

令和4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3年8月24日(火) 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 アニオン性の鉄錯体 $[\text{FeCl}_4]^-$ (**A**), $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (**B**) について, 以下の問 1 から問 5 に答えよ。

問 1 錯体 **A** および **B** における鉄の酸化数をそれぞれ答えよ。

問 2 錯体 **A** の立体構造を描け。

問 3 錯体 **A** は高スピン錯体である。錯体 **A** の d 軌道エネルギー準位図を結晶場理論に基づいて描き, スピン状態を示せ。この際, 5 つの d 軌道を帰属し, 電子スピンを矢印で配置せよ。ただし, 電子状態は基底状態にあるものとする。

問 4 錯体 **A** の結晶場安定化エネルギー CFSE の大きさを求めよ。その際, 結晶場分裂の大きさを Δ とし, 計算式も示すこと。

問 5 シアノ配位子(C 原子で配位)は, 分光化学系列において上位にある配位子である。錯体 **B** の結晶場安定化エネルギー CFSE の大きさを求めよ。その際, 結晶場分裂の大きさを Δ とし, 計算式も示すこと。

II カルボニル錯体に関する以下の問 6 から問 10 に答えよ。

問 6 18 電子則を満たす Cr, Fe, Ni のカルボニル単核錯体をそれぞれ化学式で答えよ。
解答例: $\text{Mo}(\text{CO})_6$

問 7 $[\text{Ti}(\text{CO})_6]^{2-}$, $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$, $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$ は等電子錯体である。これらの赤外吸収スペクトルの CO 伸縮振動は, それぞれ $1747, 1860, 2090 \text{ cm}^{-1}$ に観測された。チタン錯体の CO 伸縮振動の波数が一番小さくなる理由を説明せよ。

問 8 問 7 の $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$ の 1 つのカルボニル配位子をメチルアミンに置換すると, CO 伸縮振動は 2043 cm^{-1} (平均値) に低波数シフトした。この理由を説明せよ。

問 9 $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$ の 3 つのカルボニル配位子を別の配位子 L で置換した錯体 $[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{L}_3]^+$ には異性体がある。異性体の中で C_{2v} の点群に属するものの構造を描け。

問 10 問 9 の C_{2v} の点群に属する異性体の構造を名称で答えよ。

4 B (解答用紙 4 B に解答せよ)

I 以下の問1と問2に答えよ。必要に応じて、図1を参照せよ。

ケイ素は炭素と同様に (a) 個の価電子をもつ。したがって、ケイ素の結晶では、一对の隣接するケイ素原子間に (b) 組の電子対を共有した結合が形成され、配位数が (c) となる (d) 構造をとる。図1はケイ素の単位格子である。ケイ素の単位格子内には、(e) 個の原子が含まれている。ケイ素は半導体材料としてよく知られているが、ケイ素を含む二元化合物 (f) は、ガラスの主原料としてもよく知られる化学的に安定な物質である。

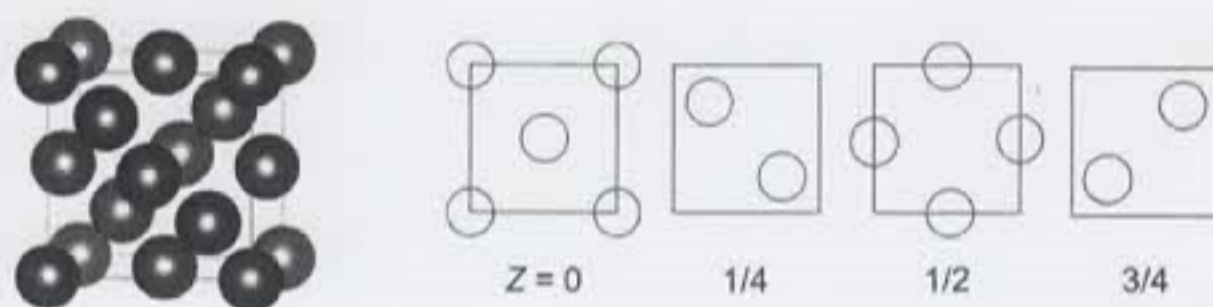


図1 ケイ素の単位格子。右の投影図は、格子定数を単位長としたそれぞれの高さの断面図に相当する。

- 問1 空欄(a)から(c)および(e)に適切な数字、空欄(d)に適切な結晶構造の名称、空欄(f)には適切な化学式を入れよ。
- 問2 図1を用いて、ケイ素の重量密度 (g/cm^3) を有効数字2桁で求めよ。ただし、ケイ素の原子量を28.1、格子定数を0.543 nm、アボガドロ定数を $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 、 $(0.543)^3 = 0.160$ とする。

II 以下の問3から問5に答えよ。

- 問3 ケイ素のpn接合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。
{発光ダイオード, 透明性, 太陽電池, 可視光吸収, 強磁性}
- 問4 Ga_2O_3 は半導体として注目されている物質である。Snをドープした Ga_2O_3 はp型半導体かn型半導体か理由を含めて簡潔に書け。ただし、Snをドープした Ga_2O_3 中のSnの酸化数は SnO_2 と同じとせよ。
- 問5 マグネタイト (Fe_3O_4) では、隣接する鉄イオン間に酸素イオンを介して超交換相互作用がはたらき、それぞれの鉄イオンのスピンは反平行に向く。しかし、マグネタイトは磁石のような磁気的性質を示す。鉄イオンの価数も考慮し、磁石のような性質を示す理由を簡潔に書け。

III 人工放射性核種 (X) の生成に関する次の文章を読み、以下の問 6 から問 9 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 2 桁で表すとともに、計算過程も簡潔に示せ。

質量偏差： ${}^1_0\text{n} = 8.07 \text{ MeV}$, ${}^4_2\text{He} = 2.42 \text{ MeV}$, ${}^{27}_{13}\text{Al} = -17.20 \text{ MeV}$, $X = -20.21 \text{ MeV}$

$\ln 2 = 0.69$ (\ln は自然対数)

1934 年、イレーヌ・ジョリオ＝キュリーとフレデリック・ジョリオ＝キュリーは、A)ポロニウム (${}^{210}\text{Po}$) から放出されるアルファ線をアルミニウム (Al) 箔に照射すると、Al 箔内に B)ベータプラス線 を放出する放射性核種 (X) が生成することを発見した。Al 箔を塩酸に溶かすと、X は発生する水素と反応し、気体として回収された。一方、溶液には放射能は残っていなかった。これは、世界で初めて人工的に放射性核種 X を生成し、これを化学的に分離したことを示す。二人はこの業績により 1935 年にノーベル化学賞を受賞した。

問 6 下線部 A) について、 ${}^{210}\text{Po}$ は半減期 138 日の放射性核種である。 ${}^{210}\text{Po}$ のように、短半減期であるが天然に存在する放射性核種を何と呼ぶか。

問 7 X を生成する反応は、下式のようにかける。次の(a)から(d)に答えよ。



- (a) X の元素記号を記せ。
- (b) X の質量数を記せ。
- (c) 反応の Q 値を記せ。
- (d) この反応は発熱反応か吸熱反応か記せ。

問 8 α 線を照射直後に、X の個数は 1.0×10^5 個、半減期は 2.5 分であった。照射直後の X の放射能の大きさを求めよ。

問 9 下線部 B) のベータプラス線に関する次の文章 (a)から(d)について、文章が正しければ解答欄に、「正」を記し、間違っていれば「誤」を記し、例にならって誤りを正せ。

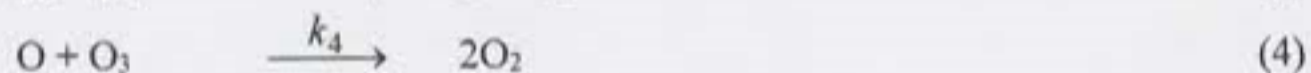
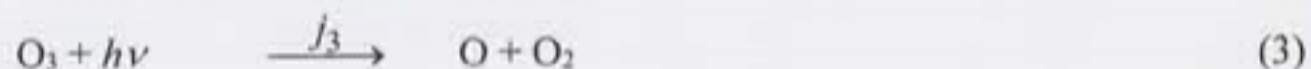
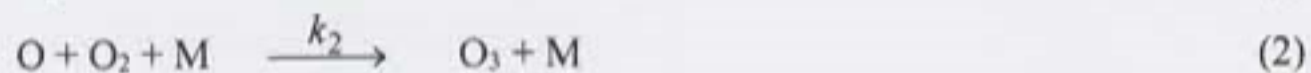
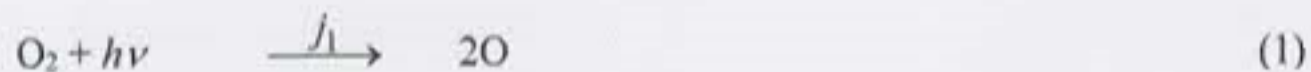
(例：中性子 \rightarrow 陽子)

- (a) ベータプラス壊変では、原子番号が一つ増えるが、質量数は変わらない。
- (b) ベータプラス壊変の代わりに核異性体転移が起こることがある。この 2 つの過程は競合するが、原子番号が大きな核種では、後者が優勢である。
- (c) ベータプラス線のエネルギースペクトルは連続スペクトルを示す。これはベータプラス線と同時に反電子ニュートリノが放出されるからである。
- (d) ベータプラス線は高速の陽電子であり、陽電子は物質中の電子と対消滅し、2 個以上の光子を放出する。

5 A (解答用紙 5 A に解答せよ)

次の文章を読み、問1から問5に答えよ。

成層圏(高度約10 km から50 km の領域)におけるオゾンの生成と分解の機構について、1930年にChapman は以下の4つの素反応過程からなる機構を提案した。



ここで j_1, j_3 は、太陽光のスペクトルや光吸収断面積を考慮した光解離反応の速度定数である。すなわち、反応(1),(3)は単分子反応として扱うことができ、例えば反応(1)の速度式は $d[\text{O}]/dt = 2j_1[\text{O}_2]$ と書ける。また、 k_2, k_4 は通常反応速度定数であり、Mは第三体の粒子(衝突によってエネルギーのやり取りはするが、化学的には変化しない任意の緩衝気体分子)を表す。このとき、(ア)[O]と[O₃]について定常状態近似を適用してオゾン濃度[O₃]を計算してみよう。なお、高度30 kmでの観測値は、以下の通りである。

$$j_1 = 8.0 \times 10^{-12} \text{ s}^{-1}, \quad k_2 = 2.0 \times 10^{-33} \text{ cm}^6 \text{ molecules}^{-2} \text{ s}^{-1},$$

$$j_3 = 1.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}, \quad k_4 = 1.0 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1},$$

$$[\text{M}] = 4.0 \times 10^{17} \text{ molecules cm}^{-3}, \quad [\text{O}_2] = 8.0 \times 10^{16} \text{ molecules cm}^{-3}$$

問1 (ア)の近似が成り立つためには、[O]と[O₃]についてどのような仮定が必要か。簡潔に述べよ。

問2 [O]と[O₃]について定常状態近似を適用すると以下の(5),(6)式が得られる。空欄(イ),(ウ)に当てはまる最も適切な式をそれぞれの解答欄に記せ。

$$\frac{d[\text{O}]}{dt} = \boxed{\hspace{10em} \text{(イ)} \hspace{10em}} = 0 \quad (5)$$

$$\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = \boxed{\hspace{10em} \text{(ウ)} \hspace{10em}} = 0 \quad (6)$$

問3 (5)式と(6)式の各辺の和をとると、

$$\frac{d[\text{O}]}{dt} + \frac{d[\text{O}_3]}{dt} = 2j_1[\text{O}_2] - 2k_4[\text{O}][\text{O}_3] = 0 \quad (7)$$

となる。この式と(6)式から導かれる $[\text{O}_3]$ に関する2次方程式を解いて、

$$[\text{O}_3] = \frac{j_1}{2j_3} \left\{ 1 + \boxed{\text{(エ)}} \right\}^{\frac{1}{2}} [\text{O}_2] \quad (8)$$

が得られる。この空欄(エ)に当てはまる最も適切な式を求め、解答欄に記せ。計算過程も記すこと。

問4 $[\text{O}_3]$ に関する(8)式を近似計算するために、成層圏における反応(1)から(4)の反応速度のオーダーを比較してみよう。高度30 kmでの数値を用いて反応(1)から(4)の反応速度を求め、その大小関係を解答欄に述べよ。計算過程も記すこと。なお、この問いでは、高度30 kmにおけるOと O_3 の濃度のおよその値としてそれぞれ

$$[\text{O}] \approx 1 \times 10^8 \text{ molecules cm}^{-3}, [\text{O}_3] \approx 6 \times 10^{12} \text{ molecules cm}^{-3}$$

を用いよ。

問5 $[\text{O}_3]$ に関する(8)式は、問4で得られた反応速度の大小関係から下の(9)式のように近似できる。

$$[\text{O}_3] \approx \left(\frac{j_1 k_2}{j_3 k_4} [\text{M}] \right)^{\frac{1}{2}} [\text{O}_2] \quad (9)$$

また、成層圏のオゾン濃度の観測値は、高度30 kmでおおよそ

$$[\text{O}_3]_{\text{obs}} = 2.4 \times 10^{12} \text{ molecules cm}^{-3}$$

である。

- (a) (9)式から見積もられるオゾン濃度は、観測値の約何倍か、有効数字2桁で答えよ。計算過程も記せ。必要なら以下の値を用いよ。 $\sqrt{2} = 1.4$, $\sqrt{3} = 1.7$, $\sqrt{5} = 2.2$
- (b) Chapman機構によって予測されるオゾン濃度と、実際の観測値との間の差は、「オゾンホール」といわれる現象とも関係する。両者の間の差は主に何に起因するか、簡潔に述べよ。ただし、(8)式を(9)式で近似したことは関係しない。

5 B (解答用紙 **5 B** に解答せよ)

2つの貴ガス分子が近づくと、van der Waals 力(分散力)が働く。その起源は、電子雲のゆらぎの量子的な相関に由来する。そのしくみを理解するため、問1から問7に答えよ。

以下では、電荷 q が電場 E から受ける力を qE 、距離 r だけ離れた2つの電荷 q_1, q_2 のクーロンポテンシャルを $\frac{q_1 q_2}{r}$ と表す。必要に応じて下の展開式を用いよ。

$$(1+x)^n = 1 + nx + \frac{n(n-1)}{2} x^2 + \dots \quad (|x| \ll 1) \quad (1)$$

[I] 貴ガス分子内の電子のゆらぎは、図1のモデルで表す。原子核(電荷 $+q$)と電子($-q$)は調和振動子のバネで結ばれ、バネ定数を k とする。¹

このモデルでは原子核は中心 $z=0$ に固定され、電子は変位することができる。電子の平衡位置も $z=0$ であるが、そこから変位すると双極子モーメント $\mu = -qz$ を生じる。ここでは簡単のため、変位は z 方向のみとする。

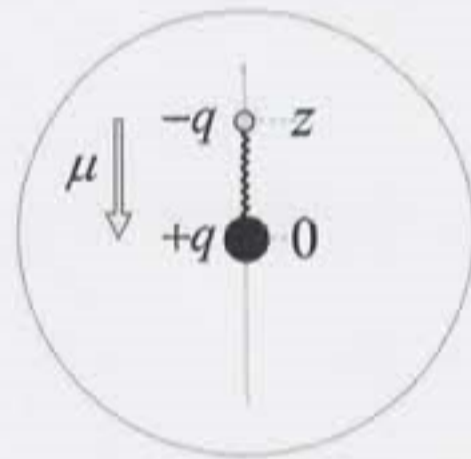


図1 電子ゆらぎのモデル

問1 分極率 α は、 z 方向の電場 E が誘起する双極子モーメント

$\mu = \alpha E$ を与える。電場によって変位した電子に働く力のつり合いを考えて、 α を定数 q, k で表せ。

問2 以下では、この振動子を量子論で扱う。電子の位置 z に対する波動関数を $\phi(z)$ とすると、電場のないときの定常状態の Schrödinger 方程式、および基底状態のエネルギー E_0 は

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \phi(z)}{dz^2} + \boxed{\text{(a)}} = E_0 \phi(z) \quad (2)$$

$$E_0 = \boxed{\text{(b)}} \hbar \omega \quad (3)$$

である。 m は電子の質量、 \hbar はプランク定数を 2π で割った値である。 $\omega = \sqrt{k/m}$ は調和振動子の角振動数で、 E_0 は零点振動のエネルギーに相当する。上の (a), (b) に当てはまる数式を答えよ。

¹ この“原子核”は、原子核と他の電子を含む仮想的なものである。同一分子内の“原子核”と電子のクーロン力は考えない。その相互作用は実効的にバネで表されている。

[II] 2つの貴ガス分子を、図2のように z 方向に距離 R だけ離して置く。それぞれの双極子モーメントを $\mu_1 = -qz_1$ 、 $\mu_2 = -qz_2$ とする。

問3 分子間の相互作用エネルギーは、

$$-\frac{2\mu_1\mu_2}{R^3} = -\frac{2q^2}{R^3} z_1 z_2 \quad (4)$$

と近似できる。これを、分子間の電子と原子核に働くクーロンポテン

シャル $\frac{q^2}{R} - \frac{q^2}{R+z_1} - \frac{q^2}{R-z_2} + \frac{q^2}{R+z_1-z_2}$ に基づいて示せ。

R は十分大きく、 $|z_1| \ll R$ 、 $|z_2| \ll R$ とする。

問4 この2分子系では (4) 式がハミルトニアンに加わる。2つの電子の波動関数 $\Phi(z_1, z_2)$ に対する定常状態の Schrödinger 方程式を (2) 式にならって記せ。ただしエネルギーを E_1 とせよ。

問5 この Schrödinger 方程式の変数 (z_1, z_2) を (u, v) に変換する。

$$u = \frac{z_1 + z_2}{\sqrt{2}}, \quad v = \frac{z_1 - z_2}{\sqrt{2}} \quad (5)$$

u は同位相、 v は逆位相の電子ゆらぎに対応する。すると問4の Schrödinger 方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial u^2} + \frac{\partial^2}{\partial v^2} \right) \Phi + \left\{ \frac{1}{2} \left(k - \frac{2q^2}{R^3} \right) u^2 + \frac{1}{2} \left(k + \frac{2q^2}{R^3} \right) v^2 \right\} \Phi = E_1 \Phi \quad (6)$$

となり、 u と v の調和振動子の和になる。したがって基底状態は、 u 方向と v 方向の調和振動子がともに零点振動の状態にあることがわかる。そこで、(3) 式を参考にして基底状態のエネルギー E_1 を答えよ。

問6 u 方向と v 方向の零点振動を比べると、どちらの方が電子雲のゆらぎが大きいか。そう判断した理由と共に答えよ。

問7 (6) 式のエネルギー E_1 は、独立な分子2個のエネルギー $2E_0$ と一致しない。その差 $\Delta E = E_1 - 2E_0$ が分子間相互作用で、van der Waals 力を表す。

$$\Delta E = E_1 - 2E_0 \approx -\frac{C}{R^6} \quad (7)$$

R が十分大きいとき、(1) 式を用いて、 ΔE は R^6 に反比例することを示し、その比例定数 C を求めよ。

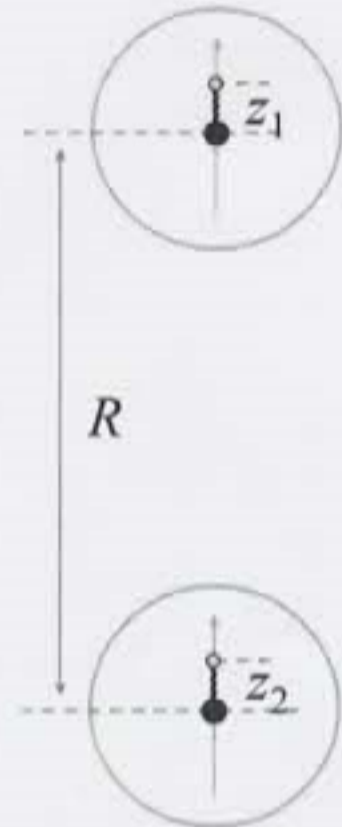
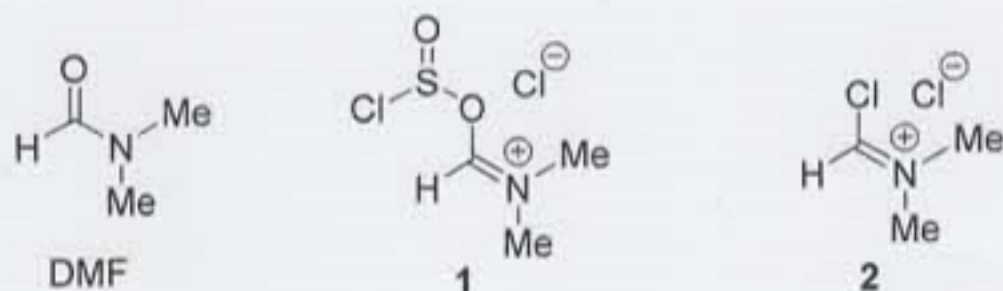


図2 2分子の配置

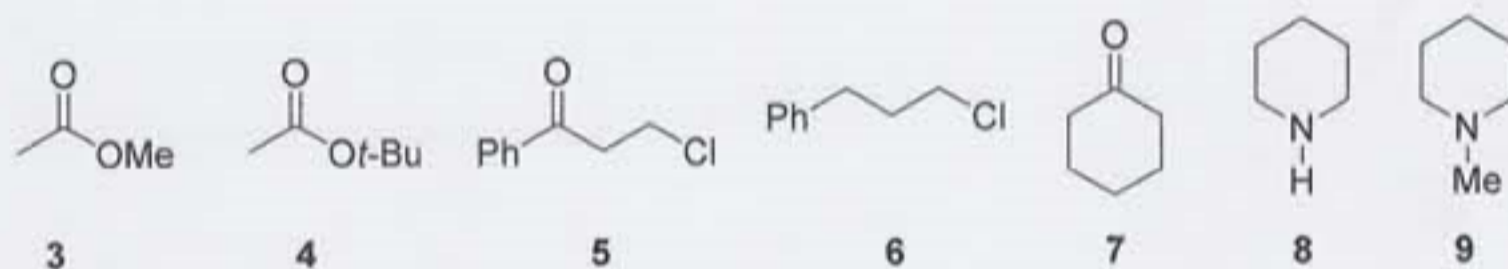
6 A (解答用紙 6 A に解答せよ)

I アミド (RCONH₂) は塩化チオニル (SOCl₂) と反応し、ニトリル (RC≡N) を与える。また、DMF (N,N-dimethylformamide) は SOCl₂ と反応し、**1** を経由して化合物 **2** を与える。これらの反応について以下の問 1 から問 4 に答えよ。



- 問 1 アミドと塩化チオニルからニトリルが生成する反応機構を記せ。
 問 2 DMF が SOCl₂ と反応し **1** が生成する反応の反応機構、および、**1** から **2** が生成する反応の反応機構を記せ。
 問 3 **2** にアニソール (C₆H₅OCH₃) を作用させた後、水で処理した時に生成する化合物を記せ。なお、この化合物は、赤外スペクトルにおいて 1710 cm⁻¹ に吸収を有する。
 問 4 カルボン酸 (RCO₂H) に塩化チオニルを作用させると酸塩化物 (RCOCl) が生成する。この反応系に、少量の DMF を加えると反応が加速される。DMF が触媒として作用する理由を、反応機構を基に説明せよ。

II 化合物 **3** から **9** に関して、以下の問 5 から問 8 に答えよ。



- 問 5 **3** と **4** のそれぞれのジクロロメタン溶液にトリフルオロ酢酸 (CF₃CO₂H) を加えたところ、一方は速やかに反応した。速やかに反応した化合物について、反応後の生成物および反応機構を記せ。その際、Me 基あるいは *t*-Bu 基の変化についても記すこと。
 問 6 **5** と **6** のそれぞれの含水エタノール溶液にシアン化ナトリウム (NaCN) を加えたところ、**5** が **6** よりも速やかに反応した。それぞれの反応機構を記せ。
 問 7 **7** のメタノール溶液と、**7** とメチルアミンの混合物のメタノール溶液を用意した。それぞれに水素化シアノホウ素ナトリウム (NaBH₃CN) を加えると、一方が速やかに反応した。速やかに反応した溶液の反応の生成物を記せ。
 問 8 ベンズアルデヒド (C₆H₅CHO) とマロン酸ジエチル (CH₂(CO₂CH₂CH₃)₂) の混合物のベンゼン溶液を 2 つ用意し、片方にアミン **8** を、もう一方にアミン **9** を加え、それぞれ加熱還流を行った。一方は他方よりも速やかに反応した。速やかに反応した方の反応機構を記せ。

6B (解答用紙 **6B** に解答せよ)

次の有機化合物 **A**, **B** に関する文章 I, II を読み, 問 1 から問 4 に答えよ。

I 有機化合物 **A** (分子式 $C_{17}H_{18}O_3$) の NMR データを次に示す。

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$)

δ (ppm): 7.55 (1H, d, $J=7.5$ Hz), 7.45 (1H, d, $J=16.4$ Hz), 7.20 (1H, dd, $J=7.5, 8.2$ Hz), 7.02 (1H, d, $J=16.4$ Hz), 6.92 (1H, t, $J=7.5$ Hz), 6.83 (1H, d, $J=8.2$ Hz), 6.68 (2H, d, $J=2.2$ Hz), 6.36 (1H, t, $J=2.2$ Hz), 3.82 (3H, s), 3.77 (6H, s).

^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$)

δ (ppm): 161.5 (2C), 157.5 (1C), 140.5 (1C), 129.6 (1C), 129.3 (1C), 127.0 (1C), 126.7 (1C), 124.5 (1C), 121.2 (1C), 111.4 (1C), 105.1 (2C), 100.3 (1C), 55.9 (1C), 55.8 (2C).*

*括弧内の 1C, 2C はそれぞれ, 1 炭素, 2 炭素分の強度があることを表す。

問 1 **A** の推定構造式を書け。また, 1H NMR データの帰属を構造式に併記し, 推定構造の根拠を文章で書け。

II 有機化合物 **B** (分子式 $C_7H_{10}O_3$) の NMR データを次に示す。ただし, NMR 測定において, 有機化合物 **B** 中の交換可能な水素は全て重水素化されているものとする。

1H NMR (500 MHz, CD_3OD)

δ (ppm): 6.64 (1H, m), 4.21 (1H, *br.dd, $J=7.7, 2.1$ Hz), 3.81 (1H, ddd, $J=11.4, 7.7, 4.6$ Hz), 2.71 (1H, dd, $J=15.9, 4.6$ Hz), 2.40 (1H, dd, $J=15.9, 11.4$ Hz), 1.72 (3H, **br.s).

^{13}C NMR (125 MHz, CD_3OD)

δ (ppm): 199.7, 148.0, 136.5, 73.6, 73.4, 45.5, 15.3.

* br.dd は幅の広いダブルダブレット

** br.s は幅の広いシングレット

問 2 化合物 **B** の 2 つの推定構造式 **B1** および **B2** を書け。ただし, 立体配置を考慮する必要はない。また, 1H NMR データの帰属を構造式に併記し, 推定構造の根拠を文章で記せ。

問 3 2 つの推定構造式 **B1** および **B2** を区別できる分光学的手法を解答せよ。

問 4 化合物 **B1** または **B2** の推定相対立体配置を書け。また, 1H NMR データにおける水素原子間の結合定数の帰属を構造式に併記し, 立体配置推定の根拠を文章で記せ。

7A (解答用紙7A に解答せよ)

I. 下記の間1から間8に関して、選択肢から適切なものをすべて選び記号で答えよ。

問1 DNAの2重らせん構造を安定化する作用に塩基のスタッキングがある。このスタッキング相互作用をもたらすものは何か答えよ。

- A) 水素結合 B) ファンデルワールス力 C) ジスルフィド結合

問2 タンパク質を合成する細胞内構造体リボソームを構成する成分を答えよ。

- A) DNA B) rRNA C) タンパク質

問3 制限酵素は遺伝子工学においてよく使用されるが、バクテリアの制限酵素の本来の役割を答えよ。

- A) DNAの修復 B) DNAの相同組み換え C) ウイルスなど外来のDNAの切断

問4 タンパク質の機能として適切なものを答えよ。

- A) エネルギーの貯蔵 B) 触媒 C) 遺伝情報の保存

問5 PCRにおいて、DNA配列複製の正確性が低下する、または、非特異的なDNA配列が増幅される場合がある。これらの問題を改善するには、次のうちどの実験条件を変更すれば良いか答えよ。

- A) プライマーの配列 B) 温度 C) 塩濃度

問6 抗体が認識する物質の種類を答えよ。

- A) タンパク質 B) 糖鎖 C) 金属イオン

問7 タンパク質の3次元立体構造を決定する手法として適切なものを答えよ。

- A) 1次元NMR B) クライオ電子顕微鏡 C) X線結晶解析
D) ウェスタンブロットイング E) イオン交換クロマトグラフィー

問8 翻訳直後の大腸菌のタンパク質は、そのN末端に共通のアミノ酸を持っている。どのアミノ酸かを答えよ。

- A) メチオニン B) ホルミルグリシン C) ホルミルメチオニン D) グリシン

II. 下記の問9から問12に答えよ。

問9 タンパク質の精製や分析においてゲルろ過クロマトグラフィーが使用される。一般的に、分子サイズの大きいタンパク質と小さいタンパク質のどちらが先にゲルろ過カラムから溶出されるかを答えよ。また、その理由を説明せよ。

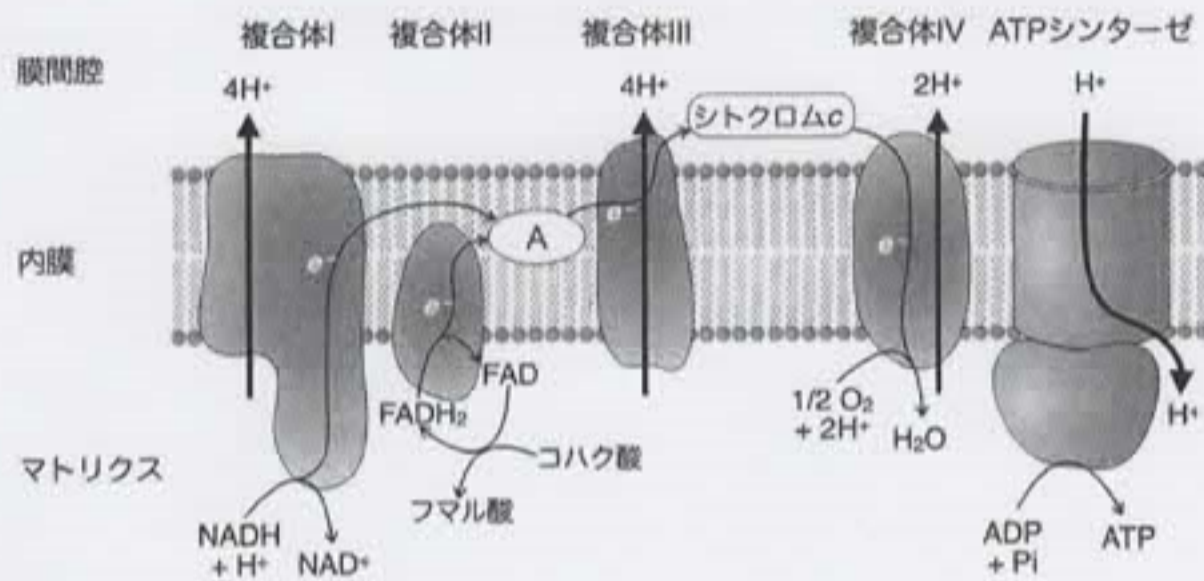
問10 タンパク質が基質を認識し結合する機構として、「鍵と鍵穴(Lock and key)モデル」と「誘導適合(Induced fit)モデル」がある。タンパク質と基質の立体構造に着目し、それぞれの機構を説明せよ。

問11 プリオン病の伝播メカニズムを説明せよ。

問12 タンパク質の主鎖に関わる2次構造安定化の分子機構を説明せよ。

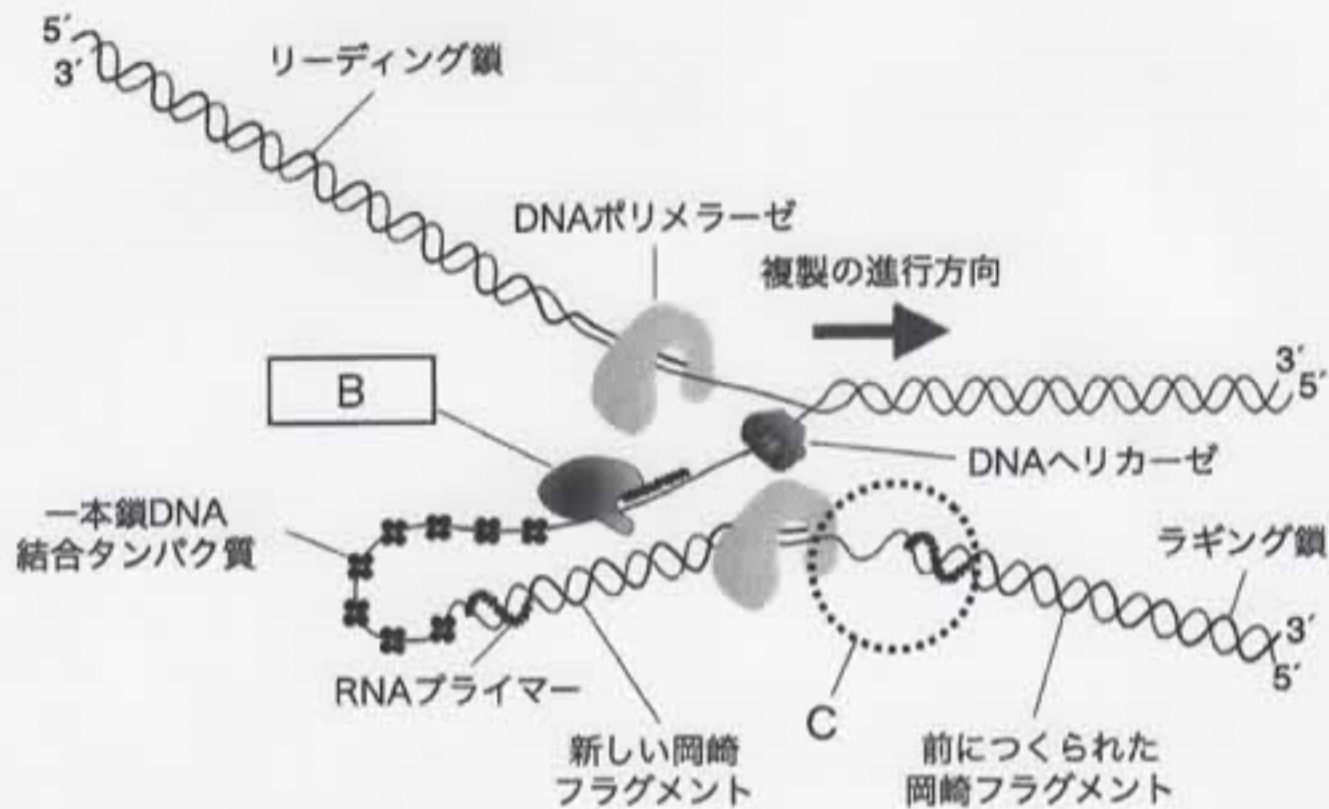
7B (解答用紙 7B に解答せよ)

1. 次の図は、ミトコンドリアの内膜に存在する電子伝達系(呼吸鎖)と ATP シンターゼの模式図である。この図に関する問 1 から問 6 に答えよ。



- 問 1 図中の化合物 A の名称を答えよ。
- 問 2 複合体 II にはクエン酸サイクルで働いている酵素が含まれている。その酵素の名称を答えよ。
- 問 3 複合体 III と複合体 IV の間で電子を運搬するヘムタンパク質のシトクロム c が持つ別の機能について、正しいものを次の選択肢から 1 つ選べ。
- (a) 赤血球において酸素を運搬する
 - (b) 筋細胞において酸素を貯蔵し必要に応じて放出する
 - (c) ミトコンドリアの外に漏出することにより細胞のアポトーシスを誘導する
 - (d) 脂溶性の薬物(低分子化合物)を代謝する
- 問 4 ジシクロヘキシルカルボジイミド(DCCD)はミトコンドリアの酸化的リン酸化(ATP 産生)の阻害剤である。細胞から分離したミトコンドリアを DCCD で処理すると ATP 産生が低下するが同時に酸素消費(電子伝達)も減少した。酸素消費が減少した理由を答えよ。
- 問 5 細胞から分離したミトコンドリアに DCCD と共にジニトロフェノール(DNP)を添加すると、ATP 産生は阻害されたまま酸素消費は元に戻った。この結果から DNP の作用を推定し答えよ。
- 問 6 DNP は過去に痩せ薬として使用されていた。なぜ DNP が痩せ薬としての効果を示すのか答えよ。

II. 次の図は、大腸菌における DNA 複製のトロンボーンモデルの模式図である。この図に関する問 7 から問 12 に答えよ。



- 問 7 B は RNA プライマーを合成する酵素複合体である。B の名称を答えよ。
- 問 8 DNA ポリメラーゼが鋳型となる DNA に加えて RNA プライマーを必要とする理由を答えよ。
- 問 9 ラギング鎖の合成は、RNA プライマーに続いて岡崎フラグメントが合成される過程を繰り返す不連続合成である。そのような機構により相補鎖を合成する理由を述べよ。
- 問 10 岡崎フラグメントの合成が進むと、C で示されている領域で DNA ポリメラーゼ I により RNA プライマーが DNA に置き換えられる。DNA ポリメラーゼ I の 2 つの酵素活性がこの過程にどのように関与しているのか説明せよ。
- 問 11 C で示される領域において、RNA プライマーが除去されて DNA に置き換えられた後、最終的に相補鎖が完成するためにどのような酵素反応が行われているか答えよ。
- 問 12 大腸菌の DNA は環状であるのに対し、真核細胞の DNA は線状であるため、その末端を保護するために特殊な構造をとっている。その構造の名称を答えよ。