

科目記号	科目名
J	生物資源化学

出題番号 311, 312, 321, 322, 331, 332, 341, 342 の計 8 題から、4 題を選択して解答しなさい。

解答用紙には、科目記号・科目名、出題番号を記入すること。

**出題内容：分子栄養化学**

**出題番号 311**

ヒトは大腸菌と比較して細胞あたり約 1,000 倍の DNA 量をもつが、遺伝子数は、ヒトで約 22,000、大腸菌で約 4,300 といわれ、ヒトの遺伝子数は大腸菌の約 5 倍でしかない。このようにヒトの DNA 上の遺伝子数は大腸菌と比べて非常に多いわけではないが、ヒトは一つの遺伝子からアミノ酸組成の異なる複数のタンパク質を合成することができる。大腸菌にはこうした能力はない。この理由について説明しなさい。(25点)

**出題番号 312**

脂肪酸に関する以下の問いに答えなさい。

- (1) オメガ 3 ( $n-3$ ) 多価不飽和脂肪酸 (PUFA) とオメガ 6 ( $n-6$ ) PUFA はいずれも生体機能維持に重要な働きを示す。代表的なオメガ 3 PUFA とオメガ 6 PUFA の一般名称をそれぞれ一つずつ挙げ、その化学構造の特徴を説明しなさい。(13点)
- (2) 哺乳動物では、オメガ 6 PUFA からオメガ 3 PUFA への変換反応は起こらない。その理由を説明しなさい。(12点)

出題内容：機器分析化学

出題番号 321

スペクトル解析は化合物の構造決定や同定において主要な役割を果たす。図1は重ジメチルスルホキシド中における化合物Aの<sup>1</sup>Hおよび<sup>13</sup>C NMRデータである。本化合物につき以下の設問に答えなさい。

- (1) 化合物Aは炭素、水素、窒素、酸素から構成される。また、質量分析スペクトルにおいて  $m/z$  164 (M+H)<sup>+</sup> の分子イオンピークを与えた。化合物Aの分子式を NMR および質量分析データから推定し、また不飽和度を示しなさい。(5点 × 2)
- (2) 溶媒を重ジメチルスルホキシドから重メタノールに交換して<sup>1</sup>H NMR スペクトルを測定したところ、8.11および8.85 ppmに相当するピークが消失した。その理由、およびそこから考えられる構造上の情報を示しなさい。(5点)
- (3) 図2の中で化合物Aの構造として適当なものはどれか、理由とともに示しなさい。(10点)

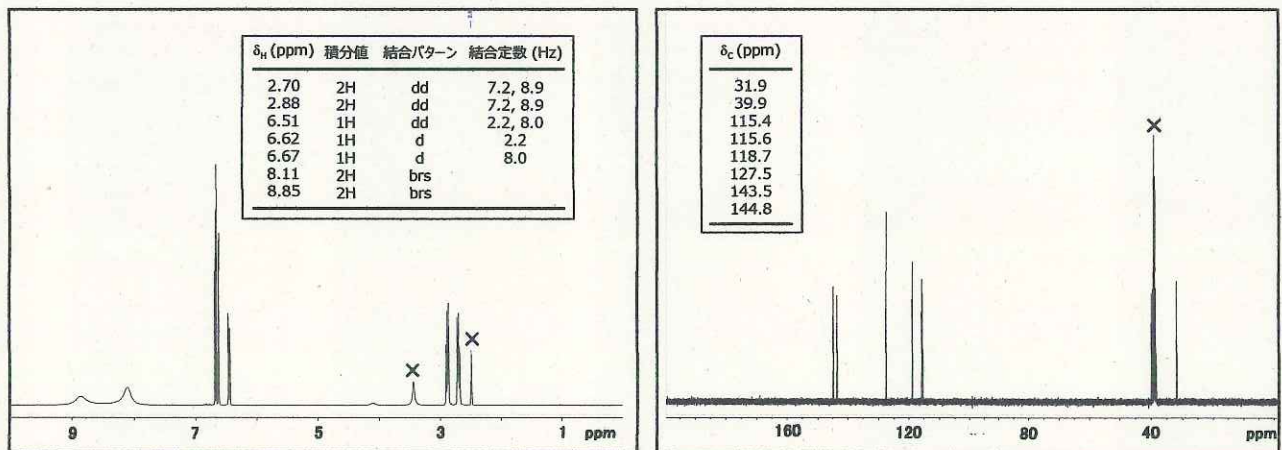


図1. 化合物Aの<sup>1</sup>Hおよび<sup>13</sup>C NMRデータ (×は溶媒の重ジメチルスルホキシドに由来)。

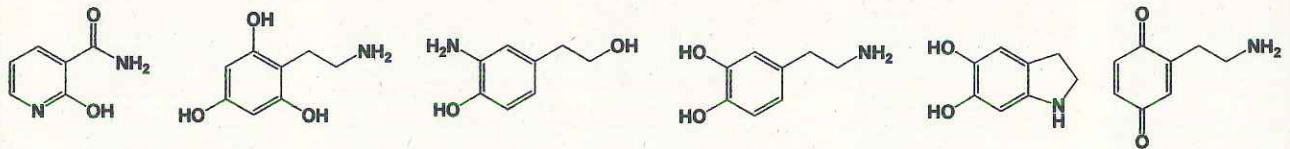


図2. 化合物Aの推定構造候補。

出題番号 322

以下の設問に答えなさい。

- (1) フェニルアラニンにはD体およびL体が存在する。立体化学未知のフェニルアラニン試料の絶対立体化学を決定するための分析法を説明しなさい。ただし、試料は光学的に純粋であり、また両異性体の標品は入手可能とする。(7点)
- (2) タウリン(1)とコレステロール(2) (図3) の混合物を、クロマトグラフィーを用いて分離する際にどのような担体を用いればよいか。化合物の構造・物性、分離の原理を含め説明しなさい。(8点)
- (3) 紫外分光法は有機化合物の定量や構造解析など様々な目的に用いられる汎用的な機器分析である。紫外分光法について、原理、機器、スペクトルより得られる情報、応用例などあなたが知るところを具体的に述べなさい。(10点)

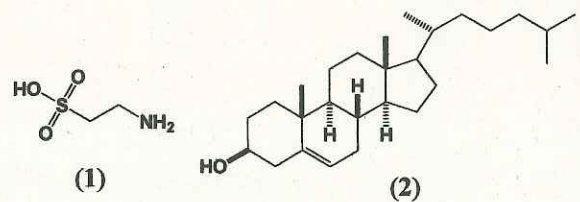
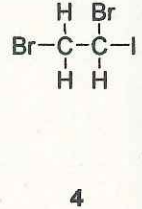
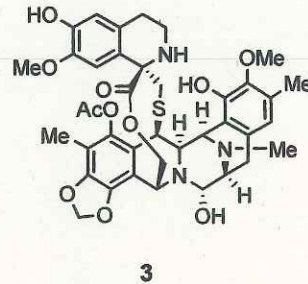
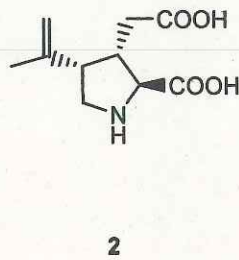
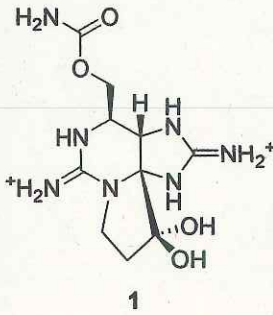


図3

出題内容：天然物化学

出題番号 331

以下の化合物に関する問に答えなさい。

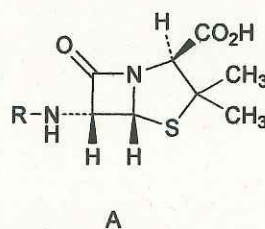
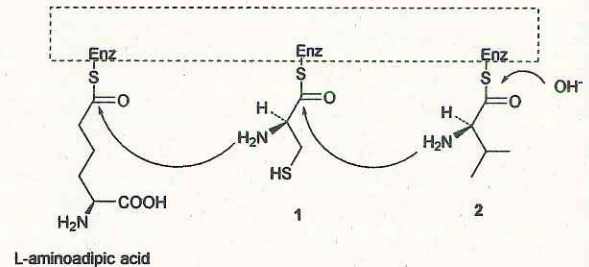


- (1) 化合物 1 - 4 について、天然物化学の観点から（構造，由来する生物，生合成，生理活性，利用等）あなたの知るところを述べなさい。（5 x 4 点）
- (2) グリシンの等電点は 5.97 である。pH8 におけるグリシンの水溶液中に最も多く存在するイオン種の構造式を書きなさい。（5 点）

出題番号 332

下図はある物質の生合成経路を説明するものである。Enz は生合成に必要な酵素で、構造式で表された物質は生成物の原料となる化合物である。矢印は電子の流れを意味し、新たな結合が生成もしくは開裂して生成物ができることを意味する。以下の問に答えなさい。

- (1) 原料となる化合物は酵素と共有結合している。この結合（官能基）の名称を書きなさい。（2 点）
- (2) 構造式 1 と 2 で表されるアミノ酸の名称（酵素に結合していない状態の物）とその 1 文字略号を書きなさい。（8 点）
- (3) 矢印で示される反応がすべて進行すると 3 つの結合が生成し、3 つの結合が開裂する（開裂する反応は表示されていない）。どのような反応が起こり、どのような物質が生成するか生成物の構造を描き、説明しなさい。（5 点）
- (4) この生合成経路で最終的に生成する物質の部分構造式を下図 A で示す。この物質はその生理活性に密接に関連する①\_\_\_\_\_と呼ばれる官能基を持つ他、酸性を示す②\_\_\_\_\_，硫黄原子を含む③\_\_\_\_\_等の官能基が存在する。この部分構造を持つ化合物は④\_\_\_\_\_として利用できる可能性がある。この化合物は⑤\_\_\_\_\_という生物より最初に見出された。①-⑤にあてはまる語句を書きなさい。構造式中の R は任意の置換基を表すが、R の構造は配慮せずに解答しなさい。（10 点）



出題内容：資源有機化学

出題番号 341

芳香族求電子置換反応によるベンズアルデヒド  $C_6H_5-CHO$  の塩素化では、どんな構造の二置換ベンゼンが主に生成するか。下記の設問に従って答えなさい。

- (1) 求電子試薬  $Cl^+$  がベンゼン環の C2, C3, C4 の各位置の炭素に結合したとき、生成し得る3つのカルボカチオンの構造を共鳴理論に基づいて示しなさい。(10点)
- (2) 前問のカルボカチオンのうち最も安定なものはどれか、理由とともに答えなさい。(10点)
- (3) この反応の主生成物の構造と名称を書きなさい。(5点)

出題番号 342

2-クロロ-2-メチルプロパンをエタノール中で加熱したところ、置換反応による生成物 A (80%) と脱離反応による生成物 B (20%) の混合物が得られた。この反応について設問に答えなさい。

- (1) 反応機構を書いて A の構造を導き出しなさい。(10点)
- (2) 反応機構を書いて B の構造を導き出しなさい。(10点)
- (3) この反応と同じ条件で2-ブロモ-2-メチルプロパンを反応させたら、生成物 A と B の比はとなると予想されるか、理由とともに答えなさい。(5点)