

2027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. 「基礎無機物理化学」「基礎有機化学」「基礎生化学」から出題された6問から4問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問を○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。
7. この冊子は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。
8. 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問の番号に○印を記入

1	2	3	4	5	6

基 礎	1	(1/3)	受 験 番 号	2027 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 圧力、体積、温度、エンタルピー、エントロピーおよびギブズエネルギーを、それぞれ P 、 V 、 T 、 H 、 S 、 G とする。ある反応 ($A \rightarrow B$) において、標準反応エンタルピーおよび標準反応エントロピーは、それぞれ、 $\Delta H^\circ = 50.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $\Delta S^\circ = 1.00 \times 10^2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ であり、以下で扱う温度範囲では、いずれも温度によらず一定とする。以下の問いに答えよ。気体定数 $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ を用い、有効数字3桁とせよ。

- (1) ファントホッフの式の導出に関する次の文章を読み、空欄 ～ に入る適切な式を答えよ。
 なお、 については、下記の語群から選び、記号で答えよ。

い 語群 (A) $TdS - PdV$ (B) $TdS + VdP$ (C) $-SdT - PdV$ (D) $-SdT + VdP$

ギブズエネルギー G は、温度 T 、エンタルピー H 、エントロピー S を用いて、 $G =$ で表される。可逆過程でその微小変化 dG は、 $dG =$ となる。これより、定圧条件下でのギブズエネルギーの温度変化を表す式を求め、 G/T を定圧下で温度 T に関して偏微分することで、次のギブズ・ヘルムホルツ式が得られる。

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right)_P = - \frac{H}{T^2} \quad [1]$$

この式を、標準圧力のもとで、反応のエネルギー変化に対して書くと、次式となる。

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G^\circ}{T} \right)_P = - \frac{\Delta H^\circ}{T^2} \quad [2]$$

一方、標準ギブズエネルギー変化 ΔG° と平衡定数 K は、 $\Delta G^\circ =$ の関係となる。この式を[2]式に代入すると、平衡定数と反応エンタルピーの関係を示す次のファントホッフの式が導かれる。

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{\Delta H^\circ}{\text{}} \quad [3]$$

- (2) 温度 $T_1 = 298 \text{ K}$ におけるこの反応の標準反応ギブズエネルギー ΔG° および平衡定数 K_1 の値を求めよ。それぞれの導出過程も示せ。
- (3) (2)において、 T_1 を T_2 に変化させると、平衡定数は K_2 となった。ファントホッフの式を変形すると次式[4]が得られる。空欄 ～ に入る適切な記号を、 T_1 、 T_2 、 K_1 、 K_2 の中から選べ。さらに、温度 $T_2 = 400 \text{ K}$ における平衡定数 K_2 の値を求めよ。導出過程も示せ。

$$\ln \frac{\text{}}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{\text{}} - \frac{1}{\text{}} \right) \quad [4]$$

- (4) ある温度 (T) の標準状態において、この反応が正反応方向 ($A \rightarrow B$) へ自発的に進行する。 T の取り得る温度範囲を求めよ。導出過程も示せ。

基 礎	1	(3/3)	受 験 番 号	2027 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 次の文章を読み、以下の問いに答えよ。必要ならば、気体定数 $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ を用い、有効数字3桁で答えよ。

化学反応の速度は温度の影響を受ける。[あ] は、速度定数 k と絶対温度 T に関して、ファントホッフの式と類似した関係を提案した。 $\ln k$ に対しては、温度に依存しない活性化エネルギー E_A と気体定数 R を用いて、

$$\frac{\partial \ln k}{\partial (1/T)} = -\frac{E_A}{R} \quad [1]$$

という式を使う。この式を変形して積分すると、[あ] の式としてよく知られた次式が得られる。

$$k = A \times \text{[い]} \quad [2]$$

なお、定数 A は前指数項（頻度因子）である。

- 文中の空欄 [あ] に該当する人名を答えよ。
- 式[1]から式[2]を導出し、空欄 [い] に該当する式を答えよ。導出過程も示せ。
- ある反応の速度定数 ($\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) は 25.0°C で 1.11×10^{-13} 、 40.0°C で 1.34×10^{-13} であった。この反応の活性化エネルギー (kJ mol^{-1}) を求めよ。導出過程も示せ。
- (3)で得られた活性化エネルギーを使って、前指数項 A を求めよ。また、 100.0°C での速度定数の値を予測せよ。

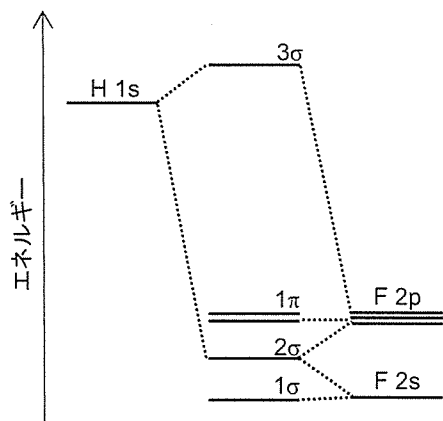
【解答欄】

(1)			
(2)	(導出過程)		(答)
(3)	(導出過程)		(答)
			kJ mol^{-1}
(4)	$A =$	$\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$	速度定数 $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$

基 礎	2	(1 / 3)	受 験 番 号	2027 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 分子軌道理論に関する以下の問いに答えよ。

- (1) F の基底状態の電子配置を例にならって記せ。 例：Al [Ne]3s²3p¹
- (2) 下図は、電子配置を書き入れていない HF の分子軌道エネルギー準位図の一部である。HF 分子の電子配置を、矢印(↑↓)を用いて解答欄に記入せよ。



- (3) (2)の分子軌道エネルギー準位図における 2σ、1π、3σ 軌道の最も適切な名称を下記の選択肢から一つずつ選び、それぞれ記号で答えよ。なお、同じ記号を選んでもよい。

選択肢： (あ) 結合性軌道 (い) 反結合性軌道 (う) 不結合性軌道 (え) 非結合性軌道 (お) 共鳴軌道
(か) 非共鳴軌道 (き) 反発性軌道 (く) 非局在化軌道 (け) 局在化軌道

- (4) (2)の各原子軌道から分子軌道へとつながる点線は、各原子軌道がどの分子軌道に寄与しているかを示す。1π 軌道に H1s 原子軌道が寄与しない理由を、軌道の持つ性質の観点から述べよ。
- (5) HF の 2σ 軌道 $\psi_{2\sigma}$ が、この軌道に関与する H1s 軌道 ϕ_{H1s} および F2p 軌道 ϕ_{F2p} の線形結合

$$\psi_{2\sigma} = c_A \phi_{H1s} + c_B \phi_{F2p}$$

で表されるとき、 c_A と c_B の絶対値 $|c_A|$ および $|c_B|$ の大小関係を等号または不等号を用いて記するとともに、その理由を述べよ。ただし、F2s 軌道の寄与は無視できるものとする。

【解答欄は次頁にある】

基 礎	2	(2 / 3)	受 験 番 号	2027 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	

【解答欄】

(1)			
(2)			
(3)	2σ	1π	3σ
(4)			
(5)	(関係)	$ C_A $ $ C_B $	
	(理由)		

基礎	2	(3/3)	受験番号	2027 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 次のルイス酸およびルイス塩基に関する文章を読み、以下の問いに答えよ。

ルイスの定義では、酸は電子対 あ 体として、塩基は電子対 い 体として作用する物質である。ルイス酸とルイス塩基の結合について分子軌道の観点から見ると、ルイス酸は、^(A)空の軌道を提供し、ルイス塩基は、^(B)電子が完全に詰まった軌道を提供する。ピアソンは、^(C)ルイス酸とルイス塩基を硬さ・軟らかさに分類した。

- (1) 文中の空欄 あ および い に当てはまる最も適切な語句を記せ。
- (2) 下線部 (A) について、そのうち最もエネルギーの低い軌道の名称を、下線部 (B) について、そのうち最もエネルギーの高い軌道の名称を、それぞれ記せ。
- (3) 下線部 (C) について以下の問いに答えよ。
 - 1) ピアソンの法則とも呼称されるこの分類の名称を記せ。
 - 2) Li^+ 、 F^- 、 Ag^+ 、 I^- を、軟らかい酸、硬い酸、軟らかい塩基、硬い塩基のいずれかに分類し、解答欄に記せ。
 - 3) 硬い酸と硬い塩基の結合および軟らかい酸と軟らかい塩基の結合について、結合の性質の違いを述べよ。
- (4) SiCl_4 と SiF_4 のルイス酸性は、 SiF_4 のほうが強い。この理由を電子密度の観点から述べよ。
- (5) $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ と NH_3 を比較すると、ルイス塩基性は $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ のほうが強いにも関わらず、ルイス酸である $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ との付加反応性は NH_3 のほうが高い。この反応性の違いを、両化合物の構造の違いに着目して述べよ。

【解答欄】

(1)	あ		い	
(2)	(A)			(B)
(3)	1)			
	2)	Li^+	F^-	Ag^+ I^-
	3)			
(4)				
(5)				

基礎	3	(1/1)	受験番号	2027 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

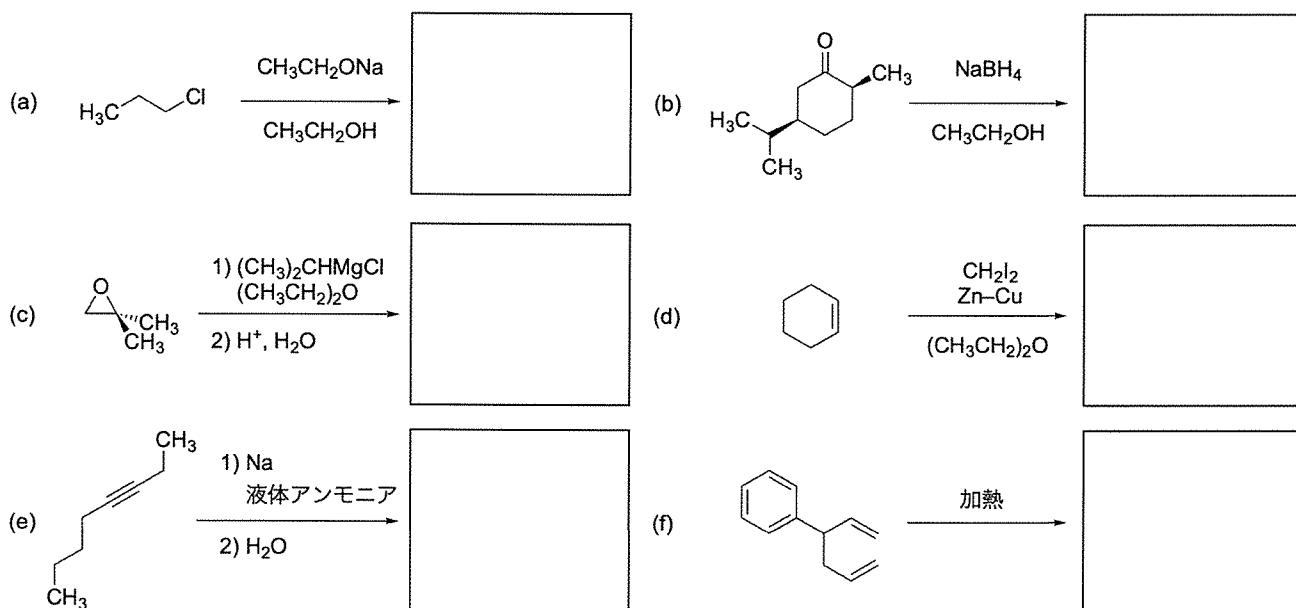
問 以下の問いに答えよ。

(1) 以下の記述(i)～(iv)において、かぎ括弧「」内の用語が正しいか誤りか。正しい場合は「○」を、誤っている場合は適切な用語を、それぞれ記せ。ただし、全ての回答を「○」とした場合は 0 点とする。

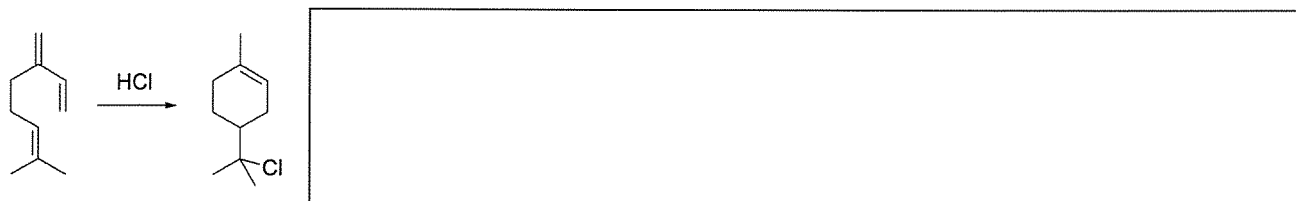
- (i) 構造式どうしをつなぐ両頭矢印 ($\leftrightarrow$) は「平衡」を意味する。
- (ii) 複数の立体中心を持つ化合物で互いに鏡像の関係にない立体異性体を「エナンチオマー」という。
- (iii) 生成物が複数存在する場合、活性化障壁の差が生成物の分布に反映される反応を「熱力学」支配の反応とよぶ。
- (iv) Diels-Alder 反応は「環化付加反応」の一種である。

(i)	(ii)	(iii)	(iv)
-----	------	-------	------

(2) 以下の反応(a)～(f)の主生成物の構造式を の中に記せ。ただし、立体化学が生じる場合には立体化学がわかるように記すこと。



(3) 以下の反応の反応機構を電子の動きを表す曲がった矢印を用いて記せ。



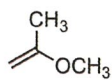
(4) ハロアルカンの $\text{S}_{\text{N}}1$ 反応に対する反応性は、「第三級>第二級>第一級」の順に低下する。この理由を説明せよ。

基礎	4	(1/1)	受験番号	2027 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

問 以下の問いに答えよ。

(1) 以下の(a)～(c)の化合物の組み合わせにおいて、それぞれ指示された順序に従い、化合物を記号で並べよ。

(a) 酸触媒による水和反応で反応性の高い順



あ

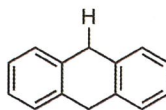


い

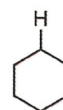


う

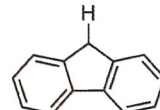
(b) pKaの大きい順



え

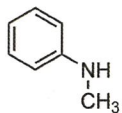


お



か

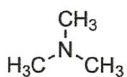
(c) 塩基性の強い順 (水溶液中)



き



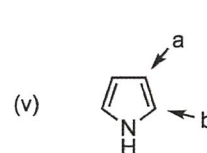
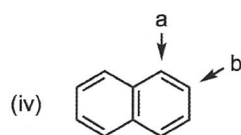
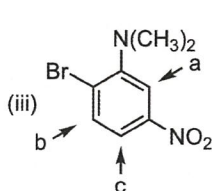
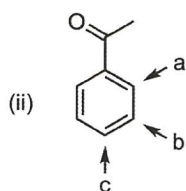
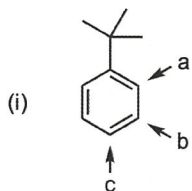
く



け

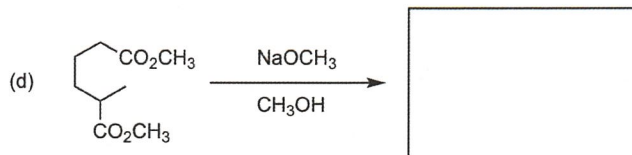
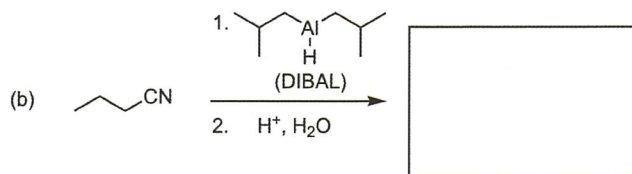
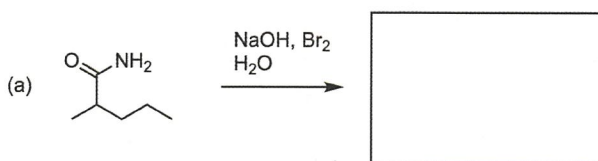
(a)	>	>
(b)	>	>
(c)	>	>

(2) 以下の芳香族化合物のモノニトロ化反応で、主にニトロ化される位置を記号で答えよ。



(i)	(ii)	(iii)	(iv)	(v)
-----	------	-------	------	-----

(3) 以下の反応の主生成物の構造式を の中に記せ。ただし、生成物の立体化学は問わない。



基 礎	5	(1/2)	受 験 番 号	2027 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1 タンパク質についての次の文章を読み、以下の設問(1)～(4)に解答せよ。

タンパク質の構成単位であるアミノ酸は、中性 pH では分子内に正電荷と負電荷をもつ ア イオンとして存在する。アミノ酸はそれぞれの側鎖に応じた性質を示す。例えば、タンパク質を構成するアミノ酸の一種である イ は側鎖にインドール環をもつため、蛍光を発する。また、ウ は側鎖間でジスルフィド結合を形成し、タンパク質を架橋することができる。さらに、エ は分子内にピロリジン環を有するためにその立体配座が強く制限される。

一方、アミノ酸が連結したタンパク質は複雑な立体構造を形成する。タンパク質の立体構造は、多くの場合そのアミノ酸配列によって規定される。タンパク質の立体構造に関して、例えば、αケラチンは二つのαヘリックスが相互に絡み合った オ 構造と呼ばれる超らせん構造を形成している。一方、タンパク質はある条件下では特定の立体構造をとらず、ランダムコイル構造をとる。これをタンパク質の カ とよび、疾病の原因となることが知られている。

- (1) 空欄 ア ～ カ に最も適切な語句を入れよ。なお、イ ～ エ にアミノ酸の名称が入る。
- (2) 図1のペプチドのアミノ酸配列をアミノ酸の三文字表記で示せ。ただし、N末端側を左に書くものとする。
- (3) タンパク質のジスルフィド結合を切断する際に使用される試薬の名称を1つ示せ。また、その化学構造を図示せよ。
- (4) プリオン病において、異常構造をとるタンパク質が増殖する機構を PrP^{Sc} (感染性プリオン) という語句を使って 40 字以内で述べよ。

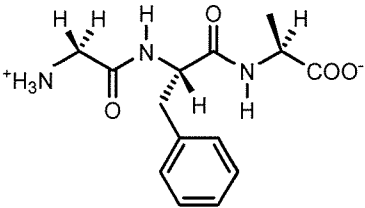


図1

<解答欄>

(1)	ア	イ	ウ
	エ	オ	カ
(2)			
(3)	名称	化学構造	
(4)			

【問題は次頁に続く】

基 礎	5	(2/2)	受 験 番 号	2027 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 核酸についての以下の設問(1)～(3)に解答せよ。

- (1) DNA の核酸塩基の化学構造を図2に示す。A-T 及び G-C 塩基対の化学構造を図示せよ。ただし、水素結合は点線で示すこと。また、リボース部位は図2のように R で示せ。

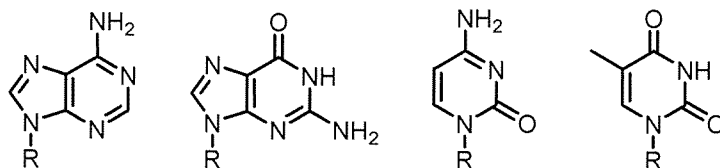


図2

- (2) 図2の核酸塩基のうち、G と T は比較的安定なミスマッチ塩基対を形成することができる。G と T が形成する安定な塩基対の化学構造を図示せよ。ただし、水素結合は点線で示すこと。また、リボース部位は図2のように R で示せ。
- (3) 次の DNA 二重鎖(a)～(d)の融解温度 (T_m) を同一条件下で測定したとき、最も T_m が高い二重鎖、及び最も T_m が低い二重鎖の記号を書け。

- (a) 5'-GTAGTCTG-3' (b) 5'-GTAGTCTGC-3' (c) 5'-GTAGTCTG-3' (d) 5'-GTGGTCTGC-3'
3'-CATCAGAC-5' 3'-CATCAGACG-5' 3'-CATCACAC-5' 3'-CACCAGACG-5'

<解答欄>

(1)	A-T	G-C
(2)		
(3)	最も T_m が高い二重鎖	最も T_m が低い二重鎖

基 礎	6	(1/3)	受 験 番 号	2027 年度大学院入試
				答案用紙
			問題は3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

問 酵素に関する以下の設問(1)~(6)に解答せよ。

- (1)酵素反応の初速度がミカエリス–メンテンの式に従う酵素 E に関して、ミカエリス定数 K_m と代謝回転数 k_{cat} が、それぞれ $5.0 \times 10^{-5} \text{ [M]}$ と $200 \text{ [s}^{-1}\text{]}$ である。酵素濃度 $1.0 \times 10^{-7} \text{ [M]}$ 、基質濃度 $5.0 \times 10^{-5} \text{ [M]}$ のとき、酵素 E の酵素反応の初速度を計算により有効数字 2 桁で求めよ。なお、途中の計算式も記せ。
- (2)上記酵素 E に関して、競合阻害剤が反応溶液中に存在する場合を考える。(1)と同じ酵素濃度、基質濃度であるが、競合阻害剤の濃度が解離定数 K_i の 2 倍であるときの酵素反応の初速度を有効数字 2 桁で求めよ。なお、競合阻害の反応初速度の計算では、以下の (i) ~ (iii) のうちの最も適切な式を使用し、途中の計算式も記せ。

(i) $V_o = \frac{(V_{max}/\alpha)[S]}{K_m + [S]}$, $\alpha = 1 + \frac{[I]}{K_i}$

(ii) $V_o = \frac{V_{max}[S]}{\alpha K_m + [S]}$, $\alpha = 1 + \frac{[I]}{K_i}$

(iii) $V_o = \frac{(V_{max}/\alpha)[S]}{(K_m/\alpha) + [S]}$, $\alpha = 1 + \frac{[I]}{K_i}$

V_o : 初速度

V_{max} : 最大速度

K_i : 阻害剤の解離定数

$[S]$: 基質濃度

$[I]$: 阻害剤濃度

- (3)キモトリプシンに関する以下の(a)~(e)の記述の中で、間違っているものを 2 つ選び、その記号を解答せよ。
- (a) 活性部位にある Ser195 は、基質と一時的に共有結合を形成する。
- (b) オキシアニオンホールは、遷移状態の基質に生じる電荷を中和する働きをする。
- (c) 活性部位にある His57 は、ルイス酸触媒として働く。
- (d) 基質認識ポケットの一番奥にはアスパラギン酸が存在し、塩基性のアミノ酸を選択的に認識する。
- (e) アシル酵素中間体の分解には、活性部位に入りこむ水が関与する。

- (4)アロステリック酵素に関して、以下の文章中の あ ~ か に入る最も適切な文字または単語を下記のキーワードリストの中から選び解答せよ。

アロステリック酵素は基質や他の分子によって酵素活性が調節される酵素である。アロステリック酵素の活性が高い状態は あ 状態と呼ばれ、活性が低い状態は い 状態と呼ばれる。基質がアロステリック酵素に及ぼす効果は う 効果と呼ばれ、この効果によりアロステリック酵素では、基質濃度を横軸に酵素反応の初速度を縦軸にとったときのグラフが S 字形の曲線となる。一方、基質以外の分子が、アロステリック酵素に及ぼす効果を え 効果と呼び、この効果を使って、お 阻害や、か 促進による代謝流量の制御が行われている。

キーワードリスト

フィードバック、

フィードフォワード、

ポジトロピック

ネガトロピック、

ホモトロピック、

ヘテロトロピック

Q、

R、

S、

T

基 礎	6	(2/3)	受 験 番 号	2027 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1問ある。全問解答せよ。				

(5) 次のグループ1~4に属する酵素は、下記の (ア) ~ (エ) のいずれかの酵素分類に属する。それぞれについて最も適切な分類を記号で解答せよ。

グループ1：ヘキソキナーゼ、ホスホグリセリン酸キナーゼ、ピルビン酸キナーゼ

グループ2：グリセルアルデヒド-3-リン酸デヒドロゲナーゼ、乳酸デヒドロゲナーゼ、
アルコールデヒドロゲナーゼ

グループ3：グルコース-6-リン酸イソメラーゼ、トリオースリン酸イソメラーゼ、ホスホグリセリン酸ムターゼ

グループ4：フルクトースビスリン酸アルドラーゼ、フマル酸ヒドラターゼ、エノラーゼ

酵素の分類

(ア) 酸化還元酵素

(イ) 官能基転移酵素

(ウ) 除去付加酵素 (加水分解または酸化還元反応以外による炭素原子間の結合の生成/開裂を触媒する酵素)

(エ) 異性化酵素

(6) ピルビン酸デヒドロゲナーゼ複合体は、ピルビン酸デヒドロゲナーゼ (E_1)、ジヒドロリポアミドS-アセチルトランスフェラーゼ (E_2)、ジヒドロリポアミドデヒドロゲナーゼ (E_3) の3種類の酵素を含む。 $E_1 \sim E_3$ のそれぞれ酵素について、酵素が持つ補欠分子族を(A)~(C)の中から1つ、触媒する反応を(P)~(R)の中から1つずつ選び記号で解答せよ。

補欠分子族

(A) フラビンアデニンジヌクレオシド (FAD)

(B) チアミンニリン酸 (TPP)

(C) リポアミド

触媒する反応

(P) アセチルCoAの生成

(Q) 酸化型リポアミドの再生

(R) 基質の酸化的脱炭酸

基 礎	6	(3/3)	受 験 番 号	2027 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1問ある。全問解答せよ。				

<解答欄>

(1)															
(2)															
(3)															
(4)	あ					い					う				
	え					お					か				
(5)	グループ1			グループ2			グループ3			グループ4					
(6)	補欠分子族														
	E ₁			E ₂			E ₃								
	触媒する反応														
	E ₁			E ₂			E ₃								