

平成25年度  
名古屋大学大学院創薬科学研究科  
入学試験問題  
基礎科目

平成24年8月16日(木)  
9:30~11:30(120分)

注意事項

1. 試験開始の合図があるまでは、この問題冊子を開いてはいけません。
2. 試験終了時刻まで退出できません。
3. 解答用紙の所定欄に受験番号を記入してください。  
(氏名を記入してはいけません。)
4. 選択した問題番号を解答用紙の所定欄に記入してください。  
なお、志望分野の属する系と試験問題の選択方法については、以下のとおりです。

<志望分野の属する系と出題される試験問題>

有機化学系をA系とし、「A-1, A-2, A-3」の3つの小問を出題する。  
生物科学系・分子構造学系をB系とし、「B-1, B-2, B-3」の3つの小問  
を出題する。

<試験問題の選択方法>

- ・ A系のみを志望する受験生は、A系の問題を選択して解答すること。
- ・ B系のみを志望する受験生は、B系の問題を選択して解答すること。
- ・ A系とB系にまたがって志望する受験生は、A系またはB系どちらかの問題を選択して解答すること。

5. 小問1問につき、解答用紙1枚のみを使用してください。  
(例：問A-1で解答用紙1枚を使用)  
解答用紙1枚には、複数の小問の解答をしないでください。  
裏面は使用しないでください。
6. 解答には黒の鉛筆かシャープペンシルを使用してください。
7. 解答用紙は試験終了後にすべて提出してください。
8. 問題冊子、草稿用紙は試験終了後に持ち帰っても構いません。

# 有機化学系

## 問 A-1

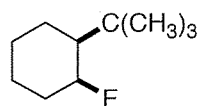
(1) 次の化合物 1 に関する問 (a) ~ (c) に答えよ.

(a) 化合物 1 の IUPAC 名を, 不斉炭素の *R/S* 表示も含めて示せ.

(b) 化合物 1 の 2 つのいす形配座を描き, どちらの配座がより熱力学的に安定かを理由とともに述べよ.

(c) 化合物 1 の 2 つのいす形配座の存在比が, 27 °C で 10 : 1 以上になるために必要なエネルギー差を, 有効数字 2 桁で答えよ.

ただし, 「 $\Delta G^\circ = -2.3RT \log K$ 」, 「 $R = 8.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 」とする.

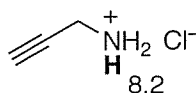
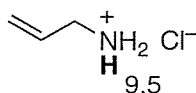
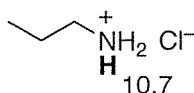


化合物 1

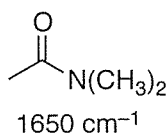
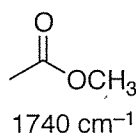
(2) 分子式  $C_nH_{2n+2}$  ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ) をもつキラルな炭化水素のうち, 最も分子量の小さいものの構造式を 1 つ描け.

(3) 以下に示す各組について, 性質の違いが生じる理由をそれぞれ簡潔に説明せよ.

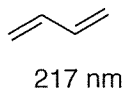
(a) 次の第 1 級アンモニウム塩の  $pK_a$  (太字で示した水素原子)



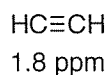
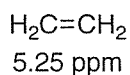
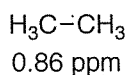
(b) 次の化合物のカルボニル伸縮振動の赤外吸収帯



(c) 次の化合物の紫外分光における極大吸収波長



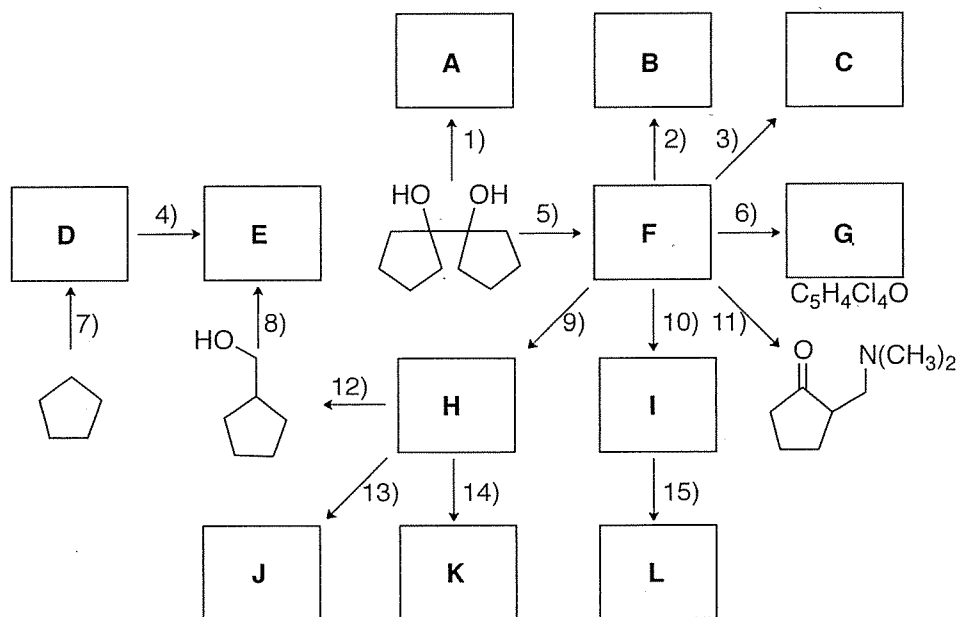
(d) 次の化合物の  $^1\text{H}$  核磁気共鳴スペクトルの化学シフト値



# 有機化学系

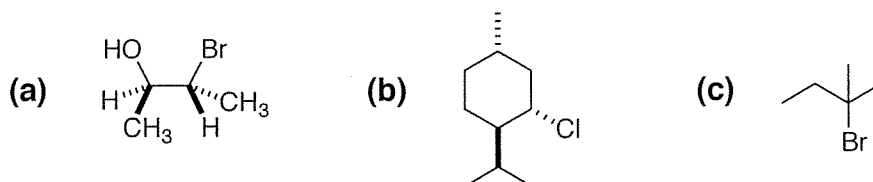
## 問 A-2

(1) 1)~15)の反応条件を参考にして、A~Lの生成物を推定し、その構造式を描け。



- |   |   |
|---|---|
| 1) 2当量NaH, 過剰量CH <sub>3</sub> I   | 9) (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> P=CH <sub>2</sub>                |
| 2) (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH, NaBH <sub>3</sub> CN, CH <sub>3</sub> OH | 10) NaBH <sub>4</sub> , CH <sub>3</sub> OH  |
| 3) NaCN, H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>  | 11) (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH, HCl, CH <sub>2</sub> =O                   |
| 4) i) Mg; ii) CO <sub>2</sub> ; iii) H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>              | 12) i) (BH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ; ii) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , NaOH |
| 5) HIO <sub>4</sub>   | 13) H <sub>2</sub> , Pd/C   |
| 6) 過剰量Cl <sub>2</sub> , NaOH  | 14) <i>m</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C(O)OOH                             |
| 7) Cl <sub>2</sub> , <i>hν</i>  | ( <i>m</i> -chloroperoxybenzoic acid)   |
| 8) CrO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O         | 15) (CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> O, ピリジン                                     |

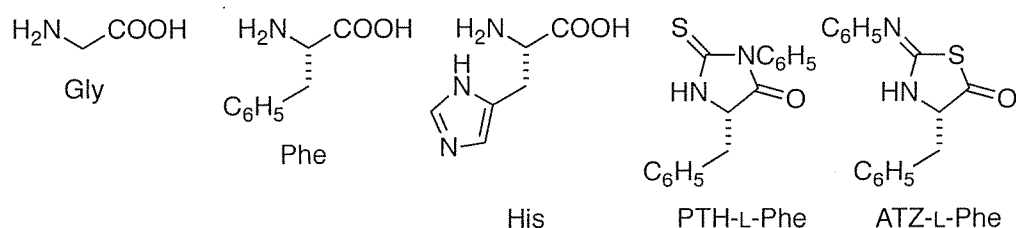
(2) 化合物(a)~(c)を「C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH」で処理して得られる主生成物の構造式を描き、その理由を簡潔に説明せよ。



# 有機化学系

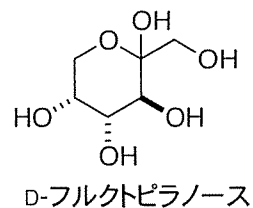
## 問 A-3

- (1) トリペプチド **A** に対して、弱塩基性条件下で phenyl isothiocyanate ( $C_6H_5N=C=S$ ) を作用後、温和に酸加水分解した (処理 1) ところ、PTH-L-His とジペプチド **B** が生じた。さらに **B** に対して処理 1 を施すと PTH-L-Phe が遊離し、Gly が残留した。次の構造式を参考に以下の問いに答えよ。



- (a) **A** の構造式を描け。
- (b) **B** に対する処理 1 で生成する PTH-L-Phe は ATZ-L-Phe を経て生じる。**B** から ATZ-L-Phe が生成する反応機構を示せ。
- (c) 塩基性アミノ酸 His (等電点  $pI = 7.6$ ) の pH 1, 4, 8, 10 における、それぞれの最も主要なイオン構造を描け。
- (2) 糖に関する以下の問いに答えよ。

- (a) デンプンおよびセルロースを希酸で加水分解すると、同一の単糖 **C** が得られる。その名称を記し、構造式を描け。
- (b) 単糖 **C** を弱塩基性水溶液として静置すると、D-フルクトピラノース (右図) が徐々に生成する。その反応機構を示せ。



# 生物科学系・分子構造学系

## 問 B-1

遺伝情報とそれにかかわる分子について，以下の問いに答えよ．

- (1) あらゆる生物種において共通している，遺伝情報の流れに関する根本原理（分子生物学の中心原理，セントラルドグマ）がある．セントラルドグマについて，次の語群にある用語を全て用いて，説明せよ．なお，記述中に使用した各用語には，最初に使用した箇所に下線を施せ．

用語：遺伝情報，DNA，RNA，タンパク質，複製，転写，翻訳

- (2) 細胞内の RNA にはいくつかの種類がある．そのうちから 3 つを選び，名称をあげ，それぞれ機能を簡潔に説明せよ．

# 生物科学系・分子構造学系

## 問 B-2

(1) 酵素の機能について、以下の問いに答えよ。

- (a) 酵素が基質を生成物に変える反応について、次の語群にある用語を全て用いて5行以内で説明せよ。なお、記述中に使用した各用語には、最初に使用した箇所に下線を施せ。

用語：活性部位，基質分子，酵素-基質複合体，酵素-生成物複合体，  
活性化エネルギー，触媒

- (b) アロステリック酵素とは何か。次の語群にある用語を全て用いて3行以内で説明せよ。なお、記述中に使用した各用語には、最初に使用した箇所に下線を施せ。

用語：活性部位，別の部位，コンホメーション

(2) 以下の(a)～(f)までの文章の中で、正しいものを全て選べ。

- (a) ミカエリス定数  $K_M$  が高いことは、酵素と基質との結合が強いことと同義である。
- (b) 酵素は触媒であるため、基質分子との間に共有結合をつくることはない。
- (c) 酵素が触媒する化学反応には、酵素が介在しなくても反応が進むものがある。
- (d) 酵素反応は非常に特異的であり、 $A + B \rightarrow AB$  という反応を触媒する酵素が逆反応を触媒することはない。
- (e) リゾチームは多糖類の加水分解を触媒する酵素である。
- (f) 異化とは、細胞内において分子を分解する酵素触媒反応であり、エネルギーを生産する反応は含まない。

(3) 細胞内シグナル伝達に関わるタンパク質はどのような酵素活性を利用してシグナルを伝達するか。それに関わる酵素の例を1つあげて、(i) 酵素名、(ii) 酵素の基本的なはたらき、についてそれぞれ記せ。また、(iii) 酵素反応を介したシグナル伝達の機構について2行以内で説明せよ。

# 生物科学系・分子構造学系

## 問 B-3

次の文章について、以下の問いに答えよ。

細胞の外部と内部を隔てている細胞膜は脂質分子の2重層から成っている。脂質分子は(ア)性の頭部と(イ)性の炭化水素鎖の尾部から成る(ウ)性であり、このうち最も存在量の多い(エ)は(オ)本の炭化水素鎖をもつ。細胞膜はイオン類や電荷をもつ(カ)性分子をほとんど通すことができないが、生命活動の維持には細胞がそれらを透過させる必要がある。このため細胞膜に存在する膜タンパク質がその機能を担っている。

脂質分子は2重層内で流動的な側方拡散をする。(a) 脂質2重層の流動性は脂質分子の持つ炭化水素鎖が短いほど、また2重結合の数が多いほど高くなる。この炭化水素鎖に存在する2重結合の数を(キ)といい、2重結合を全く含まない炭化水素鎖は(ク)しているという。動物細胞の脂質2重層には(エ)のほかにコレステロールが存在している。この分子は柔軟性に乏しい平面構造をした(ケ)と呼ばれる多環構造を持ち、脂質2重層の炭化水素鎖に入り込んで間を埋めている。

細胞膜に埋め込まれた膜タンパク質には(b) 栄養物や代謝産物、イオンなどを輸送したり、巨大分子を膜表面に保持したり、細胞外側からシグナル分子を感知して細胞内に伝える受容体として働くなど、様々な機能を担う分子がある。膜タンパク質の性質を詳しく調べるためには、界面活性剤を用いて脂質2重層を壊し、膜タンパク質を可溶化、精製する。多くの界面活性剤は脂質に似た低分子物質であるが、炭化水素鎖が(コ)本しかないため、水中に過剰な濃度で存在した場合、会合して(サ)と呼ばれるかたまりを形成する。

- (1) 文章中の(ア)～(サ)に入る適切な語句または数字を1つ記入せよ。
- (2) 下線部(a)の理由を4行以内で説明せよ。
- (3) 膜タンパク質が界面活性剤で可溶化できる理由を4行以内で説明せよ。
- (4) 下線部(b)に示した機能をもつ膜タンパク質のうち、どれか1つについて具体的名称とその機能を、例にならって記述せよ。

(例) アクアポリン：浸透圧勾配にしたがって、水を受動的に透過する。