

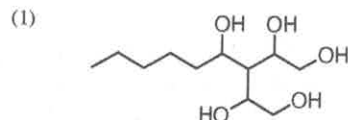
大学院入学試験問題用紙

2024 年度 1 期

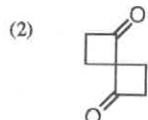
科 目 名	受 験 専 攻	受 験 番 号	氏 名
分子設計学 (1 / 3)	分子生命化学 専攻 博士前期 課程		

「分子設計学」の問題は3ページある。余白や裏面は自由に使って構わないが、答は回答欄の中に記載すること。

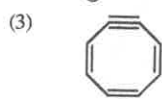
1. 以下の化合物を IUPAC 命名法に従って命名せよ。ただし、立体化学に関しては考慮しなくてよい。



(1) 回答欄



(2) 回答欄



(3) 回答欄

2. 以下の化合物を構造式で示せ。ただし、立体化学に関しては考慮しなくてよい。

(1) phenyl 2-phenylbutanoate

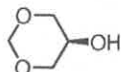
(2) 3-ethynylbicyclo[3.1.1]heptane

(3) 2-(decahydronaphthalen-2-yl)propanal

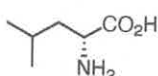
3. 下記の(A)から(F)の中で *R* の立体化学を有するものをすべて選び、記号で答えよ。該当するものがない場合は「なし」と答えよ。



(A)



(B)



(C)

D-(-)-alanine

(D)



(E)



(F)

R の立体化学を有するものすべて

4. 下記の(A)から(F)の中で芳香族性を示すものをすべて選び、記号で答えよ。該当するものがない場合は「なし」と答えよ。



(A)



(B)



(C)



(D)



(E)



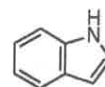
(F)

芳香族性を示すものすべて

5. 下記の(A)から(F)の中で右の化合物の説明として適切なものをすべて選び、記号で答えよ。

該当するものがない場合は「なし」と答えよ。

(A) 芳香環 (B) 複素環 (C) 架橋環 (D) 縮合環 (E) スピロ環 (F) 十員環



適切なものすべて

大学院入学試験問題用紙

2024 年度 1 期

科 目 名	受 験 専 攻	受 験 番 号	氏 名
分子設計学 (2/3)	分子生命化学 専攻 博士前期 課程		

6. 以下の(1)から(10)について回答を一つずつ選び、それぞれ (A)から(D)の記号で答えよ。

(1) ラクトンのカルボニル基の IR 吸収が 1770 cm^{-1} に観測された。このラクトンとして最も適切なものはどれか。

(A) 六員環ラクトン (B) 五員環ラクトン (C) 四員環ラクトン (D) 三員環ラクトン

(1) 回答欄

(2) 以下の化合物の中で、非共有電子対を最も多くもつのはどれか。

(A) メタノール (B) 酢酸エチル (C) アセトニトリル (D) ナフタレン

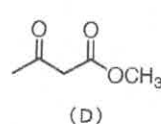
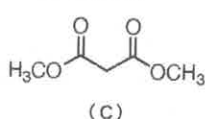
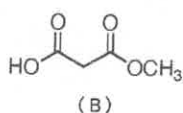
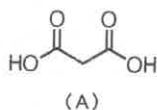
(2) 回答欄

(3) 求核剤から求電子剤への電子供与の際に、次の中で最も電子供与しやすいのはどれか。

(A) σ 結合 (B) π 結合 (C) 反結合性 π^* 軌道 (D) 非共有電子対

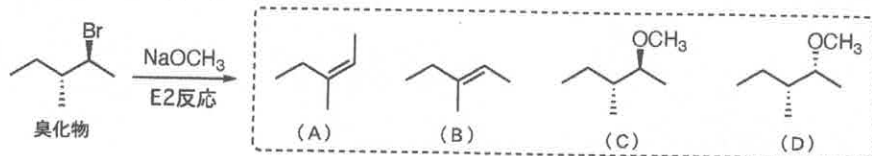
(3) 回答欄

(4) 以下の化合物の中で、最もエノール化しやすいのはどれか。



(4) 回答欄

(5) 下記の臭化物に対し、ナトリウムメトキシドを用いて立体特異的な脱離反応 (E2 反応) を行った。主生成物として最も適切なものはどれか。



(5) 回答欄

(6) 以下の中で、非プロトン性極性溶媒はどれか。

(A) ジメチルスルホキシド (B) ヘキサン (C) テトラクロロメタン (D) メタノール

(6) 回答欄

(7) グリニャール(Grignard)反応を用いた 3-methylpentan-3-ol の合成方法として最も適切なものはどれか。

- (A) Pentan-2-one に対して MeMgBr を作用させる。
 (B) Pentan-3-one に対して EtMgBr を作用させる。
 (C) Butan-2-one に対して EtMgBr を作用させる。
 (D) Acetaldehyde に対して 2 当量の EtMgBr を作用させる。

(7) 回答欄

(8) 米ヌカからオリザニン (ビタミン B₁) を単離し、世界で初めてビタミンの概念を提唱した日本人化学者は誰か。

(A) 長井長義 (B) 高峰譲吉 (C) 鈴木梅太郎 (D) 真島利行

(8) 回答欄

(9) ジアステレオマー法によるラセミ体カルボン酸の光学分割を検討する際、分割剤として不適切なアミンはどれか。

(A) triethylamine (B) 1-phenylethylamine (C) ephedrine (D) quinine

(9) 回答欄

(10) 以下の中で正しい説明文はどれか。

- (A) 光学純度は、キラルクロマトグラフィーによって決定した両鏡像体の量比に基づき算出される。
 (B) 鏡像体過剰率は、試料の比旋光度を測定することにより算出される。
 (C) 純粋な両鏡像体同士の比旋光度を比較した場合、通常、両者の符号は同じだが絶対値は異なる。
 (D) 光学純度と鏡像体過剰率は、どちらも試料中に含まれる両鏡像体の混合割合を示す値だが、両者の定義は異なる。

(10) 回答欄

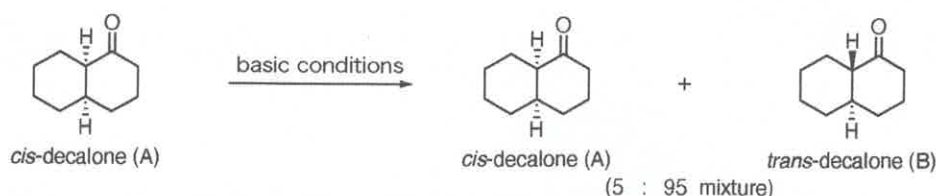
大学院入学試験問題用紙

2024 年度 1 期

科 目 名	受 験 専 攻	受 験 番 号	氏 名
分子設計学 (3 / 3)	分子生命化学 専攻 博士前期 課程		

7. シントン (Synthon) は E. J. Corey により以下の様に定義された用語である。有機化学的に意味がわかるように日本語に訳せ。
 “Synthon” is defined as structural units within a molecule that are related to possible synthetic operations.

8. シスデカロン (A) を塩基性条件下に放置したところ、一部異性化が進行し、シスデカロン (A) とトランスデカロン (B) の 5:95 の混合物を与えた。異性化のメカニズムとともにトランス体が優先する理由を示せ。また、とある測定条件下、A の比旋光度が -70 度、B の比旋光度が -10 度である場合、同条件下での混合物 (A:B=5:95) の比旋光度を予測せよ。



メカニズムと理由

比旋光度

9. 以下の問いに答えよ。必要に応じて右の表の値を用いよ。

- (1) 2-Methylpropane の構造式を描け。
- (2) 2-Methylpropane の C1-C2 結合について、最安定配座を Newman 投影式で示せ。
- (3) 2-Methylpropane の C1-C2 結合について、最不安定配座を Newman 投影式で示せ。
- (4) (2)および(3)で示した両配座のエネルギー差を求めよ。
- (5) 1,2-Dimethylcyclopropane の cis 体と trans 体では、どちらがどれだけ安定かを求めよ。

相互反発のエネルギー (kJ/mol)	
重なり型 (H-H)	4
重なり型 (H-CH ₃)	5
重なり型 (CH ₃ -CH ₃)	11
ゴーシュ型 (CH ₃ -CH ₃)	4

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)

以上 (分子設計学)

大学院入学試験問題用紙

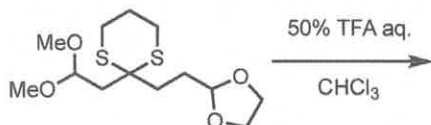
2024 年度 1 期

科 目 名	受 験 専 攻	受 験 番 号	氏 名
有機合成化学 (1 / 2)	分子生命化学 専攻 博士前期 課程		

問 1 以下の文章を読み設問に答えよ

ケトンやアルデヒドのカルボニル基の保護基としてアセタールがよく用いられる。アセタールは、^(a)有機金属による求核付加反応を受けにくい⁽ⁱ⁾、⁽ⁱⁱ⁾酸触媒を用いる反応条件で脱保護が可能であることが特徴である。また、基質によってはアセタールを^(v)ジチオアセタールにかけかえる反応も可能である。

1) 次の反応条件によって優先的に脱保護される部位を○で囲え



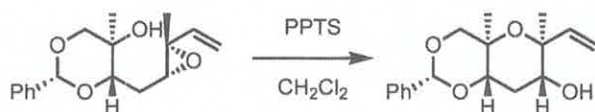
2) 下線部 (a) の反応を起こす可能性のある炭素数 2 の試薬の構造式を描け

3) 下線部 (ii) の反応の触媒として一般的に用いられる試薬を 1 つ挙げよ

4) 下線部 (v) の反応を propane-1,3-dithiol を用いて行う反応条件として最も適当なものの記号を○で囲え

- a) 1M HCl aq., MeOH b) AcOH, Et₃N c) BF₃·OEt₂, MeCN d) NaH, TBAI, THF

問 2 以下の反応について設問に答えよ

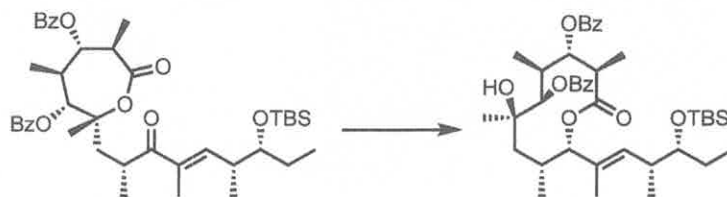


1) この反応の説明として正しいものに○、正しくないものに×を記せ

- () この反応は 6-endo-tet の環化であるので Cram 則に従って起こりやすいことが推測される
 () この反応は 6-exo-dig の環化であるので Baldwin 則に従って起こりやすいことが推測される
 () この反応では PPTS はヒドロキシ基のプロトンを引き抜くことに用いられている
 () この反応では PPTS の代わりに、より強い酸である希塩酸を用いる方が高い収率が期待できる

2) この反応の基質の合成において、エポキシド部位を立体選択的に合成するために用いることが可能と考えられる人名反応の例を挙げよ

問 3 (a)から(c)の反応条件は以下の変換には適切ではない。予想される副反応をそれぞれ挙げよ。



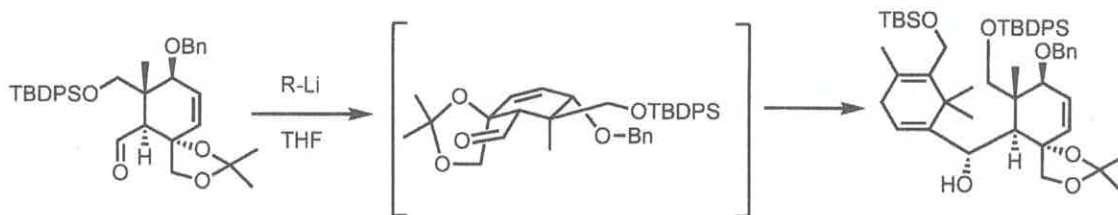
- (a) LAH, THF
 (b) DIBAL, CH₂Cl₂
 (c) NaBH₄, MeOH

大学院入学試験問題用紙

2024 年度 1 期

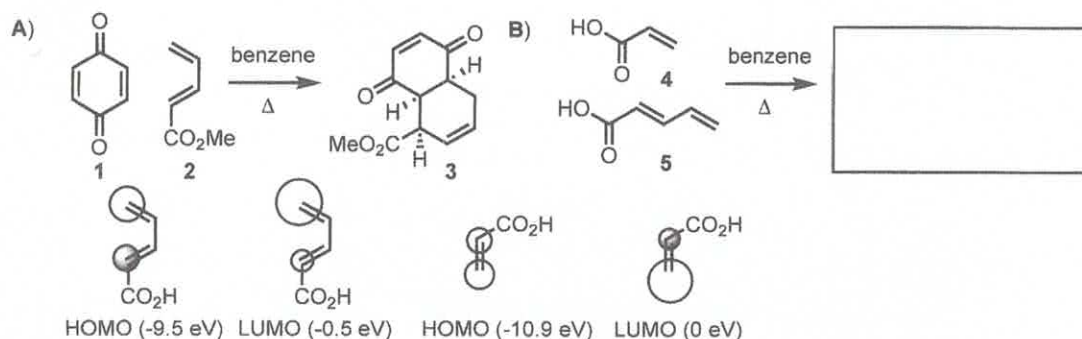
科 目 名	受 験 専 攻	受 験 番 号	氏 名
有機合成化学 (2/2)	分子生命化学 専攻 博士前期 課程		

問4 以下の反応の説明として正しいものに○、正しくないものに×を記せ。ただし R-Li は対応するヒドラゾン誘導体に *n*-BuLi を作用させてビニルリチウム種を発生させたものとする。



- () カルボニル基とアセタール酸素とのリチウムイオンを介したキレーションにより図の遷移状態をとる
 () メチル基の立体障害を避けるように *Re* 面から付加が進行している
 () この反応におけるビニルリチウム種を発生させる反応は一般に Shapiro 反応と呼ばれる
 () *n*-BuLi はアルデヒドに付加しないのでヒドラゾンに対して大過剰に用いてもよい

問5 以下の反応 A では 1 と 2 の Diels-Alder 反応により 3 が立体選択的に得られた (ラセミ体として)。下記の 4 と 5 のフロンティア軌道の係数の大きさと符号を円で模式的に表した図を参考にして、B に示す 4 と 5 の Diels-Alder 反応における主生成物の構造を描け



問6 大環状ラク톤を合成するのに用いられる反応の説明として正しいものに○、正しくないものに×を記せ

- () 前駆体のセコ酸から分子内脱水縮合により大環状ラク톤を合成する際は、できるだけ基質濃度を高めたほうがよい
 () 前駆体のセコ酸は剛直な化合物なので、分子内脱水縮合により大環状ラク톤を合成する際は、-78 °C 程度の極低温で反応を行うほうがよい
 () Yamaguchi 法と Mitsunobu 反応は脱水反応の機構が同じである
 () Mukaiyama 法ではチオエステルを経由してラクトン化が起こる

問7 以下の天然物とその化合物の一般的な分類に該当するものを線で結べ

Reserpine	•	• 環状ポリエーテル
Brevetoxin B	•	• マクロライド
Taxol	•	• テルペノイド
Erythronolide B	•	• アルカロイド

大学院入学試験問題用紙

2024 年度 I 期

科 目 名	受 験 専 攻	受 験 番 号	氏 名
ケミカルバイオロジー（1／2）	分子生命化学 専攻 博士前期 課程		

1) 下の文章中の A から D に適切なワードを記入せよ。

リガンドと受容体との可逆的作用を解析する場合、リガンドにアジドやトリフルオロメチルジアジリン部分を導入したプローブを合成し、受容体とプローブを相互作用させ、特定の波長の光を照射するとアジドは（ A ）、トリフルオロメチルジアジリンは（ B ）という反応性の高い化学種となり、受容体リガンド結合ポケット内のリガンドに近傍のアミノ酸と（ C ）を形成する。すなわち、受容体にリガンドを固定化することができる。この方法を（ D ）法という。

A		B		C		D	
---	--	---	--	---	--	---	--

2) 以下の文章中の A から E に適切なワードを記入せよ。

タンパク質を加水分解する酵素（ A ）は、Lys や Arg の（ B ）の位置でタンパク質を切断する。もし Lys または Arg の次に（ C ）があれば切断は起こらない。一方、（ D ）は、Phe、（ E ）、Trp のような芳香族アミノ酸の（ B ）の位置で切断する。

A		B		C		D		E	
---	--	---	--	---	--	---	--	---	--

3) 以下の文章中の A から E について解答せよ。

典型的な（ A ）結合は、 $\Delta G = -3$ から -5 kcal/mol 程度で、結合距離は（ B ）半径の和よりも短い。また、アンモニウムイオンと芳香環の間に起こる（ C ）相互作用は、イオン - 誘起双極子相互作用、すなわち、陽イオンの接近で環内（ D ）の分布に偏りが生じて起こる（ E ）相互作用である。

A		B		C		D		E	
---	--	---	--	---	--	---	--	---	--

4) Huisgen 環化反応を応用したクリックケミストリー（生体直交化学）の原理と応用について例を挙げて説明せよ。

大学院入学試験問題用紙

2024 年度 I 期

科 目 名	受 験 専 攻	受 験 番 号	氏 名
ケミカルバイオロジー (2 / 2)	分子生命化学 専攻 博士前期 課程		

5) RNA interference 法の原理および本方法がどのような研究目的に応用可能か例を挙げて説明せよ。

6) 分子量 400 の薬剤を 0.246 g 投薬した場合、身体を構成する細胞 1 個あたりに届く薬物分子は何個になるか計算せよ。なお、ヒトの細胞総数は 37 兆個 (3.7×10^{13}) とし、薬物の吸収・分布・代謝・排泄は考慮しないものとする。また計算の過程も記入すること。

7) メッセンジャーRNAの一次転写産物の核内修飾について簡潔に説明せよ。

以上

大学院入学試験問題用紙

2024 年度 1 期

科 目 名	受 験 専 攻	受 験 番 号	氏 名
分析化学 (1 / 3)	分子生命化学 専攻 博士前期 課程		

問1

以下の電解質溶液に関する文章について、ア～カの空欄に適切な用語を入れて文章を完成させなさい。

電解質を含む溶液では、その濃度が高くなると、イオンとイオンの間に働く静電的相互作用が増すために、イオンの有効な濃度は減少する。イオンがそれぞれ固有の挙動を示すようにするためには、静電的相互作用が起こりづらくなるまで溶液を希釈する。溶液中のイオンの有効濃度を示すため、以下のような関係式を用いる。ここで、 a_i は(ア)であり、 f_i は(イ)と呼ばれる。 C_i はイオン*i*の濃度である。

$$a_i = f_i C_i$$

電解質を含む溶液の性質は、イオンの種類には関係なく、以下の式に示す μ に依存している。式中の C_i はイオン*i*の濃度、 z_i は各イオンの(ウ)であり、 μ は(エ)と呼ばれる静電効果を考慮に入れたイオンの総濃度の尺度である。

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2$$

f_i と μ の間には、以下に示す関係式が提唱されている。この関係式は提唱した化学者名を付けて、(オ)の式と呼ばれる。この式において、 α_i は(カ)と呼ばれ、水和したイオン*i*の有効直径である。

$$-\log f_i = \frac{0.51 z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + 0.33 \alpha_i \sqrt{\mu}}$$

この式より f_i を求めることができれば、溶液のイオンの有効濃度が求まる。

ア		イ		ウ	
エ		オ		カ	

問2

以下の溶液の濃度に関する問いに答えなさい。

(a) ある物質の 0.01 mol/L の溶液の UV スペクトルを測定したら、濃度が濃すぎて吸光度の表示が振り切れてしまった。吸光度が 1.0 以下になるように溶液を希釈したい。およそ何倍に薄めれば良いか。但し、この化合物のモル吸光係数は 10000、測定時に用いるセルの光路長は 10 cm とする。

(b) 約 1 M 酢酸水溶液の精密な濃度を求めるために、0.5 M の水酸化ナトリウム水溶液を用いて中和滴定をしたい。1 回の滴定に酢酸水溶液を 10 mL 使用すると、5 回の滴定を行う場合、用意すべき 0.5 M の水酸化ナトリウム溶液は何 mL 以上か。

(a)		倍	(b)		mL
-----	--	---	-----	--	----

問3

以下の沈殿平衡に関する問いに答えなさい。

(a) 塩化銀の溶解度積は $K_{sp} = 1.0 \times 10^{-10}$ である。塩化銀のモル溶解度を s としたとき、 s と溶解度積 K_{sp} の関係式を書き、塩化銀飽和溶液の Ag^+ と Cl^- のモル溶解度を求めなさい。

(b) 1.0×10^{-4} mol/L の Fe^{3+} を含む溶液がある。 $Fe(OH)_3$ の沈殿が生じ始める pH を求めなさい。

但し、 $Fe(OH)_3$ の溶解度積は $K_{sp} = [Fe^{3+}][OH^-]^3 = 1.0 \times 10^{-37.3}$ とする。

(a)	関係式:	Ag^+ と Cl^- のモル溶解度:	mol/L
(b)	pH =		

次ページに続く (分析化学)

大学院入学試験問題用紙

2024 年度 1 期

科 目 名	受 験 専 攻	受 験 番 号	氏 名
分析化学 (2 / 3)	分子生命化学 専攻 博士前期 課程		

問4

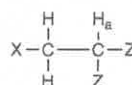
ある化合物 X は元素 Q を2個含む。元素 Q には2種の同位体が存在し、 ^{100}Q と ^{102}Q の存在比は100 : 90である。化合物 X の EI マスペクトルを測定した時に、 ^{100}Q を2個含んだ分子イオンピーク $m/z = [M]^+$ の強度を100とした時に、 $m/z = [M+2]^+$ 、 $m/z = [M+4]^+$ との強度比がどれくらいになるかを推定しなさい。

$[M]^+ : [M+2]^+ : [M+4]^+ = 100 : \quad : \quad$

問5

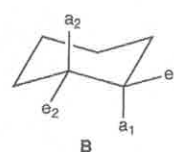
以下の ^1H NMR スペクトル及び ^{13}C NMR スペクトルに関する以下の問いに対し、(a)には配座を、(b), (c)の空欄①～⑨には適当な数値あるいは語句、記号を答えなさい。

(a) 右図の化合物 A の3つのねじれ型配座のうち、 H_a のシグナルが triplet で観測される配座を Newman 投影図を用いて描きなさい。但し、X, Z は NMR 分光法の対象とならない元素である。



A

(b) イス型配座のシクロヘキサン誘導体では、環上の ^1H のビシナル結合定数 (隣り合った炭素上の ^1H どうしの結合定数) から、主要な配座を推定できる。右図 B の配座の a_1 , a_2 の二面角は (①) 度、 a_1 , e_2 (a_2 , e_1) の二面角は (②) 度、 e_1 , e_2 は (③) 度となる。結合定数 (J 値) は (④) の式より見積もることができるが、これら3つの組み合わせの J 値のうち、最も大きな値を示すのは (⑤) のカップリングである。一般的に、ビシナルカップリングが観測されるということは、隣接炭素上に ^1H が存在することを意味するが、二面角が (⑥) 度の場合は J 値がほぼゼロとなるため、注意が必要である。



B

(c) ^{13}C NMR スペクトルも、 ^1H NMR スペクトルと同様に重溶媒中で測定を行う。 CDCl_3 を用いて測定を行うと、溶媒に含まれる ^{13}C のシグナルが観測される。この ^{13}C のシグナルは、D とスピンスピンカップリングを起こし、(⑦ 本) に分裂する。これは D 原子のスピン量子数が (⑧) であるためである。同様に、アセトーン- d_6 では ^{13}C のシグナルは (⑨ 本) に分裂することになる。

(a)	(b)①	②	③
	④	⑤	⑥
	(c)⑦	⑧	⑨

大学院入学試験問題用紙

2024 年度 1 期

科 目 名	受 験 専 攻	受 験 番 号	氏 名
分析化学 (3 / 3)	分子生命化学 専攻 博士前期 課程		

問6

以下のスペクトルに関する問いに答えなさい。

C_3H_6O の分子式をもつ化合物 Y と化合物 Z は、どちらも $HCl/MeOH$ の条件で反応し(ヒント: H_2O が副生します)、それぞれ生成物 Y_p と Z_p を与える。Y, Z の IR スペクトルと Y_p, Z_p の 1H NMR スペクトルから、Y, Y_p , Z, Z_p の構造を推定しなさい。

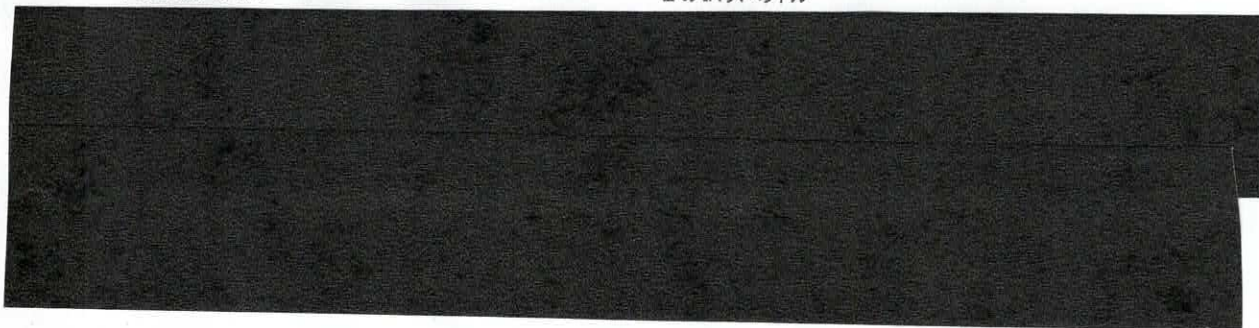
但し、 1H NMR スペクトルのシグナルの積分値の比は、高磁場側から以下に示す通りである。

$Y_p: 3:2:6:1$ $Z_p: 1:1$

(スペクトルデータは SDBSWeb : <https://sdb.s.db.aist.go.jp> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (2023 年 7 月) より引用)

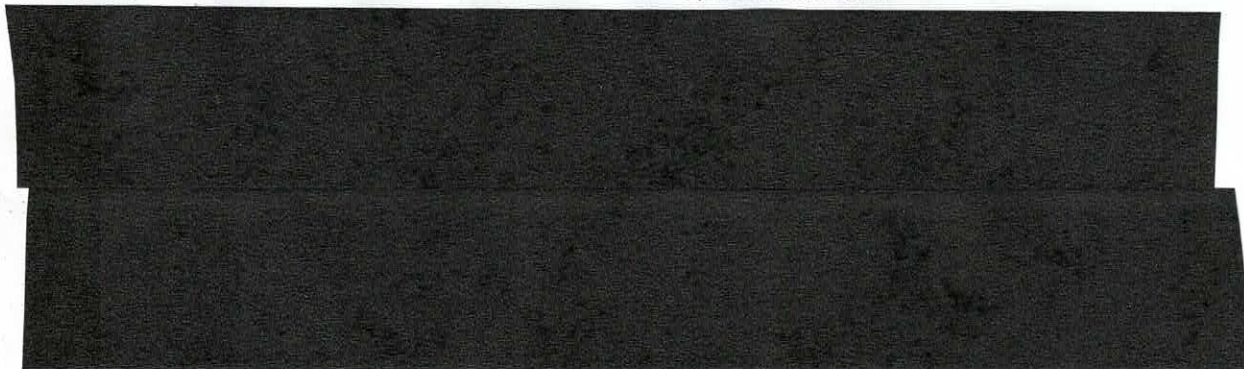
Y の IR スペクトル

Z の IR スペクトル



Y_p の 1H NMR スペクトル

Z_p の 1H NMR スペクトル



Y の構造式	Z の構造式
Y_p の構造式	Z_p の構造式

以上 (分析化学)

大学院入学試験問題用紙

2024 年度 1 期

科 目 名	受 験 専 攻	受 験 番 号	氏 名
生命高分子化学 (1 / 3)	分子生命化学 専攻 博士前期 課程		

1. 生物の定義と分類に関する以下の文章を読み、以下の問いに答えなさい。

生物は[1]を構成単位とする生命体で、(あ)自身で生命維持に必要なエネルギーを生み出す能力と、(い)自身を複製する能力を持つ。

[1]の内部に核を有する生物を[2]、核を持たない生物を[3]と呼ぶ。

一方、上記のような[1]内部における核の有無の際による分類の他に、遺伝子の配列における相同性による生物の分類も行われ、この分類によれば生物は大きく3つのドメインに分けられる。

3ドメイン説による分類では、[2]は一つのドメインで分類されるのに対し、[3]は(う)[4][5]の2つのドメインに分類される。[4]に属する生物の代表的なものとして大腸菌、[5]に属する生物の代表的なものとして好熱菌が挙げられる。

(1) 上の文中の空欄[1]から[5]に当てはまる語句を記入しなさい。

1	2	3	4	5
---	---	---	---	---

(2) 本文中の下線 (あ) (い) を意味する用語は何か。

(あ)	(い)
-----	-----

(3) 本文中の下線 (う) に関する以下の問いに答えなさい。

(a) これら2つのドメインに属する生物における[1]の構造の違いに関して、それぞれの生物における生息環境の違いと関連付けて説明しなさい。

(b) 下記の生物は[4][5]のいずれに属するか。

シアノバクテリア、好塩菌、乳酸菌、水素細菌、メタン生成菌

[4]	[5]
-------	-------

次ページに続く (生命高分子化学)

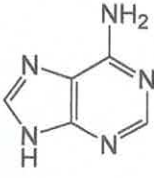
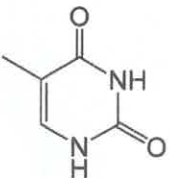
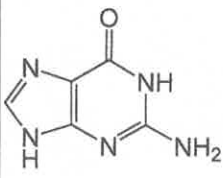
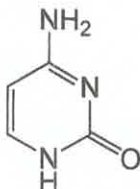
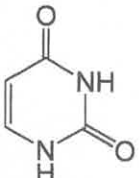
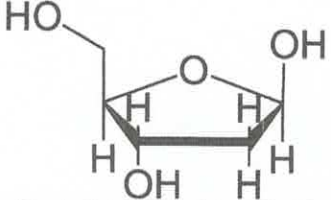
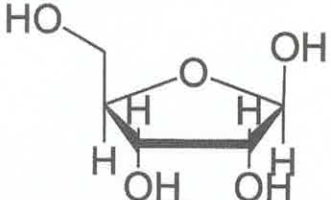
大学院入学試験問題用紙

2024 年度 1 期

科 目 名	受 験 専 攻	受 験 番 号	氏 名
生命高分子化学 (2 / 3)	分子生命化学 専攻 博士前期 課程		

2. 遺伝子の本体である核酸について、以下の問いに答えなさい。

(1) 核酸は塩基、糖、リン酸の3つからなるヌクレオチドを繰り返し単位とする高分子である。以下の構造式で示す塩基および糖の化合物名を答えなさい。

(a) 	(b) 	(c) 	(d) 	(e) 
化合物名	化合物名	化合物名	化合物名	化合物名
(f) 		(g) 		
化合物名		化合物名		

(2) 核酸における分子鎖の両末端を示す表記として 5'末端と 3'末端があるが、これらの表記の由来は何か。核酸の高分子としての分子構造を踏まえて説明しなさい。必要であれば分子構造を図示しても良いが、記載した構造と上記の 2 つの末端との関係がわかるように記述をすること。

次ページに続く (生命高分子化学)

大学院入学試験問題用紙

2024 年度 1 期

科 目 名	受 験 専 攻	受 験 番 号	氏 名
生命高分子化学 (3 / 3)	分子生命化学 専攻 博士前期 課程		

3. 多糖類に関する以下の文章を読み問いに答えなさい。

D-グルコースを構成糖とする多糖を[1]と呼び、繰り返し単位としての^(あ)無水グルコース単位間における結合様式により異なる性質を示す。

D-グルコースには^(い)1 位炭素におけるヒドロキシ基の立体配置により 2 種類の異性体が存在し、ヒドロキシ基がピラノース環に対し[2]位にあるものを α -D-グルコース、[3]位にあるものを β -D-グルコースと呼ぶ。

^(う)デンプンは[4]-D-グルコースの[5]結合および[6]結合により作られる多糖で、常温では水に不溶であるのに対し温水には溶解する。

セルロースは[7]-D-グルコースの[8]結合により作られる多糖で、温度によらず水に不溶である。

カードランは[9]-D-グルコースの[10]結合により作られる多糖で、冷水には不溶であるが温水に溶解し、熱水中では不可逆的にゲル化する。

(1) 上の文中の空欄[1]から[10]に当てはまる語句を記載しなさい。ただし[6]、[8]、[10]には同一の語句は用いないこと。

1	2	3	4	5
6	7	8	9	10

(2) 本文中の下線(あ)(い)を意味する用語は何か。

(あ)	(い)
-----	-----

(3) 本文中の下線(う)に関して、それぞれの多糖が水に対し異なる溶解性を示す理由について、高分子としての高次構造との関係について具体的に触れながら説明しなさい。

以上 (生命高分子化学)

大学院入学試験問題用紙

2024 年度 2 期

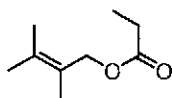
科 目 名	受 験 専 攻	受 験 番 号	氏 名
分子設計学 (1 / 3)	分子生命化学 専攻 博士前期 課程		

「分子設計学」の問題は3ページある。余白や裏面は自由に使って構わないが、答は回答欄の中に記載すること。

1. IUPAC は、学界および産業界の化学者により 1919 年に設立され、化学における国際標準化を目的とした国際機関である。IUPAC の正式名称を英語もしくは日本語で答えよ。

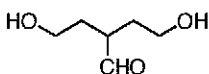
2. 以下の化合物を IUPAC 命名法に従って命名せよ。ただし、立体化学に関しては考慮しなくてよい。

(1)



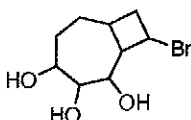
(1) 回答欄

(2)



(2) 回答欄

(3)



(3) 回答欄

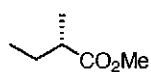
3. 以下の化合物を構造式で示せ。ただし、立体化学に関しては考慮しなくてよい。

(1) 2,3-dihydroanthracene-1,4-dione

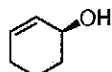
(2) spiro[4.5]deca-1,3,6,9-tetraen-7-amine

(3) 1,3-diethynyl-2-propylenecyclopentane

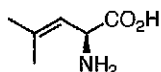
4. 下記の(A)から(F)の中で *S* の立体化学を有するもの、*E* の立体化学を有するものをすべて選び、それぞれ記号で答えよ。該当するものがない場合は「なし」と答えよ。



(A)



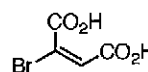
(B)



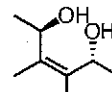
(C)

L-(+)-valine

(D)



(E)

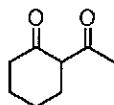


(F)

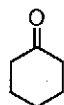
S の立体化学を有するものすべて

E の立体化学を有するものすべて

5. 下記の化合物 (A) から (E) を酸として強い順に並べ、記号で答えよ。



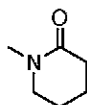
(A)



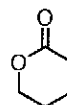
(B)



(C)



(D)



(E)

酸として強い順に左から

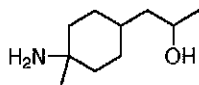
次ページに続く (分子設計学)

大学院入学試験問題用紙

2024 年度 2 期

科 目 名	受 験 専 攻	受 験 番 号	氏 名
分子設計学 (2 / 3)	分子生命化学 専攻 博士前期 課程		

6. 以下の(1)から(6)において、化合物Aに関する説明として適切なものをそれぞれ一つずつ選び、(A) から (D) の記号で答えよ。



化合物A

6(1) 回答欄

- (1) (A) 第1級アルコールに分類され、Swern 酸化でカルボン酸に変換される。
 (B) 第2級アルコールに分類され、Swern 酸化でカルボン酸に変換される。
 (C) 第2級アルコールに分類され、Swern 酸化でケトンに変換される。
 (D) 第3級アルコールに分類され、Swern 酸化でケトンに変換される。

6(2) 回答欄

- (2) (A) 第1級アミンに分類され、塩基性を示す。 (B) 第2級アミンに分類され、塩基性を示す。
 (C) 第3級アミンに分類され、塩基性を示す。 (D) 第3級アミンに分類され、酸性を示す。

6(3) 回答欄

- (3) (A) 化合物Aは非環式化合物に分類される。 (B) 化合物Aは芳香族化合物に分類される。
 (C) 化合物Aは複素環式化合物に分類される。 (D) 化合物Aは脂環式化合物に分類される。

6(4) 回答欄

- (4) (A) 不斉炭素を持たない化合物である。 (B) 不斉炭素を1つ持つ化合物である。
 (C) 不斉炭素を2つ持つ化合物である。 (D) 不斉炭素を3つ持つ化合物である。

6(5) 回答欄

- (5) (A) 化合物Aには2つの立体異性体が存在する。 (B) 化合物Aには4つの立体異性体が存在する。
 (C) 化合物Aには6つの立体異性体が存在する。 (D) 化合物Aには8つの立体異性体が存在する。

6(6) 回答欄

- (6) (A) 化合物Aはヨードホルム反応陰性で、無色の CH_3I の結晶を生じる。
 (B) 化合物Aはヨードホルム反応陽性で、黄色の CH_3I の結晶を生じる。
 (C) 化合物Aはヨードホルム反応陰性で、無色の CHI_3 の結晶を生じる。
 (D) 化合物Aはヨードホルム反応陽性で、黄色の CHI_3 の結晶を生じる。

7. 以下の(1)から(6)について回答を一つずつ選び、それぞれ (A) から (D) の記号で答えよ。

- (1) 化合物を構成する原子や原子団が結合位置を変え、分子構造の骨格変化を生じる化学反応を一般に何と呼ぶか。
 (A) 転位反応 (B) 置換反応 (C) 付加反応 (D) 脱離反応

7(1) 回答欄

- (2) ラジカルに関する記述として、誤っているものはどれか。

- (A) 水素ラジカルと水素原子は同一の化学種である。
 (B) メタンがメチルラジカルになると、 sp^3 混成軌道から sp^2 混成軌道になり立体反発が解消される。
 (C) 水素ラジカルやメチルラジカルは電荷を持たない中性ラジカルだが、電荷を持つラジカルも存在する。
 (D) ラジカルは超共役による安定化を受けるため、第一級ラジカルは第三級ラジカルより安定である。

7(2) 回答欄

- (3) σ 結合における電気陰性度の違いによる起こる電子的効果を何というか。

- (A) メソメリー効果 (B) 同位体効果 (C) 共鳴効果 (D) 誘起効果

7(3) 回答欄

- (4) ルイス構造式に関する記述として、誤っているものはどれか。

- (A) ルイス構造式は、共有結合性化合物の表記に適するが、イオン結晶性化合物の表現は難しい場合がある。
 (B) ルイス構造式は、元素記号の周りに最外殻電子を無視して内殻電子のみを点で表現する構造式である。
 (C) ルイス構造式では、分子中のどの原子が孤立電子対を有しているかを表現できる。
 (D) ルイス構造式では、分子中のどの原子が形式電荷を有しているかを表現できる。

7(4) 回答欄

- (5) 純粋な R 体の比旋光度が -100° である化合物の比旋光度を測定したところ -90° であった。

本化合物の両鏡像体比 (R 体 : S 体) として適切なものはどれか。

- (A) 95 : 5 (B) 90 : 10 (C) 85 : 15 (D) 80 : 20

7(5) 回答欄

- (6) 次の中で、求核性が最も低いのはどれか。

- (A) ナトリウムメトキシド (B) カリウムメトキシド
 (C) カリウムエトキシド (D) カリウム *tert*-ブトキシド

7(6) 回答欄

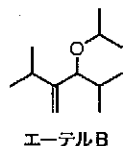
次ページに続く (分子設計学)

大学院入学試験問題用紙

2024年度2期

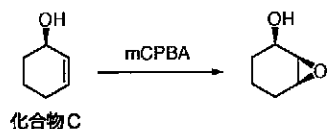
科目名	受験専攻	受験番号	氏名
分子設計学 (3/3)	分子生命化学 専攻 博士前期 課程		

8. 炭素数4以下の化合物のみを炭素源として用い、下記のエーテルBを合成する方法を示せ。工程数に制限は設けないが、試薬や溶媒などの反応条件、各段階での中間体の構造も明記すること。



回答欄

9. 以下に示すように、mCPBAによるエポキシ化反応において、基質として化合物Cを用いた場合と化合物Dを用いた場合で、主生成物として得られるエポキシドの立体化学が逆であった。その理由を推察して説明せよ。



回答欄

以上 (分子設計学)

大学院入学試験問題用紙

2024 年度 2 期

科 目 名	受 験 専 攻	受 験 番 号	氏 名
有機合成化学 (1 / 2)	分子生命化学 専攻 博士前期 課程		

問1 以下の文章を読み設問に答えよ。

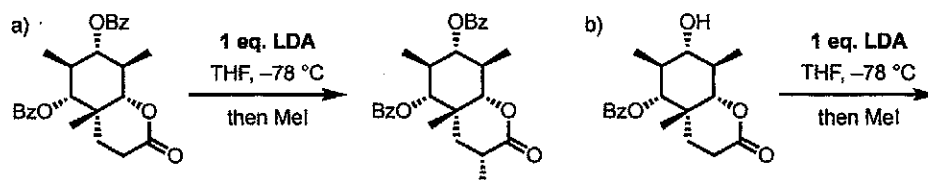
多段階合成における中間体に遊離のヒドロキシ基が存在すると (a) 望まない反応が起こる可能性がある。その反応を防ぐ目的でヒドロキシ基をケイ素を含有した保護基すなわち TBS 基、TMS 基や(a) 基で保護することがある。TBS 基、TMS 基を比較すると(b) 基の方が脱保護されにくい、これは(b) 基の方がかさ高い置換基を有していることによるものである。ケイ素を含有したヒドロキシ基の保護基は、(i) 他の官能基への影響が少ない反応条件で脱保護することができる場合が多い。

1) 空欄に最も適した語を記せ。

(a) () (一例を記せ) (b) ()

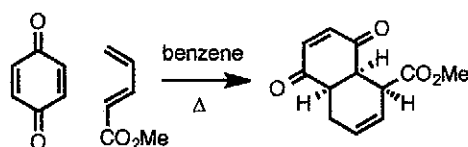
2) 下線部 (a) の反応の例を 1 つ挙げよ。

3) 以下の a の反応では 1 当量の塩基(LDA)を用いることでカルボニルの α 位にメチル基を望み通り導入することができた。b の基質に対して同じ条件で反応を行った場合はどのような結果が得られると考えられるか述べよ。



4) 下線部 (i) の反応条件に合致する試薬を 1 つ挙げよ。

問2 以下の反応について設問に答えよ。



1) この反応は何と呼ばれる反応か。

2) この反応による生成物の立体化学を決定することが可能な手法を 1 つ挙げよ。

3) 以下の文章の空欄に最も適した語を記せ。ただし a, c は適したものを○で囲え。

この反応では、(a) の環化付加反応によって生成物が生じているが、ジエンである methyl penta-2,4-dienoate とジエノフィルである(b) のフロンティア軌道の重なり方に起因して(c) 付加体が主として得られる。

(a [2+2] [3+2] [4+2]) (b) (c endo- exo-)

次ページに続く (有機合成化学)

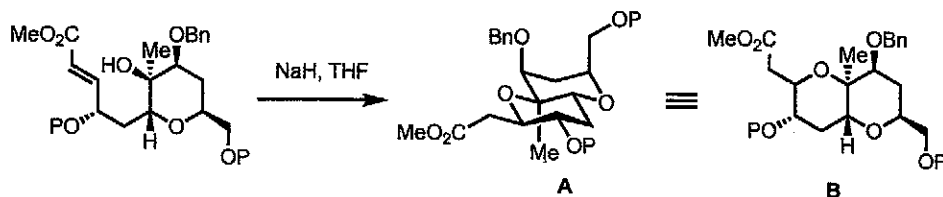
大学院入学試験問題用紙

2024 年度 2 期

科 目 名	受 験 専 攻	受 験 番 号	氏 名
有機合成化学 (2/2)	分子生命化学 専攻 博士前期 課程		

問 3 以下の反応について設問に答えよ。ただし P は保護基を略したものである。

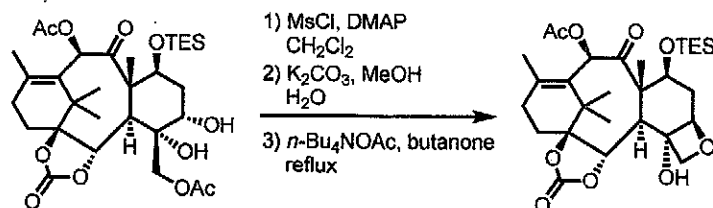
1) 生成物の構造式 B に、新たに生じた不斉中心の水素を結合の方向と共に記入せよ。



2) この反応の説明として正しいものに○、誤りなものに×を記せ。

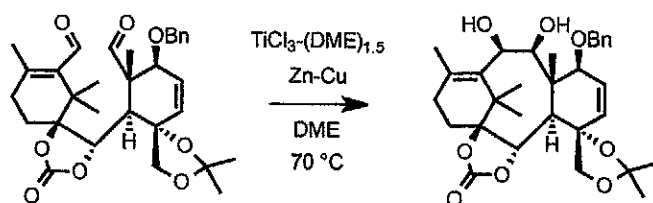
- () この反応は可逆反応である
- () この反応を Jones 反応と呼ぶ
- () NaH は還元剤として作用している
- () この立体選択性が発現したのは生成物の側鎖がエクアトリアルに向く方が熱力学的に安定だからである

問 4 以下の一連の変換に含まれるものに○、含まれないものに×を記せ。



- () アミド化
- () 脱保護
- () 酸化
- () $\text{S}_{\text{N}}2$ 反応

問 5 以下の反応についての設問に答えよ。



- 1) この反応は何と呼ばれる反応か。
- 2) この反応の収率は 23% と低収率にとどまってしまった。その原因として考えられることを述べよ。

以上 (有機合成化学)

大学院入学試験問題用紙

2024 年度 2 期

科 目 名	受 験 専 攻	受 験 番 号	氏 名
ケミカルバイオロジー (1/2)	分子生命化学 専攻 博士前期 課程		

1) 以下のアミノ酸配列で示されるポリペプチド (70 個) を消化酵素キモトリプシンで切断した場合の切断箇所を「/」 (例えば、...○○○/○○○○...) で示し、さらに何個のフラグメントができるか解答せよ。

(1) DKKDDADKLDRADILYNIRQTSRPDVIPTWRDRPVAVSVSLKFINILWVNEITNEVDVFQRQQTYTSDRT (70)

2) 以下の文章中の A から E について解答せよ。

典型的な水素結合は、(A) -3 から -5 kcal/mol 程度で、結合距離は (B) 半径の和よりも短い。また、(C) と芳香環の間に起こるカチオン・パイ相互作用は、イオン・ (D) 相互作用、すなわち、陽イオンの接近で環内 (E) の分布に偏りが生じて起こる静電的相互作用である。

A		B		C		D		E	
---	--	---	--	---	--	---	--	---	--

3) 以下の文章中の A から E について解答せよ。

リガンド・受容体相互作用の飽和実験の結果について、Y 軸に受容体への結合率、X 軸にリガンド濃度 (対数) としてプロットしたところ、(A) % 結合率を与えるリガンド濃度と (B) % 結合率を与えるリガンド濃度の比は (C) 倍以上であった。また上述の場合、Scatchard プロットは下に凸な (D) となり、Hill 係数は (E) となった。したがって、このリガンドは複数の受容体サブタイプに相互作用するか、または負の共同性を示すものと解せられる。

A		B		C		D		E	
---	--	---	--	---	--	---	--	---	--

4) 以下の文章中の A から E について解答せよ。

Cys-loop 受容体は、(A) 開口型イオンチャネルであり即動性の神経伝達に関与する。例えば、ニコチン性アセチルコリン受容体では、(B) の流入と (C) の流出が起きる。また、(D) 受容体のタイプ A と C では (E) が流入して抑制性の伝達が起こる。

A		B		C		D		E	
---	--	---	--	---	--	---	--	---	--

5) キモトリプシンとアセチルコリンエステラーゼの加水分解メカニズムについてタンパク質構造の視点から説明せよ。

大学院入学試験問題用紙

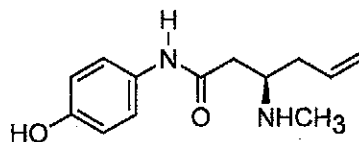
2024 年度 2 期

科 目 名	受 験 専 攻	受 験 番 号	氏 名
ケミカルバイオロジー (2/2)	分子生命化学 専攻 博士前期 課程		

6) 逆遺伝学的にあるリガンドに対する特異的受容体を探索する場合、どのような実験手順 (詳細な実験方法という意味ではない) で研究を実施していくか説明せよ。

7) ニコチン、イミダクロプリド、フルピリミンの受容体相互作用メカニズムを比較しながら説明せよ。

8) 以下の化学構造式で示される化合物のファルマコフォアを特定するために6箇所の構造部分を改変して薬理活性の強弱を調べる必要があるが、このうち3箇所を選んでどのような構造変換をすべきか解答せよ。



以上

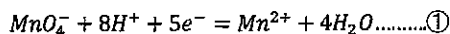
大学院入学試験問題用紙

2024 年度 2 期

科 目 名	受 験 専 攻	受 験 番 号	氏 名
分析化学 (1 / 3)	分子生命化学 専攻 博士前期 課程		

問 1

過マンガン酸イオン (MnO_4^-) とマンガン (II) イオン (Mn^{2+}) の酸化還元系の半反応は以下の①式で示される。



この反応の Nernst 式は②式のようにになる。但し、 $E_{MnO_4}^0$ は MnO_4^- の標準電位である。

$$E = E_{MnO_4}^0 + \frac{RT}{5F} \ln \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]} \dots\dots\dots ②$$

②式の水素イオンの項を対数の外に出して整理すると③式のようにになる。

$$E = E_{MnO_4}^0 + \boxed{a} \ln[H^+] + \frac{RT}{5F} \ln \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} \dots\dots\dots ③$$

①の反応の見かけの電位 $E_{MnO_4}^{0'}$ を新たに定義して整理すると④式のようにになる。

$$E_{MnO_4}^{0'} = E_{MnO_4}^0 + \boxed{a} \ln[H^+] \dots\dots\dots ④$$

更に、④式を常用対数に変換すると⑤式のようにになる。

$$E_{MnO_4}^{0'} = E_{MnO_4}^0 + 2.303 \times \boxed{a} \log[H^+] \dots\dots\dots ⑤$$

上記の記述内の a に最も適当な数式を入れなさい。また、⑤式を pH を用いた式に変換し、 MnO_4^- の酸化力と pH の関係を議論しなさい。

a	pH を用いた式
MnO_4^- の酸化力と pH の関係	

問 2

以下の溶液の pH を小数点以下第一位まで求めなさい。尚、弱酸、弱塩基、緩衝溶液の pH を求める公式は以下に示す①～③式をそれぞれ参考にすること。

$$pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log C_A) \dots\dots\dots ① \quad pH = 7 + \frac{1}{2}pK_a + \frac{1}{2}\log C_B \dots\dots\dots ② \quad pH = pK_a + \log \frac{C_B}{C_A} \dots\dots\dots ③$$

又、対数の値は以下の数値を参考にすること。

$$\log 1.5 = 0.18 \quad \log 2 = 0.30 \quad \log 4 = 0.60 \quad \log 6 = 0.78$$

(1) 0.01 mol/L $ClCH_2CO_2H$ $K_a = 1.5 \times 10^{-3}$

(2) 0.01 mol/L NH_4NO_3 $K_b = 6.0 \times 10^{-10}$

(3) 0.01 mol/L Et_2NH $K_b = 2.5 \times 10^{-4}$

(4) 0.20 mol/L CH_3CO_2H 25 mL と 0.20 mol/L CH_3CO_2Na 50 mL の混合溶液 CH_3CO_2H の pK_a は 4.7 とする。

(1)		(2)		(3)		(4)	
-----	--	-----	--	-----	--	-----	--

大学院入学試験問題用紙

2024 年度 2 期

科 目 名	受 験 専 攻	受 験 番 号	氏 名
分析化学 (2/3)	分子生命化学 専攻 博士前期 課程		

問3

以下の計算の答を、最大有効数字の桁まで求めなさい。

- (1) $20.24 + 6.120 + 23.222 \times 7 + 2.020 \times 12 \approx 213.154$
 (2) $99.06 \div 18 \times 5.351 \approx 29.4483$
 (3) $3.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ の塩酸の pH 但し、 $\log 3.0 = 0.47712$

(1)	
(2)	
(3)	

問4

(1) 以下の文章の空欄に適当な用語を入れる、または選択することで、文章を完成させなさい。

赤外吸収分光法 (略号: a) は、赤外領域の光の吸収により、分子の振動や回転の状態を調べることができる。赤外吸収スペクトルの有用性は、特定の官能基に由来する (b) 振動や (c) 振動を検出し、分子内の官能基を推定できるところにある。

最も単純な官能基として二原子から成るものを二原子分子ととらえ、玉とバネに例えると、二原子分子の振動数 (ν) は以下の式①で表される。

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \dots \dots \dots \textcircled{1}$$

但し、 k は力の定数、 μ は二原子分子 (質量をそれぞれ m_1, m_2 とする) の換算質量である (式②)。

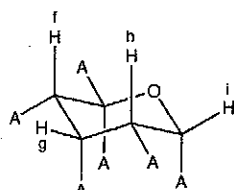
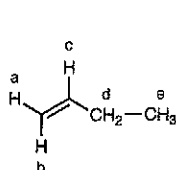
$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \dots \dots \dots \textcircled{2}$$

これらの式から、力の定数が大きくなる (結合の強さが強くなる) と、振動数は (d: 大きくなる or 小さくなる) ことがわかる。

又、換算質量を考慮すると、水素が結合した単結合 (例えば C-H, O-H) はその他の原子が結合した単結合 (例えば C-C, C-O) よりも、(e: 高い or 低い) 振動数領域に吸収帯が現れることがわかる。

a:	b:	c:
d: 大きくなる 小さくなる (どちらかに○)	e: 高い 低い (どちらかに○)	

(2) 以下の分子の ^1H NMR を測定した場合に、それぞれの ^1H (a~i) は理論的にはどのような多重度で観測されるか。s, d, t, q, dd, dt, ddd... のような形式で答えなさい。但し、単結合は自由回転するものとする。



Aは ^1H を持たない官能基

a		f	
b		g	
c		h	
d		i	
e			

(3) ブタン酸メチル ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2 = 102$) の EIMS において観測される以下のフラグメントイオンの推定構造を描きなさい。

$m/z =$		$m/z =$	
71		74	

大学院入学試験問題用紙

2024 年度 2 期

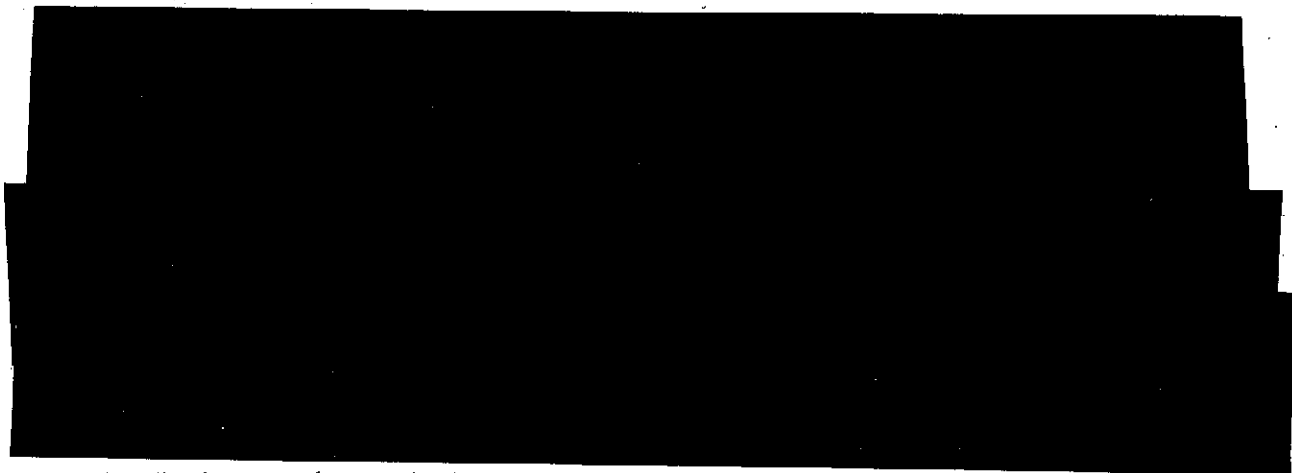
科 目 名	受 験 専 攻	受 験 番 号	氏 名
分析化学 (3 / 3)	分子生命化学 専攻 博士前期 課程		

問5

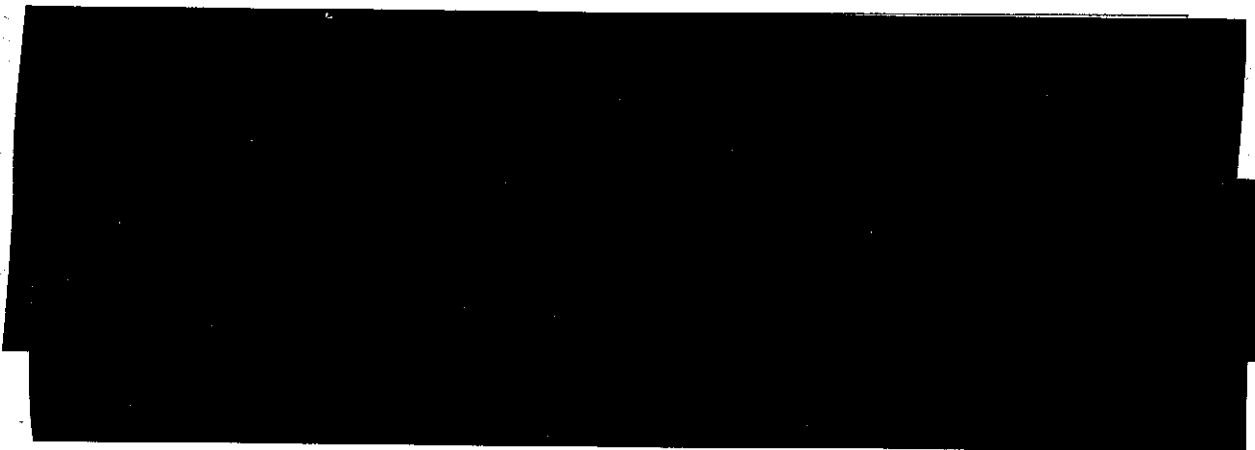
以下に示す ^1H NMR (左のスペクトル) 及び ^{13}C NMR スペクトル (右のスペクトル) (CDCl_3 , TMS = 0.0 ppm) から、相当する化合物の構造を推定しなさい。

(スペクトルデータは SDBSWeb : <https://sdb.s.db.aist.go.jp> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology より引用 (2024 年 1 月))

(1) 分子式 : $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ^1H NMR の積分値は高磁場側から 3 : 3 : 2



(2) 分子式 : $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ ^1H NMR の積分値は高磁場側から 3 : 2 : 3



(1)	推定構造式	(2)	推定構造式

以上 (分析化学)

大学院入学試験問題用紙

2024 年度 2 期

科 目 名	受 験 専 攻	受 験 番 号	氏 名
生命高分子化学 (1/3)	分子生命化学 専攻 博士前期 課程		

1. 生体を構成する脂質について以下の問いに答えなさい。

(1) 以下の文章の空欄に該当する語句を記載しなさい。

脂質は一般的には有機溶媒に可溶性な生体物質であり、ブルーアの分類によれば単純脂質と複合脂質がある。

単純脂質の代表的なものは 3 分子の脂肪酸と 1 分子の[1]のエステル、もしくは 2 分子の脂肪酸と 1 分子の[2]が結合したものである。

複合脂質は脂肪酸の他に糖、リン酸、アミノ酸も構成成分として含む。

骨格として[1]、[2]のそれぞれを持つものに対して、以下の表のような分類がある。

	糖が結合	リン酸が結合
[1]を骨格として持つ	[3]	[4]
[2]を骨格として持つ	[5]	[6]

[4]は真核生物の細胞膜における主要構成成分である。

[6]に含まれるものとして、皮膚の保水性に関わる[7]や、神経細胞のミエリン鞘を覆う成分である[8]がある。

[3]は真正細菌、古細菌、真核生物いずれにおいても細胞膜に含まれる成分であるが、真核生物および真正細菌の[3]では脂肪酸と[1]が[9]結合しているのに対し、古細菌の[3]では脂肪酸と[1]が[10]結合している。[10]結合は[9]結合に対して高い加水分解耐性を持つことから、古細菌の本来の生育環境である高温高压に適応した分子構造であると考えられる。

1	2	3	4	5
6	7	8	9	10

次ページに続く (生命高分子化学)

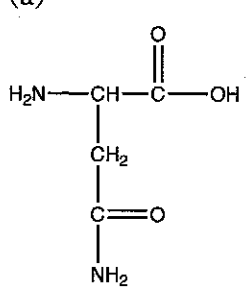
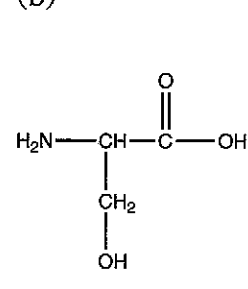
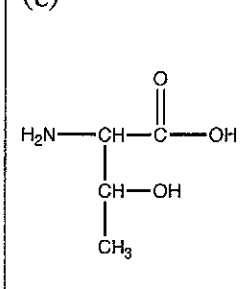
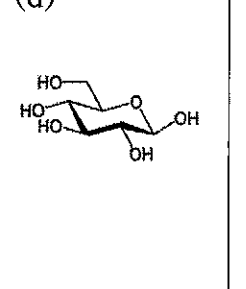
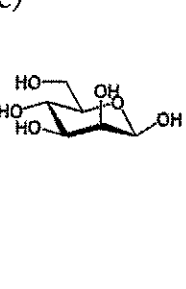
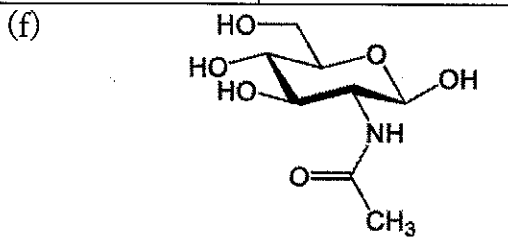
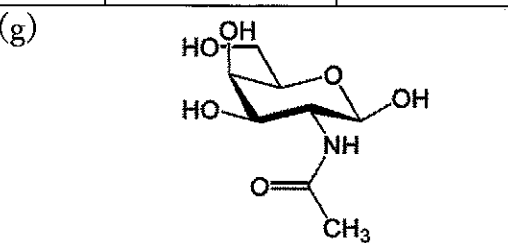
大学院入学試験問題用紙

2024 年度 2 期

科 目 名	受 験 専 攻	受 験 番 号	氏 名
生命高分子化学(2/3)	分子生命化学 専攻 博士前期 課程		

2. 糖タンパク質に関して、以下の問いに答えなさい。

(1) 糖タンパク質においてはペプチド鎖における特定の種類のアミノ酸残基の側鎖に糖が結合している。糖タンパク質を構成するアミノ酸および糖に関して、以下の構造式で示すアミノ酸および糖の化合物名を答えなさい。

(a) 	(b) 	(c) 	(d) 	(e) 
化合物名	化合物名	化合物名	化合物名	化合物名
(f) 			(g) 	
化合物名			化合物名	

(2) (1) の下線に関して、糖タンパク質は「*N*結合型糖タンパク質」と「*O*結合型糖タンパク質」に大別されるが、これらの分類の由来に関して分子構造を踏まえて説明しなさい。必要であれば分子構造を図示しても良いが、記載した構造との関係がわかるように文章で記述をすること。

次ページに続く (生命高分子化学)

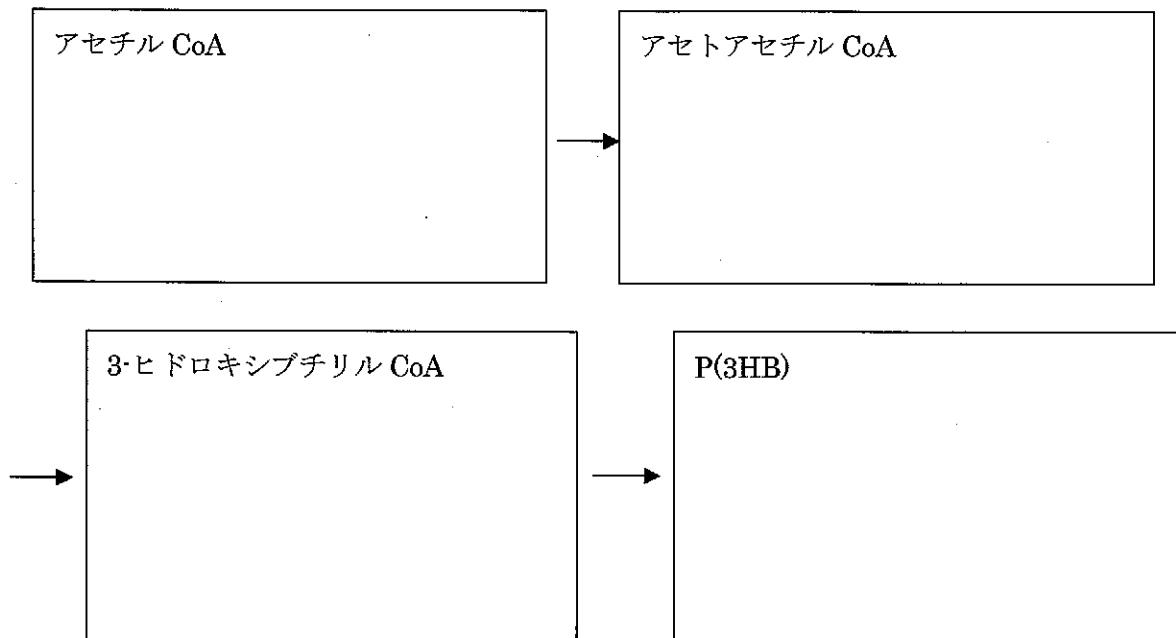
大学院入学試験問題用紙

2024 年度 2 期

科 目 名	受 験 専 攻	受 験 番 号	氏 名
生命高分子化学(3/3)	分子生命化学 専攻 博士前期 課程		

3. 微生物によるポリヒドロキシアルカン酸 (PHA) に関して、以下の問いに答えなさい。

PHA の生合成は単糖を炭素源とする経路と、脂肪酸を炭素源とする経路の 2 つに大別される。このうち単糖を炭素源とする生合成経路においては、解糖系から供給される 2 分子のアセチル CoA から最終的に 1 分子の (*R*)-3-ヒドロキシブチリル CoA が生成し、これが重合されてポリ[(*R*)-3-ヒドロキシブチレート] (P(3HB)) となる。この生合成経路における各中間体および P(3HB) の分子構造を記載しなさい。ただし補酵素 A (CoA) に由来する部分は「CoA」の略称を用いて良い。



以上 (生命高分子化学)