

令和 5 年 度
薬学 研究科 博士 前期 課程 一般 入 試 問 題

物理・情報系 [1]
化学系 [2]
生物系 [3]
から 1 問を選択解答すること。

解答は、問題の番号と同じ番号の解答用紙に記入すること。

最終頁の下書き用紙は、適時、利用ください。

- [1] 次の文章を読み、以下の問に答えよ。なお、計算問題は計算過程も示し、特に指示がなければ有効数字 2 桁で計算し、解答欄に解答せよ。また、単位も示せ。ただし、必要であれば、以下に設定した数値を用いてもよい。

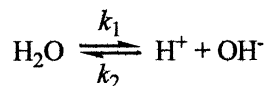
【光速(真空中) : $c = 3.0 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$, プランク定数 : $h = 6.6 \times 10^{-34} \text{ J s}$, $\ln 2 = 0.69$, $\ln 3 = 1.1$, $\ln 5 = 1.6$, $\ln 7 = 1.9$, $\sqrt{2} = 1.4$, $\sqrt{3} = 1.7$, $\sqrt{5} = 2.2$, $\sqrt{7} = 2.6$ 】

問 1 分子分光法に関する以下の問に答えよ。

- (1) 試料による可視紫外光の吸収を考える。光の透過距離 $l \text{ cm}$, 物質の濃度 $c \text{ mol dm}^{-3}$, 吸光度 A として、モル吸光係数 ε を表す式を記せ。ただし、ベール-ランベルトの法則が成り立つものとする。
- (2) ある有機化合物が溶解した試料の紫外吸収スペクトルは 360 nm に吸収極大を示した。濃度を測定したところ $3.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ であった。光の透過距離 0.50 cm のセルを用いて、この試料の紫外吸収スペクトルを測定したところ、同じ波長における吸光度は 0.72 であった。この時、モル吸光係数 ε の値を計算せよ。

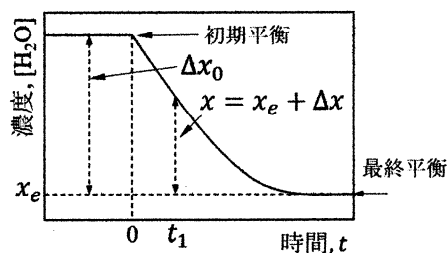
問 2 次の文中の下線部分 (ア) から (キ) にあてはまる式を記せ。

平衡にある系の温度を急に变えて、初期平衡から最終平衡に向かって変化する濃度を測定し、反応速度に関する研究を行う方法を緩和法という。いま、以下のような水 (H_2O) の解離平衡を考える。



初期平衡に達した後、図のように時刻 $t = 0$ において温度を急に变化させ、十分に時間が経過すると系は最終平衡に達する。そのときの H^+ と OH^- の各イオンの濃度を x_e とする。

時間 t_1 が経った後の H^+ と OH^- の各イオンの濃度 x は、最終平衡の濃度 x_e と変化量 Δx (図参照) を用いて、 $x = x_e + \Delta x$ で示すことができる。時刻 $t = t_1$ のときの H_2O の濃度は、 H_2O の初濃度を a とすると (ア) _____ と表すことができる。



また、水の解離と生成の速度定数を、それぞれ k_1 および k_2 とする。時刻 $t = t_1$ のときの水の解離速度はその時の水の濃度に比例するので、水が解離する際の反応速度式は (イ) _____ と表される。一方、水の生成速度はその時の両イオンの濃度の積に依存するので、水の生成反応の速度は (ウ) _____ で与えられる。したがって、水の解離および生成によって変化するイオンの正味の生成速度は (エ) _____ で表される。

系が最終平衡に達したとき、イオンの濃度に変化がないことから、平衡状態の条件式としては (オ) _____ が成立する。

x の変化の速度 $\frac{dx}{dt}$ は下記のように誘導される。

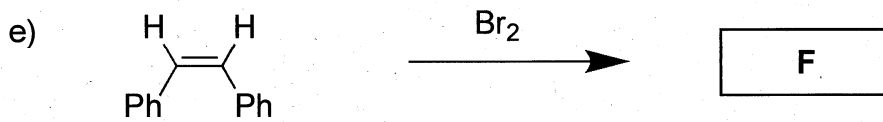
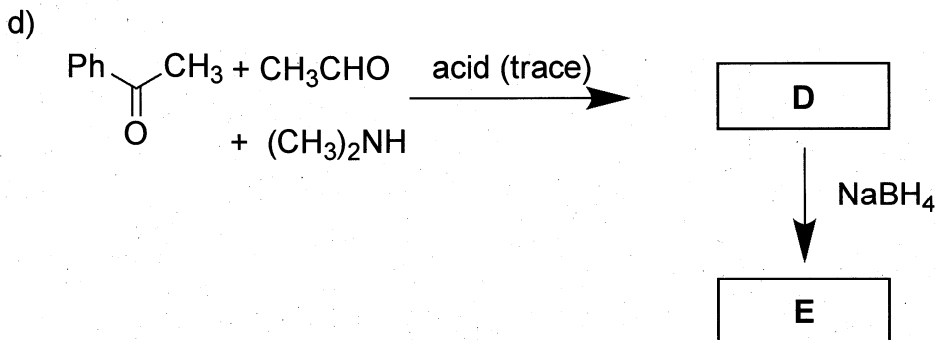
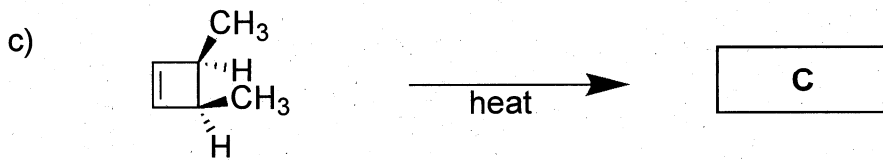
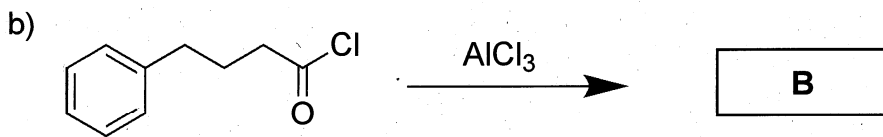
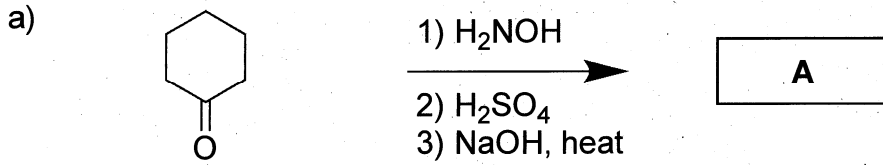
$$\frac{dx}{dt} = \frac{d(x_e + \Delta x)}{dt} = \frac{d(\Delta x)}{dt}$$

初期平衡と最終平衡の間の各イオンの変化量 Δx は濃度 x_e に比べて十分小さく、式 (エ) を展開したときに $(\Delta x)^2 \approx 0$ と近似できること、また、(オ) の条件式を用いることで、上記の $\frac{d(\Delta x)}{dt}$ は1次の反応速度の式 (カ) _____ へと誘導される。

時刻 $t = 0$ のときの Δx を Δx_0 としてこの式を解くと、 Δx と時刻 t の関係を示す式 (キ) _____ が得られる。

[2]

問1 次の反応式の主生成物の化学構造を、必要に応じて立体化学を含めて示しなさい。また、a)、b)、e) の各反応については、その生成機構を曲がった矢印を用いて説明しなさい。



[2]

問2. 次の間に答えなさい。

- a) 分子式 $C_3H_7NO_2S$ の化合物 **A**、**B** はいずれも α -アミノ酸で互いに鏡像異性の関係にある。このうち一方の鏡像異性体は天然のタンパク質中にも含まれており、タンパク質の構造安定化に寄与している。化合物 **A** が *R* 配置、化合物 **B** が *S* 配置の化合物であるとき、それぞれの化学構造を立体化学がわかるように示しなさい。

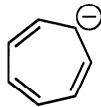
- b) 次の化学種の中で芳香属性を示すものを記号で答えなさい。



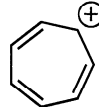
A



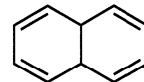
B



C



D



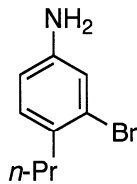
E



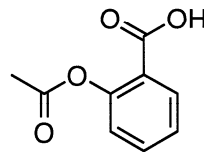
F

- c) 次の化合物をベンゼン又はトルエンから合成する経路を示しなさい。

1)



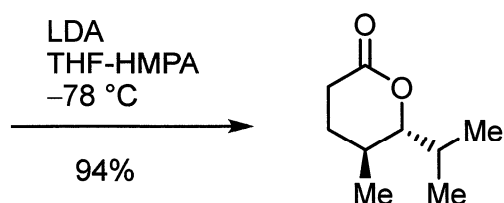
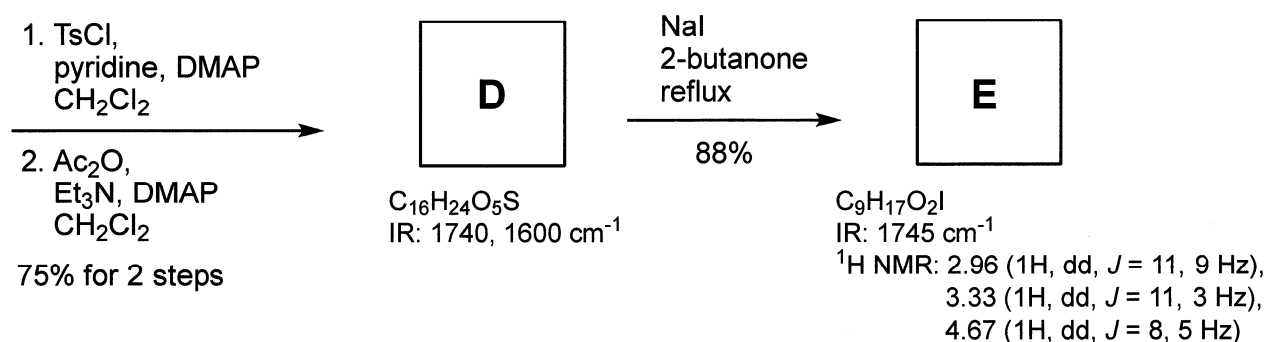
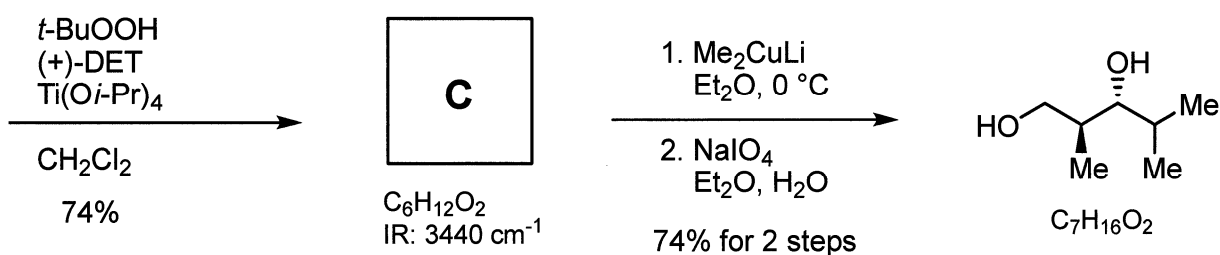
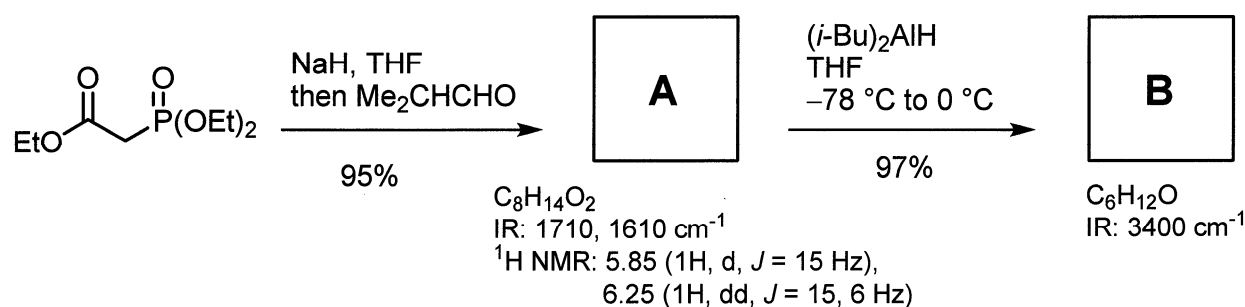
2)



- d) ピロール、ピリジン、ピロリジンの C-2 位の水素の化学シフトは、それぞれ 2.82 ppm, 6.42 ppm, 8.50 ppm のどれかである。それぞれの複素環の化学構造を示し化学シフトを対応させなさい。

[2]

問3 ある抗生物質の合成経路の一部を下図に示す。与えられたデータを参考にして、化合物 **A**~**E** の化学構造を、立体化学を含めて示しなさい。なお、**C** と Me_2CuLi との反応では 2 種の位置異性体が生成し、そのうちの少量生成物を NaIO_4 で分解し除去している。



(+)-DET: (+)-diethyl tartarate
 DMAP: 4-(dimethylamino)pyridine
 HMPA: hexamethylphosphoramide
 LDA: lithium diisopropylamide
 TsCl: *p*-toluenesulfonyl chloride

[3]

問1. タンパク質を折りたたみ、立体構造を維持する働きをする非共有結合を4つ挙げ、それぞれの特徴を説明しなさい。

〔3〕

問2. 糖代謝に関する次の文章を読んで以下の(1)～(3)に答えなさい。

好気条件では、真核細胞の細胞質で解糖により生じた(a)はミトコンドリアに運ばれ、①酵素により脱炭酸されて、 CO_2 1分子、(b) 1分子、及びアセチル CoA 1分子を生じる。アセチル CoA は4炭素分子の(c)と縮合し、6炭素のクエン酸が生成される。その後クエン酸は徐々に酸化され、クエン酸回路を1周するごとに2分子の二酸化炭素と、3分子の(b)、1分子の(d)、1分子のGTPが生じる。(b)と(d)に蓄えられたエネルギーは、大気中の酸素を必要とする酸化的リン酸化によるATPの合成に利用される。

(1) (a) から (d) に入る適切な語句を答えなさい。

(2) 下線部①の反応に関わる酵素の機能障害は、^{けいれん}痙攣などの神経症状を発症する遺伝性代謝疾患の原因として知られている。当該酵素の糖代謝における役割を踏まえ、疾患が発症する機構を200字以内で説明しなさい。

(3) 下線部①の酵素の異常を原因とする代謝異常症に対して、食事療法が有効になる場合がある。クエン酸回路の特徴を踏まえ、どのような食事療法が有効か、その理由とともに120字以内で述べよ。

〔3〕

問3 細胞内のシグナル伝達は、広範で複雑なネットワークを形成している。このシグナル伝達経路を理解するためには、①着目しているシグナル伝達分子と直接相互作用する分子を同定することや、②分子内のどの部位でそれらの分子と相互作用しているのかを調べることが必要となる。①、②を調べるためにはどのような実験を行えば良いかを、その原理とともに説明しなさい。

〔3〕

問4. グラム陽性細菌とグラム陰性細菌の細胞表面の構造について、下記の語句をすべて使って、それぞれ説明しなさい。

【語句】

ペプチドグリカン

細胞壁

グラム染色

ペリプラズム

リン脂質二重層

リポ多糖 (LPS)

1層の膜 (内膜)

2層の膜 (外膜と内膜)

[3]

問 5. 動物を抗原 A で 1 回免疫感作して認められる一次免疫応答と、それから数週間以降にふたたび同じ動物を抗原 A で免疫感作して認められる二次免疫応答において、血中抗体に関する特徴的な変動を 200 字以内で説明しなさい。

