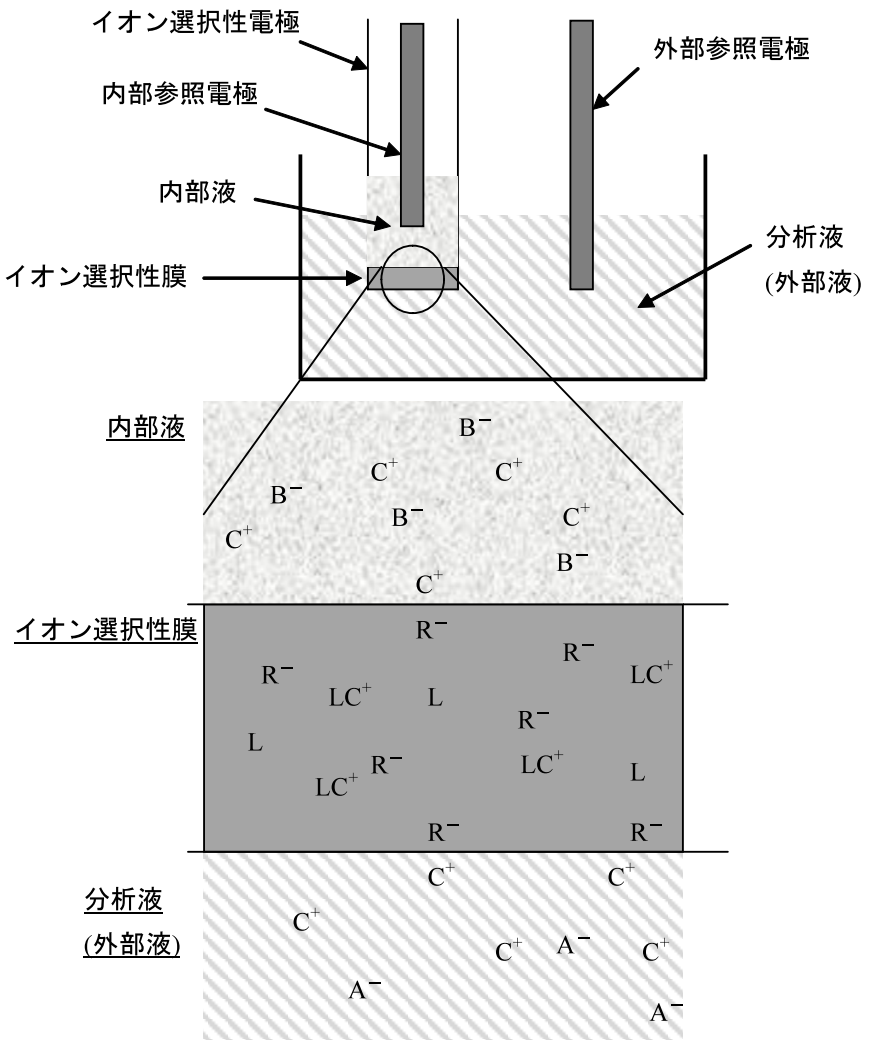
(b) $\varepsilon_P = 2\varepsilon_T$, $\varepsilon_S = 0$

（次頁へ続く）

問２　下図は C^+カチオンを選択するイオン選択性電極の概略図であり，イオン選択性膜の部分が拡大してある。内部液と分析液（外部液）が水溶液のとき，ポリ塩化ビニルのようなポリマー中にイオノフォアである L，および C^+の対アニオンである R^-を浸漬することにより，イオン選択性膜として機能させることができる。A^-と B^-はそれぞれ外部液と内部液の C^+の対アニオンである。内部液の C^+カチオンの活量は一定であり，イオン選択性膜内の C^+カチオンの活量も一定とみなすことができるとき，内部参照電極に対する外部参照電極の電位差 E は，

$$E = \text{constant} + 0.05916/n \times \log A_o(C^+)$$

で与えられる。ただし，n はカチオンの価数であり，$A_o(C^+)$は外部液の C^+カチオンの活量を示す。以下の問い（１）～（４）に答えよ。



（次頁へ続く）

（1）イオノフォア L に求められる最も適切な特性を二つあげよ。

（2）内部液とイオン選択性膜，および，外部液とイオン選択性膜の界面には大きな電場がかかり，イオンの流れが生じない平衡状態となる（ドナン平衡）。なぜ大きな電場がかかるのかを，R^-に求められる特性も考慮し述べよ。

（3）図のイオン選択性膜をプロトン伝導性ガラス膜とする。例えば，内部液と外部液に塩酸を使用し，内部液の塩酸濃度が既知である場合，内部参照電極に対する外部参照電極の電位差より外部液の未知の塩酸濃度を測定することができる。これが pH メータの原理である。このとき，両参照電極間の電位差 E は，

$$E = \text{constant} + \beta \times 0.05916 \times \log A_o(H^+)$$

となる。ここで，β は起電効率と呼ばれ，1 に近い値を示す。pH を正確に測定するためには pH メータを校正する必要があるが，どのように校正すれば良いか述べよ。

（4）イオン選択性膜の代わりに選択性を有さない多孔性ポリマー膜を使用した場合でも内部液と外部液の間には液間電位差が発生する。この電位差が発生する理由を述べよ。

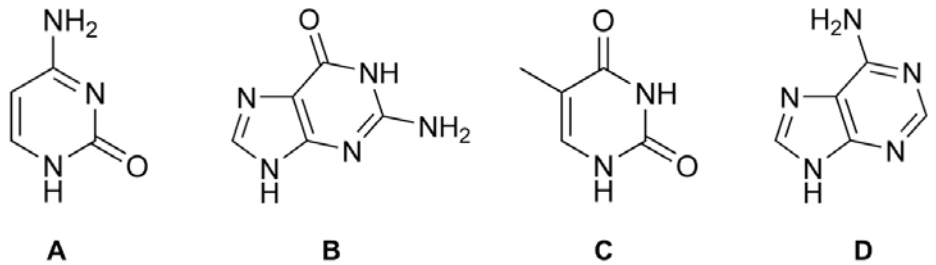
問題Ⅴ（１００点）　（選択問題）

問１　以下の文章を読み，問いに答えよ。

ATP と略記される [ア] は，糖である [イ] に塩基である [ウ] が結合したヌクレオシドを基本骨格とし，さらに [イ] の [エ] 位のヒドロキシ基にリン酸が３分子連続して結合した構造をもつ。生体内において(あ)ATP はきわめて効率的なリン酸基供与体であり，様々な代謝反応で重要な役割を果たすことから，生体内の「エネルギー通貨」に例えられる。また細胞内で ATP より生成される環状ホスホジエステルである [オ] は，(い)セカンドメッセンジャーとして細胞内の情報伝達において重要な役割を果たす。

（１）[ア] ～ [オ] に最も適する語句を記入せよ。

（２）(a) 塩基 [ウ] の化学構造を以下の **A**～**D** より選び，記入せよ。
(b) 塩基 [ウ] は，二本鎖 DNA 内では特定の塩基と水素結合により対合する（塩基対形成）。その相手となる塩基を以下の **A**～**D** より選び，記入せよ。



（３）下線部（あ）に関して，ATP の末端リン酸基の加水分解に伴う自由エネルギー変化（$\Delta G^{\circ\prime} = -31$ kJ mol^{-1}）は，一般的なリン酸エステルであるグリセロール３−リン酸のリン酸エステルの加水分解に伴う自由エネルギー変化（$\Delta G^{\circ\prime} = -9$ kJ mol^{-1}）と比べると，大きく異なる。この理由を２つ挙げよ。

（次頁へ続く）

（4）(a) 下線部（い）に関して，化合物 [オ] の生成に関わる酵素名を挙げよ。
(b) 化合物 [オ] が関与する細胞内情報伝達機構の概要を，以下の語句を全て用いて説明せよ。

＜語句＞
プロテインキナーゼ A，リン酸化，ホルモン受容体，細胞膜，G タンパク質

問２　真核生物のタンパク質の代謝に関する以下の文章を読み，問いに答えよ。

DNA 上の遺伝子の大部分はタンパク質のアミノ酸配列を規定している。遺伝子を転写した RNA 分子をメッセンジャーRNA（mRNA）と呼ぶ。mRNA の塩基配列から，タンパク質への翻訳は，[カ] と呼ばれる分子量が数百万程度の巨大なタンパク質と [キ] などから成る複合体で行われる。このとき，ポリペプチド鎖にアミノ酸を 1 つずつ連結していく反応を触媒するのは，[キ] である。1 分子の mRNA は何回も翻訳されるため，<u>合成されるタンパク質の量は mRNA の細胞内に存在する時間によって変化する</u>。

細胞内で多くのタンパク質を分解するのは，[ク] と呼ばれる巨大な酵素複合体である。[ク] で分解されるタンパク質には，[ケ] と呼ばれる小さなタンパク質が目印として結合する。[ケ] の [コ] 残基に更に [ケ] が結合することにより，[ク] での分解を促進するシグナルとなる。タンパク質の分解により生じた遊離アミノ酸は，別のタンパク質の合成や他の生体分子の生合成に再利用される。グルコースや脂肪酸と異なり余剰のアミノ酸は，細胞内で貯蔵しておくことができない。余剰なアミノ酸の窒素原子は，哺乳類では [サ] として排出される。

（1）[カ] ～ [サ] に最も適する語句を記入せよ。

（2）下線部に関して，mRNA の細胞内での安定性を決める要因について，簡潔に説明せよ。

（3）問題文中の [カ] や [ク] のような分子量が数百万程度の巨大なタンパク質複合体は，実際には数十種類以上のタンパク質のサブユニットから形成される。巨大なタンパク質を 1 個のタンパク質として合成せずに，サブユニットに分けて合成した後に組み立てている理由を簡潔に説明せよ。

（次頁へ続く）

問３　以下の用語を簡潔に説明せよ。

（１）　β酸化
（２）　cDNA
（３）　アロステリック効果
（４）　SDS-PAGE
（５）　リポソーム

問題 VI　（１００点）（選択問題）

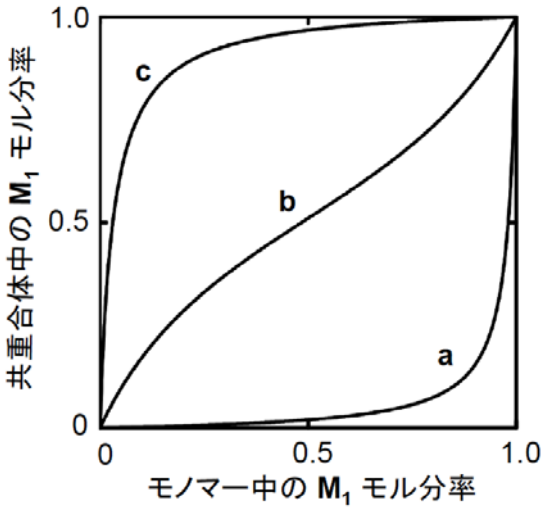
問１　以下の文章を読み，問い（１）～（６）に答えよ。

付加重合には，アニオン重合，ラジカル重合，カチオン重合がある。メタクリル酸メチル（MMA）の重合を以下の経路 i と経路 ii で行うと，開始剤と停止反応に起因して，末端構造の異なるポリマーが生成する。

$$\text{MMA} \xrightarrow{n\text{-BuLi} / -78\ ^{\circ}\text{C}} \xrightarrow{CH_3Cl} \boxed{\quad A \quad} \qquad \text{（経路 i）}$$

$$\text{MMA} \xrightarrow{(C_6H_5COO)_2} \xrightarrow{\text{不均化}} \boxed{\quad B \quad} \text{および} \boxed{\quad C \quad} \qquad \text{（経路 ii）}$$

付加重合において，二種のモノマーを混合して共重合を行うと，共重合組成曲線は開始剤に依存し，スチレン (モノマーM_1) と MMA (モノマーM_2) の共重合では下図となる。曲線 a は *n*-ブチルリチウムを，曲線 b は [D] を，曲線 c は [E] を開始剤に用いた重合である。曲線 b では，モノマー反応性比 r_1 と r_2 が [F] という値を持ち，共重合体中で M_1 と M_2 が交互に分布する傾向がある。



アニオン重合では，不純物を重合系から十分に除去すると，停止反応も移動反応もなく重合することができる。そのような重合を [G] 重合とよぶ。モノマーが全部重合した後も成長種は活性であるので，[G] 重合を利用してブロック共重合体を合成することができる。

（次頁へ続く）

（1） A ～ C に該当するポリマーの化学構造を開始末端と停止末端を明示して記せ（なお, B と C は順不同）。

（2） D と E に該当する開始剤を以下の ①～③ から選択して番号で答えよ。

① 過酸化ベンゾイル　② トリエチルアルミニウム/四塩化チタン
③ 四塩化スズ/H_2O

（3） F に該当する式を以下の ①～③ から選択して番号で答えよ。

① $r_1 > 1, r_2 > 1$　② $r_1 = 1, r_2 = 1$　③ $r_1 < 1, r_2 < 1$

（4） G に該当する語句を記せ。

（5）アニオン重合でスチレンと MMA のブロック共重合体を合成する際に，モノマーの添加順序として，スチレンと MMA のどちらを先に重合するのが適切か答えよ。また，その理由を簡潔に記せ。

（6）ポリマーの合成には，付加重合以外の方法も広く利用されている。以下に示すポリマーの合成法の名称を示せ。また，解答欄の点線以下に，モノマーとポリマーの化学構造を明示して重合の反応式を示せ。

(a) ポリエチレンテレフタレート　**(b)** ナイロン 6

（次頁へ続く）

問２　以下の文章を読み，問い（１）～（４）に答えよ。

ゴムは高分子網目鎖よりなる。網目鎖のガウス性を仮定すれば，有効ステップ長 b のセグメントが N 個連結した網目鎖の末端間ベクトル $\mathbf{R}$ の根自乗平均値は，b, N を用いて $\langle \mathbf{R}^2 \rangle^{1/2}$ = [ア] と表される。一般に，この $\langle \mathbf{R}^2 \rangle^{1/2}$ は，鎖の伸びきり長 $R_{\max}$ = [イ] より遥かに小さいので，ゴムは大きく伸長してもなかなか破断しない。

このような網目鎖の $\mathbf{R}$ の分布関数は，鎖の伸びがあまり大きくない限り

$$\psi(\mathbf{R}) = \left(\frac{3}{2\pi N b^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3\mathbf{R}^2}{2Nb^2}\right) \qquad \text{(i)}$$

と近似される。鎖の末端間ベクトルが $\mathbf{R}$ となる確率は $\psi(\mathbf{R})$ に比例し，鎖の形態エントロピー $S(\mathbf{R})$ は，$\psi(\mathbf{R})$ とボルツマン定数 k_{B} を用いて，$S(\mathbf{R}) = k_{\mathrm{B}} \ln \psi(\mathbf{R})$ で与えられる。また，末端間ベクトルが $\mathbf{R}$ から $\mathbf{R} + \mathrm{d}\mathbf{R}$ まで微小変化した場合の S の微小変化分は，$\mathrm{d}S$ = [ウ] と表される。この $\mathrm{d}S$ の表現から，鎖の熱的張力 $\boldsymbol{f}_{\mathrm{e}}$ は b, N, および絶対温度 T を用いて，$\boldsymbol{f}_{\mathrm{e}}$ = [エ] と表される。

上記の理想的な網目鎖で構成された理想ゴムの内部エネルギー $U(T)$ は温度のみの関数であり，また，その体積は伸長によって変化しない。このような理想ゴムを微少伸長する場合のヤング率 E は，伸長に伴う網目鎖の形態エントロピー変化のみを反映し，網目鎖の数密度 ν および k_{B}, T を用いて E = [オ] と表される。

(１)　[ア] ～ [オ] に該当する数式を記せ。

(２)　式(i)の分布関数を，網目鎖末端間距離 $R = |\mathbf{R}|$ の分布関数 $\Phi(R)$ に書き直せ。

(３)　ヤング率 E の理想ゴムを，等温可逆的に $1+\varepsilon$ 倍 ($|\varepsilon| \ll 1$) まで微少伸長する。この微少伸長によって，単位体積のゴムが放出する熱 q を E, ε を用いて表せ。また，計算過程も簡単に示せ。

(４)　絶対温度 T における理想ゴムを，断熱可逆的に $1+\varepsilon$ 倍 ($|\varepsilon| \ll 1$) まで微少伸長する。この場合のゴムの温度変化 ΔT を ν, k_{B}, T, および，ゴムの単位体積当たりの定積熱容量 C_V (T に依存しない定数とする) を用いて表せ。また，計算過程も簡単に示せ。

問題 VII（１００点）　（選択問題）

問１　次の文章を読み，以下の問いに答えよ。理想気体の状態方程式が成り立つとする。なお，解答に際しては，計算過程を明記すること。

窒素と水素からアンモニアを製造するプロセスについて考える。

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3 \qquad (\mathrm{i})$$

図１に示したプロセスでは，窒素と水素が１：３（モル比）で混合された原料ガスを供給し，触媒反応器内では，反応(ｉ）のみが起こる。この反応は，可逆反応であるため，反応器に供給された窒素のうち一部しか反応しない。凝縮分離器では，液体成分であるアンモニアと気体成分に分離され，液体のアンモニアは純度 100%の製品として取り出される。気体成分は，凝縮分離器で凝縮しなかったアンモニアを，体積基準で 0.800%含んでおり，循環ガスとなって，原料ガスと混合される。循環ガスの体積流量は，同温同圧の原料ガスの体積流量の 5.00 倍である。なお，循環ガス中の窒素と水素のモル比は１：３である。

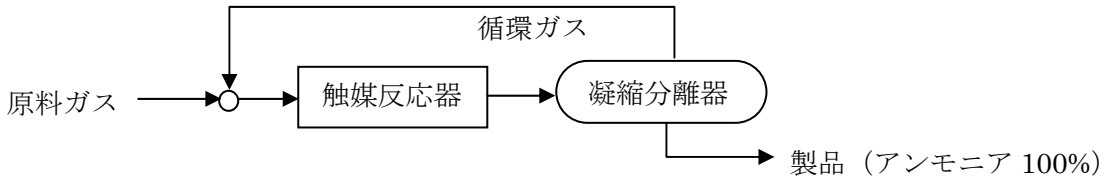


図１　アンモニア製造プロセスのフローシート

（１）反応器出口の反応ガスの組成を求めよ。計算の際には，原料ガスの供給速度を 100 mol h^{-1} として考えよ。

（２）反応器に供給された窒素のうち，アンモニアに転化された割合（窒素の転化率）を求めよ。

（３）触媒が劣化し，反応器での窒素の転化率が低下した。この時，反応器出口の反応ガス中のアンモニアのモル分率は，どのようになるか。｛高くなる，低くなる，変わらない｝のうちから選び，理由とともに答えよ。なお，原料ガスの供給速度，製品であるアンモニアの純度と生産速度および循環ガス中のアンモニアのモル分率は変わらないとする。

（４）原料ガスである窒素は，一般的に空気から分離して製造されており，微量のアルゴン（反応器内で消費も生成もされない不活性成分）を含む。その場合，図１に示すプロセスでは，定常運転ができない。この理由を述べるとともに，定常運転をするための変更を加えたフローシートを示せ。ただし，新たな反応や分離プロセスを追加するのではなく，分岐や合流等の流れの変更のみとする。

（次頁へ続く）

問２　次の文章を読み，以下の問いに答えよ。理想気体の状態方程式が成り立つとし，気体定数には 8.314 J mol^{-1} K^{-1} を用いよ。なお，解答に際しては，計算過程を明記すること。

以下に示す気相反応(ｉ）を，図１に示した回分式反応器（バッチ式反応器）で実施する。反応量論式(ｉ）に対する反応速度は，式(ii) で表される。反応器内は，温度 T= 380 K，圧力 P= 120 kPa に保たれている。原料ガスは，A のみからなり，反応器の初期体積は V_0 = 10.0 m^3 である。原料 A および生成物 S は非凝縮性であるのに対し，生成物 R は凝縮性であり，飽和蒸気圧は，30.0 kPa である。反応器内において，液状の R の体積は無視できるとする。n_{A0} および n_A は，初期および反応中において，反応器内に存在する A の物質量（単位；mol）である。

$$2A \longrightarrow R + S \qquad (i)$$

$$r = kC_A^2 \qquad (ii)$$

r : 反応速度 [mol m^{-3} s^{-1}]，k : 反応速度定数 = 2.63×10^{-5} m^3 mol^{-1} s^{-1},
C_A ：A のモル濃度 [mol m^{-3}]

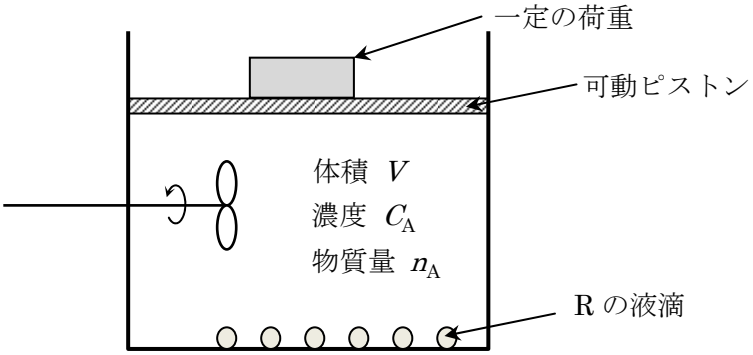


図１　回分式反応器（定圧系）

（１）R が凝縮を開始する時の A の濃度 C_{A1} を求めよ。

（２）R が凝縮を開始する反応時間 t_1 を求めよ。

（３）R が凝縮を開始した後の反応器体積 Vを n_A を用いて表わせ。

（４）A の反応率を $x_A = (n_{A0} - n_A)/n_{A0}$ と定義する。x_A = 0.850 となる反応時間 t_2 を求めよ。