

令和3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

令和2年8月26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 (A、 B)
5 (A、 B)
6 (A、 B)
7 (A、 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 および II の文章を読み、以下の問 1 から問 8 に答えよ。

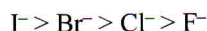
I. 次の①と②の配位子置換反応についての記述を読み、以下の問 1 から問 4 に答えよ。

① Ru^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} の 6 配位水和金属錯体において配位した水分子の交換反応速度定数 $k_{\text{H}_2\text{O}}$ は、



の順に大きくなる。

② 6 配位 Co^{3+} 錯体 $[\text{CoX}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ ($\text{X} = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$) の加水分解反応 ($[\text{CoX}(\text{NH}_3)_5]^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+} + \text{X}^-$) の $k_{\text{H}_2\text{O}}$ は、



の順に小さくなる。

問1 ①について、 Mn^{2+} 水和錯体の $k_{\text{H}_2\text{O}}$ を基準にしたとき、 Ru^{2+} のそれが小さく、 Cu^{2+} が大きい理由を述べよ。

問2 ②について、この傾向はハロゲンイオンの特徴から考えると、どのように説明されるか。

問3 一般に、配位子の置換反応速度はその錯体の安定度定数とは直接関係ない。それはなぜか説明せよ。

問4 問3の事実にも拘わらず、②の置換反応速度は錯体の安定度定数と線形的な関係がある（水和反応速度定数が大きい場合、その錯体の安定度定数が小さい）。このことから、②の反応機構の特徴を述べよ。

II. ツァイゼ塩 $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$ は最も古く発見された有機金属化合物の一つである。この錯体において、エチレンが白金にどのように結合しているかについて大論争が展開されたが、X 線結晶構造解析によりエチレンの C—C 二重結合の部分で side-on 型に配位していることが明らかにされた。その結合は Dewar-Chatt-Duncanson モデル (DCD モデル) で説明される。

問5 ツァイゼ塩の白金の 1) 総最外殻電子数、2) 酸化数および 3) d 電子数を答えよ。

問6 ツァイゼ塩のアニオン部分の立体構造を名称で答えよ。

問7 DCD モデルは、1) エチレン配位子からの金属への電子供与と 2) 金属からのエチレン配位子への電子逆供与からなる。その 2 つの軌道相互作用を示す模式図をそれぞれ描け。

問8 ツァイゼ塩とテトラシアノエチレンを配位子として持つ白金錯体 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}\{\eta^2\text{-(NC)}_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2\}$ を比べると、どちらが白金とエチレン配位子との結合が強いか。その理由と共に答えよ。

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 面心立方単位格子を図 1 に示す。格子点はすべて X 原子により占められている。面心立方格子には八面体空隙と四面体空隙が存在する。図 1 の面心立方格子の四面体空隙のすべてを Y 原子が占めると蛍石型構造ができる。この構造を持つ単位格子に存在する X 原子および Y 原子の総数をそれぞれ求めよ。

問 2 図 1 の面 ABDE に存在する Y 原子の数 (面 ABDE を横切る Y 原子の数) を求めよ。

問 3 この単結晶が面 ABDE に平行に研磨された 1 cm^2 の清浄な面を持つとき、この面にはいくつの Y 原子が存在するか。なお、X 原子の半径を $a\text{ nm}$ とする。また、X 原子の配列には最密充填が保たれているとする。

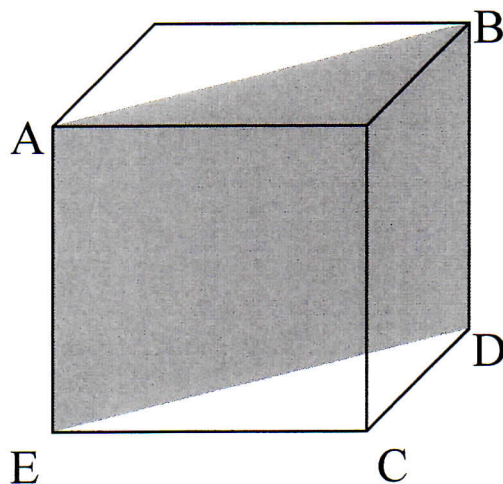


図 1 面心立方単位格子

II 以下の問 4 から問 6 に答えよ。

問 4 ケイ素、窒化ガリウム、および酸化亜鉛の価電子数は等しい。このうち、ケイ素は不透明な共有結合性結晶であるが、構成原子の電気陰性度の差が大きい窒化ガリウムや酸化亜鉛の結晶はイオン結合性結晶であり、可視光をほとんど吸収せず透明である。可視光を吸収しない理由をエネルギーバンド構造の観点から 30 字以内で説明せよ。

問 5 二酸化チタンは透明な結晶であるが、その性質や用途としてふさわしいものをすべて選んで記せ。

{金より低融点、光触媒、塩酸に可溶、色素増感太陽電池、可視光吸収、超親水性}

問 6 二酸化チタンにニオブをドーピングすると、電気をよく流す透明導電体となる。ニオブドーピング二酸化チタンが n 型半導体か p 型半導体か理由を含めて簡潔に書け。ただし、ニオブは 5 族元素である。

Ⅲ 水素の同位体に関する次の文章を読み、以下の問 7 から問 11 に答えよ。必要な場合には次の数値を用い、解答は有効数字 3 桁で表すとともに、計算過程も簡潔に示せ。なお、以下の質量はすべて原子質量単位 (u) で表す。

原子質量 : ${}^1\text{H} = 1.007825$ ${}^2\text{H} = 2.014102$ ${}^3\text{H} = 3.016049$

${}^3\text{He} = 3.016029$ ${}^4\text{He} = 4.002603$

陽子の質量 : 1.007277 中性子の質量 : 1.008665 電子の質量 : 0.000549 1 u : 931.5 MeV

A) ${}^3\text{H}$ は半減期が 12.3 年の放射性同位体である。 ${}^3\text{H}$ は B) 高層大気中において宇宙線と空気との核反応で常に生成しており、生成・壊変の速度の均衡により、大気中における濃度は一定となる。 ${}^3\text{H}$ は主に水となって降水 (雪) により地表に到達するが、地中に浸透して形成された地下水では、外界からの新たな ${}^3\text{H}$ の供給がたたれ、壊変によりその濃度が時間とともに減少する。たとえば、山頂に降った雨水 (雪) が伏流水となり、数年後に麓で湧水となるような場合、C) 降水 (雪) 中および湧水中の ${}^3\text{H}$ 濃度を比較することにより、この地下水の滞留時間を推定することができる。

問 7 下線部 A) について、この同位体を表す固有の名称を記せ。

問 8 下線部 B) のように生成する天然放射性核種を何と呼ぶか。

問 9 ${}^3\text{H}$ は β^- 線を放出して壊変する。その壊変式を書け。

問 10 下線部 C) において、湧水中の ${}^3\text{H}$ の濃度が $X(\text{Bq dm}^{-3})$ であり、近年の降水 (雪) 中の ${}^3\text{H}$ 濃度が $Y(\text{Bq dm}^{-3})$ であるとき (ただし、 $Y > X$)、この湧水が地下で滞留した時間 T (年) を X と Y を用いた式で表せ。ただし、降水 (雪) 中の ${}^3\text{H}$ 濃度は一定であると仮定し、また他に起因する ${}^3\text{H}$ の混入はないものとする。

問 11 ${}^3\text{H}$ は、核融合エネルギーを利用するための原料物質としても知られている。 ${}^3\text{H}$ と ${}^2\text{H}$ との核融合反応式を書け。また、この反応で発生するエネルギー (MeV) を答えよ。

5A (解答用紙5Aに解答せよ)

十分に高いエネルギーをもつ単色光を分子に当てると、光電効果によって分子内の電子が真空中に飛び出す。この光電子の運動エネルギーを測定することで分子内のエネルギー準位を測定する方法を光電子分光と呼ぶ。図1は光電子放出に関わるポテンシャル図と光子エネルギー21.22 eVの真空紫外光を用いて測定した H_2 分子の光電子スペクトルである。幾つかの振動準位が観測されている。光電子スペクトルにおける横軸は、測定された光電子の運動エネルギーとイオン化エネルギーを示している。最初、 H_2 分子は電子基底状態の振動量子数 $v = 0$ の状態にあるとして、以下の問1から問6に答えよ。

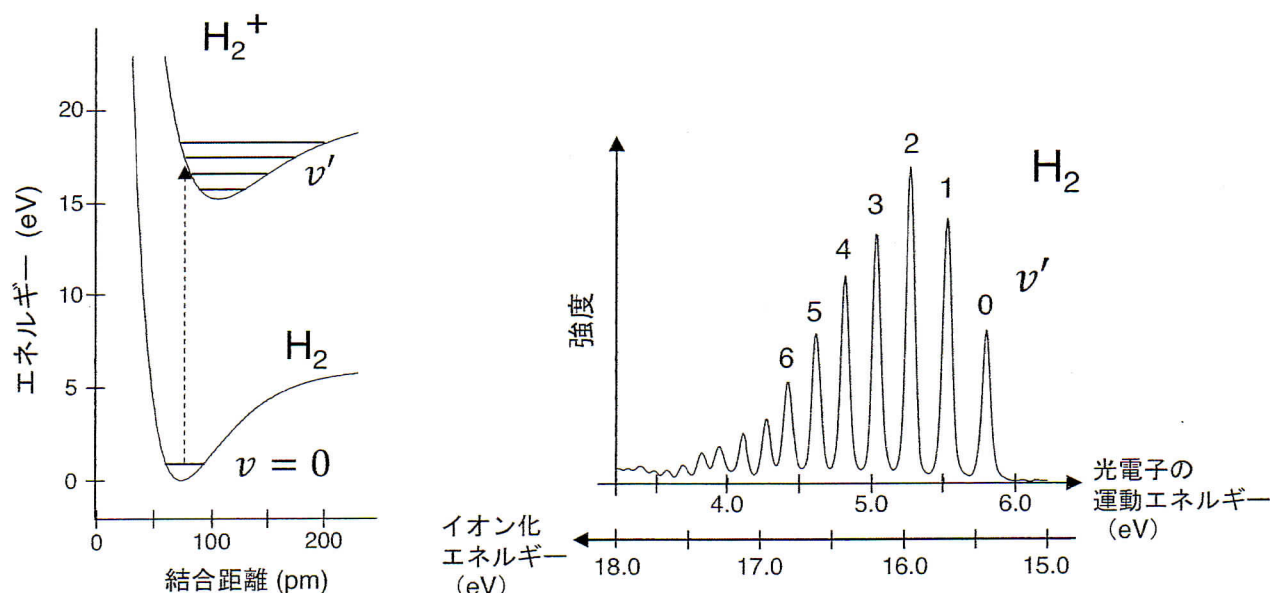


図1 H_2 および H_2^+ 分子のポテンシャル図 (左) と H_2 分子の光電子スペクトル (右)

問1 光電子の運動エネルギーを E_{kin} 、真空紫外光の光子のエネルギーを $h\nu$ 、イオン化エネルギーを I とするとき、 I を E_{kin} と $h\nu$ で表せ。

問2 H_2 分子の $\sigma_g 1s$ 分子軌道のイオン化エネルギー $I(\sigma_g 1s)$ は、およそ何 eV と見積もられるか？その理由と共に答えよ。

観測された H_2^+ の振動準位について考える。図1左に示した H_2^+ のポテンシャルとしてモースポテンシャルが良い近似として成り立つことが知られている。このモースポテンシャルに関するシュレーディンガー方程式を解くと、許される振動項 $G(v')$ は、ある波数 $\tilde{\nu}$ に対して

$$G(v') = \left(v' + \frac{1}{2}\right) \tilde{\nu} - \left(v' + \frac{1}{2}\right)^2 \tilde{x}_e \tilde{\nu} \quad v' = 0, 1, 2, \dots, v'_{\text{max}}$$

となる。ここで非調和定数 $\tilde{x}_e$ は、 $\tilde{x}_e \ll 1$ の正の定数である。また、 $v' > v'_{\text{max}}$ において分子は解離する。 $\Delta v' = +1$ の遷移における振動準位間のエネルギー差を $\Delta G(v')$ とすると、解離エネルギー D_0 は

$$D_0 = \sum_{v'=0}^{v'_{max}-1} \Delta G(v')$$

となる。これを利用して H_2^+ の解離エネルギーを見積もることが出来る。図 1 の光電子スペクトルから、 $v' = 0$ から $v' = 1$, $v' = 1$ から $v' = 2$, における $\Delta G(v')$ が、2220, 2100, 1980, 1860, 1740, 1620, 1500 (cm^{-1}) と見積もられた。

問 3 $\Delta G(v')$ を v' , $\tilde{\nu}$, $\tilde{x}_e$ を用いて表せ。

問 4 解離エネルギー D_0 を波数単位で求めよ。必要なら、解答用紙のグラフを使用してもよい。

次に、同条件で N_2 分子を測定したところ、イオン化エネルギー 20 eV 以下では図 2 に示す 3 つのピーク群構造のみが観測された。

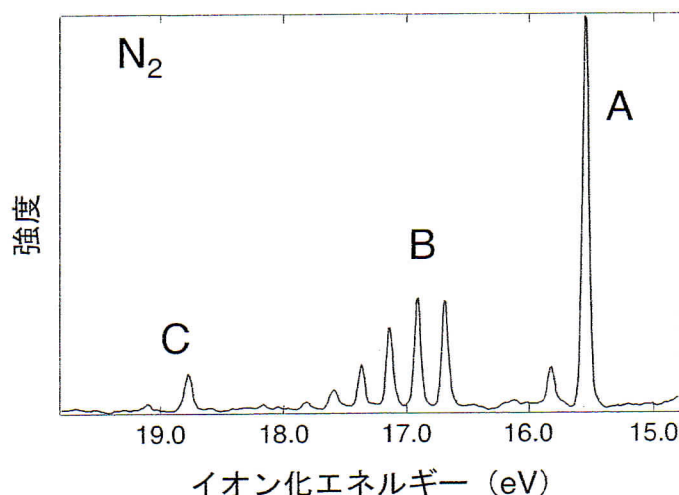


図 2 N_2 分子の光電子スペクトル

表 1 N_2 およびピーク群 A, B, C に対応する電子状態における N_2^+ 分子の結合長

分子	状態	結合長 (pm)
N_2		109.8
N_2^+	A	111.6
N_2^+	B	ア
N_2^+	C	107.4

問 5 N_2 分子の電子基底状態の電子配置は、 $(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u 2s)^2 (\pi_u 2p_x)^2 (\pi_u 2p_y)^2 (\sigma_g 2p_z)^2$ である。それぞれのピーク群 A, B, C に対応する放出電子が占有していた分子軌道を示せ。

問 6 図 2 の光電子スペクトルにおいて、状態によって振動準位の相対強度に差があることが分かる。表 1 の「ア」に入る値として、117.5 と 109.5 のどちらが適切と考えられるか？また、その理由を説明せよ。

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 5 に答えよ。

2 種類の液体 a と b を混合した溶液を考える。温度 T における溶液中の成分 a の化学ポテンシャルは、溶液と平衡にある蒸気中の成分 a の蒸気分圧 P_a および気体定数 R を用いて、

$$\mu_a = \mu_a^* + RT \ln \frac{P_a}{P_a^*} \quad (1)$$

と表される。ここで、 μ_a^* と P_a^* はそれぞれ成分 a の純物質の化学ポテンシャルと蒸気圧である。成分 a の蒸気分圧を、溶液中の成分 a のモル分率 x_a に対してプロットすると、一般に下図のようなグラフが得られる。実線で書かれた斜めの直線は、2 種の分子の大きさと形がほぼ等しいベンゼンとトルエンの溶液などの理想溶液における 1 つの成分の蒸気圧を示している。理想溶液では、成分 a, b の蒸気分圧は以下の式で表される **ア** の法則に従う。

$$P_a = P_a^* x_a, \quad P_b = P_b^* x_b = P_b^* (1 - x_a) \quad (2)$$

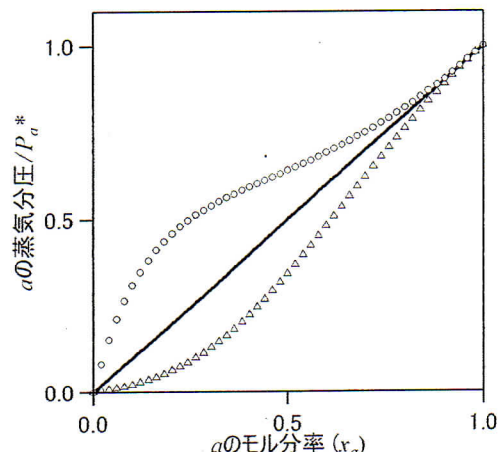
ここで、 P_b^* は成分 b の純物質の蒸気圧、 x_b は成分 b のモル分率である。また、成分 a の化学ポテンシャルは

$$\mu_a = \mu_a^* + RT \ln x_a \quad (3)$$

と表される。このとき、温度、圧力一定の下で成り立つギブズ-デュエムの式

$$\text{イ} = 0 \quad (4)$$

を用いると、成分 b の化学ポテンシャルも (3) 式と同様な形となることが示される。一方、多くの溶液では理想溶液の振る舞いからずれて、図中の $\circ$ や $\triangle$ で表した蒸気分圧曲線を示す。



問 1. 文中の空欄ア、イにそれぞれ当てはまる最も適切な語句および式を書け。

問 2. 下線部の溶液が気相と共存している場合に関する以下の問いに答えよ。各成分の液相中の化学ポテンシャルを μ_a^{sln} , μ_b^{sln} , 気相中の化学ポテンシャルを μ_a^{vap} , μ_b^{vap} とする。

- 溶液が気相と平衡にあるとき、各成分の化学ポテンシャルの間に成り立つ関係式を、等号または不等号を用いて書け。
- 温度を上昇させると、しばらく溶液の蒸発がつづき一定時間後に平衡となった。平衡にいたる前での各成分の化学ポテンシャルの間に成り立つ関係式を、等号または不等号を用いて書け。

問 3. 下線部の溶液が理想溶液である場合、混合ギブズエネルギーは(3)式より

$$\Delta_{\text{mix}}G = n_a\mu_a + n_b\mu_b - n_a\mu_a^* - n_b\mu_b^* = RT(n_a \ln x_a + n_b \ln x_b)$$

と表される。ここで、 n_a 、 n_b はそれぞれ成分 a 、 b のモル数である。上式から理想溶液の混合エンタルピーが0となることが導かれることを、以下に問に従って示そう。

(a) 混合エントロピー $\Delta_{\text{mix}}S$ を表す以下の式を用いて、理想溶液の混合エントロピーを与える式を書け。

$$\Delta_{\text{mix}}S = -\left(\frac{\partial \Delta_{\text{mix}}G}{\partial T}\right)_{P, n_a, n_b}$$

(b) 理想溶液の混合エンタルピー $\Delta_{\text{mix}}H$ が0となることを示せ。

問 4. (a) 図中の直線で表されるような蒸気分圧曲線を示し、ほぼ理想溶液とみなせる溶液について、正しい記述を以下の i~vi からすべて選び、○で囲め。

(b) 図中の○で表されるような蒸気分圧曲線を示す溶液の代表例として水とプロパノール、また△で表されるような蒸気分圧曲線を示す溶液の代表例としてクロロホルムとアセトンの溶液が知られている。それぞれの溶液について、正しい記述を以下の i~vi からすべて選び、○で囲め。

- i) 異種分子間の相互作用はほぼ無視できるほど小さい。
- ii) 同種分子間と異種分子間の相互作用が似通っている。
- iii) 異種分子間の相互作用の方が、同種分子間よりも反発性が強い。
- iv) 異種分子間の相互作用の方が、同種分子間よりも反発性が弱い。
- v) 混合エントロピーがほぼ無視できるほど小さい。
- vi) 混合に際して発熱、吸熱がほぼ無視できるほど小さい。

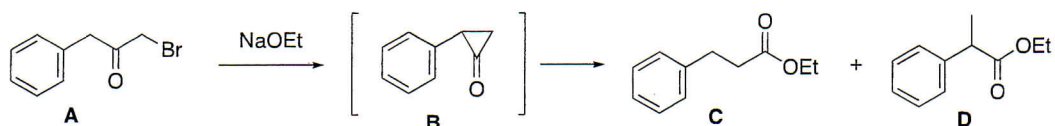
問 5. 40℃において、蒸気と平衡にあるベンゼン-トルエン溶液に関する以下の問に答えよ。ただし、この溶液は理想溶液とみなせ、容器内にはベンゼンとトルエン以外の成分はないものとする。また、この温度における純ベンゼンと純トルエンの蒸気圧はそれぞれ 180 Torr と 60 Torr である。

- (a) ベンゼンのモル分率 0.5 の溶液の全蒸気圧 (単位 Torr) を有効数字 2 桁で求めよ。計算過程も示せ。
- (b) 問(a)の圧力における、蒸気中のベンゼンのモル分率を有効数字 2 桁で求めよ。計算過程も示せ。
- (c) 全蒸気圧 P_{total} (単位 Torr)を、蒸気中のベンゼンのモル分率 y の関数として表せ。計算過程も示せ。

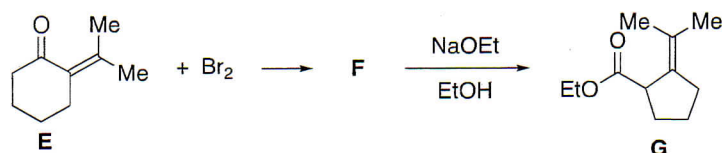
6A (解答用紙 6A に解答せよ)

以下の問 1 および問 2 に答えよ。

問 1 (a) 化合物 **A** に NaOEt を加えると **B** を経由して、化合物 **C** と化合物 **D** のうち一方が主に得られる。化合物 **C**, **D** が得られる反応機構を記し、化合物 **C**, **D** のうち、どちらが主に得られるかを、その理由とともに記せ。



化合物 **E** および以下の式に関して、以下の(b)から(d)に答えよ。

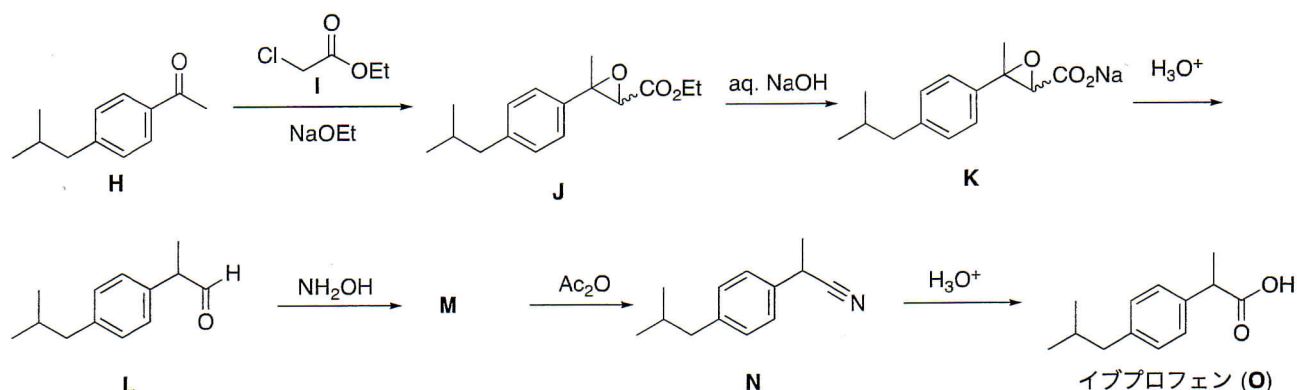


(b) 化合物 **F** の構造式を記せ。

(c) 化合物 **F** から化合物 **G** への反応機構を記せ。

(d) 化合物 **E** に THF/ H_2O 中で NaOH を加え加熱すると、2 つのカルボニル化合物が得られる。それらの化合物名を記せ。

問 2 以下に、鎮痛剤として市販されているイブプロフェン (**O**) の合成スキームを記す。イブプロフェンの合成に関して、以下の (a)から(c)に答えよ。



(a) 化合物 **H**, **I** から化合物 **J** を合成する反応の反応機構を記せ。

(b) 化合物 **K** から化合物 **L** への反応では二酸化炭素が放出される。この反応の反応機構を記せ。

(c) 化合物 **M** の構造式を記せ。

6B (解答用紙 6B に解答せよ)

有機化合物 **A** (図 1) の ^1H NMR スペクトルデータを参考に、その構造に関する以下の問 1 および問 2 に答えよ。

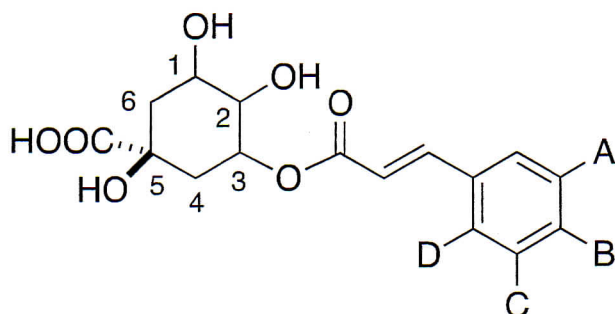


図 1 有機化合物 **A** の構造

有機化合物 **A** の ^1H NMR スペクトルデータ (重メタノール溶媒中で化学交換可能な水素は、全て重水素化されている)

^1H NMR (CD_3OD , 600 MHz) δ 7.69 (d, $J = 16.0$ Hz, 1H), 7.24 (s, 1H), 7.18 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 6.99 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 6.47 (d, $J = 16.0$ Hz, 1H), 5.44 (q, $J = 3.0$ Hz, 1H), 4.22 (ddd, $J = 4.0, 9.0, 11.0$ Hz, 1H), 3.81 (dd, $J = 3.0, 9.0$ Hz, 1H), 2.28 (dd, $J = 3.0, 15.0$ Hz, 1H), 2.16 (m, 1H), 2.14 (m, 1H), 1.98 (dd, $J = 11.0, 14.0$ Hz, 1H).

問 1 有機化合物 **A** に含まれる芳香環部位には、2 個の水酸基が結合している。 ^1H NMR スペクトルから、2 個の水酸基の結合位置を A-D から 2 つ選べ。また、その理由を述べよ。

問 2 有機化合物 **A** に含まれるシクロヘキサン部位には、1,2,3-トリオール構造が含まれる (図中番号 1-3 の炭素原子)。

- 図中番号 2 の炭素原子に結合する ^1H のシグナルを決定せよ。
- 各炭素原子に結合する水酸基の相対立体配置を決定し、シクロヘキサン部分を、アキシアル位、エクソトリアル位を明示したいす形立体配座で書け。また、結合定数の数値を用いて、相対立体配置決定の根拠を説明せよ。なお、図中番号 5 の炭素原子の立体化学は問わない。

7A (解答用紙 7A に解答せよ)

I. DNA やタンパク質に関する次の問 1 から問 5 に答えよ。

問 1 次の文を読み、文中の空欄（ア）から（オ）に当てはまる語句を記せ。

DNA の塩基配列決定に今も広く使われる方法が、Frederick Sanger が開発したジデオキシ法である。この方法ではまず相補的な標的 DNA を加熱して（ア）のポリヌクレオチドにする。次に（イ）と呼ばれる短鎖 DNA を相補的な部位に結合させ、DNA ポリメラーゼによって（ウ）の方向に末端を伸長させる。この際、通常のアデオキシヌクレオチド三リン酸（dNTP）とともに、1 種類の 2',3'-ジデオキシヌクレオチド三リン酸（ddNTP）を少量加えておくと、ddNTP が取り込まれた際に伸長反応が（エ）するため、特定の塩基を末端に持つ一連の DNA 断片が生じる。4 種類の ddNTP 全てに対して同様の反応を行い、それぞれの DNA 断片の（オ）を電気泳動度で比較すれば塩基配列を決定できる。

問 2 ジデオキシ法で生成した DNA 鎖は当初、放射性ラベルをして検出していたが、現在では蛍光検出が主となっている。検出に蛍光を用いることの利点を挙げよ。

問 3 タンパク質のアミノ酸配列を決定するには、まずタンパク質の精製が必要である。タンパク質の精製過程で用いられる下記の 2 つの手法について、原理を説明せよ。

- (a) 硫酸分画
- (b) ゲル濾過クロマトグラフィー

問 4 単量体であることが知られているタンパク質 A を精製し、その N 末端アミノ酸を分析したところ、ほぼ等量のグリシンとフェニルアラニンが検出された。この結果からタンパク質 A の構造について予想されることを記せ。なお、タンパク質の精製度は十分に高いものとする。

問 5 異なる生物種で同じ働きをするタンパク質（オルトログ）のアミノ酸配列は、生物の進化に伴って少しずつ変化している。その変化速度はタンパク質の種類によって異なり、例えばヘモグロビンの配列変化に比べるとヒストンの変化は非常に遅い。このような違いが現れる理由を考察し、説明せよ。

II. タンパク質の構造と機能に関して、問 6 から問 8 に答えよ。

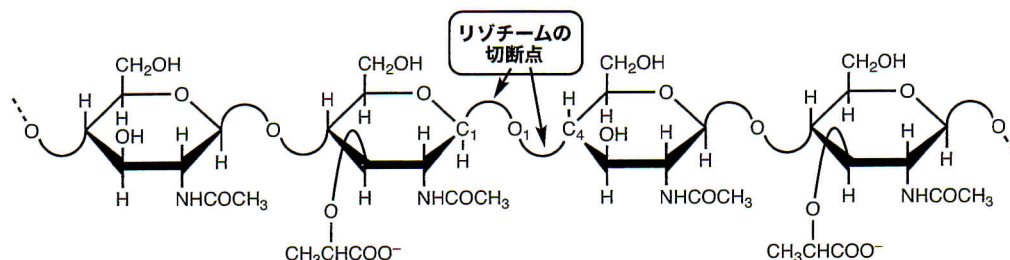
問 6 次の文を読み、文中の空欄（カ）から（ス）に当てはまる語句を記せ。

タンパク質（酵素）の立体構造を安定化する相互作用のうち、最も寄与が大きいものが（カ）である。（カ）は非極性物質が（キ）との接触をできるだけ少なくしようとする性質に起因し、タ

タンパク質の（ク）に多く見られる。一方、正負にイオン化したアミノ酸側鎖間の相互作用である（ケ）や水素結合は安定化への寄与は小さいものの、正しい構造の形成に重要と考えられている。タンパク質の3次元構造を原子レベルで決定する代表的な手法としては（コ）や（サ）などが挙げられる。タンパク質はポリペプチド鎖以外の小分子と結合して機能することも多く、これらの小分子のうち、有機化合物のものを（シ）と呼ぶ。（ス）の多くは（シ）の前駆体であり、ヒトは体内で生合成できないため食物などからの摂取が必要である。

問7 リゾチームは細菌の細胞壁を壊す酵素であり、ペプチドグリカン中の下図のような糖鎖構造の中央部分にあるグリコシド結合を加水分解によって切断する。最もよく研究されているニワトリ卵白リゾチームでは切断部位近傍に存在する35番目のグルタミン酸と52番目のアスパラギン酸が酵素活性に重要なことが示されている。

- タンパク質の個々のアミノ酸残基の重要性や役割を解明するための研究手法を1つ挙げよ。
- リゾチームが下記のような基質を加水分解する際、切断する結合が C_1-O_1 か O_1-C_4 かを区別するための実験を考案し、説明せよ。



問8 ミカエリス・メンテン型の酵素の反応初速度 v_0 は次式で表され、基質濃度 $[S]$ が十分に高くなると飽和する。ただし、 $V_{\max}$ は最大速度、 K_m はミカエリス定数とする。

$$v_0 = \frac{V_{\max} [S]}{K_m + [S]}$$

- なぜ酵素活性が飽和するのか、反応モデルを示した上で説明せよ。
- 同じ反応を触媒する酵素AとBについて活性を測定し、ラインウィーバー・バークプロットを行った（下図）。2つの酵素のどちらが触媒効率が高いか、理由と共に答えよ。

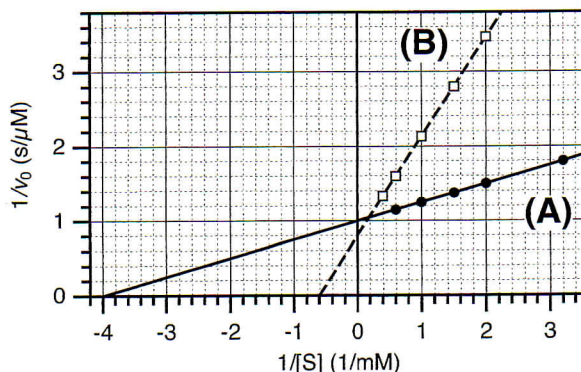


図1 酵素AおよびBのラインウィーバー・バークプロット

7B (解答用紙 7B に解答せよ)

I. 次の文章を読み、問 1 から問 9 に答えよ。

解糖系はグルコースから(A)ピルビン酸を生成する反応経路であり、1 分子のグルコースから(B)分子のピルビン酸と共に、(C)分子の ATP、および 2 分子の NADH が生成する。最初の反応で生成する(D)グルコース 6-リン酸は解糖系以外にも(E)グリコーゲン合成と(F)経路の出発分子として機能している。真核細胞では生成した NADH はミトコンドリア内膜の電子伝達系に電子を渡し NAD^+ へ戻る。一方、運動時の筋細胞で大量の ATP を消費する場合は、ピルビン酸から(G)が生成する過程で(H)NADH が NAD^+ へ変換される。

問1 下線 A の化合物の構造式を書け。

問2 B に当てはまる数字を答えよ。

問3 C に当てはまる数字を答えよ。

問4 下線 D に関して、グルコースからグルコース 6-リン酸への変換を触媒する酵素の名前を答えよ。

問5 下線 D に関して、細胞に取り込まれたグルコースはすぐにグルコース 6-リン酸へ変換される。その理由を答えよ。

問6 下線 E に関して、合成されたグリコーゲンを分解しグルコース 1-リン酸を生成する酵素であるグリコーゲンホスホリラーゼは、肝臓においてグルカゴンというホルモンにより活性化する。その活性化機構を、受容体、cAMP、プロテインキナーゼ、という単語を使用して記述せよ。

問7 F に当てはまる名称を答えよ。

問8 G に当てはまる化合物の名称を答えよ。

問9 下線 H に関して、大量の ATP を必要とする筋細胞でこのような変換が必要である理由を述べよ。

II. 次の文章を読み、問 10 から問 15 に答えよ。

大腸菌のゲノム DNA は、約 4.6×10^6 塩基対からなる環状構造であるのに対し、真核細胞のゲノム DNA は核内に直鎖状構造で存在しており、ヒトでは(I)塩基対と大腸菌に比べて遥かに長大である。

真核細胞が DNA を核内に保持するための構造体がクロマチンであるが、その基本構造はヌクレオソームと呼ばれる。ヌクレオソームは(J)約 146 塩基対の DNA が(K)コアヒストンと呼ばれる(L)ヒストンタンパク質複合体に巻きついた構造と、巻きついていない 10~50 塩基対の長さのリンカー DNA を基本単位としており、この状態

の電子顕微鏡写真では糸を通したビーズがほぼ一定間隔で並んでいるように見える。核内に DNA が収容されるためには、(M)ヌクレオソームが密に並んだ 30 nm クロマチン繊維となる。細胞の分裂期では、さらに 30 nm クロマチン繊維がループ状にたたまれて高度に凝集した直径約 1 μm のクロマチン繊維となる。分裂期ではない間期のヒト細胞の核内では、クロマチンは凝集しておらず広がった状態であり、DNA の複製や転写が行われている。

問10 ヒトの細胞の核内の全 DNA をつなぎ合わせるとその長さは 2 m になる。通常の二本鎖 DNA では二重らせんのピッチ(1 巻の高さ)は 3.4×10^{-9} m であり、らせん 1 巻当たりの塩基対は 10 塩基対である。ヒトは二倍体生物であることを考慮して I に当てはまる数値を有効数字 2 桁で答えよ。

問11 下線 J に関して、ヒト細胞の核から DNA とヒストンの複合体を抽出した後、どのような実験によりこの長さを決定したのか、述べよ。

問12 下線 K に関して、コアヒストンを構成する各ヒストンの名称を全て答えよ。

問13 下線 K に関して、コアヒストンを構成する各ヒストンの N 末端領域はヒストンテールとよばれ、様々な翻訳後修飾を受けることにより、遺伝子の発現(転写)を制御している。代表的な翻訳後修飾を 2 つ挙げよ。

問14 下線 L に関して、各ヒストンにおいて他のタンパク質に比べてリシンと共に多く含まれているアミノ酸は何か答えよ。

問15 下線 M に関して、ヌクレオソーム当たり約 1 分子が結合し 30 nm クロマチン繊維への折りたたみを制御しているヒストンの名称を答えよ。