

2024年度名古屋大学大学院工学研究科

有機・高分子化学専攻、応用物質化学専攻、生命分子工学専攻

博士前期課程 入学試験問題

基礎部門

注意

1. 「基礎物理化学」「基礎有機化学」「基礎無機化学」「基礎生化学」「基礎分析化学」の5科目から4科目を選択して解答すること。
2. この表紙の下にある科目欄に、選択した4科目を○で記入すること。
3. 受験番号は表紙も含めてすべての答案用紙に記入すること。
4. 選択しなかった問題の答案用紙には大きく斜線を記入すること。
5. 解答は答案用紙内の解答欄に直接記入すること。
6. 各問題に取りかかる前に、それぞれの問題のはじめに記入されている解答上の注意事項をよく読み、それに従って解答すること。
5. この冊子を取り外さずに解答を記入し、試験終了後に表紙も含めてすべて提出すること。
6. この冊子とは別に配布する草稿用紙（試験終了後回収する）にも受験番号を記入すること。

課 程	志 望 専 攻	受 験 番 号
前 期	専攻	

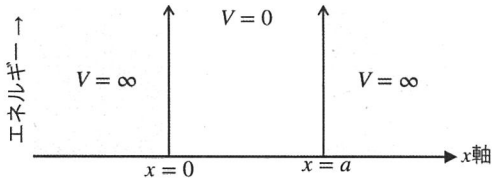
選択解答した4科目に○印を記入

基礎物理化学	基礎有機化学	基礎無機化学	基礎生化学	基礎分析化学

基礎物理化学	(1/1)	受 験 番 号	2024 年度大学院入試
			答案用紙
問題は 1 頁にわたり 1 問ある。全問解答せよ。			名古屋大学大学院工学研究科

ポテンシャルエネルギー V が、 $0 \leq x \leq a$ で 0、それ以外の領域では無限大 (右図) という一次元の箱の中に閉じ込められた電子は、鎖状ポリエンの π 電子の近似として用いることができる。

ここでは、電子の波動性を使って定常状態のエネルギーを求める。物質波としての電子は箱の中で定在波を形成するので、波長 λ の $1/2$ の整数倍が箱の長さ a と等しくならなければならない。すなわち、①1以上の整数を n とし、 $n \times \lambda/2 = a$ という関係を満たす。この関係式を用いると n を量子数としたエネルギー準位の式が求まる。重合度 k の鎖状ポリエン $\text{H}-(\text{CH}=\text{CH})_k\text{H}$ の $\pi-\pi^*$ 遷移のエネルギーは、この箱の中の電子の②最高被占軌道 (HOMO) から最低空軌道 (LUMO) への遷移のエネルギーで近似できる。以下の問いに答えよ。



- (1) 物質波としての電子の波長 λ は運動量 p とプランク定数 h を用いて $\lambda = h/p$ という関係式で表せる。この式は何 (人名) の式と言われるか、人名を答えよ。
- (2) 電子の運動エネルギーを、運動量 p と電子の質量 m を用いた式で表わせ。
- (3) 箱の中の電子のエネルギーを、設問 (1) の関係式と下線①の式を使って、 h, n, m, a を用いた式で表わせ。導出過程も記せ。
- (4) 鎖状ポリエン $\text{H}-(\text{CH}=\text{CH})_k\text{H}$ の基底状態における最高被占軌道 (HOMO) のエネルギーを h, k, m, a を用いた式で表わせ。ここで、箱の長さ a は鎖状ポリエンの末端炭素間距離とする。導出過程も記せ。
- (5) 下線②のエネルギーを h, k, m, a を用いた式で表わせ。導出過程も記せ

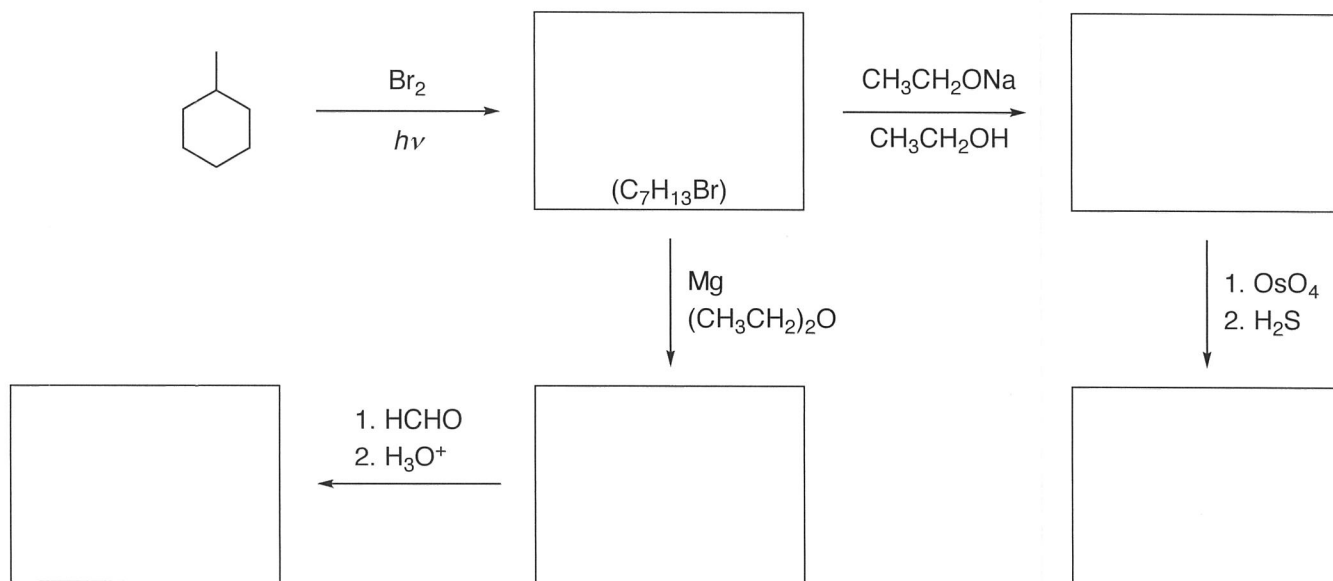
解答欄

(1)		
(2)		
(3)	導出過程	
(4)	導出過程	
(5)	導出過程	

基礎有機化学	(1/2)	受 験 番 号	2024 年度大学院入試
			答案用紙
問題は2頁にわたり2問ある。全問解答せよ。			名古屋大学大学院工学研究科

問1 以下の問いに答えよ。

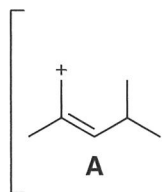
(1) 以下の反応の主生成物の構造式を の中に記せ。立体化学が生じる場合には立体化学がわかるように示すこと。



(2) 以下の [] 内に、化学種 A~C の適切な共鳴構造及び共鳴を表す矢印を記入し、それぞれの電子や電荷の非局在化を表す共鳴構造式を完成させよ。また、各共鳴構造のうち最も寄与が大きいものを丸で囲み、その共鳴構造の寄与が大きい理由を簡潔に示せ。なお、全ての共鳴構造が等価な場合は理由欄に「等価」とのみ記載せよ。

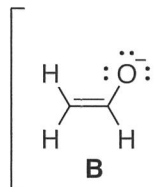
共鳴構造の
合計数

(2つ)

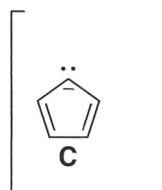


理由

(2つ)



(5つ)

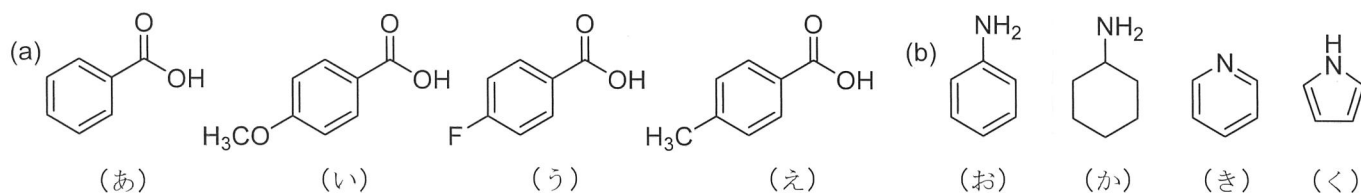


基礎有機化学	(2/2)	受験番号	2024 年度大学院入試
			答案用紙
			名古屋大学大学院工学研究科

問題は2頁にわたり2問ある。全問解答せよ。

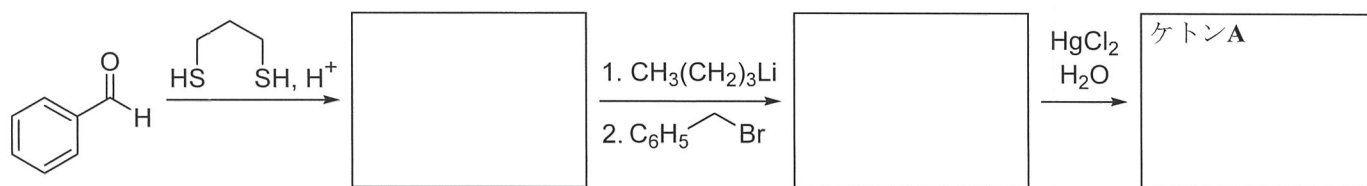
問2 以下の問いに答えよ。

- (1) 以下の化合物の組み合わせにおいて、(a)では酸として強いものから順に、(b)では塩基として強いものから順に、それぞれ記号で並べよ。



(a)	>	>	>	(b)	>	>	>
-----	---	---	---	-----	---	---	---

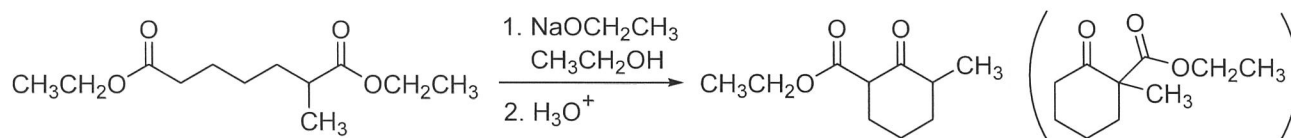
- (2) ケトン **A** を合成する以下のスキームの、各反応の主生成物の構造式を記せ。



- (3) 塩化アルミニウムの存在下で 1-ブロモプロパンと過剰量のベンゼンを用いた Friedel-Crafts アルキル化反応では、複数の生成物が得られる。主生成物 **B** の構造式を記し、**B** が主生成物となる理由を簡潔に文章で説明せよ。

主生成物 B	B が主生成物となる理由
---------------	---------------------

- (4) 以下のスキームに示す Dieckmann 縮合では、二種類の環状化合物が生成し得るが、実際には括弧内の化合物は得られず、単一の生成物となる。この理由を簡潔に文章で説明せよ。



基礎無機化学	(1/3)	受 験 番 号	2024 年度大学院入試
			答案用紙
問題は3 頁にわたり 2 問ある。全問解答せよ。		名古屋大学大学院工学研究科	

問1 次の二原子分子に関する文章を読んで、以下の問いに答えよ。

第二周期 (Li~Ne) の元素において、等核二原子分子では8 個の原子軌道からなる基底系から8 個の分子軌道がつくられる。これら8 個の軌道は、対称性に従って、ア 個の σ 軌道とイ 個の π 軌道に分けられる。イ 個の π 軌道は、二重に縮退した結合性軌道ウ 対と二重に縮退した反結合性軌道エ 対をつくる。分子軌道エネルギー準位図において、 $\text{Li}_2 \sim$ オ までの分子と、カ 以降 F_2 までの分子では、 σ 軌道と π 軌道のエネルギーの順序が逆転する。

異核二原子分子では、各原子軌道のエネルギーが異なり極性がある。例えば、等核二原子分子のキ と等電子的な異核二原子分子の CO は、酸素原子の原子軌道準位が炭素原子の原子軌道準位より低い。これは、炭素より酸素のほうが、有効核電荷がク ことを反映している。

- (1) 文中の空欄ア ~ エ に当てはまる最も適切な数値を答えよ。
- (2) 文中の空欄オ ~ キ に当てはまる最も適切な分子式を答えよ。また空欄ク に当てはまる最も適切な語句を答えよ。
- (3) B_2 、 C_2 、 N_2 の結合次数をそれぞれ求めよ。
- (4) 常磁性を示す分子は、第二周期の等核二原子分子 $\text{Li}_2 \sim \text{F}_2$ のうちどれか。すべて答えよ。
- (5) 解答欄の C、O の原子軌道および CO の分子軌道について、電子配置をスピンの向きが分かるように解答欄に矢印で記し、エネルギー準位図を完成させよ。ただし内殻軌道の $\text{C } 1s$ と $\text{O } 1s$ については、相互作用が弱く、結合に寄与しないことから省略している。また、解答欄内の (a) ~ (f) のうち、どの分子軌道が最高被占軌道 (HOMO) と最低空軌道 (LUMO) にあたるか記号で答えよ。さらに、この分子が d ブロックの遷移金属に配位するとき、C 原子側と O 原子側のどちらから配位するかを答え、その理由も記述せよ。

解答欄

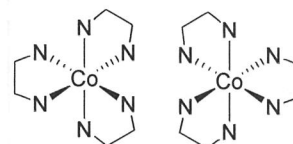
(1)	ア		イ		ウ		エ	
(2)	オ		カ		キ		ク	
(3)	B ₂ の結合次数				C ₂ の結合次数			
(4)								
(5)	↑ エネルギー 2p 2s (a) (b) (c) (d) (e) (f) 2p 2s Cの原子軌道 COの分子軌道 Oの原子軌道				軌道	記号		
					HOMO			
					LUMO			
					() 原子側から配位する。			
					<理由>			

基礎無機化学	(2/3)	受 験 番 号	2024 年度大学院入試
			答案用紙
問題は3頁にわたり2問ある。全問解答せよ。			名古屋大学大学院工学研究科

問2 次の金属錯体に関する文章を読んで、以下の問いに答えよ。

(1) $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ イオン (en: 1,2-ジアミノエタン) に関する以下の問いに答えよ。

- 1) en 配位子と Co^{3+} イオンは五員環構造を形成している。このようなリング状構造を形成する多座配位子の一般的名称を答えよ。
- 2) このイオンには図1に示した Δ 体及び Λ 体と呼ばれる2種類の鏡像異性体が存在する。このイオンの塩化物についての性質のうち、異性体間で違いがみられないものを以下の選択枝からすべて選び記号で答えよ。



Δ 体 Λ 体

図1 (水素原子は省略)

選択枝: (あ) 密度 (い) 溶解度 (う) 吸収極大波長 (え) 光学活性 (お) 還元電位 (か) 磁化率

3) 最も対称性の高い六配位八面体錯体は点群 O_h に属するが、 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ イオンが属する点群は D_3 である。点群 O_h に属する分子が持つ対称操作のうち、このイオンにも存在する対称操作を以下の選択枝から3つ選び答えよ。

選択枝: E C_4 C_3 C_2 i S_6 S_4 σ_h σ_d

4) $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ イオンを合成する際は、 Co^{2+} イオンを含む溶液に en 配位子を加えた後で空気を通気し、酸化して合成することが一般的である。はじめから Co^{3+} イオンを含む溶液に en 配位子を加えない理由を、金属イオンの配位子置換速度の観点から40字以内で説明せよ。

(2) 次の文章を読み、以下の問いに答えよ。

金属錯体の多様な色の起源の一つが配位子場分裂パラメーターに相当するエネルギーの吸収によって起こる d-d 遷移である。中心対称性をもつ八面体錯体の d-d 遷移は禁制であるが、実際は中心対称性の低下によって選択律が緩和されることが知られている。

1) d-d 遷移の最大モル吸光係数 ϵ_{max} が大きいと考えられる順に以下の金属錯体の記号 (あ) ~ (う) を並べよ。

(あ) $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ (い) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{OH}_2)]^{3+}$ (う) $[\text{Cr}(\text{edta})]^-$ (edta⁴⁻: エチレンジアミンテトラアセタト)

- 2) 一般に四面体錯体の d-d 遷移の ϵ_{max} は八面体錯体のものよりも大きい。その理由を25字以内で答えよ。
- 3) 2,2'-ビピリジン (bpy) 配位子は低エネルギーの π^* 軌道をもつ配位子であり、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]^{2+}$ 錯体は d-d 遷移よりも大きな ϵ_{max} を示す別の電子遷移を持つ。この電子遷移の名称をアルファベット四文字の略称で答えよ。
- 4) $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ 及び $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]^{2+}$ それぞれの室温における最外殻の d 軌道の電子配置をスピンの向きが分かるように解答欄に矢印で記せ。なお、Fe と Ru はともに8族元素である。

【解答欄は次頁】

基礎生化学	(1/3)	受験番号	2024 年度大学院入試
			答案用紙
			名古屋大学大学院工学研究科

問題は3頁にわたり2問ある。全問解答せよ。

問1 タンパク質についての次の文章を読み、以下の設問(1)～(5)に解答せよ。

(a)タンパク質は、20種類の化学的に多様なアミノ酸がアミド結合を介して連結された高分子である。大半のアミノ酸は不斉炭素をもつが、**ア**は不斉炭素をもたない。また、アミノ酸の中でも**イ**と**ウ**は不斉炭素を2つもつという特徴がある。さらに、(b)システインは2つのシステイン側鎖間で**エ**結合を形成することでタンパク質を架橋することができる。タンパク質は通常 50～2000 アミノ酸から構成される。一方、2～数十のアミノ酸から構成されるものは**オ**と呼ばれる。(c)タンパク質はそのアミノ酸配列に応じて、二次構造・三次構造・四次構造といった様々な高次構造を形成する。一方、タンパク質はある種の条件下では異常に折りたたまれ、凝集体を形成するものがある。その中には疾病を引き起こすものも知られており、ウシ海綿状脳症やクロイツフェルト・ヤコブ病を引き起こす感染粒子は**カ**と呼ばれる。

- (1) 空欄**ア**～**ウ**に適切なアミノ酸の名称を入れよ。また、空欄**エ**～**カ**に適切な語句を入れよ。
- (2) 下線部(a)について、アミド結合が平面構造をとる理由を化学構造を図示しながら説明せよ。
- (3) 下線部(b)について、**エ**結合の化学的な切断に用いられる試薬を1つ挙げよ。
- (4) 下線部(c)について、タンパク質の四次構造を 30 字程度で説明せよ。
- (5) タンパク質の中には、天然変性タンパク質と呼ばれる一群のタンパク質がある。天然変性タンパク質の立体構造上の特徴を 50 字程度で説明せよ。

<解答欄>

(1)	ア	イ	ウ
	エ	オ	カ
(2)			
(3)			
(4)			
(5)			

基礎生化学	(2/3)	受験番号	2024 年度大学院入試
			答案用紙
問題は3 頁にわたり 2 問ある。全問解答せよ。		名古屋大学大学院工学研究科	

問2 図1は、解糖経路の模式図である。図中の矢印は1ステップの代謝反応を表しており、矢印の下には、いくつかの反応についてその反応を触媒する酵素名が書かれている。また、一部の代謝物については、図中に略号を使って記入してある。図1をもとに、解糖経路に関する以下の設問 (1)～(4) に解答せよ。

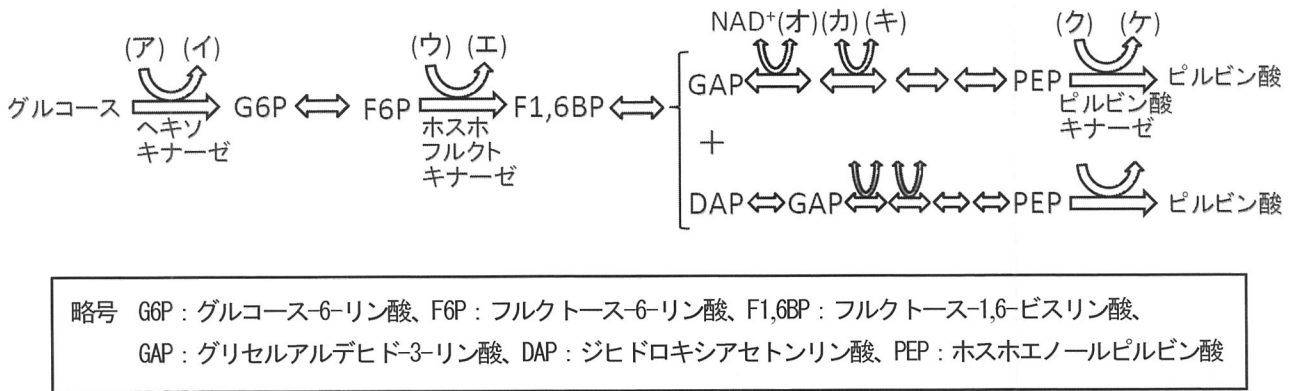


図1 解糖経路の模式図

- (1) 図1の中の記号(ア)～(ケ)は、解糖経路において必要とされる化合物とその代謝物を表している。ただし、異なる記号に同じ化合物や代謝物が入ることがある。記号(ア)～(ケ)のうちATPはどれか。該当するものを全て解答せよ。
- (2) 解糖経路を動かし続けるためには、NAD⁺を供給し続ける必要がある。酸素が使えない環境下では、NAD⁺は主にどのような代謝反応で生成されるか、ピルビン酸を基質としたときの反応式で示せ。なお、反応式の中の代謝物は必ずしも化学式で書く必要はなく、下記の例のように化合物の名前や生化学で一般的に使われる略号を使ってもよい。
- 例 リブロース-5-リン酸 + ATP → リブロース-1,5-ビスリン酸 + ADP
- (3) 表1の数値を用い、ヘキソキナーゼとピルビン酸キナーゼが触媒する反応の標準ギブズエネルギーをそれぞれ求めよ。解答では、途中の計算過程も示せ。

表1 リン酸化合物の加水分解の標準ギブズエネルギー

化合物	kJ/mol
ホスホエノールピルビン酸	-61.9
1,3-ビスホスホグリセリン酸	-49.4
ホスホクレアチン	-43.1
ATP	-30.5
グルコース-1-リン酸	-20.9
グルコース-6-リン酸	-13.8
グリセロール-3-リン酸	-9.2

基礎生化学	(3/3)	受 験 番 号	2024 年度大学院入試
			答案用紙
	問題は3頁にわたり2問ある。全問解答せよ。		名古屋大学大学院工学研究科

- (4) 表2は、解糖経路における3つの不可逆反応に関与する酵素と、それぞれの酵素に対する阻害剤と活性化剤をまとめたものである。この表をもとに以下の設問 (i)～(iii) に解答せよ。
- (i) 3つの酵素のうち、生成物により阻害を受ける酵素を全て解答せよ。
- (ii) 3つの酵素のうち、解糖経路のフィードフォワード促進に関わる酵素を全て解答せよ。
- (iii) 表2に基づいて、フルクトース-2,6-ビスリン酸 (F2,6BP) の濃度が上昇すると解糖経路におけるピルビン酸キナーゼの活性が上昇する理由を100～150文字で説明せよ。

表2 解糖経路における不可逆反応に関与する酵素とその阻害剤および活性化剤

酵素	阻害剤	活性化剤
ヘキソキナーゼ	G6P	なし
ホスホフルクトキナーゼ	ATP、クエン酸、PEP	ADP、AMP、F1,6BP、F6P、F2,6BP
ピルビン酸キナーゼ	ATP	AMP、PEP、F1,6BP

(注) F2,6BP：フルクトース-2,6-ビスリン酸、AMP：アデノシンリン酸、その他の略号は図1と同じ。

<解答欄>

(1)	
(2)	
(3)	<計算式と答え> ヘキソキナーゼ ピルビン酸キナーゼ
(4)	(i)
	(ii)
	(iii)

基礎分析化学	(1/4)	受験番号	2024 年度大学院入試
			答案用紙
問題は4頁にわたり2問ある。全問解答せよ。		名古屋大学大学院工学研究科	

問1 CH_3COONa 塩 0.010 mol を純水 (25°C) に溶解して 0.50 L の体積にした水溶液がある。この水溶液の酸塩基平衡に関する以下の各設問に答えよ。

- (1) 酢酸の酸解離定数を K_a 、水の自己プロトシス平衡定数 (水のイオン積) を K_w と表すものとする。酢酸と水の化学平衡式 (例: $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$) と、それらの平衡定数を式で解答欄に記せ。
- (2) この水溶液中において、2つのブレンステス酸とそれらの共役塩基の化学種を解答欄に化学式で記せ。
- (3) この水溶液内の化学種の電荷バランス条件を表す式を解答欄に記せ。
- (4) この水溶液内の物質質量バランス条件を表す式を解答欄に全て記せ。
- (5) (1), (3), (4) の式を用い、合理的な近似を行うことにより、 $[\text{H}^+]$ のみを変数とする二次方程式を導出して解答欄に記せ。その導出過程も記せ。

基礎分析化学	(2/4)	受 験 番 号	2024 年度大学院入試
			答案用紙
		問題は4 頁にわたり 2 問ある。全問解答せよ。	
		名古屋大学大学院工学研究科	

解答欄

(1)	(酢酸の化学平衡式)		(酢酸の平衡定数)
	(水の化学平衡式)		(水の平衡定数)
(2)		ブレンステス酸	ブレンステス塩基
	共役対1		
	共役対2		
(3)			
(4)			
(5)	(導出過程)		
	(答)		

基礎分析化学	(3/4)	受 験 番 号	2024 年度大学院入試
			答案用紙
		名古屋大学大学院工学研究科	
問題は4 頁にわたり 2 問ある。全問解答せよ。			

問2 機器分析法に関する以下の設問に答えよ。

- (1) 液体クロマトグラフィーについて、**ア**～**コ**に適切な記号や語句を解答欄に記入せよ。
- 液体クロマトグラフィーは、水やアセトニトリルなどの**ア**相中に溶解した試料成分を分離**イ**内に充填された**ウ**相に作用させ、物理的または化学的な相互作用の程度の差に基づいて分離を行う方法である。分離の原理としては、分配、吸着、**エ**、**オ**、などがある。
- 分配クロマトグラフィーでは、分析対象物質の**ア**相中の物質量と**ウ**相中の物質量の比である**カ**係数が重要なパラメーターとなる。また分離**イ**の分離効率を評価する指標として理論段数 N が広く用いられており、 N の値が**キ**いほど分離効率は高くなる。 N は、分離**イ**の長さ(L)と理論段高さ(H)を用いて $N =$ **ク**と表すことができる。陽**エ**クロマトグラフィーを用いて、酸性アミノ酸であるグルタミン酸と塩基性アミノ酸であるリシンの混合溶液を分析したところ、**ケ**が先に溶出した。また、**オ**クロマトグラフィーは対象物質を分子量の差で分離することができる。**オ**クロマトグラフィーを用いて、100個のアミノ酸からなる球状タンパク質Aと分子量100 kDaの球状タンパク質Bの混合溶液を分析したところ、**コ**が先に溶出した(タンパク質は単量体で存在すると仮定する)。
- (2) 質量分析について、以下の記述には誤った語句または式が含まれているものがある。記述が正しい場合には「正」、誤った語句または式を含むものについては、該当箇所を抜き出し、正しい語句または式に訂正せよ。
- a) エレクトロスプレーイオン化法(英語略称 ESI)は、有機化合物を極めてソフトにイオン化することができる方法である。
- b) 試料成分は試料導入系を通じてイオン源に導入され、そこでイオン化された後、高真空中に保たれた質量分析部に移送され、最終的に検出器で検出される。
- c) 多価イオンに対して観測される m/z 値(m はイオンの質量、 z はイオンの価数)は、分子量そのものを示すわけではないので、分子量を求めるためにデコンボリューションという操作を行う。
- d) マトリックス支援レーザー脱離イオン化で使用されるマトリックス剤は、レーザー光を吸収して光イオン化し、プロトンの授受などによって試料分子をイオン化することができる。
- e) イオンの質量を m 、その電荷を ze (z はイオンの価数、 e は電気素量)とすると、加速電圧 V で加速されて速度 v となったイオンの運動エネルギー $mv^2/2$ は、 $mv^2/2 = ze/V$ と表される。
- (3) 濃度未知の化合物Aと化合物Bのみを含む溶液がある。この溶液を光路長0.500 cmの光学セルを用いて紫外可視吸光測定を行ったところ、吸光度は220 nmで0.210、260 nmで0.316であった。化合物Aの220 nmにおけるモル吸光係数が $15000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 、260 nmにおけるモル吸光係数が $4000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ であり、化合物Bの220 nmにおけるモル吸光係数が $6000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 、260 nmにおけるモル吸光係数が $12000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ であるとき、この溶液中の化合物AとBの濃度を求めよ。計算過程も示せ。ただし、化合物分子間の相互作用は無視できるものとする。

基礎分析化学	(4/4)	受 験 番 号	2024 年度大学院入試
			答案用紙
	問題は4頁にわたり2問ある。全問解答せよ。		名古屋大学大学院工学研究科

解答欄

(1)	ア	イ	ウ	エ	オ
	カ	キ	ク	ケ	コ
(2)	a)	b)	c)	d)	e)
(3)	(計算過程)				
	化合物 A の濃度		化合物 B の濃度		