

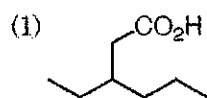
# 大学院入学試験問題用紙

2023 年度 1 期

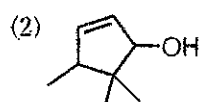
科 目 名	受 験 専 攻	受 験 番 号	氏 名
分子設計学 (1/3)	分子生命化学 専攻 博士前期 課程		

「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。

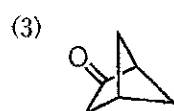
1. 以下の化合物を IUPAC 命名法に従って命名せよ。ただし、立体化学に関しては考慮しなくてよい。



(1) 回答欄



(2) 回答欄



(3) 回答欄

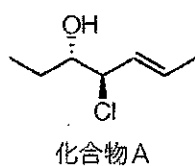
2. 以下の化合物を構造式で示せ。ただし、立体化学に関しては考慮しなくてよい。

(1) spiro[3.4]octan-1-one

(2) 4a,8-dimethyl-2,4a-dihydronaphthalen-2-ol

(3) methyl 3-ethylidenehexanoate

3. 化合物 A に対する、(1)エナンチオマー、(2)ジアステレオマー、(3)幾何異性体、(4)官能基異性体をそれぞれ一つずつ描け。



(1) エナンチオマー

(2) ジアステレオマー

(3) 幾何異性体

(4) 官能基異性体

4. 例を参考に、以下の化合物をルイス構造式で示せ。

(例) 水

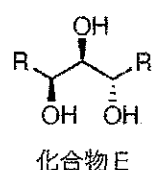
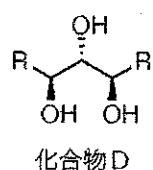
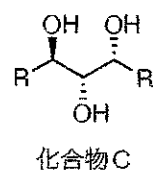
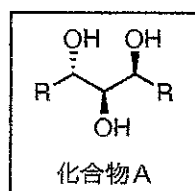


(1) アンモニア

(2) アセチレン

(3) ホルムアルデヒド

5. 化合物 A の比旋光度が  $+20^\circ$  である場合、化合物 B から E の比旋光度の値を答えよ。不明の場合は「不明」と回答せよ。ただし、置換基 R は全て同一とし、溶媒、濃度、温度などの測定条件も全て同一とする。



化合物 B	化合物 C
化合物 D	化合物 E

次ページに続く (分子設計学)

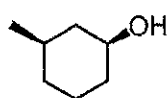
大学院入学試験問題用紙

2023 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。

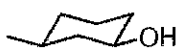
(1) アルコール X に関して、その最安定配座を最も適切に表している立体式はどれか。



アルコール X



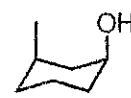
(A)



(B)



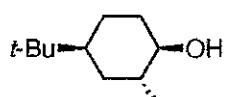
(C)



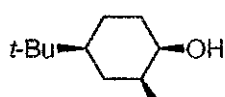
(D)

(1) 回答欄

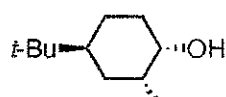
(2) 化合物(A)から(D)の中で、塩基処理によるエポキシドの形成が最も早いのはどれか。



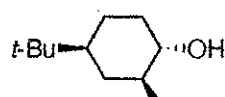
(A)



(B)



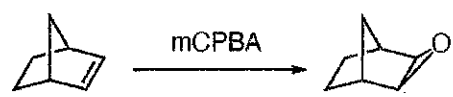
(C)



(D)

(2) 回答欄

(3) 下記のノルボルネンのエポキシ化における立体選択性に関する説明として、最も適切なのはどれか。



norbornene

(A) 立体障害の大きい *endo* 側からのエポキシ化が優先した。

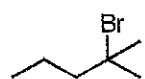
(B) 立体障害の大きい *exo* 側からのエポキシ化が優先した。

(C) 立体障害の小さい *endo* 側からのエポキシ化が優先した。

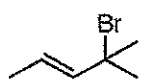
(D) 立体障害の小さい *exo* 側からのエポキシ化が優先した。

(3) 回答欄

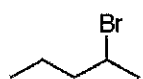
(4) 次の中で  $S_N1$  反応に対する反応性が最も高い化合物はどれか。



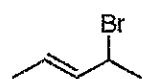
(A)



(B)



(C)



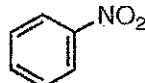
(D)

(4) 回答欄

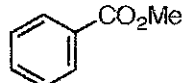
(5) 次の中で芳香環の電子密度が最も高いのはどれか。



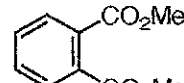
(A)



(B)



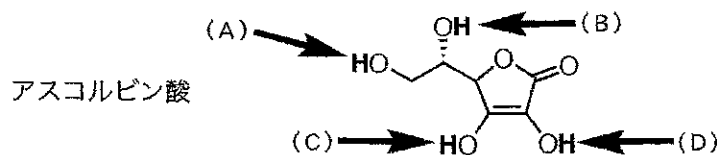
(C)



(D)

(5) 回答欄

(6) アスコルビン酸の水溶液は酸性を示す。下図の中で、酸性に最も関与が大きいプロトンはどれか。



アスコルビン酸

(6) 回答欄

(7) 以下の中で、 $S_N2$  反応と関係ない語句はどれか。

(A) カルボカチオン

(B) 協奏的反応

(C) ワルデン反転

(D) 求核置換反応

(7) 回答欄

(8) 水素化アルミニウムリチウム (LAH) によるケトンの還元を用いる溶媒として、不適切なのはどれか。

(A) ジエチルエーテル

(B) テトラヒドロフラン

(C) ヘキサン

(D) メタノール

(8) 回答欄

(9) 化合物が 85%e.e. である場合、この化合物中の両鏡像体の比率として最も適切なのはどれか。

(A) 95 : 5

(B) 92.5 : 7.5

(C) 90 : 10

(D) 85 : 15

(9) 回答欄

(10) シクロヘキセンに含まれる混成軌道の組合せとして、最も適切なのはどれか。

(A)  $sp$  と  $sp^2$

(B)  $sp$  と  $sp^3$

(C)  $sp^2$  と  $sp^3$

(D)  $sp$  と  $sp^2$  と  $sp^3$

(10) 回答欄

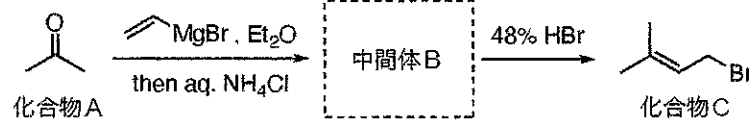
大学院入学試験問題用紙

2023 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		

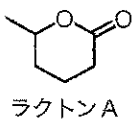
7. 「立体選択性」と「立体特異性」について、両者の違いがわかるように説明せよ。

8. 化合物Aから2段階の反応を経て、化合物Cを合成した。中間体Bの構造を描くと共に、一連の反応のメカニズムを示せ。



中間体Bの構造	メカニズム

9. 炭素数4以下の化合物のみを用いて、下記のラクトンAを合成する方法を示せ。試薬や溶媒、各段階での中間体の構造も明記すること。



回答欄

以上 (分子設計学)

# 大学院入学試験問題用紙

2023 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

ヒドロキシ基の保護基は、(a)アルコールの酸化反応を防ぐために用いられることがある。エーテルは酸化反応に対する反応性が極めて低いため保護基として頻繁に用いられる。(b)ハロゲン化アルキルを用いてエーテル結合を形成する反応がよく用いられており、その中でもベンジルエーテルは(c)ある反応条件では切断が容易であることから有用である。

1) 下線部 (a) の反応に一般的には用いられない反応条件の記号を○で囲え (rt: room temperature)

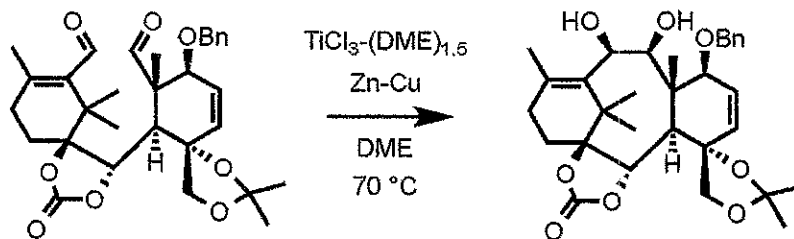
1. PCC, DCM, rt      2. PDC, DCM, rt      3. DIBAL, THF, 0 °C  
4. TBAF, THF, rt      5. TsOH, MeOH, rt

2) 下線部 (b) の反応に BnBr を用いて第二級アルコールを保護する際、用いる塩基として適切な試薬を 1 つ挙げよ

3) あるアルコール(R-OH)を Bn 基で保護しようと試みたが反応が十分に進行しなかった。この基質に対する反応をより高い収率(変換率)で行うための工夫としてどんなことが考えられるか 1 つ挙げよ

4) 下線部 (c) の反応に一般的に用いられる反応条件を 1 つ挙げよ

問 2 以下の反応についての設問に答えよ



1) 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

- ( ) この反応は酸化的付加機構で進行する  
( ) 銅はホルミル基を還元することに用いられる  
( ) DME は *N,N*-ジメチルホルムアミドの略号である  
( ) 炭素-炭素結合形成はラジカルのカップリングによって起こる  
( ) 生じる 8 員環はひずみが小さいのでこの反応は高収率で進行するはずである  
( ) この反応は McLafferty 転位と呼ばれる反応である

2) この反応では原料としてラセミ体を用いたため生成物もラセミ体であった。生成物を光学活性体として得るための手法の候補として適切なものに○、不適切なものに・を記せ

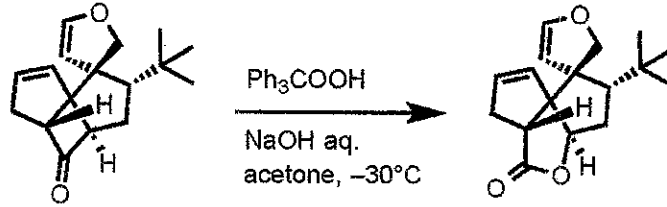
- ( ) 原料を光学活性なカラムを用いてエナンチオマーを分取した後同じ条件で反応を行う  
( ) 生成物を光学活性なカラムを用いてエナンチオマーを分取する  
( ) 原料を光学活性なアミンとの塩として光学分割した後同じ条件で反応を行う  
( ) 生成物を光学活性なカルボン酸とのエステルとして光学分割した後加水分解する  
( ) アキラルな配位子を加えたジアステレオ選択的な反応を開発する  
( ) 生成物に対して不斉アシル化による速度論的光学分割反応を開発する

大学院入学試験問題用紙

2023 年度 1 期

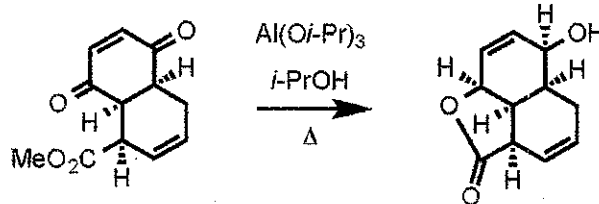
科目名	受験専攻	受験番号	氏名
有機合成化学 (2/2)	分子生命化学 専攻 博士前期 課程		

問3 以下の反応について設問に答えよ



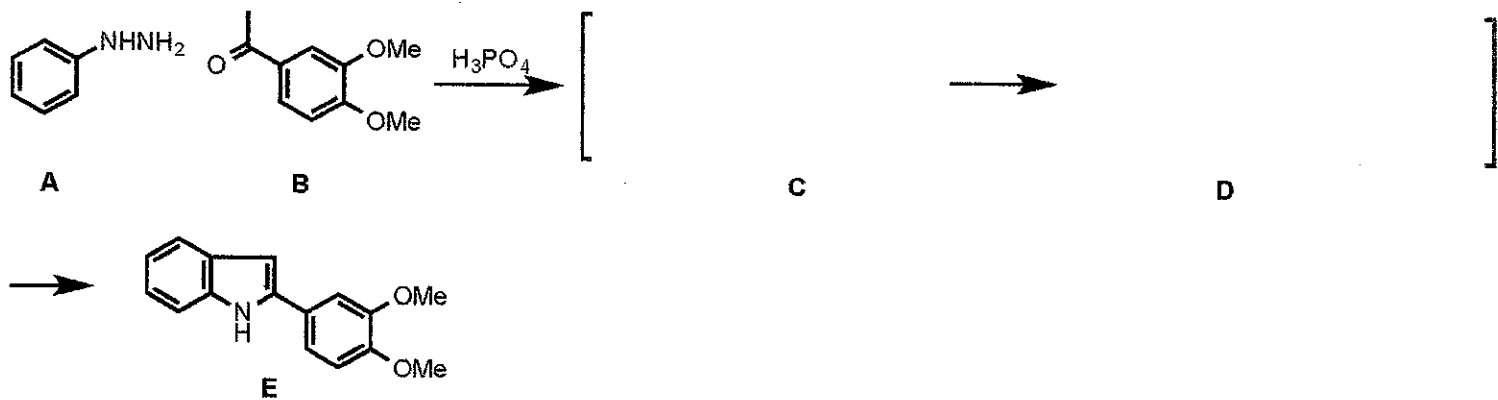
- この反応は一般に何と呼ばれる反応か
- 1)と呼ばれる反応には通常 *m*CPBA がよく用いられるが、本基質には適用できない理由を述べよ

問4 以下の反応に関する説明として正しいものに○、正しくないものに×を記せ



- ( ) ケトンの 1,2-還元が最初に行われている
- ( ) *i*-PrOH の代わりにエタノールを用いることができる
- ( ) Al(*Oi*-Pr)<sub>3</sub> は酸化剤として働く
- ( ) 試薬が基質の concave 面から接近することで立体選択性が発現している
- ( ) Al(*Oi*-Pr)<sub>3</sub> によってメチルエステルが加水分解されることでラクトン環が形成されている

問5 以下の反応についての設問に答えよ



- この反応においてはまず化合物 A と化合物 B から中間体として最初にヒドラゾン(C)が生じる。さらに化合物 C がいくつかの変換を経て化合物 D を経由して化合物 E となる。化合物 C および化合物 D の構造を図中に描け。ただし化合物 D には複数の候補があるがそのどれでも構わないものとする。
- この反応は何と呼ばれる反応か

以上 (有機合成化学)

# 大学院入学試験問題用紙

2023 年度 1 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) メッセンジャーRNAの一次転写産物の核内修飾について説明せよ。

2) ある単離したタンパク質のN-末端からのアミノ酸配列の決定方法、さらにその全配列の決定方法について説明せよ。

3) 生合成されたポリペプチドの翻訳後修飾について説明せよ。

4) 脳における基礎代謝に関与する未同定の酵素が化合物Aにより不可逆的に阻害され、脳内代謝に変化が生じた場合、どのようなアプローチ(考え方や方法)でターゲットを同定すべきか論述せよ。

# 大学院入学試験問題用紙

2023 年度 1 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) あるタンパク質を生物個体内または細胞内でノックダウンさせることで、化合物 B と標的タンパク質との作用によるレスポンスが変化するような場合、どのようなアプローチ (考え方や方法) で検討するか論述せよ。

6) 化合物 C が特異的ターゲット分子 (タンパク質) に相互作用する場合、どのようなアプローチ (考え方や方法) (1 つだけでない) で化合物 C の結合表面を定義すべきか、論述せよ。

# 大学院入学試験問題用紙

2023 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

以下の緩衝溶液の説明文に対して、適当な数式、数値を答えなさい。

緩衝液は、少量の酸や塩基を加えたり希釈してもその pH 変化を抑えることができる溶液のことである。

酢酸と酢酸ナトリウムから成る緩衝溶液を考える。酢酸 (AcOH) の解離平衡の式は以下ようになる (式1)。

式1	
----	--

この平衡反応の平衡定数を  $K_a$  とすると、 $K_a$  は以下の式2のように表される。

式2	$K_a =$
----	---------

式2の両辺の  $-\log$  をとり、pH 及び  $pK_a$  を含む式3へと変換すると、

式3	pH =
----	------

式3は、Henderson-Hasselbalch の式と呼ばれる。この溶液の pH は弱酸 (AcOH) の  $pK_a$  と、液中に存在する酸と共役塩基の濃度比によって決まることがわかる。

式3を用いて、以下の緩衝溶液の pH を計算しなさい。但し、酢酸の  $pK_a$  は 4.7、 $\log 2.0 = 0.30$  とする。

[0.10 M 酢酸ナトリウム水溶液 20 mL に、0.10 M 酢酸 10 mL を加えた。]

pH =	
------	--

問2

以下の溶液の濃度に関する問いに答えなさい。

(a)  $AgNO_3$  を水に溶かし、金属の濃度が 1.00 mg/mL となる溶液を 100 mL 作りたい。何 mg の  $AgNO_3$  をはかりとれば良いか。但し、 $AgNO_3$  の分子量を 170、Ag の原子量を 108 とする。

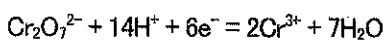
(b) 酢酸の 1.00 M 水溶液を 100 mL 作りたい。何 mL の酢酸をはかりとり、100 mL とすれば良いか。

酢酸の分子量を 60.0、密度は 1.05 g/cm<sup>3</sup> とする。

(a)	mg	(b)	mL
-----	----	-----	----

問3

重クロム酸の酸化力は以下の式に示すように pH に依存する。



この反応に関する Nernst 式を完成させて、以下の半反応の電位を求めなさい。

但し、 $E_{Cr_2O_7^{2-}}^0 = 1.33 V$ 、 $\frac{2.303RT}{F} = 0.059$ 、 $Cr_2O_7^{2-}$  の濃度は  $10^{-3} M$ 、 $Cr^{3+}$  の濃度は  $10^{-2} M$ 、pH は 2.0 とする。

Nernst 式	$E = E_{Cr_2O_7^{2-}}^0 + \frac{2.303RT}{( )F} \log \text{-----}$
半反応の電位	V (3桁の数値とする)



# 大学院入学試験問題用紙

2023 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**

以下のカッコ(a)~(h)内に最も適切な用語を入れて、文章を完成させなさい。

分光分析は電磁波と物質の相互作用を利用している。一般に、分子は多数の原子核と電子からできており、分子全体のエネルギーが最も安定になるような原子核の配置、電子の分布をしている。この最低エネルギーの状態を ( a ) といい、通常の温度では分子はこの状態にある。分子はこの状態とは異なって、高いエネルギーの電子配置をもつ状態をとることもできる。この状態を ( b ) という。例えばエチレンでは結合性  $\pi$  軌道にあった電子が反結合性  $\pi^*$  軌道 ( $\pi^*$  軌道) へと移動する。これを ( c ) という。この2つの状態のエネルギー差に等しいエネルギーを持つ光量子がエチレン分子と衝突すると、エネルギーがエチレン分子に移動して、光量子は消滅する。これが分子による電磁波の吸収の一例である。このようなエネルギーを与える電磁波の波長は ( d ) から可視光の領域に相当する。

物質によって吸収される電磁波はこの波長領域だけではない。分子の運動は重心の移動である ( e )、重心周りの ( f )、原子核間の相対的な位置変化である ( g ) に分けられ、それぞれの運動状態に基づいたエネルギー準位をもっている。これらのエネルギー状態も不連続で分子特有のとびとびの値をとる。これをエネルギーが ( h ) されているという。

(a)	(b)	(c)	(d)
(e)	(f)	(g)	(h)

**問5**

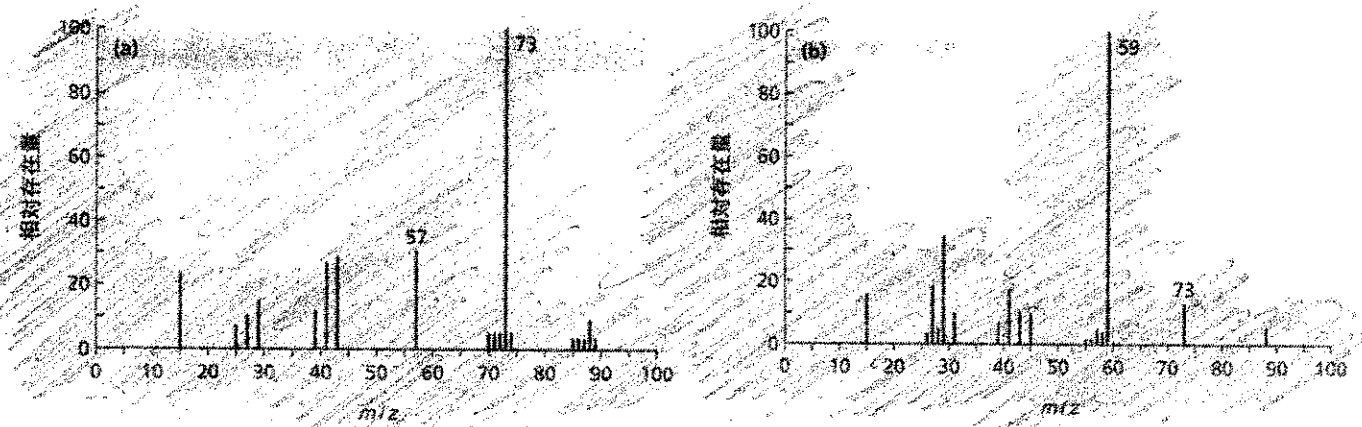
EI マスペクトル(a)、(b)は 2-メトキシブタン又は 2-メトキシ-2-メチルプロパンのものである。両方ともに分子量は 88 である。

どちらのスペクトルがどちらの化合物のものであるか判断した理由を、数字 (m/z) の書かれているピークの推定構造と共に答えなさい。

(a)	(どちらかに丸をつける: 2-メトキシブタン・2-メトキシ-2-メチルプロパン)
(b)	(どちらかに丸をつける: 2-メトキシブタン・2-メトキシ-2-メチルプロパン)

(a)

(b)



# 大学院入学試験問題用紙

2023 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**

IR スペクトルに関する以下の問いに答えなさい。

- (a) ケトンの C=O 伸縮振動と、アミドの C=O 伸縮振動では、どちらが高波数で起こるか。理由と共に答えなさい。  
 (b) C(sp<sup>3</sup>)-H の伸縮振動と、C(sp<sup>2</sup>)-H の伸縮振動では、どちらが高波数で起こるか。理由と共に答えなさい。

(a)	(どちらかに丸をつける: ケトンの C=O 伸縮振動・アミドの C=O 伸縮振動)
(b)	(どちらかに丸をつける: C(sp <sup>3</sup> )-H の伸縮振動・C(sp <sup>2</sup> )-H の伸縮振動)

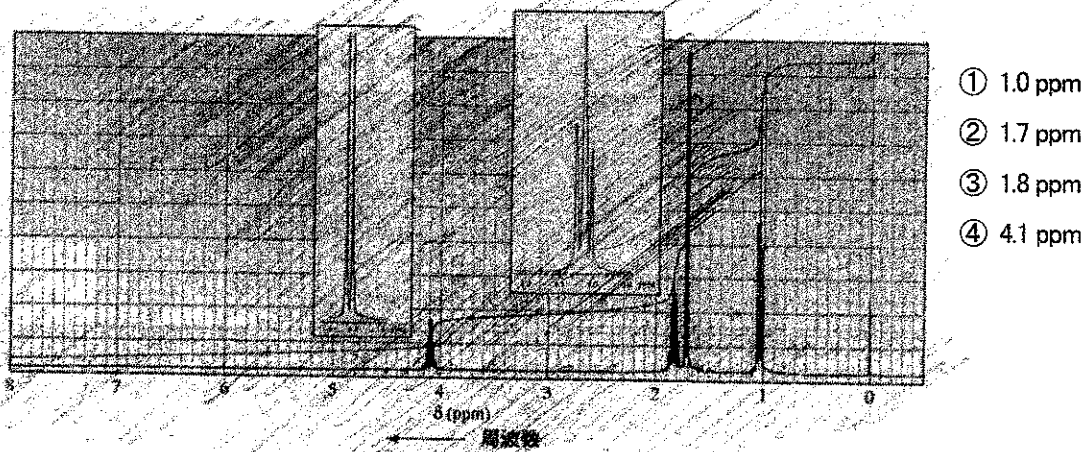
**問7**

<sup>1</sup>H NMR スペクトルに関する以下の問いに答えなさい。

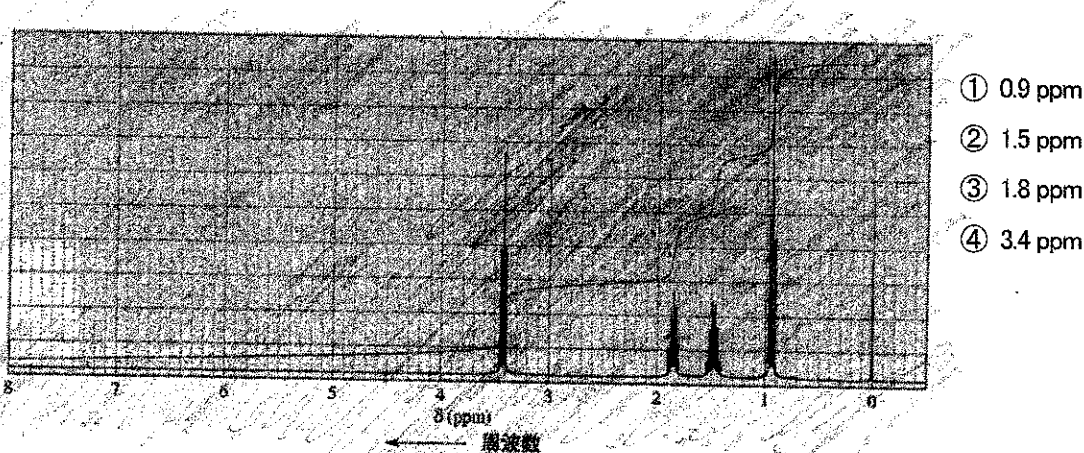
- (a) 及び (b) のスペクトルは、どちらも分子式 C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Br で示される化合物のものである。(a)、(b) それぞれに相当する化合物の構造を描き、ピークの帰属をしなさい(構造式に①~④の数字がわかるように記載する)。

(a)	(b)

(a)



(b)



# 大学院入学試験問題用紙

2023 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		
<p>1. ウイルスに関する以下の文章を読み問いに答えなさい。</p> <p>(1) 遺伝子の本体がタンパク質ではなく核酸であることを証明した実験として、ハーシーとチェイスによるバクテリオファージのブレンダー実験があるが、これについて以下の問いに答えなさい。</p> <p>a) バクテリオファージのウイルスとしての特徴について、ウイルスの宿主となる生物が何かを含め説明しなさい。</p> <p>b) この実験ではバクテリオファージの持つタンパク質と核酸を、それぞれ硫黄とリンの放射性同位体でラベルしたものが用いられたが、これらの放射性同位体によるラベリングを行うことでどのようにして核酸が遺伝子の本体であることが証明されたのか、ファージが持つタンパク質および核酸の分子構造と関連づけて説明しなさい。</p> <p>(2) 新型コロナウイルスにおける変異の一つに N501Y と呼ばれるものがある。「N501Y」という名称の由来について、「変異」の生じる部位を具体的に挙げて説明しなさい。</p>			
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

2023 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. 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脂肪酸 3 分子と [ 1 ] 1 分子のエステル、もしくは脂肪酸 2 分子と [ 2 ] 1 分子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

(2) 以下の文章の空欄に該当する語句を記載しなさい。

大腸菌に代表される [ 1 ] 菌においては、細胞膜を覆う細胞壁は内側にある [ 2 ] と外側にある [ 3 ] の 2 層からなる。[ 2 ] は構成糖として [ 4 ] と [ 5 ] からなる多糖主鎖にペプチド側鎖が結合した構造を持ち、さらにペプチド側鎖どうしは [ 6 ] と呼ばれる架橋構造により結合している。

[ 3 ] は 3 層の構造からなり、最も外側は生体における免疫反応を惹起することから [ 7 ] と呼ばれる。

[ 3 ] の最も内側は [ 8 ] と呼ばれる糖と脂肪酸のエステルで、生体に対する毒性を示すことから [ 9 ] と呼ばれる。

乳酸菌に代表される [ 10 ] 菌においては、細胞壁は [ 2 ] の一層のみからなるが、[ 1 ] 菌とは異なり [ 2 ] は [ 11 ] と呼ばれる高分子により厚さ方向全体にわたって架橋されている。このため [ 1 ] 菌に比べて安定な細胞壁構造を持つ。

1	2	3	4	5	6
7	8	9	10	11	

(3) (2) の [ 7 ] は大腸菌における分類の指標の一つとして用いられる。この分類による代表的な病原性大腸菌の名前を挙げなさい。

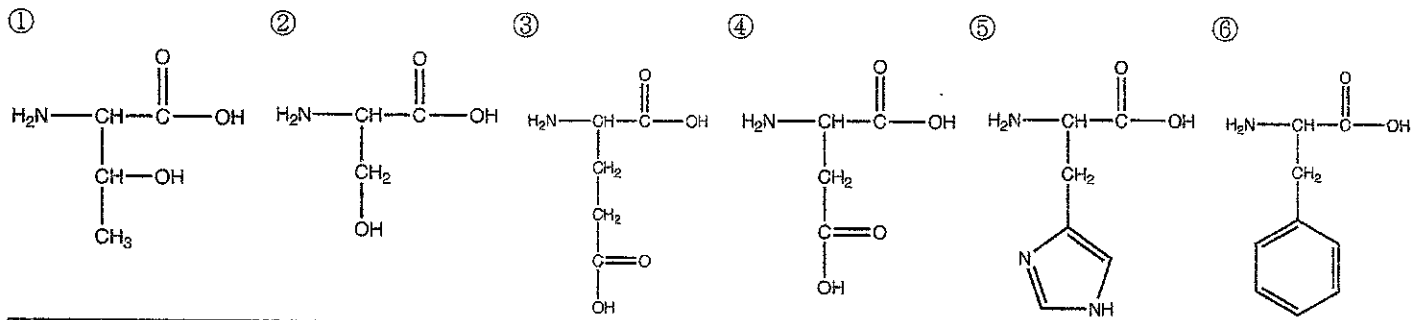
大学院入学試験問題用紙

2023 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 修士 課程		

3. 各種の生体分子に対する加水分解酵素に関して、以下の問いに答えなさい。

(1) セリンプロテアーゼに分類される酵素は活性部位におけるアミノ酸残基として、セリン、ヒスチジン、アスパラギン酸の 3 つを含む。これらのアミノ酸の分子構造として、正しいものを以下の選択肢から選びなさい。



セリン	ヒスチジン	アスパラギン酸
-----	-------	---------

(2) セリンプロテアーゼに分類される酵素によるタンパク質の加水分解に際して、(1) で挙げた 3 つのアミノ酸残基が果たす役割について、正しいものを全て選びなさい。

- ① ペプチド結合の開裂は、セリン残基がペプチド結合のカルボニル炭素を求核攻撃することから始まる。
- ② アスパラギン酸残基はヒスチジン残基の安定化のために寄与するが、ペプチド結合の開裂には直接関与しない。
- ③ ペプチド結合の開裂により生じた N 末端は、解離したアスパラギン酸残基に配位する。
- ④ ペプチド結合が開裂した後、C 末端はセリン残基と結合した中間体構造を形成する。

正しい文章の番号

(3) セリンプロテアーゼに分類される酵素の名称を一つ答えなさい。

(4) 各種のタンパク質加水分解酵素に関して、正しい文章を以下の選択肢から全て選びなさい。

- ① システインプロテアーゼによるペプチド結合開裂の反応機構は、セリンがシステインに置き換わったほかはセリンプロテアーゼと同様である。
- ② アスパラギン酸プロテアーゼにおいて、活性部位に含まれるアスパラギン酸残基の数は 1 個である。
- ③ 金属プロテアーゼにおいては、ペプチド結合の開裂により生じた N 末端はグルタミン酸残基に配位する。
- ④ アスパラギン酸プロテアーゼの最適 pH は 7 より大きい。

正しい文章の番号

(5) 核酸のうち RNA は DNA よりも加水分解を受けやすいが、この理由について RNA が生体内で受ける作用や役割と関連づけて説明しなさい。

以上 (生命高分子化学)

# 大学院入学試験問題用紙

2023 年度 2 期

	受 験 専 攻		
	分子生命科学 専攻 博士前期 課程		

**注意事項**

1. 開始の合図があるまでこの冊子を開かないこと。
2. 電卓、定規など筆記用具以外の道具の使用は認めない。
3. 自らが選択する科目の欄に○をすること。○印がない科目以外は採点対象としない。

分子設計学	有機合成化学	ケミカルバイオロジー	分析化学	生命高分子化学

4. 各科目は以下の枚数がある。欠落、落丁などは直ちに申し出ること。

分子設計学	有機合成化学	ケミカルバイオロジー	分析化学	生命高分子化学
3	2	2	3	3

5. 上記選択科目の解答用紙全てに受験番号、氏名を記入すること。
6. 試験終了後、未解答を含む全ての解答用紙を回収する。

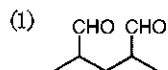
# 大学院入学試験問題用紙

2023 年度 2 期

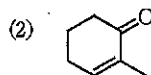
科 目 名	受 験 専 攻	受 験 番 号	氏 名
分子設計学 (1 / 3)	分子生命化学 専攻 博士前期 課程		

「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。

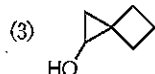
1. 以下の化合物を IUPAC 命名法に従って命名せよ。ただし、立体化学に関しては考慮しなくてよい。



(1) 回答欄



(2) 回答欄



(3) 回答欄

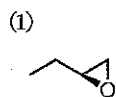
2. 以下の化合物を構造式で示せ。ただし、立体化学に関しては考慮しなくてよい。

(1) butyl 2-methylbutanoate

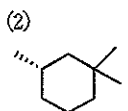
(2) bicyclo[2.2.1]heptane-7,7-diol

(3) 2,2,4,5-tetramethyl-1,2-dihydronaphthalene

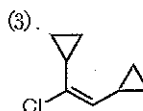
3. 以下の化合物が有する立体化学を、それぞれ *RS* 表示法もしくは *EZ* 表示法によって示せ。回答は *R*, *S*, *E*, *Z* の一文字で示せ。



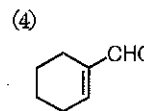
(1) 回答欄



(2) 回答欄

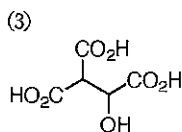
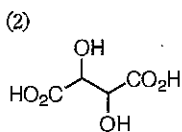
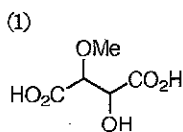


(3) 回答欄



(4) 回答欄

4. 以下の化合物には立体異性体が何種類存在するか、数字で答えよ。



(1) 回答欄

(2) 回答欄

(3) 回答欄

5. 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



(A)



(B)



(C)



(D)



(E)



(F)

芳香族性を示すものすべて

大学院入学試験問題用紙

2023 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(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) ベンゼンから二段階の反応で 3-プロモニトロベンゼンを合成する方法として、最も適切なものはどれか。

- (A) 1) Br<sub>2</sub>, FeBr<sub>3</sub>; 2) HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>      (B) 1) HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 2) Br<sub>2</sub>, FeBr<sub>3</sub>  
 (C) 1) HBr; 2) NaNO<sub>2</sub>, HCl      (D) 1) NaNO<sub>2</sub>, HCl; 2) HBr

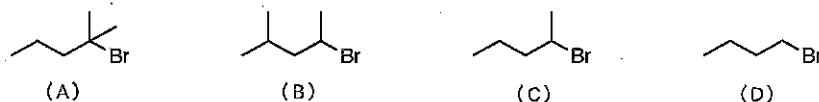
(1) 回答欄

(2) 以下の中で、S<sub>N</sub>1 反応と最も関係の深い語句はどれか。

- (A) 求電子置換反応      (B) 協奏的反応      (C) ワルデン反転      (D) カルボカチオン

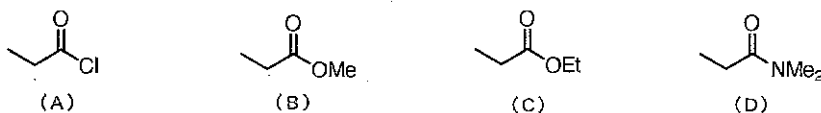
(2) 回答欄

(3) 次の中で S<sub>N</sub>2 反応に対する反応性が最も高い化合物はどれか。



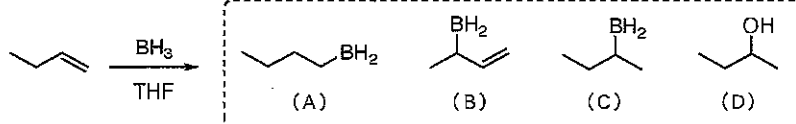
(3) 回答欄

(4) 次の中で最も加水分解されやすい化合物はどれか。



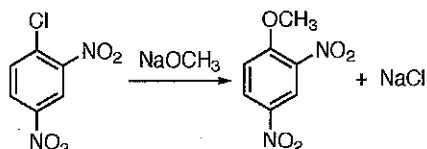
(4) 回答欄

(5) 以下の反応を行った際の主生成物として最も適切なものはどれか



(5) 回答欄

(6) 下記の反応を示す説明として最も適切なものはどれか。



- (A) クロロ基の高い脱離能に基づく、芳香族求核置換反応  
 (B) クロロ基の高い脱離能に基づく、芳香族求電子置換反応  
 (C) ニトロ基の高い電子求引性に基づく、芳香族求核置換反応  
 (D) ニトロ基の高い電子求引性に基づく、芳香族求電子置換反応

(6) 回答欄

(7) (3-bromoprop-1-en-1-yl)benzene に対して臭化水素を付加させた場合の主生成物として、最も適切なものはどれか。

- (A) (1,2-dibromopropyl)benzene      (B) (1,3-dibromopropyl)benzene  
 (C) (2,3-dibromopropyl)benzene      (D) (1,2,3-tribromopropyl)benzene

(7) 回答欄

(8) 以下の環状化合物の中で、メチレン (CH<sub>2</sub>) 1 個当たりの燃焼熱が最も低いのはどれか

- (A) シクロヘプタン      (B) シクロヘキサン      (C) シクロペンタン      (D) シクロブタン

(8) 回答欄

(9) 以下の中で結合距離が最も短いのはどれか。

- (A) 炭素-酸素単結合      (B) 炭素-炭素単結合      (C) 炭素-炭素二重結合      (D) 炭素-炭素三重結合

(9) 回答欄

(10) ラセミ体の結晶に関する記述のうち、正しいのはどれか

- (A) ラセミ混合物においては、個々の単結晶は一方の鏡像体のみから構成される。  
 (B) ラセミ固溶体においては、結晶の単位格子中に含まれる両鏡像体が同数である。  
 (C) ラセミ化合物においては、結晶の単位格子中に含まれる両鏡像体の数が異なり、結晶全体としても鏡像体数が異なる。  
 (D) ラセミ化合物においては、結晶の単位格子中に含まれる両鏡像体の数が異なるが、全体での鏡像体数は同数である。

(10) 回答欄



# 大学院入学試験問題用紙

2023 年度 2 期

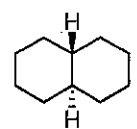
科 目 名	受 験 専 攻	受 験 番 号	氏 名
分子設計学 (3/3)	分子生命化学 専攻 博士前期 課程		

7. 次の反応において、活性種となる E<sup>+</sup> (求電子剤) を示すとともに、その活性種がどの様に生成するかを記せ。

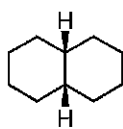
(1) 硝酸と硫酸を用いて行う芳香環のニトロ化

(2) 塩化アセチルと塩化アルミニウムを用いて行うFriedel-Craftsアシル化

8. トランスデカリンとシスデカリンの最安定配座をそれぞれ立体式で示せ。水素原子は省略して構わないが、全ての6員環がいす形であることがわかるように描くこと。



*trans-decalin*



*cis-decalin*

*trans-decalin*

*cis-decalin*

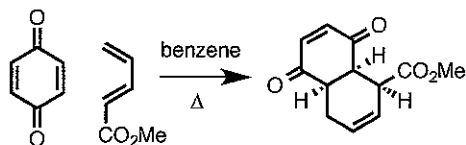
以上 (分子設計学)

大学院入学試験問題用紙

2023 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 以下の反応について設問に答えよ



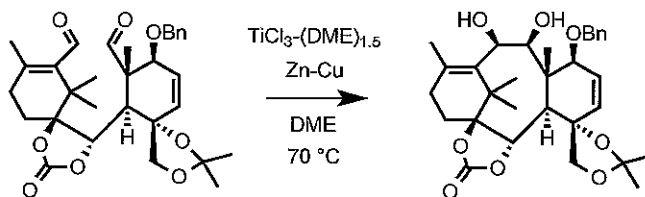
1) この反応は何と呼ばれる人名反応か

2) 以下の文章の空欄に最も適した語を記せ。ただし d は適した方を○で囲え。

この反応では methyl penta-2,4-dienoate がジエンとして、ベンゾキノンが(a )として働き、[4+2]の環化付加反応によって生成物が生じる。生成物には不斉炭素原子が(b )個存在するが、不斉を誘起する反応条件ではないので、生成物は(c )体として得られる。一方で、この反応ではジエンと(a )のフロンティア軌道の重なり方に選択性が発現するため、生成物は(d )付加体である。

(a ) (b ) (c ) (d *endo- exo-* )

問 2 以下の反応についての設問に答えよ

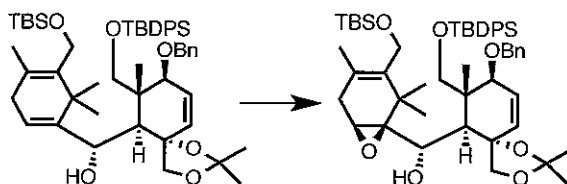


1) この反応は何と呼ばれる反応か

2) この反応の反応機構の説明として正しいものに○、正しくないものに×を記せ

- ( )  $\text{TiCl}_3$  が酸化された化合物がこの反応を触媒する
- ( ) 二つのアルデヒド基が酸化された後、炭素-酸素結合が形成される
- ( ) DME は溶媒であるため、還元反応に直接関与しない
- ( ) 炭素-炭素結合形成はラジカルのカップリングによって起こる

問 3 以下の反応に用いるのに最も適当な反応条件の記号に○を記せ



- (a) PCC,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , reflux
- (b) TsOH, MeOH, reflux
- (c) TBHP,  $\text{VO}(\text{acac})_2$ , PhH, r.t.
- (d) NaOH, MeOH, r.t.
- (e)  $\text{NaBH}_4$ , MeOH, r.t.
- (f) LAH,  $\text{Et}_2\text{O}$ , r.t.
- (g) NaOH,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , THF, r.t.
- (h) TBAF, THF, r.t.

大学院入学試験問題用紙

2023 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 4 以下の文章を読み設問に答えよ

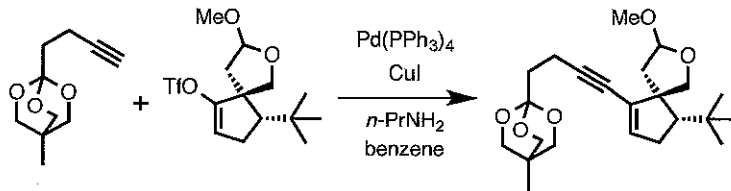
多段階合成において、中間体に存在するヒドロキシ基が(あ)脱水反応によりアルケンを生じる反応を受ける場合があるため、ヒドロキシ基は保護される場合が多い。ケイ素を含有したアルコールの保護基が頻繁に利用されるが、それとは別に接触水素化によって脱保護が可能な(a)基や、酸性条件によって脱保護が可能な(b)基もよく用いられる。

1) 下線部 a, b に当てはまる保護基をそれぞれ 1 つ挙げよ (略号でも構わない)

(a) (b)

2) 下線部 (あ) の反応を起こす可能性がある試薬を 1 つ挙げよ

問 5 以下の反応についての設問に答えよ

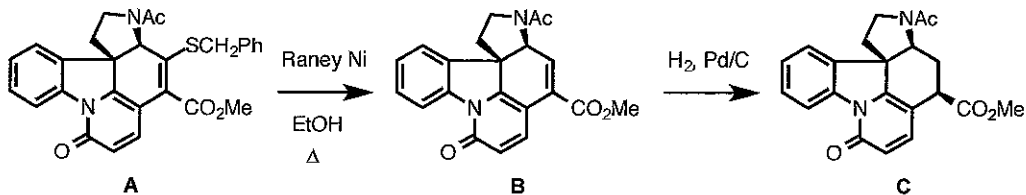


1) 反応機構の説明として正しいものに○、正しくないものに×を記せ

- ( ) 鉛の化合物がこの反応を触媒する
- ( ) アミンはアセチレンと  $\text{Cu}^+$  との反応に関与する
- ( )  $\text{Ph}_3\text{P}$  は配位子として  $\text{Pd}^{4+}$  の安定化に寄与している
- ( ) 還元脱離に伴う触媒の再生とともに炭素-炭素結合形成が起こる

2) この反応は何と呼ばれる人名反応か

問 6 以下の反応についての設問に答えよ



1) 一連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

- ( ) A から B への変換は酸化反応である
- ( ) B から C への接触水素化は concave 面から起こっている
- ( ) B から C への変換では Michael 付加反応が起こっている

2) B から C への変換反応に用いることができると考えられる Pd/C 以外の触媒を一つ挙げよ

以上 (有機合成化学)

# 大学院入学試験問題用紙

2023 年度 II 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) 分子量 300 の薬剤を 60 mg 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、細胞総数は 37 兆個とし、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。

2) 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	
---	--	---	--	---	--	---	--	---	--

2) K. Barry Sharpless らが 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) について説明せよ。

4) ある単離したタンパク質のアミノ末端からのアミノ酸配列の決定方法、さらにその全配列の決定方法について説明せよ。

5) メッセンジャーRNA の一次転写産物の核内修飾について説明せよ。

# 大学院入学試験問題用紙

2023年度Ⅱ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) 雄性生殖器における基礎代謝に関与する未同定の酵素が化合物 A により不可逆的に阻害され、雄性生殖器内の代謝に変化が生じた場合、どのようなアプローチ（考え方や方法）でターゲットとなる酵素を同定することが可能になるか論述せよ。

7) あるタンパク質を生物個体内または細胞内でノックダウンさせることにより、化合物 B の作用によるレスポンスに変化が生じる場合、どのようなアプローチ（考え方や方法）で実験を進めていけば仮説を実証できるか論述せよ。

以上

# 大学院入学試験問題用紙

2023 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

酸塩基滴定に関する以下の問いに答えなさい。

①文章の空欄に適切な化学式、用語を入れて文章を完成しなさい。

酸塩基滴定は、溶液中のオキソニウムイオン（化学式： ア ）と水酸化物イオン（化学式： イ ）の反応に基づく滴定である。強酸と強塩基との反応の場合は、ちょうどオキソニウムイオンと水酸化物イオンの濃度が等しくなるため、溶液の液性は中性で、7 となる。一方、弱酸を強塩基で滴定する場合は、弱酸が解離してできる陰イオンへのプロトンの結合力が強いので、当量点の液性は（ ウ ）となる。目視法では、滴定する溶液に酸塩基指示薬を加え、その変色から、終点を検知する。

②上記文章内の下線部 a, b について、当量点と終点との違いを説明しなさい。

①		イ		ウ	
②					

問 2

以下の計算の答を、最大有効数字の桁まで求めなさい。

①  $40.08 + 32.07 + 16.00 \times 10 + 1.008 \times 12 = 244.246 \approx$

②  $12.56 \times 102.2 \div 3.51 = 365.7071225 \approx$

③  $4.6 \times 10^{-3} \text{ mol/L HCl 水溶液の pH, 但し } \log 4.6 = 0.6628$

①	
②	
③	

問 3

溶液の濃度に関する以下の問いに答えなさい。

濃硫酸（密度：1.83 g/cm<sup>3</sup>, 18 mol/L）を希釈して以下の濃度の水溶液を調製したい。何 mL の濃硫酸を計り取ればよいか。2 桁の数値で答えなさい。

① 1.0 mol/L 溶液を 100 mL

② 10% (w/w) 溶液を 100 mL

①	mL
②	mL

問 4

全濃度が C である酢酸ナトリウム水溶液について①物質収支と②電荷均衡について示しなさい。

① 物質収支	
② 電荷均衡	

# 大学院入学試験問題用紙

2023 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5

以下の水溶液のイオン強度を求めなさい。

- ① 0.20 M  $Al_2(SO_4)_3$
- ② 0.10 M KCl + 0.10 M NaCl

①		②	
---	--	---	--

問6

有機化合物のスペクトル解析に関する以下の問いに答えなさい。

- ① 1-メトキシプロパンの EI-MS において、分子イオンピーク ( $M^+$ ) は  $m/z=74$  であるが、基準ピーク (最も強度の大きいシグナル) は  $m/z=45$  である。基準ピークに相当する化学種の構造を描き、このシグナルの強度が大きい理由を説明しなさい。

①構造	理由

- ② カルボン酸の IR スペクトルでは、C=O 結合の伸縮振動の波数 ( $cm^{-1}$ ) が単量体か二量体かによって大きく異なり、二量体の方が低波数に観測される。このような違いが生じる理由を、二量体の構造を描いて簡単に説明しなさい。

②二量体の構造	理由

# 大学院入学試験問題用紙

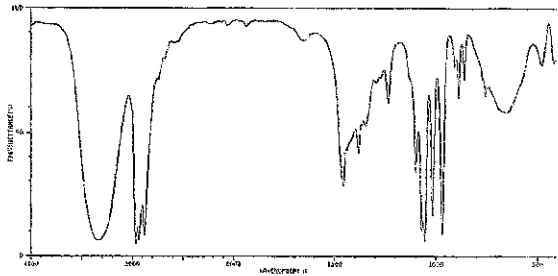
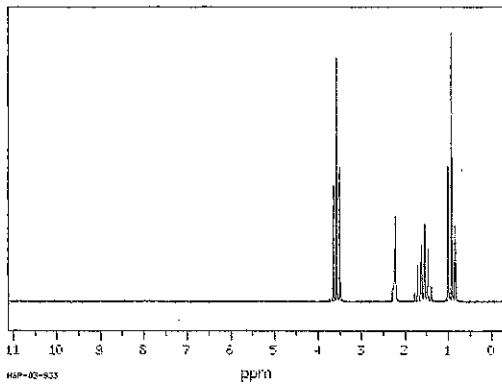
2023 年度 2 期

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		

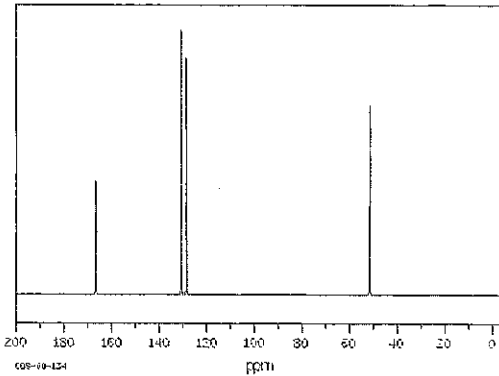
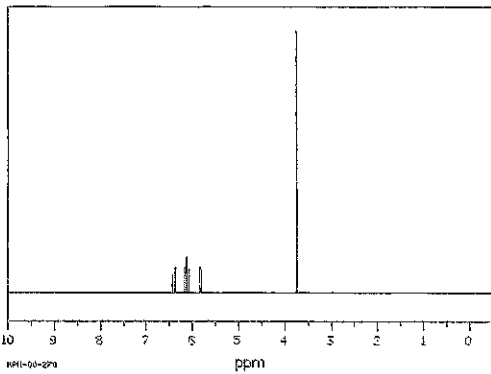
問 7

以下に示す各種スペクトルから、スペクトルに相当する化合物の構造を推定しなさい。

① 分子式  $C_3H_6O$  の化合物の  $^1H$  NMR スペクトルは重クロロホルム中で測定したものである。各シグナルの積分値は高磁場側から、3, 2, 1, 2 である。IR スペクトルは液膜法で測定したものである。



② 分子式  $C_4H_6O_2$  の化合物の  $^1H$  NMR スペクトルは重クロロホルム中で測定したものである。各シグナルの積分値は高磁場側から、3, 1, 1, 1 である。また各シグナルの多重度は高磁場側から s, dd ( $J=10, 1.4$  Hz), dd ( $J=17, 10$  Hz), dd ( $J=17, 1.4$  Hz) である。 $^{13}C$  NMR スペクトルも重クロロホルム中で測定したものである。



①		②	
---	--	---	--



# 大学院入学試験問題用紙

2023 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. 生物の分類と細胞の構造との関係について、以下の問いに答えなさい。

(1) 現在主流となっている生物の分類である 3 ドメイン説においては、全ての生物は真正細菌、古細菌および真核生物のいずれかのドメインに分類される。3 ドメイン説における分類の基準を答えなさい。

(2) 真正細菌および古細菌ドメインに分類される細菌における、細胞膜構造の違いについて説明しなさい。

(3) 真正細菌に含まれる細菌の分類法としてグラム染色法があるが、グラム陽性菌とグラム陰性菌における細胞壁構造の違いについて以下の用語を用いて説明しなさい。

ペプチドグリカン    タイコ酸    外膜    リポ多糖

2. 次に名称を示すポリエステル分子構造 (繰返し構造) を、立体化学を明示して図示しなさい。

ポリ (L-乳酸)	ポリ [(D)-ヒドロキシ酪酸]	ポリ (ε-カプロラクトン)

3. コラーゲンに関する次の文章中の空欄に適する語句を記載しなさい。

コラーゲンの分子鎖は構成アミノ酸として [ ① ] とその他 2 種類の 3 残基からなる繰返し構造を持ち、 [ ② ] と呼ばれる、3 重らせん構造により会合した分子鎖が規則的に配列した高次構造を形成する。この [ ② ] 構造は水中での加熱によって解離するが、一旦解離した後冷却するとコラーゲン分子鎖が部分的にらせん構造を形成して再凝集し網目状の構造を形成する。このようにして形成されるゲル状の物質は [ ③ ] と呼ばれる。

①	②	③

# 大学院入学試験問題用紙

2023 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		

4. 多糖類の分子構造と物性に関する以下の文章に関して、以下の問いに答えなさい。

(1) 空欄に当てはまる適切な語句を記載しなさい。

(a) D-グルコースを構成糖とする多糖類は [ ① ] と総称され、無水グルコース単位の (i) 1 位炭素周りの立体配置および (ii) 無水グルコース単位間の結合様式の違いに起因して異なる物性を示す。

(b) デンプンは [ ② ]-D-グルコースが [ ③ ] 結合および [ ④ ] 結合した多糖で、 [ ③ ] 結合および [ ④ ] 結合の割合が相対的に多いものはそれぞれ [ ⑤ ] および [ ⑥ ] と呼ばれる。

(c) カードランは [ ⑦ ]-D-グルコースが [ ⑧ ] 結合した多糖で、 [ ⑨ ] 重らせん構造の形成と解離に起因する温度に依存した水溶性を示す。

(d) セルロースは [ ⑩ ]-D-グルコースが [ ⑪ ] 結合した多糖で、 [ ⑫ ] と呼ばれる幅数 nm~十数 nm の微細な繊維状の構造を形成する。この [ ⑫ ] においてはセルロース分子鎖間における強固な水素結合及び疎水性相互作用が生じるためセルロースは水溶性を示さず、汎用の有機溶媒にも溶解しない。

(e) プルランは [ ⑬ ]-D-グルコースが [ ⑭ ] 結合および [ ⑮ ] 結合した多糖で、常温で水溶性を示す。

①	②	③	④	⑤
⑥	⑦	⑧	⑨	⑩
⑪	⑫	⑬	⑭	⑮

(2) (1) の問題文における下線部分(i)に関して、この配置に関する異性体を表す用語を答えなさい。

(3) (1) の問題文における下線部分(ii)に関して、この結合を表す名称を答えなさい。

5. リパーゼによるエステル結合の加水分解機構に関して、以下の文章の空欄に該当するアミノ酸の名称を答え、併せてそのアミノ酸の分子構造を図示しなさい。

リパーゼは活性中心におけるアミノ酸残基として [ a ], [ b ], [ c ] の 3 種類を持ち、これらの残基が以下の機構によりエステル結合の加水分解反応を触媒する。

まず [ a ] 残基の持つヒドロキシ基が基質の持つエステル結合中のカルボニル炭素に求核攻撃を行い、この際エステル結合の切断によって生じるヒドロキシ末端側は先に活性中心から脱離する。残ったカルボキシ末端は [ a ] 残基と一時的にエステル結合を形成するが、ここに水などの求核剤の存在下で [ b ] 残基の塩基性 (プロトン受容体としての作用) により一時的なエステル結合が切断され、カルボキシ末端側も脱離する。 [ c ] 残基は末端のカルボキシ基が解離してプロトン化された [ b ] 残基とイオン結合を形成することで、 [ b ] 残基の安定性に寄与する。

a 名称	b 名称	c 名称
a 構造	b 構造	c 構造

# 大学院入学試験問題用紙

2023 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		

6. リグニンの生合成と分子構造に関して、以下の問いに答えなさい。

(1) 以下の空欄に適切な語句を記載しなさい。

- ・リグニンは、芳香環と炭素原子 3 個からなる[ a ]と呼ばれる構成単位からなる高分子で、植物細胞壁の主要構成成分の一つである。
- ・リグニンの前駆体である各種モノリグノールは、アミノ酸の一種である[ b ]から脱アミノ化や芳香環における各種置換反応を経て合成される。その中間体として、フェルラ酸などのケイ皮酸誘導体が合成される。
- ・モノリグノールからリグニンが重合される際、はじめにモノリグノールのフェノール性ヒドロキシ基から水素の引き抜きが起こり、それにより発生したラジカルから派生する複数の共鳴構造間でのカップリングを経て重合が進行する。このような重合様式を[ c ]と呼ぶ。

a	b	c
---	---	---

(2) (1) の問題文中で下線を引いた部分に関して、フェルラ酸の分子構造を図示しなさい。

(3) 上記の機構によりリグニンは分子内において多様な結合様式を有するが、その代表的なものに  $\beta$ -O-4 結合がある。この結合を含むリグニンの模式的な分子構造 (部分構造) を図示しなさい。

(4) 以下の酵素を対応する基質の種類ごとに分類し、下記の表の空欄に該当する番号を記載しなさい。

- ①ラッカーゼ ②マンナーゼ ③セロビオヒドロラーゼ ④キシラーゼ ⑤ペルオキシダーゼ ⑥エンドグルカナーゼ

基質：セルロース	基質：ヘミセルロース	基質：リグニン

以上 (生命高分子化学)

以下余白