

平成30年度東北大学大学院理学研究科化学専攻

博士課程前期2年の課程入学試験

化 学

平成29年8月23日(水) 14:30 ~ 17:00

注意事項

1. 試験開始の合図まで問題冊子を開かないこと。
2. 本試験問題は次の各問題群よりなる。**4つの問題群のうちから3つを選択して解答せよ。**

4 (☐ 4 A、 ☐ 4 B)

5 (☐ 5 A、 ☐ 5 B)

6 (☐ 6 A、 ☐ 6 B)

7 (☐ 7 A、 ☐ 7 B)

3. 各問題の解答は、それぞれ指定した解答用紙に記入すること。選択した問題の解答用紙のおもて左上の問題番号をそれぞれ○で囲むこと。○印のない答案は採点しないことがあるので注意すること。また、別紙の選択届(黄色用紙)に選択した解答群を明記し、解答用紙とともに提出すること。

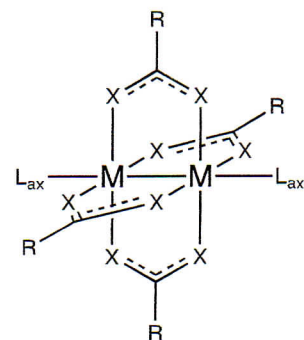
4. 試験開始後、全ての問題用紙が揃っているかどうかを確認すること。なお、本冊子に落丁、乱丁、印刷不鮮明の箇所などがある場合は申し出ること。

5. 問題冊子は持ち帰ってよい。

余 白 (メモ用紙)

4 A (解答用紙) 4 A に解答せよ

I 構造 A は、 σ 、 π および δ 型の金属—金属結合を持つ水車型二核錯体の基本骨格である。なお、構造内の X は O もしくは S, L_{ax} は軸位配位子を表し、 L_{ax} については金属によって実在しない場合もある。また、金属—金属結合がない場合もある。以下の問 1 から問 4 に答えよ。



構造 A

問 1 M が 9 族のロジウム(II)イオン (Rh^{2+}) のときの予想される金属—金属結合の結合次数を答えよ。また、その金属—金属結合に関係する最高被占分子軌道(HOMO)はどのような軌道かを、結合性か反結合性かも明確にして答えよ。

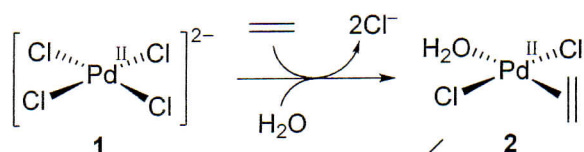
問 2 M が 6 族のモリブデン(II)イオン (Mo^{2+}) のとき、Mo 間距離は M が Rh^{2+} のときの Rh 間距離に比べて短い。その理由を答えよ。

問 3 M が 8 族のルテニウム(II)イオン (Ru^{2+}) のとき、錯体は全スピン量子数 $S=1$ の常磁性を示す。そのようなスピン状態を示す理由を答えよ。

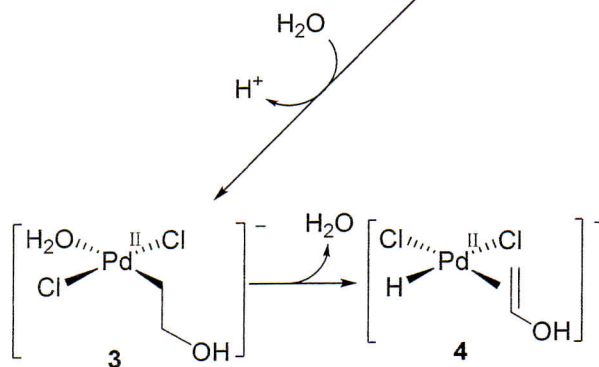
問 4 M が 10 族の白金(II)イオン (Pt^{2+}) のときの予想される金属—金属結合の結合次数を答え、そのように考える理由を記せ。

II 右下のスキームは、エチレンの酸化によるアセトアルデヒドの製造法であるヘキスト—ワッカー法の触媒反応機構の一部を抜き出したものである。この一連の反応について、問 5 から問 8 に答えよ。

問 5 1→2 の反応では、2 つのクロリド配位子がエチレン配位子と水配位子に置換され、トランス型の 2 が生成する。生成した錯体の幾何異性化は起きないとする、2 が生成するためには、エチレンと水はどのような順序でクロリド配位子を置換していると考えられるか。理由を示して簡潔に説明せよ。



問 6 錯体 2 のエチレン配位子の金属に対する結合は、(a) σ 供与結合および(b) π 逆供与結合からなっている。それぞれの結合にはエチレン分子のどの分子軌道が使われているか。各々の分子軌道の概形をエチレン分子の構造式上に描き、それらの下に分子軌道の名称(例： σ^* 軌道)を記せ。



スキーム

問 7 ヘキスト—ワッカー法で鍵となる反応の一つは、配位したエチレンに対する水分子の攻撃(2→3)である。エチレンは水と温和な条件では反応しないが、このパラジウム触媒存在下では 2→3 の反応は温和な条件で進行する。この反応が活性化される理由を簡潔に説明せよ。

問 8 3→4 の反応で、有機配位子上で起こる反応は何と呼ばれるか。反応の名称を答えよ。

4 B (解答用紙 4 B に解答せよ)

I 以下の問1から問3に答えよ。

問1 図1に、原子Aおよび酸素(O)からなるルチル構造の単位格子における、各Z値での原子配列を示す。原子Aおよび酸素の配位数をそれぞれ答えよ。

問2 図1で表されるルチル構造の化学式をAとOを使って書け。

問3 半導体に適切な不純物元素をドーピングすると、半導体中に電子もしくは正孔(ホール)が生じる。

つぎの(a)から(c)で示した物質がn型半導体かp型半導体かを、簡単な理由と共に答えよ。

(a) BをドーピングしたSi (b) Snをドーピングした In_2O_3 (c) NをドーピングしたZnO

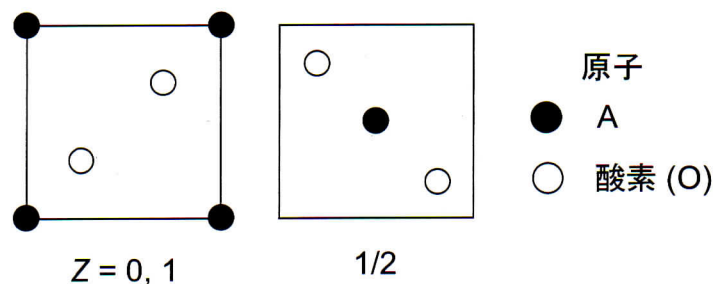


図1 ルチル構造の単位格子。Zは分率座標を表し、 $Z = 0, 1$ はそれぞれ単位格子の底面、上面に相当する。

II 以下の問4に答えよ。

問4 図2に、ケイ素(バンドギャップ = 1.1 eV)に 5×10^{18} 個 cm^{-3} の量のヒ素(As)を添加した半導体のバンド構造を示す。 E_C , E_V は、それぞれ伝導帯の最低準位、価電子帯の最高準位を表す。また、 E_D は、ヒ素が禁制帯に形成した不純物準位を表し、 E_C から $x \text{ eV}$ ($0 < x < 0.1$) 下位に位置する。この半導体について以下の問いに答えよ。

(1) 0 Kにおいてヒ素のイオン化している割合を求めよ。

(2) 0 Kにおいて伝導帯の電子の濃度 (cm^{-3}) を求めよ。

- (3) 図 3 にこの半導体の伝導帯の電子の濃度と温度の関係を示した。ヒ素が低温からイオン化することがわかる。低温領域での伝導帯電子の濃度 $n(\text{cm}^{-3})$ と温度 $T(\text{K})$ の関係は、次の式で近似される。

$$n = n_D \exp\left(-\frac{E_C - E_D}{k T}\right)$$

ここで $n_D(\text{cm}^{-3})$ は、ヒ素の濃度である。 k はボルツマン定数である。図 3 の点線で示した範囲における温度と伝導帯電子の濃度の関係から x の値を有効数字一桁で求めよ。また、計算過程を簡潔に示せ。ただし、 $k = 8.6 \times 10^{-5} \text{ eV K}^{-1}$ 、 $\ln 10 = \log_e 10 = 2.3$ とする。

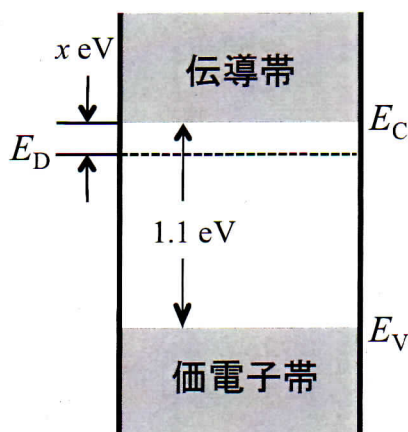


図 2 ヒ素を添加したケイ素半導体のバンド構造。

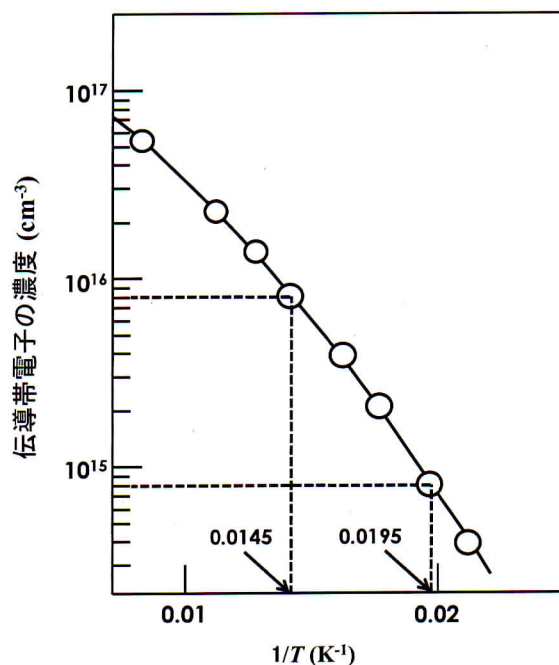


図 3 ヒ素を添加したケイ素半導体の温度による伝導帯電子の濃度の変化。

- Ⅲ ウラン及びウラン系列に関わる以下の問 5 から問 7 に答えよ。数値で解答する場合の有効数字は二桁とし、アボガドロ定数 $= 6.0 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 、 $\ln 2 = \log_e 2 = 0.69$ とする。

問 5 次の文章中の空欄 ア から オ に適当な語句を入れよ。

^{238}U (半減期 4.5×10^9 年) は ア 壊変により ^{234}Th (半減期 24.1 日) になる。この際、高速の イ の原子核が放出される。その後、 ウ 壊変を 2 回繰り返して ^{234}U (半減期 2.5×10^5 年) が生成する。この ウ 壊変を起こした時には エ と オ が放出される。

問 6 地殻中には 2.4 ppm (wt/wt) の ^{238}U が含まれている。地殻試料 1.0 g 中の ^{238}U の放射能を求めよ。
単位も書け。なお, ^{238}U の半減期は 1.4×10^{17} 秒 (4.5×10^9 年) として用いてよい。

問 7 天然に産するウランの同位体には ^{238}U , ^{234}U の他に ^{235}U (半減期 7.0×10^8 年) がある。 ^{235}U と ^{238}U の同位体比 ($^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$) は, それぞれの半減期が異なるために古代と現代では異なる。現在の同位体比の 4 倍だったのは今から何億年前か答えよ。

5 A (解答用紙 **5 A** に解答せよ)

以下の文章を読み、問 1 から問 5 に答えよ。

光による分子の状態間遷移を考察する。光が無いとき、この分子のハミルトニアンは $H^{(0)}$ であり、エネルギー固有値が E_1, E_2 (ただし、 $E_1 < E_2$ とする) である 2 つの状態しか取らないと仮定する。これらの状態の分子の波動関数 Ψ_1, Ψ_2 はそれぞれ、時間に依存しない波動関数 ϕ_1, ϕ_2 を用いて、

$$\Psi_1(t) = \phi_1 e^{-\frac{iE_1 t}{\hbar}}, \quad \Psi_2(t) = \phi_2 e^{-\frac{iE_2 t}{\hbar}} \quad (1)$$

と表される。ここで、 $\hbar = h/2\pi$ であり、 h はプランク定数である。入射光の電場成分 $\mathbf{E}$ を

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos 2\pi \nu t \quad (2)$$

と表す。ここで、 ν は光の振動数、 $\mathbf{E}_0$ は電場のベクトルである。分子の双極子モーメントを $\boldsymbol{\mu}$ とすると、分子と光の相互作用に関するハミルトニアンは

$$H^{(1)} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E} \quad (3)$$

で表される。光と相互作用している分子は時間に依存するシュレーディンガー方程式

$$H\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (4)$$

に従う。ここで H は

$$H = H^{(0)} + H^{(1)} \quad (5)$$

である。(4)式の解を(1)式の波動関数の重ね合わせ(線形結合)で表せば、

$$\Psi(t) = c_1(t)\Psi_1(t) + c_2(t)\Psi_2(t) \quad (6)$$

となる。初期状態($t = 0$)で全ての分子が状態 1 にあり、また波動関数は全て規格化されているとする。(ア)時刻 t までに状態が 1 から 2 へ遷移した確率を P とする。いくつかの近似を行って計算を行うと、確率 P は、

$$P \propto |\mathbf{E}_0 \cdot \boldsymbol{\mu}_{12}|^2 \cdot \frac{\sin^2[(E_2 - E_1 - h\nu)t/2\hbar]}{[E_2 - E_1 - h\nu]^2} \quad (7)$$

と表すことができる。ここで $\boldsymbol{\mu}_{12}$ は

$$\boldsymbol{\mu}_{12} = \int \phi_2^* \boldsymbol{\mu} \phi_1 d\tau \quad (8)$$

で与えられ、遷移双極子モーメントと呼ばれる。

問 1 時間に依存した摂動がない状態 ($H = H^{(0)}$) で、(4)式の時間に依存するシュレーディンガー方程式と(1)式の波動関数 Ψ_1 から、時間に依存しないシュレーディンガー方程式を導け。導出の過程も書くこと。

問2 (1)式の波動関数 Ψ_1 が表す存在確率密度は時間に依存しないことを示せ。

問3 下線部(ア)に関し、確率 P に相当する量を下記(i)から(vi)の中よりひとつ選び、その番号を書け。

- (i) $c_2(t)$ (ii) $|c_2(t)|^2$ (iii) $c_1(t) + c_2(t)$
 (iv) $c_1(t) - c_2(t)$ (v) $|c_1(t) + c_2(t)|^2$ (vi) $|c_1(t) - c_2(t)|^2$

問4 下記の空欄 (a), (b), (c) に入る適切な式を記せ。

式(7)における振動数依存項

$$f(\nu) = \frac{\sin^2[(E_2 - E_1 - h\nu)t/2\hbar]}{[E_2 - E_1 - h\nu]^2}$$

を振動数 ν に対してプロットすると、その概形は図1のようになる。図中の横軸座標中心の値は (a) である。また、図中のバンド幅 $\Delta\nu$ を時間 t の関数として求めると、 $\Delta\nu =$ (b) となる。 $\Delta\nu$ を対応するエネルギー幅 ΔE に換算すると、光の照射時間 t と ΔE の間には $\Delta E \cdot t =$ (c) の関係が成り立ち、光の照射時間によりバンド幅が変化することが分かる。

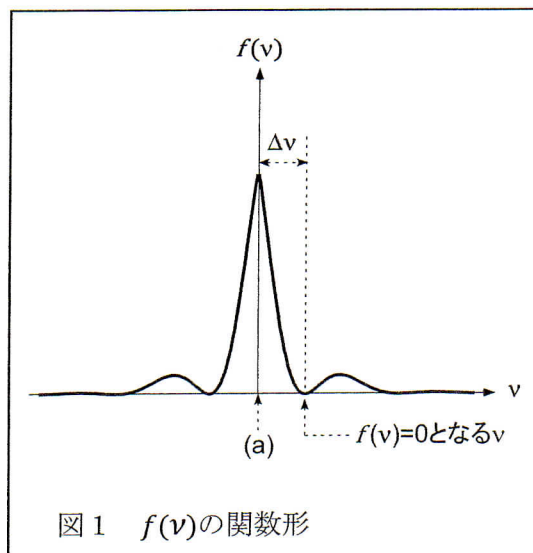


図1 $f(\nu)$ の関数形

問5 光学遷移の選択則は、(8)式の遷移双極子モーメントから導かれる。

A. 光学遷移が許容となるためには、一般に遷移双極子モーメントに対してどのような条件が課されるかを答えよ。

B. 1個の電子が x 軸上で $x = -a$ と $x = a$ の間に閉じ込められている系を考える。この電子の波動関数は、 n を正の整数として、

$$\phi_n(x) \propto \sin \frac{n\pi x}{2a} \quad (n \text{ が偶数}), \quad \phi_n(x) \propto \cos \frac{n\pi x}{2a} \quad (n \text{ が奇数})$$

と表すことができる。ここで光の吸収または放出による、準位 $n = n_1$ から準位 $n = n_2$ への遷移の選択則は、 $n_2 - n_1 =$ (d) となる。

空欄 (d) にふさわしい語句を以下の(i)から(iii)の中より選択してその番号を解答用紙に記入すると共に、その根拠を述べよ。ただし、この系の双極子モーメントは $\mu = -ex$ (e は電気素量) と表される。また、この系がもつ対称性を根拠を述べる際に利用せよ。

- (i) 偶数 (ii) 奇数 (iii) 偶数および奇数

5 B (解答用紙 5 B に解答せよ)

以下の文章を読み、問 1 から問 4 に答えよ。

真空中で固体試料表面に分子を吸着させた後に、昇温によって分子を脱離させる。脱離した分子は真空中に放出され再び吸着しないと仮定する。

ある時刻 t に、表面上の単位面積あたりに存在する分子の数を $\theta(t)$ とし、単位時間あたり、単位面積あたり表面から脱離する分子の数を $Q(t)$ とする。このとき $Q(t)$ および $\theta(t)$ は(1), (2)式の関係を満たす。

$$Q(t) = -\frac{d\theta(t)}{dt} \quad (1)$$

$$-\frac{d\theta(t)}{dt} = k_n \{\theta(t)\}^n \quad (2)$$

ここで n は反応次数、 k_n は速度定数である。

問 1 反応次数 $n=2$ のとき、以下の(3)式で表される $\theta(t)$ が(2)式を満たすことを示せ。
ただし、 $\theta_0 = \theta(0)$ である。

$$\theta(t) = \frac{\theta_0}{1 + \theta_0 k_2 t} \quad (3)$$

問 2 反応次数 $n=2$ のとき、 $Q(t)$ の平方根の逆数 $1/\sqrt{Q(t)}$ を考えると、その時間 t に対する依存性の実験結果の解析が容易となる。このとき、 $1/\sqrt{Q(t)}$ が

$$\frac{1}{\sqrt{Q(t)}} = \sqrt{k_2} t + \frac{1}{\sqrt{k_2} \theta_0} \quad (4)$$

と表されることを示せ。

問 3 $n=2$ の場合をさらに考察してみよう。実験値より $1/\sqrt{Q(t)}$ を時間 t の関数として求め

ることが出来る。その傾きは(4)式から $\sqrt{k_2}$ であり、それより k_2 が導出される。試料表面に吸着した気体分子は、試料を昇温することで、熱活性過程により脱離する。したがって速度定数 k_2 はアレニウスの式に従う。

$$k_2 = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (5)$$

ここで、 A は頻度因子、 E_a は活性化エネルギー、 R は気体定数、 T は温度である。

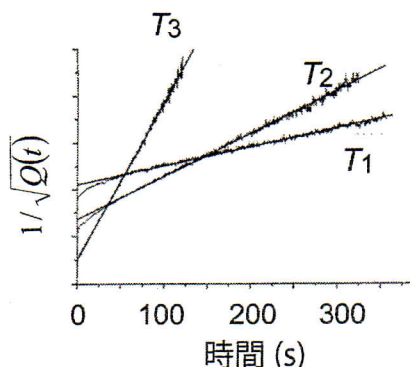


図 1. 3つの異なる温度 (T_1, T_2, T_3)

における $1/\sqrt{Q(t)}$ と時間 t の関係の測定結果。

(a) 図 1 は、温度 926 K, 847 K, 781 K の3つの温度で測定した結果である。 T_1, T_2, T_3 はそれぞれどの温度に相当するか答えよ。

(b) 温度 870 K, 800 K, 741 K で k_2 を求める実験を行った。それぞれの温度の逆数は、 $1.15 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, $1.25 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, $1.35 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ であり、対応する $\ln k_2$ は -13.0 , -15.0 , -17.0 と求められた。これより活性化エネルギー E_a を求めよ。気体定数 R として $8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ を用いて、答えは kJ mol^{-1} 単位で示せ。

問 4 脱離反応の反応次数は吸着構造や脱離のメカニズムによって変化する。例えば、分子の間に相互作用がなければ、脱離する分子の数は表面に有る分子の数 $\theta(t)$ と比例し、反応次数は $n=1$ である。次の A から C に示した脱離反応の次数 n を答え、かつその理由も述べよ。(図 2 を参照)

- A 昇温とともに吸着分子は表面上を自由に動き回り、2つの分子が反応して脱離する場合。
- B 吸着分子がすべて1次元の鎖の形状をなし、真空への脱離が鎖両端の分子に限られる場合。ただし、鎖の内側の分子は脱離することがなく、最初形成された鎖は十分に長く、実験中は鎖の長さが0になることはないとは仮定する。
- C 吸着分子がすべて2次元の正方形の島を形成しており、真空への脱離が島の最も外の列にある分子に限られる場合。ただし、内側の分子は脱離することがなく、最初形成された島は実験中に面積が0となることはないとは仮定する。また、全部の島は同じ大きさであり、分子が脱離した後、常に正方形に近い形を保つとする。

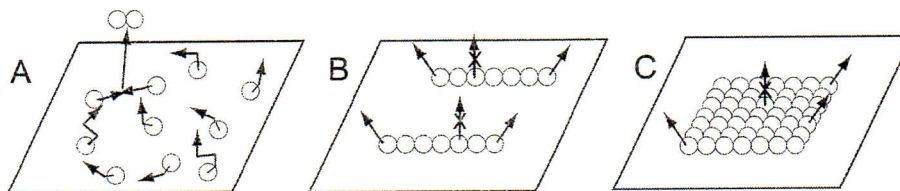
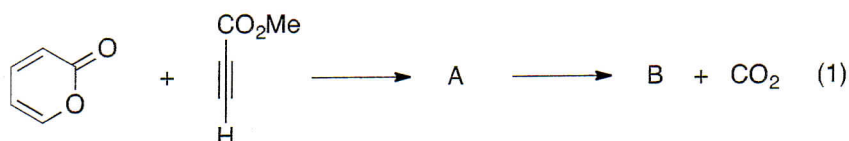


図 2. 表面上からの分子脱離のモデル。B, C の $\times$ のついた矢印は1次元鎖の内側や、2次元正方形の島の内部からは脱離は生じないことを示している。

6 A (解答用紙 6 A に解答せよ)

以下の問 1, 問 2 に答えよ。

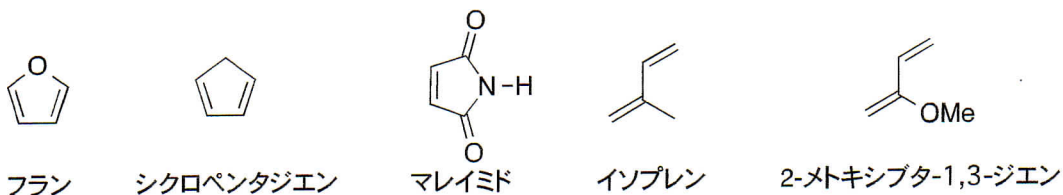
問 1 ジエンラクトンとアセチレンカルボン酸メチルエステルを反応させると化合物 A が得られた。これを加熱すると二酸化炭素を発生しながら化合物 B が得られた (式 1)。以下の(a)と(b)に答えよ。



(a) 化合物 A, B の構造を置換基の位置に注意して記せ。

(b) 化合物 A から化合物 B が生成する反応機構について, 電子対の流れを表す巻矢印を用いて記せ。

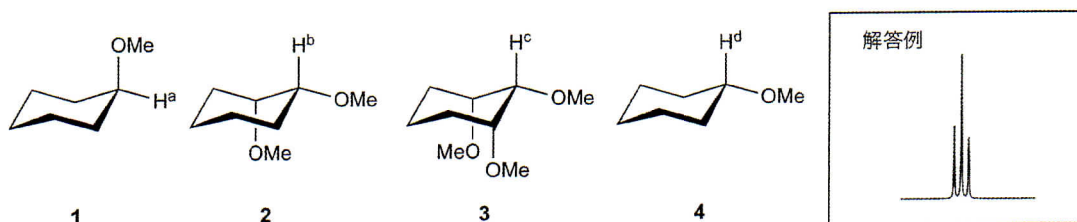
問 2 フランとマレイミドの Diels-Alder 反応は, 25 °C ではエンド体が主生成物として得られるのに対し, 90 °C ではエキソ体が主生成物である。またエンド体を 90 °C に加熱するとエキソ体に異性化する。これに対し, シクロペンタジエンとマレイミドの Diels-Alder 反応では, 温度に関わらずエンド体, エキソ体のうち的一方が主生成物として得られる。以下の(a)から(f)に答えよ。



- フランとマレイミドの Diels-Alder 反応生成物のエンド体, エキソ体を立体がわかるように記せ。
- フランとマレイミドの Diels-Alder 反応生成物のエンド体, エキソ体のうち, 主生成物の温度依存性から考えて, どちらが熱力学的に安定かを答えよ。またその理由を, 構造を書いて説明せよ。
- シクロペンタジエンとマレイミドの Diels-Alder 反応では, エンド体, エキソ体のどちらが主生成物として得られるか, その理由とともに答えよ。
- フランとマレイミドの Diels-Alder 反応で温度により生成物が異なる理由について, エネルギー図を用いて説明せよ。
- Diels-Alder 反応において, フランはシクロペンタジエンよりもジエンとしての反応性が低い。その理由を答えよ。
- Diels-Alder 反応において, イソプレンと 2-メトキシブタ-1,3-ジエンはどちらがジエンとしての反応性が高いか, その理由とともに答えよ。

6B (解答用紙 6B に解答せよ)

問1 以下に示した配座のシクロヘキサン誘導体 **1** から **4** において、水素原子 H^a から H^d はそれぞれ異なる多重度の 1H -NMR シグナルを与える。解答例に従って、 H^a から H^d の 1H -NMR シグナルを多重度がはっきり分かるようにそれぞれ図示せよ。ただし遠隔カップリングは考えなくてよい。



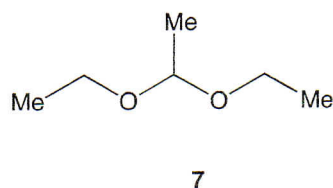
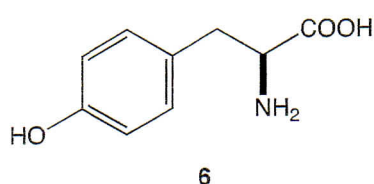
問2 化合物 **5** ($C_9H_8O_4$) を重水 (D_2O) で処理し、交換性プロトンを重水素置換した後に測定した 1H -NMR および ^{13}C -NMR のデータを以下に示した。また、 1H -NMR において、 δ 7.52 および δ 7.03 の二つのシグナル間に NOE 相関が認められた。これらのデータに基づいて、化合物 **5** の構造を示せ。また、 1H -NMR の各シグナルを帰属せよ。

化合物 **5** :

1H -NMR (400 MHz): δ 7.52 (1H, d, $J = 16.4$ Hz), 7.03 (1H, d, $J = 1.5$ Hz), 6.92 (1H, dd, $J = 8.1$, 1.5 Hz), 6.77 (1H, d, $J = 8.1$ Hz), 6.22 (1H, d, $J = 16.4$ Hz).

^{13}C -NMR (100 MHz): δ 171.4 (1C, C), 149.3 (1C, C), 146.8 (1C, CH), 146.7 (1C, C), 127.8 (1C, C), 122.8 (1C, CH), 116.4 (1C, CH), 115.8 (1C, CH), 115.1 (1C, CH).

問3 化合物 **6** および **7** の 1H -NMR スペクトルを、多重度とおおよその化学シフト値がわかるように各々図示せよ。ただし、 1H -NMR スペクトル測定前に、各化合物中の交換性プロトンを重水素置換したものとする。メチレン基に属する二つの水素原子に特に注意すること。



7 A (解答用紙 7 A に解答せよ)

以下の I および II の文章を読み、問 1 から問 8 に答えよ。

I. ホルモンは内分泌腺で合成された後、主に血液により輸送されて標的細胞の受容体と結合することにより生理作用を発揮する。膵臓において内分泌腺として働く (a) には 3 種類の細胞が存在し、それぞれ特定のホルモンを分泌する。 α 細胞はグルカゴン、 β 細胞はインスリン、 δ 細胞は (b) を分泌する。インスリンは高血糖値時に分泌され、肝臓、筋肉、脂肪細胞においてグルコースの取込み、および⁽ⁱ⁾グリコーゲンの合成を促進する。インスリンを産生する β 細胞の減少や機能低下は代表的な生活習慣病である (c) の原因となる。一方、グルカゴンは低血糖値時に分泌され、肝臓の細胞に働きかけて⁽ⁱⁱ⁾グリコーゲンの分解を促進し、糖新生によるグルコース産生と血液への放出を促進する。副腎髄質からは⁽ⁱⁱⁱ⁾アミノ酸誘導体のホルモンであるアドレナリン (エピネフリン) とノルアドレナリン (ノルエピネフリン) が分泌される。アドレナリンが標的細胞のアドレナリン β 受容体に結合するとそれと共役している (d) により (e) が活性化され、その結果セカンドメッセンジャーである (f) の細胞内濃度が上昇する。そして (f) により活性化する (g) が標的タンパク質をリン酸化することによりその活性を制御し、最終的に肝臓や筋肉においてグリコーゲン分解を促進する。副腎皮質からは^(iv)副腎皮質ステロイドホルモンであるグルココルチコイドやミネラルコルチコイドが合成・分泌される。グルココルチコイドは糖の代謝に対してインスリンとほぼ逆の効果を示す。

問 1 (a) から (g) に当てはまる語句をそれぞれ答えよ。

問 2 下線部(i)に関して、肝臓や筋肉においてグルコース分子はそのまま貯蔵されずに、グルコースが重合して高分子となったグリコーゲンとして貯蔵される。グルコースを重合体であるグリコーゲンに変換して貯蔵することにより得られる利点について簡潔に答えよ。

問 3 下線部(ii)に関して、グリコーゲンの分解によりグルコース 1-リン酸の産生、グルコース 6-リン酸への変換を経てグルコースが産生する。一方グルコースからグルコース 6-リン酸、グルコース 1-リン酸へと変換された後、UDP-グルコースを経てグリコーゲンが合成される。このグリコーゲンの分解と合成において異なる経路を使う理由を述べよ。

問 4 下線部(iii)に関して、アドレナリン、ノルアドレナリンの合成経路の出発分子であるアミノ酸を答えよ。

問 5 下線部(iv)に関して、インスリンやグルカゴンは細胞膜に受容体が存在するが、ステロイドホルモンは細胞質に受容体が存在する。これらの受容体の細胞内局在の違いについて考えられる要因を、ホルモンの化学的性質から説明せよ。

II. 以下の実験手順により、タンパク質の発現・精製を行った。

[実験手順]

- ① 遺伝子組み換え技術を用いて、タンパク質 A をコードする DNA 配列をプラスミドベクターに組み込んだ。このプラスミドにはタンパク質 A の遺伝子の他に、(v)アンピシリン耐性遺伝子 amp^R が含まれている。
- ② このプラスミドを用いて、大腸菌を形質転換させた。
- ③ 形質転換した大腸菌コロニーを液体培地に植菌し、37 度で振とう培養した後、遠心分離によりペレットを得た。
- ④ 大腸菌ペレットを緩衝液に懸濁させた後に破碎し、(vi)タンパク質 A を精製した。

問 6 下線部(v)について、本実験においてアンピシリン耐性遺伝子はどのような目的で用いられるのか、簡潔に答えよ。

問 7 下線部(vi)について、あるクロマトグラフィーによるタンパク質の精製に関する次の文章を読み、空欄（ ア ）から（ キ ）に当てはまる語句を答えよ。

タンパク質精製において汎用される（ ア ）クロマトグラフィーは、化学的に不活性な固定相に対して（ イ ）的に結合したタンパク質と溶液中の（ ウ ）との交換を溶出の基本原則とする。固定相に用いる樹脂は、負に帯電した（ エ ）と、正に帯電した（ オ ）に分類される。タンパク質を精製するには、まず固定相を詰めたカラムにタンパク質の混合物を吸着させる。続いて、カラムに適当な組成の緩衝液を流すと、固定相への親和性が低いタンパク質ほどカラム内を速く移動し、溶出される。固定相に強く結合したタンパク質は、より高い（ カ ）濃度あるいは異なる（ キ ）の緩衝液に変えることによって、段階的に溶出される。

問 8 真核生物由来の遺伝子からタンパク質を細菌などの原核宿主で生産する際に、一般的に考慮すべき点を 2 つ挙げよ。

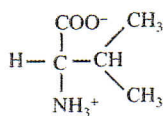
7 B (解答用紙 7 B に解答せよ)

I および II に答えよ。

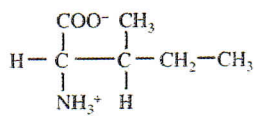
I. タンパク質に関する次の問 1 から問 5 に答えよ。

問 1 タンパク質の構造を安定化させる力 (相互作用) を 3 つ挙げよ。

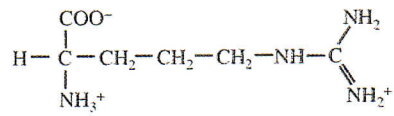
問 2 水溶性タンパク質の表面よりも分子内部に存在する割合が高いアミノ酸残基としてふさわしいものを以下の 5 つから 2 つ選び、その記号を答えよ。



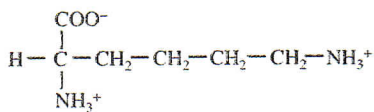
(a) バリン



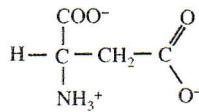
(b) イソロイシン



(c) アルギニン



(d) リシン



(e) アスパラギン酸

問 3 分子シャペロンの一般的な性質の記述として次の各文が正しいか誤っているかを判断し、それぞれの文について正あるいは誤のいずれかを選択して丸で囲め。

- (a) 分子シャペロンは、一部あるいは全体がほどけたタンパク質のポリペプチド鎖に結合し、タンパク質が誤った立体構造に折りたたまれたり、凝集して沈澱するのを防ぐ。
- (b) 分子シャペロンの多くは、ATP の ADP と P_i (無機リン酸) への加水分解を触媒する。
- (c) 分子シャペロンの多くは、高温で誘導合成される。
- (d) 分子シャペロンは、ポリペプチド鎖の露出した親水性の領域に結合する。

問 4 電子顕微鏡で真核生物の細胞内を観察すると小胞体膜上に多数のリボソームが観察される。これらのリボソームが合成していると考えられるタンパク質の種類を 1 つ答えよ。

問 5 真核生物では、1 つの遺伝子からアミノ酸配列が異なるタンパク質が合成される場合がある。このようなことを可能にする仕組みを 2 つ挙げ、簡単に説明せよ。

II. グルコース代謝に関する次の文章を読み、問6から問8に答えよ。

多くの真核生物ではグルコースが細胞にとって主要なエネルギー源になっている。酸素が十分に存在する条件下では、グルコースは酸素分子で完全に酸化され（ア）と水を生じる。細胞内ではこの反応を何段階かの反応に分けて行う。解糖系ではグルコースが10段階の酵素反応によって炭素3個のピルビン酸2分子に分解され、それに伴いATP2分子とNADH2分子を生じる。その後、解糖系で生成したピルビン酸は酸素濃度の違いによって異なる運命をたどる。

激しく活動している筋肉など酸素濃度が低い条件下ではピルビン酸は（イ）へと還元される。これにともない、NADHが（ウ）に酸化される。一方、酸素が十分に存在する条件下では、解糖で生じるピルビン酸は（エ）のマトリックスに運ばれる。ここでピルビン酸デヒドロゲナーゼ複合体の作用によってピルビン酸からアセチル CoA が作られる。この過程で NADH が産生されるとともに（ア）が放出される。アセチル CoA としてクエン酸サイクルに入ったアセチル基は8つのステップを経て2分子の（ア）に酸化される。その過程でNADH 3分子、FADH₂ 1分子、高エネルギー化合物（GTP または ATP）1分子が産生される。

このようにして生成したNADHやFADH₂などの還元型補酵素は（エ）の内膜に存在する（オ）に渡される。（オ）を通った電子は、最終的には分子状酸素を水へと還元する。（オ）を電子が移動するとき（カ）が汲み出され（エ）の内膜の内外に（カ）の濃度勾配ができる。内膜上に存在する（キ）と呼ばれる酵素は、この化学勾配の自由エネルギーを使ってADPとP_iからATPを合成する。

問6 文中の空欄（ア）から（キ）に当てはまる適切な語句を答えよ。

問7 クエン酸サイクルあるいはその中間体はグルコース代謝以外の目的にも使われる。その例を2つ挙げよ。

問8 酵母が嫌氣的条件下で増殖する時には、好氣的条件下よりもはるかに多量のグルコースを消費する。この原因として考えられることを述べよ。