

化学生命系 3 専攻
筆記試験 基礎科目
解答例

基 礎	1	(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】 解答例

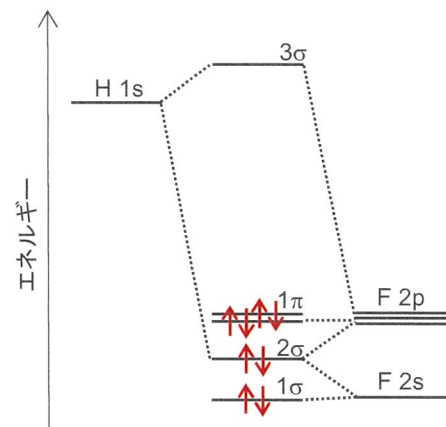
(1)	あ	$H-TS$			い	(D)		
	う	$-RT\ln K$			え	RT^2		
(2)	(導出過程)					(答)		
	$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ より、298 K では、 $\Delta G^\circ = 50 - 298 \times 0.100 = 20.2 \text{ kJmol}^{-1}$					$\Delta G^\circ =$ 20.2 kJ mol ⁻¹		
(2)	(導出過程)					(答)		
	$\Delta G^\circ = -RT\ln K$ より $K_1 = \exp(-\Delta G^\circ/RT) = 2.87 \times 10^{-4}$					$K_1 =$ 2.87×10^{-4}		
(3)	お	K_2	か	T_1	き	T_2		
	(導出過程)					(答)		
(3)	$\Delta H^\circ = 50.0 \text{ kJ mol}^{-1} = 50.0 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$ $\ln(K_2/K_1) = (50000/8.31)(1/298 - 1/400) = 5.15$ 上より、 $K_1 = 2.87 \times 10^{-4}$ なので、 したがって、 $K_2 = K_1 \exp(5.15) = 4.94 \times 10^{-2}$					$K_2 =$ 4.94×10^{-2}		
	(導出過程)					(答)		
(4)	自発的になる条件は、 $\Delta G^\circ < 0$ より、 $\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ < 0$ $T > \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} = \frac{50}{0.100} = 500 \text{ K}$					T の取り得る温度範囲 $T > 500 \text{ K}$		

【解答欄】 解答例

(1)	アレニウス, Arrhenius		
(2)	(導出過程)		(答)
	式[1]を変形すると $\partial \ln k = -\frac{E_A}{R} \partial \left(\frac{1}{T}\right)$。両辺を積分すると、 $\ln k = -\frac{E_A}{RT} + C \text{ (積分定数)}$ となる。さらに、両辺の指数をとって、$e^C = A$とすれば $k = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$ が得られる。		$\exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$ または $e^{-\frac{E_A}{RT}}$
(3)	(導出過程)		(答)
	(2)の導出過程の式より、$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$ (あるいはアレニウスの式の両辺の対数をとるでも良い)。これを E_A について解いて、数値を代入すると $E_A = R \ln \frac{k_2}{k_1} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)^{-1}$ $= 8.31 \times \ln \frac{1.34 \times 10^{-13}}{1.11 \times 10^{-13}} \times \left(\frac{1}{273+25} - \frac{1}{273+40}\right)^{-1}$ $= 8.31 \times 0.1883 \times 6218 = 9729 \dots$ より、9.73 kJ mol^{-1}。		9.73 kJ mol^{-1}
(4)	$A =$	$5.65 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$	速度定数 $2.45 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$

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】 解答例

(1)	$[\text{He}]2s^2 2p^5$ ($1s^2 2s^2 2p^5$ でも可)		
(2)			
(3)	2σ (あ)	1π (え)	3σ (い)
(4)	HF において、1s 軌道は 1π 軌道を構成する F2p 軌道と対称性が異なるから。		
(5)	(関係) $ c_A < c_B $		
	(理由) 分子軌道は、その軌道にエネルギーの近い原子軌道の寄与がより大きいから。		

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視点から見ると、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】 解答例

(1)	あ	受容	い	供与
(2)	(A) 最低空軌道 または LUMO			(B) 最高被占軌道 または HOMO
(3)	1)	HSAB 則 (Hard and soft acids and bases 則でも可)		
	2)	Li ⁺ 硬い酸	F ⁻ 硬い塩基	Ag ⁺ 軟らかい酸 I ⁻ 軟らかい塩基
	3)	硬い酸塩基同士の結合はイオン結合性（静電的相互作用）が強く、軟らかい酸塩基同士の結合は共有結合性が強い。		
(4)	F の電気陰性度はCl より大きく、Si-F 結合では電子がF 側へ偏ることでSi はより電子密度が小さくなり、電子対を受け取りやすくなるから。			
(5)	N(CH ₃) ₃ では3つのCH ₃ によりNH ₃ と比較して立体障害が大きいために反応の進行が妨げられるから。			

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

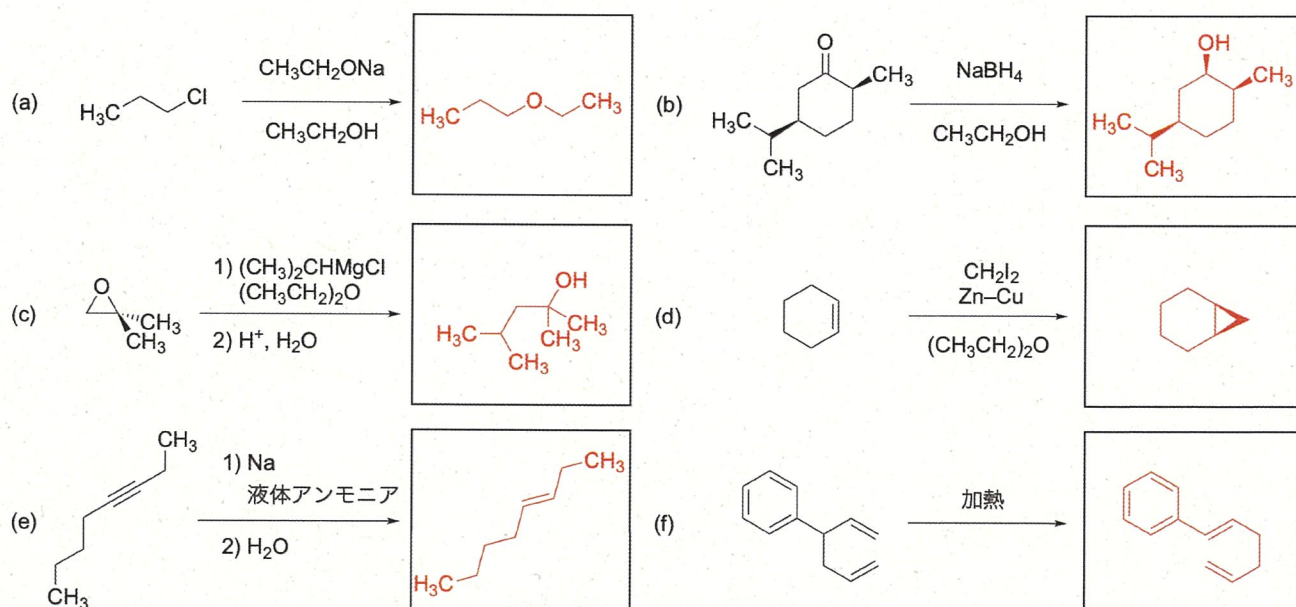
問 以下の問いに答えよ。

(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。

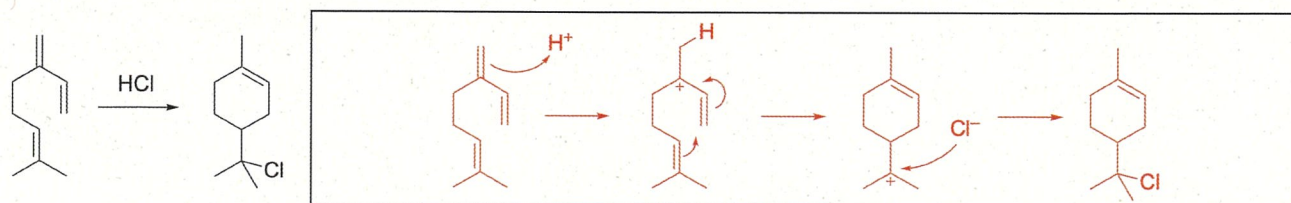
- (i) 構造式どうしをつなぐ両頭矢印 ($\leftrightarrow$) は「平衡」を意味する。
- (ii) 複数の立体中心を持つ化合物で互いに鏡像の関係にない立体異性体を「エナンチオマー」という。
- (iii) 生成物が複数存在しうる場合、活性化障壁の差が生成物の分布に反映される反応を「熱力学」支配の反応とよぶ。
- (iv) Diels-Alder 反応は「環化付加反応」の一種である。

(i) 共鳴	(ii) ジアステレオマー	(iii) 速度論 (的)	(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。

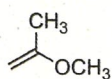
$\text{S}_{\text{N}}1$ 反応ではカルボカチオン中間体の発生が律速段階であり、生成したカルボカチオンは級数が増えるほど（超共役や立体障害の効果によって）安定となるから。

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

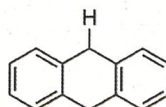


い

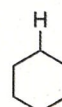


う

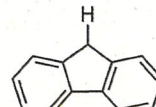
(b) pKa の大きい順



え

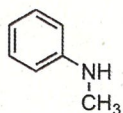


お



か

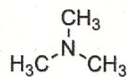
(c) 塩基性の強い順 (水溶液中)



き



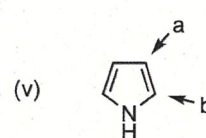
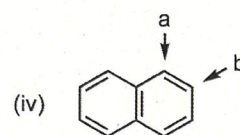
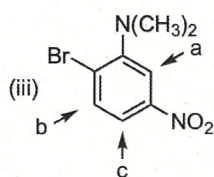
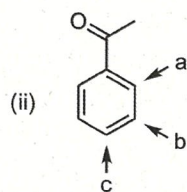
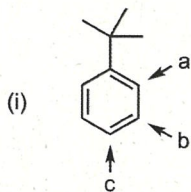
く



け

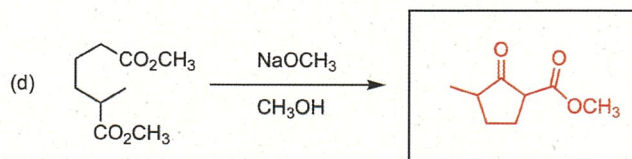
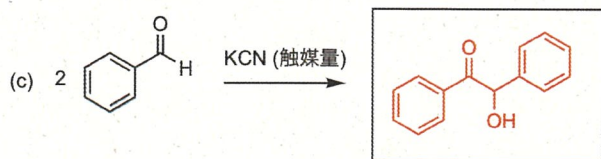
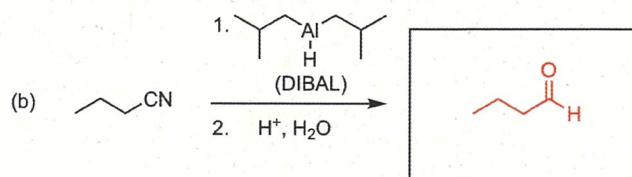
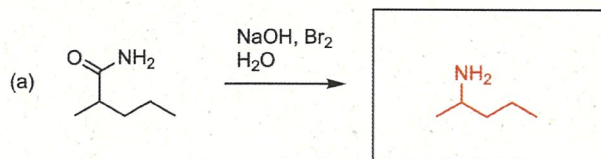
(a)	あ	>	う	>	い
(b)	お	>	え	>	か
(c)	<	>	け	>	き

(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)	c	(ii)	b	(iii)	c	(iv)	a	(v)	b
-----	---	------	---	-------	---	------	---	-----	---

(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
			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 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** には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。

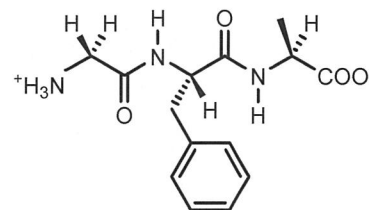


図1

<解答欄>

(1)	ア 双性（双極子）	イ トリプトファン	ウ システイン
	エ プロリン	オ コイルドコイル	カ 変性
(2)	Gly-Phe-Ala		
(3)	名称 メルカプトエタノール（例）	化学構造 	
	(4) PrP ^{SC} がつくる凝集核に正常タンパク質（PrP）を取り込み増殖する。		

【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。

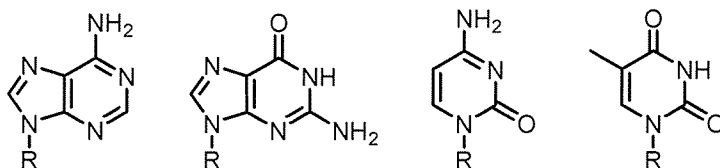


図2

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

<解答欄>

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

基 礎	6	(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1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)	$V_o = \frac{V_{max}[S]}{K_M + [S]} = \frac{k_{cat}[E][S]}{K_M + [S]} = \frac{200 \times 1.0 \times 10^{-7} \times 5.0 \times 10^{-5}}{5.0 \times 10^{-5} + 5.0 \times 10^{-5}} = 1.0 \times 10^{-5} [M/s]$						
(2)	$\alpha = 1 + \frac{[I]}{K_i} = 1 + 2 = 3$ $V_o = \frac{V_{max}[S]}{\alpha K_M + [S]} = \frac{k_{cat}[E][S]}{\alpha K_M + [S]} = \frac{200 \times 1.0 \times 10^{-7} \times 5.0 \times 10^{-5}}{3 \times 5.0 \times 10^{-5} + 5.0 \times 10^{-5}}$ $= 5.0 \times 10^{-6} [M/s]$						
(3)	(c), (d)						
(4)	あ		い		う		
	R		T		ホモトロピック		
	え		お		か		
	ヘテロトロピック		フィードバック		フィードフォワード		
(5)	グループ1	グループ2	グループ3	グループ4			
	(イ)	(ア)	(エ)	(ウ)			
(6)	補欠分子族						
	E ₁	E ₂	E ₃				
	(B)	(C)	(A)				
	触媒する反応						
	E ₁	E ₂	E ₃				
	(R)	(P)	(Q)				