

学科試験【専門科目】 問題紙

令和元年8月20日（火）

解答上の注意

1. 試験開始の合図があるまで問題紙を開いてはいけない。
2. 自分が志望する「専攻名」「講座名」が、下欄に正しく表示されているか確認すること。
3. 解答用紙は、出題番号（＝出題内容）ごとに1枚である。4題を選択解答することになるため、解答用紙は合計4枚になる。
4. 解答用紙には必ず、「受験番号」「科目記号」「出題番号・出題内容」を記入すること。記入しなかった場合は無効となることもあるので注意すること。
5. 別紙の「選択した出題内容記入票」は、答案とともに回収するので、試験終了までに記入を終えること。
6. 問題紙によっては複数ページにわたるものがあるので注意すること。
7. 試験開始の合図があったらまず最初に、問題紙に落丁、印刷の不鮮明等がないか確かめること。

専攻名： 海洋応用生命科学専攻
 講座名： 生物資源化学講座

科目記号	科目名	出題番号	出題内容	備考
J	生物資源化学	311	分子栄養化学	出題番号311, 312, 321, 322, 331, 332, 341, 342の計8題から、4題を選択解答
		312	分子栄養化学	
		321	機器分析化学	
		322	機器分析化学	
		331	天然物化学	
		332	天然物化学	
		341	資源有機化学	
		342	資源有機化学	

科目記号	科目名
J	生物資源化学

出題内容：分子栄養化学

出題番号 311

シグナル伝達に関する以下の問いに答えなさい。

- (1) 遺伝子発現を制御する上で、シグナル伝達は重要な役割を担っている。シグナル伝達の主な担い手はシグナル分子と受容体（レセプター）であるが、この受容体の役割について説明しなさい。(10点)
- (2) タンパク質のリン酸化反応がシグナル伝達に利用されることが多いが、その理由を説明しなさい。また、リン酸化反応を受ける主なアミノ酸の特徴を示しなさい。(15点)

出題番号 312

カロテノイドに関する以下の問いに答えなさい。

- (1) カロテノイドの化学構造の特徴について説明しなさい。(5点)
- (2) 植物や藻類中のカロテノイドの主な役割について説明しなさい。(10点)
- (3) 褐藻カロテノイド、フコキサンチンの栄養機能性について説明しなさい。(10点)

出題内容：機器分析化学

出題番号 321

電磁波を用いた分光分析は有機化学だけでなく様々な分野で重要な機器分析法である。分光分析について以下の問いに答えなさい。(各5点)

- (1) 電磁波を波長によって分類し、エネルギーの高い順に並べなさい。
- (2) 赤外分光法は試料分子中の特徴的な共有結合の有無を検出するのに有効である。その特徴を利用して天文学や食品分野で水の検出などにも用いられる。赤外分光法で判別できる結合の種類とその特徴的な吸収について知るところを述べなさい。
- (3) 核酸の純度を求める簡便な方法として、紫外分光法が用いられる。260 nm と 280 nm の吸光度の比である A_{260}/A_{280} が、核酸試料へのタンパク質の混入の度合いを示す指標となる。その理由を発色団、タンパク質・核酸の構造およびモル吸光係数の観点から説明しなさい。
- (4) 環境水中のアンモニア態窒素 (NH_4^+ と NH_3) は特徴的な紫外吸収を示さないが、フェノール存在下で酸化処理を行い青色のインドフェノール (吸収極大 640 nm) へと変換する事で間接的に定量可能である。重量濃度 1 ppm の塩化アンモニウム (分子量 53.5) 水溶液をインドフェノール法で測定した時、640 nm の吸光度は 0.5 であった。インドフェノールの 640 nm におけるモル吸光係数を計算過程を含めて答えなさい (有効数字 3 桁)。
- (5) 緑色蛍光タンパク質やウミホテルルシフェラーゼなど発光海洋生物由来の蛍光・発光タンパク質は生物学研究に広く用いられている。蛍光と生物発光の違いについて説明するとともに、励起光と蛍光および紫外吸収スペクトルの関係について説明しなさい。

出題番号 322

ラジオ波領域の電磁波を用いる核磁気共鳴 (NMR) 分光法は情報量の多さから、有機化合物の構造解析で多用される。水素原子核 (^1H) NMR スペクトルに関して以下の問いに答えなさい。(各5点)

- (1) 積分値と呼ばれるピーク面積について知るところを説明しなさい。
- (2) 異なる水素原子核が異なるケミカルシフトを示す理由について説明しなさい。
- (3) ピークの分裂パターンからわかる事について説明しなさい。
- (4) ピークの分裂の幅 (結合定数) からわかる事について説明しなさい。
- (5) 酢酸エチル ($\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$) の ^1H NMR スペクトルの概要を図示し、それぞれのピークがどの水素に相当するか示しなさい。溶媒は CDCl_3 を用いるとする。

出題内容：天然物化学

出題番号 331

天然有機化合物について次の設問に答えなさい。

(1) 空欄に数字を入れ文章を完成させなさい。(5点)

グルコースは不斉中心が①_____個あるので②_____個の立体異性体が可能であるが、そのうち③_____組は鏡像異性体である。グルコースの立体異性体であるマンノースは④_____位の炭素原子が、またガラクトースは⑤_____位の炭素原子の立体配置が異なるエピマーである。

(2) 以下(ア) - (ウ) 文章を読み下線部に適切な用語を入れなさい。(2点×10, 計20点)

(ア) 天然有機化合物を分類する際にその生合成経路を考えることが多い。酢酸を構成単位として生合成される代表的な代謝物として①_____が、炭素数5のイソプレンが構成単位となっている②_____, 炭素数6+3からなる③_____を構成単位とする物質群は植物とバクテリアにより生合成され、必須アミノ酸④_____もその経路で生合成された化合物である。この生合成経路を⑤_____経路と呼ぶ。

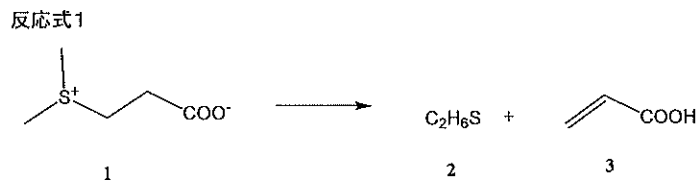
(イ) 海洋生物には多様な生理活性物質や機能を持つ化合物が含まれている。その中でも強力な毒であるフグ毒⑥_____は、神経細胞において膜電位の変化を引き起こす⑦_____に特異的に作用するので⑧_____として用いることができると考えられる。

(ウ) レクチンは真核生物細胞の表面に存在し⑨_____と総称される分子に結合するタンパク質である。⑨は細胞において⑩_____などの役割を持つとされる。レクチンは通常2か所以上の結合部位を持つので、細胞表面に⑨を持つ血球に作用させると血球が凝集するといった現象が観察される。

出題番号 332

各問いに答えなさい。

「磯の香り」の原因物質として構造式1の化合物が知られている。この化合物は分解することで構造式2や3の化合物を生成する(反応式1)。



(1) この反応はどのような反応に分類されるか、反応機構を書き説明しなさい。(10点)

(2) 分解生成物2の構造と物質名を書きなさい。(5点)

(3) 分解生成物3は生物に対し毒性を示す。なぜ毒性を示すのだろうか? 化合物3の化学反応性を考慮して、生体分子とどのような相互作用があるのかを考察しなさい。(10点)

出題内容：資源有機化学

出題番号 341

ベンゼンは Friedel-Crafts アルキル化反応により塩化アルキル **A** と反応してイソプロピルベンゼンを与える。この反応について設問に答えなさい。

- (1) 塩化アルキル **A** の構造と名称を書きなさい。(7点)
- (2) ベンゼンと直接反応する求電子試薬は何か。Friedel-Crafts 反応に使われる触媒と **A** との反応式を書いて、求電子試薬の構造を示しなさい。(7点)
- (3) 前問 (2) の求電子試薬とベンゼンとの反応で生成するカルボカチオンの構造を書きなさい。複数の共鳴構造が書ける場合はそれらの混成体として示しなさい。(7点)
- (4) ベンゼン、前問 (3) のカルボカチオン、イソプロピルベンゼンを芳香族と非芳香族とに分類しなさい。(4点)

出題番号 342

エタノール中、1-クロロ-1-メチルシクロヘキサンを KOH で処理する脱離反応について、以下の設問に答えなさい。ただし、本問では立体化学は考慮しないものとする。

- (1) 生成が期待される2つのアルケンの構造を書きなさい。さらに、Zaitsev 則から予想される主生成物と副生成物はそれぞれどちらのアルケンであるかを示しなさい。(7点)
- (2) この反応では E1 反応と E2 反応のどちらが起こると予想されるか、理由とともに述べなさい。(7点)
- (3) 上記 (1) のアルケンのうち1つを選び、そのアルケンが生成するに至る反応機構を書きなさい。(7点)
- (4) この反応で、基質の濃度を2倍かつ試薬の濃度を3倍にしたら反応速度は何倍になると予想されるか、理由とともに述べなさい。(4点)