

令和5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4年8月23日(火) 14:30 ~ 17:00

注意事項

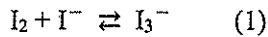
1. 試験開始の合図まで問題冊子を開かないこと。
2. 本試験問題は次の各問題群よりなる。4つの問題群のうちから3つを選択して解答せよ。
4 (4 A、 4 B)
5 (5 A、 5 B)
6 (6 A、 6 B)
7 (7 A、 7 B)
3. 各問題の解答は、それぞれ指定した解答用紙に記入すること。選択した問題の解答用紙のおもて左上の問題番号をそれぞれ○で囲むこと。○印のない答案は採点しないことがあるので注意すること。また、別紙の選択届(黄色用紙)に選択した解答群を明記し、解答用紙とともに提出すること。
4. 試験開始後、全ての問題用紙が揃っているかどうかを確認すること。なお、本冊子に落丁、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 次の文章を読み、問1から問4に答えよ。

ハロゲン類は様々なポリハロゲン化物イオンを構築する。ポリハロゲン化物イオンの一種、三ヨウ化物イオン I_3^- は式(1)に従い、ヨウ素分子 I_2 とヨウ化物イオン I^- との平衡状態にある。



問1 I原子の電子配置を、以下の例のように示せ。ただし第1から第6周期の貴ガス(希ガス)元素はそれぞれ He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn である。

(例) Al原子の電子配置: $[Ne]3s^23p^1$, ただし, $[Ne]$ はネオン型電子配置

問2 I_2 および I_3^- をルイス構造式または電子式で示し、オクテット則を満たすかどうか、それぞれ答えよ。立体構造は考慮しなくてよい。ただし、 I_3^- は中心イオンとして I^- が存在し、これに2つのI原子が結合すると考えよ。

問3 問2のオクテット則を満たさない分子またはイオンを、一般に何と呼称するか答えよ。

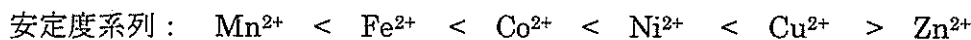
問4 原子価殻電子対反発則(VSEPR則)によると、 I_3^- は直線構造を取る。その理由を示せ。

II 次の文章を読み、問5から問7に答えよ。

水中で水和金属イオンが配位子Lと錯形成する反応(式2)において、平衡定数 β_m は錯体の安定性の尺度となる。この β_m は、主として水和金属イオンと生成した錯体における金属—配位子間結合エネルギーの差を表すが、a) 結晶場安定化エネルギーの差も β_m に反映される。



3d系列の2価の金属イオンについて β_m の値を調べると、配位子Lの種類にあまり依存せず、b) β_m の値は中心金属イオンが Mn^{2+} から右へ行くほど増加し Cu^{2+} で最大となった(安定度系列)。 なお、錯体はすべて六配位八面体型であり、2つのスピン状態が可能なのは高スピン型である。



問5 下線部 a) に関して、上記の3d系列の錯体において結晶場安定化エネルギーがゼロになるものが2つある。それらを中心金属イオンの記号で答えよ。(例えば、 Ti^{2+} などと答えよ。)

問6 下線部 a) に関して、上記3d系列の錯体において結晶場安定化エネルギーが最大になるものはどれか。問5の場合と同様に、中心金属イオンの記号で答えよ。

問7 下線部 b) に関して、 Cu^{2+} の時に β_m の値が最大になるのは、結晶場安定化エネルギーにヤーン・テラー効果による安定化も加わるためである。 Cu^{2+} の時のヤーン・テラー効果をd軌道の電子配置(模式図)を図示して説明せよ。

4 B (解答用紙 4 B に解答せよ)

I 図1に原子A, B, およびXからなるペロブスカイト構造の物質 ABX_3 の単位格子を示す。これについて次の問1から問4に答えよ。

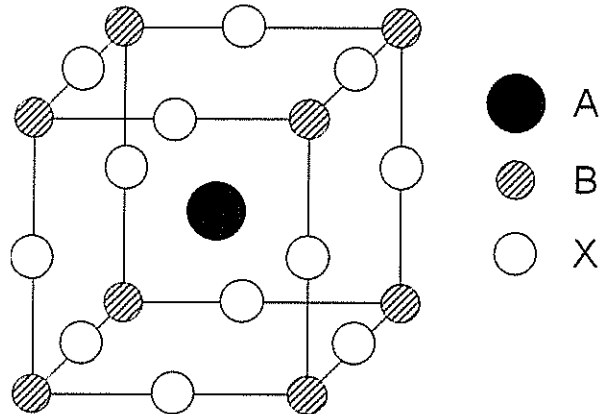


図1 ペロブスカイト構造の単位格子

問1 原子Aと原子Bの配位数をそれぞれ記せ。

問2 ペロブスカイト構造 $LaMnO_3$ の Mn の酸化数を記せ。

問3 問2の $LaMnO_3$ に関して、結晶場分裂を考慮して、Mn イオンの 3d 軌道のエネルギー準位と電子配置を図示せよ。ただし、個々の電子を矢印で示すこと。

問4 $LaMnO_3$ では、隣り合う Mn イオンと Mn イオンの間に O イオンが位置する。そして、O イオンの 2p 軌道を介して隣り合う Mn イオンの間に超交換相互作用が働く。その結果、 $LaMnO_3$ がもつ磁性の種類を記せ。

II 次の問5および問6に答えよ。

問5 一般に、半導体は温度が高くなるほど、電気伝導性は増す。その理由を、半導体のバンド構造の観点から説明せよ。

問6 Si 結晶に高い電気伝導性を持たせるには、不純物ドーピングが必要である。Si 結晶を n 型半導体にする場合、もしくは p 型半導体にする場合、それぞれ何族の元素がドーピングに用いられるか、族の数字を記せ。

III ^{235}U に関する次の文章を読み、問7から問12に答えよ。計算問題では、次の数値を必要に応じて用い、適切な有効数字で答えよ。

質量偏差 ${}^1_0\text{n}$: 8.1 MeV, $^{235}_{92}\text{U}$: 41 MeV, $^{90}_{40}\text{Zr}$: -89 MeV, $^{143}_{60}\text{Nd}$: -84 MeV

^{235}U は a)熱中性子を吸収すると核分裂反応をおこし、複数個の中中性子を放出する。このとき生成した核種を核分裂片とよぶ。核分裂片は様々な質量数を取り、核分裂片の質量数分布は (①) 分布となる。 b)核分裂片は不安定核種であり、(②) 壊変を繰り返し安定核種となる。

問7 ^{235}U は天然に存在する放射性核種の中で一次放射性核種に分類される。同様に一次放射性核種に分類される核種を2つ書け。

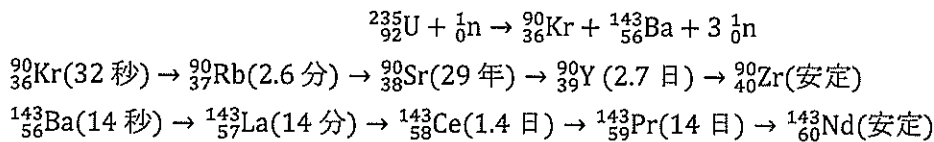
問8 質量 m (g)の ^{235}U の放射能 (Bq) を、 ^{235}U の半減期 T (s), アボガドロ数 N_A を用いて示せ。なお、 ^{235}U の原子量は質量数の値を使ってよい。

問9 下線部 a)について、熱中性子の運動エネルギーにもっとも近いものを以下の (i) から (vii) の中からひとつ選べ。

- (i) 2.5 MeV (ii) 25 keV (iii) 2.5 keV (iv) 25 eV
(v) 2.5 eV (vi) 25 meV (vii) 2.5 meV

問10 文中の空欄①, ②に適切な語句を入れよ。

問11 以下は核分裂反応とそのときの核分裂片の壊変系列である。



- この核分裂反応および核分裂片の壊変により放出されるエネルギーの総量を求めよ。計算の過程も簡潔に記せ。
- 核分裂片の壊変系列の中で、永続平衡の関係にある核種の組を例に従って書け。
(例: ${}^{143}\text{Pr} \rightarrow {}^{143}\text{Nd}$)

問12 下線部 b)について、核分裂片が不安定核種である理由を述べよ。

5A (解答用紙 5A に解答せよ)

次の文章を読み、問1から問5に答えよ。

1930年代にアイリングが提唱した遷移状態理論(活性錯合体理論)は、分子同士が反応する素過程についての理論モデルである。この理論では、反応を起こすのに必要な分子の配向と、反応物から生成物に至る過程でのエネルギー障壁を考える。分子XとYの反応について、反応の活性化障壁の頂上付近における過渡的な化学種 XY^\ddagger に注目し、この化学種を遷移状態(活性錯合体)と呼んだ。反応物(X+Y)と XY^\ddagger は平衡状態にあって、 XY^\ddagger から生成物(P)が生成する。



遷移状態理論による反応速度定数 k は以下のように表すことができ、アイリングの式と呼ばれている。

$$k = \frac{k_B T}{h c^\circ} \frac{(q_{int}^\ddagger/V)}{(q_X/V)(q_Y/V)} = \frac{k_B T}{h c^\circ} K_C^\ddagger \quad (2)$$

ここで、 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度、 h はプランク定数、 c° は標準状態の濃度、 V は体積、 q_X と q_Y はXとYの分配関数、 q_{int}^\ddagger は遷移状態の分配関数のうち、反応座標に沿った ① の寄与を除いたもの、 K_C^\ddagger は反応物と遷移状態の間の ② をそれぞれ表す。反応物から遷移状態への変化における標準活性化ギブズエネルギーを $\Delta^\ddagger G^\circ$ とすると、

$$\Delta^\ddagger G^\circ = \text{span style="border: 1px solid black; padding: 0 5px;">③} \ln(K_C^\ddagger) \quad (3)$$

の関係が成立する。そこで、標準活性化エンタルピー($\Delta^\ddagger H^\circ$)と標準活性化エントロピー($\Delta^\ddagger S^\circ$)を用いて、反応速度定数 k は次のように表せる。

$$k = \text{span style="border: 1px solid black; padding: 0 50px;">④} \quad (4)$$

一方、1880年代、スウェーデンの化学者アレニウスは、多くの反応の速度定数の温度依存性を調べた際に、以下の関係式を見出した(アレニウスの式)。

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (5)$$

E_a はエネルギーの単位を持ち、⑤という。 R は気体定数である。ある狭い温度範囲内において、 E_a が温度に依存しないとみなせる場合には、式(5)を積分して以下のように表すこともできる。

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (6)$$

A は定数であり、⑥という。

問1 ①と②にあてはまる適切な語句を以下の a)~f)の中からそれぞれ一つ選び、記号で答えよ。

- a) 速度定数 b) 電子遷移 c) 並進運動
d) 平衡定数 e) 回転運動 f) 熱運動

問2 ③~⑥に適切な語句または式を記入せよ。

問3 アイリングの式(2)とアレニウスの式(5)が同時に成立する場合には、 E_a について次の式が成立することを示せ。

$$E_a = RT^2 \left(\frac{1}{T} + \frac{d \ln K_C^\ddagger}{dT} \right) \quad (7)$$

問4 体積一定条件における K_C^\ddagger の温度変化を表したファントホッフ式は以下のように与えられる。

$$\frac{d \ln K_C^\ddagger}{dT} = \frac{\Delta^\ddagger U^\circ}{RT^2} \quad (8)$$

ただし、 $\Delta^\ddagger U^\circ$ は標準活性化内部エネルギーの変化である。

- (a) アイリングの式(2)とアレニウスの式(5)が同時に成立する場合、 E_a と $\Delta^\ddagger H^\circ$ との関係式を求めよ。ただし、反応(1)の前後における体積変化を考える際には、X と Y は理想気体とする。
- (b) 上記の関係式とアイリングの式を利用し、反応速度定数 k を E_a の関数として表せ。
- (c) 上の(b)の結果と式(6)の形を比較すると、実際には A は定数ではなく、以下の式で表せることを示せ。

$$A = \frac{e^2 k_B T}{hc^\circ} \exp \left(\frac{\Delta^\ddagger S^\circ}{R} \right) \quad (9)$$

ただし、 e は自然対数の底である。

- (d) 式(9)において、この理想気体の二分子反応の $\Delta^\ddagger S^\circ$ は温度に依存せず一定とする。このとき、温度を300 Kから600 Kに上げた場合、 A は何倍になるかを答えよ。

問5 分子 X と Y が溶液中で反応する場合を考える。アイリングの式(2)を用いて反応速度定数 k を E_a の関数として表せ。ただし溶液の体積変化は無視できるとする。

5 B

(解答用紙 5 B に解答せよ)

次の文章を読み、問1から問7に答えよ。

分子が光吸収により電子励起された後には様々な脱励起過程が起きる。これらの諸過程を理解することは物質の光化学を考察するための基礎となる。図1は電子基底状態 (S_0) から可視・紫外光の吸収により一重項の第1電子励起状態 (S_1) に励起された分子がたどる脱励起過程を三重項の第1電子励起状態 (T_1) の関与を含めて模式的に表したものであり、ヤブロンスキー図と呼ばれる(この図では、励起された分子は凝集相にあると仮定している)。実線の矢印は光が関与する輻射(放射)過程、点線の矢印は光が関与しない無輻射(無放射)過程を示している。

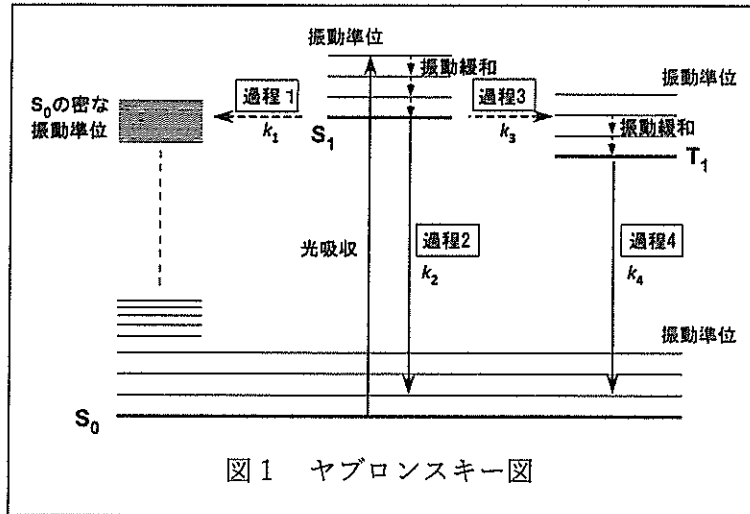


図1 ヤブロンスキー図

模式的に表したものであり、ヤブロンスキー図と呼ばれる(この図では、励起された分子は凝集相にあると仮定している)。実線の矢印は光が関与する輻射(放射)過程、点線の矢印は光が関与しない無輻射(無放射)過程を示している。

問1 図1に矢印で示された(1)過程1, (2)過程2, (3)過程3, (4)過程4の名称をそれぞれ答えよ。

問2 過程2, 過程4の速度定数をそれぞれ k_2, k_4 とする。 k_2 と k_4 の大小関係について最も適切と思われる記述を以下の(1)から(4)の中からひとつ選び、解答欄の記号を○で囲め。

- (1) 一般に $k_2 \gg k_4$ である。
- (2) 一般に $k_2 \ll k_4$ である。
- (3) 一般に $k_2 \approx k_4$ である。
- (4) 一般に k_2 と k_4 の間に定まった大小関係はない。

問3 以下の分子(1)から(4)の中で過程3の速度定数 k_3 が最も大きいと考えられる分子をひとつ選び、解答欄の記号を○で囲め。また、選択の根拠を述べよ。

- (1) ベンゼン
- (2) トルエン
- (3) フェノール
- (4) クロロベンゼン

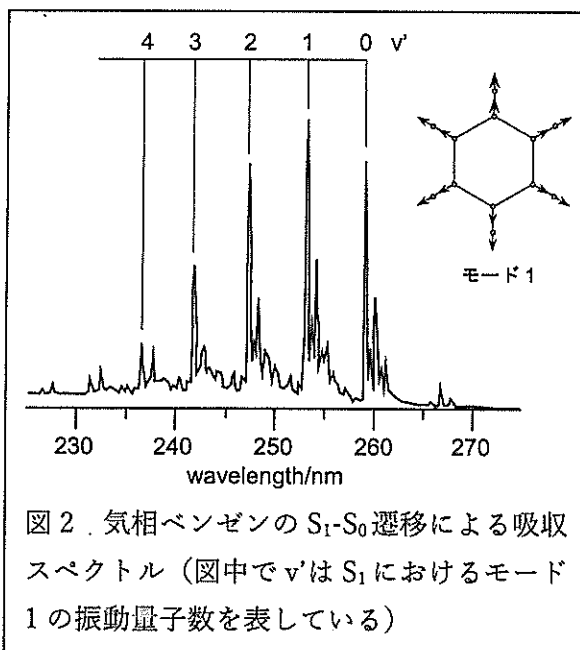
問4 過程1は S_1 状態の電子エネルギーが S_0 状態の振動エネルギーに変換される過程である。その速度定数 k_1 は、この過程を引き起こすハミルトニアン of 行列要素を W 、 S_0 状態の振動準位密度（単位エネルギー当たり存在する振動準位の数）を ρ 、プランク定数を h として、

$$k_1 = \frac{2\pi}{h} W^2 \rho$$

で表される。以下の分子(1)から(4)の中で過程1の速度定数 k_1 が最も大きいと考えられる分子をひとつ選び、解答欄の記号を○で囲め。また、選択の根拠を述べよ。

- | | |
|-------------|------------------------|
| (1) ベンゼン | (2) トルエン |
| (3) エチルベンゼン | (4) <i>n</i> -プロピルベンゼン |

問5 光吸収による分子の電子励起過程を考える。図2に示したのは気相のベンゼンの S_1 - S_0 遷移による吸収スペクトルである。スペクトル中には環呼吸振動と呼ばれる CC 結合の伸縮振動に関わる基準振動（モード1）の励起によるバンド構造が強く現れている。ベンゼンの基準振動の中で、モード1がスペクトル中に強く現れる理由に最も強く関連する事項を以下の(1)から(8)の中からひとつ選び、解答欄の記号を○で囲め。



- (1) ベンゼンは無極性の分子である。
- (2) モード1の振動により分子の分極率が変化する。
- (3) モード1の振動により分子の双極子モーメントは変化しない。
- (4) ベンゼン是对称コマ分子である。
- (5) この電子遷移のスペクトルは気相で観測されているので、溶媒による振動緩和の影響がない。
- (6) この吸収は紫外光の吸収に相当する。
- (7) この電子遷移は (π, π^*) 遷移である。
- (8) モード1の振動励起に伴って、分子のエネルギーは大きくなる。

問6 分子の脱励起過程は地球の表面温度の維持にも深い関わりがある。地球の表面を温度 300 K の黒体とみなす。温度 T のときの黒体輻射（黒体放射）の強度極大における波長 λ_{max} はウィーンの変位則

$$\lambda_{max} = b/T, \text{ ただし } b = 3 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{K}$$

より、 の領域にあることが分かる。一方、太陽光の強度極大波長は 500 nm であり、可視光の領域にある。強度極大波長の光で比較すれば、太陽からの入射光に比べて、地球が宇宙に放出する光の 1 光子当たりのエネルギーの大きさは 倍になっている。これは即ち、太陽からの可視光により電子励起された地球表面の分子は、その大半が図 1 のヤブロンスキー図にある により脱励起していることを意味している。

上述の文中の空欄 , , に最もよく当てはまる語句または数値を以下のそれぞれの選択肢からひとつ選び、解答欄の記号を○で囲め。

空欄

- (1) マイクロ波 (2) 赤外光 (3) 紫外光 (4) 真空紫外光

空欄

- (1) 0.02 (2) 0.05 (3) 20 (4) 50

空欄

- (1) 過程 1 (2) 過程 2 (3) 過程 3 (4) 過程 4

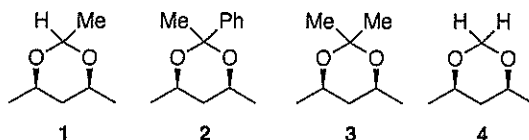
問7 問6と同様に、地球の表面（地表）を黒体とみなす。仮に地球の大気が以下のガス(1)から(5)のいずれかのみであったとする。このとき地表の温度を最も高く保つと考えられるガスをひとつ選び、解答欄の記号を○で囲め。ただし、大気の圧力は全ての場合で同一であるとし、太陽からの輻射（放射）の吸収による分子の分解反応および大気と地表との間の化学反応は無視できるものとする。

- (1) He (2) Xe (3) H₂ (4) O₂ (5) NH₃

6 A (解答用紙 6 A に解答せよ)

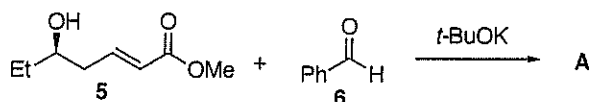
次の問1から問3に答えよ。

問1 アセタールはジオールの保護基として利用される。化合物1, 2, 3, 4に含水 THF 中で酸を作用させて2,4-ペンタンジオールを合成する。反応が速く進行するものから順に並べ、その順番を記せ。

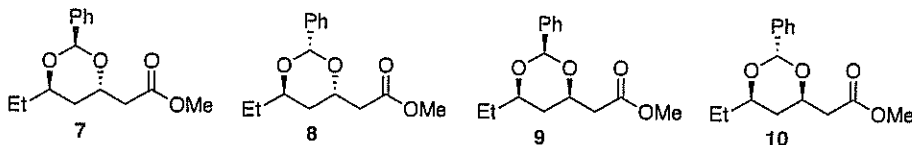


問2 次の文章を読み、以下の(a)から(c)に答えよ。

化合物5に *t*-BuOK 存在下、ベンズアルデヒド6を作用させたところ、アセタール化合物Aが単一の立体異性体として得られた。



(a) Aは7, 8, 9, 10のどれか、その番号を記せ。



(b) Aの安定配座を記せ。

(c) 反応機構を書き、Aが単一の異性体として得られた理由を記せ。

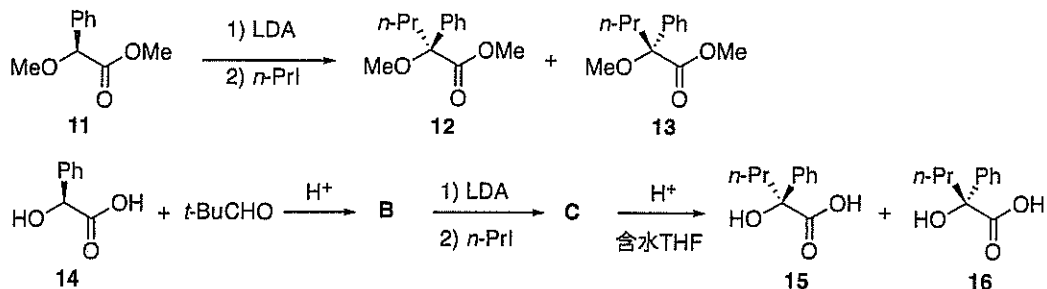
問3 光学活性な化合物11, 14に関する次の文章を読み、以下の(a)から(d)に答えよ。

11にLDAを加えヨウ化プロピル (*n*-PrI) を作用させると12と13が得られた。

14に酸性条件下、*t*-BuCHOを作用させると環状化合物B ($C_{13}H_{16}O_3$) が単一の立体異性体として得られた。

BにLDAを加えヨウ化プロピル (*n*-PrI) を作用させるとCが得られた。

Cに含水 THF 中で酸を作用させると15と16が生成比 (15:16 = 95:5) で得られた。



(a) 12と13の生成比 (12:13 = $x:y$) を予想し、 x, y の値を記せ。ただし $x+y=100$ とする。

(b) Cの構造を立体がわかるように書け。

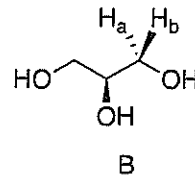
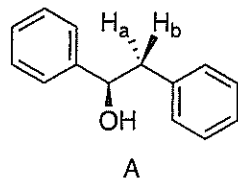
(c) Bの構造を立体がわかるように書き、その立体が得られた理由を記せ。

(d) 15が主生成物として得られた理由を、反応機構を記し、説明せよ。

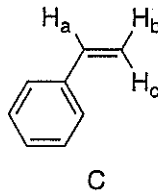
6B (解答用紙 **6B** に解答せよ)

次の問1から問3に答えよ。

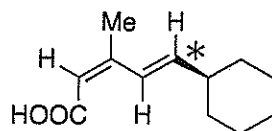
- 問1 有機化合物 **A**, **B** 中のメチレン水素 H_a および H_b は, $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおいて等価であるか非等価であるかを, **A**, **B** それぞれについて答えよ。また, その理由を Newman 投影図を用いて説明せよ。



- 問2 有機化合物 **C** 中の $H_a \sim H_c$ の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおけるカップリングパターンを予測し, 図示せよ。ただし, 化学シフト値の大きさは $H_a > H_b > H_c$ とし, それぞれの水素の化学シフト値には十分な差があるものとする。



問3 次に示す構造の有機化合物を考える。6員環部分にさらに置換基が結合した化合物を化合物 **D** (分子式 $C_{15}H_{24}O_4$) とする。以下の(a)と(b)に答えよ。



(a) 表1は、有機化合物 **D** の6員環部分および*位の 1H -, ^{13}C -NMR データである。上記の6員環部分の適切な位置に置換基を書き加え、有機化合物 **D** の平面構造式を次の解答例に倣って完成させよ。また、構造決定の根拠を文章で説明せよ。

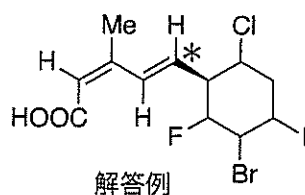


表1 有機化合物 **D** の6員環部分および*位の 1H -, ^{13}C -NMR データ

No.	δ_H ppm (J in Hz)	δ_C ppm
1	4.09 (1H, q, $J=3.7$)	70.1 (CH)
2	3.48 (1H, d, $J=3.7$)	75.1 (CH)
3	2.38 (1H, m)	25.8 (CH)
4	2.19 (1H, dd, $J=10.9, 3.8$)	55.7 (CH)
5	-	38.7 (C)
6	1.78 (1H, dt, $J=14.6, 3.7$) 1.51 (1H, ddd, $J=14.6, 12.1, 3.7$)	38.7 (CH ₂)
7	1.16 (3H, s)	23.7 (CH ₃)
8	0.92 (3H, s)	27.8 (CH ₃)
9	0.83 (3H, d, $J=7.0$)	19.6 (CH ₃)
* ^{1,2)}	6.10 (1H, dd, $J=15.9, 10.9$)	136.7 (CH)

1) *は有機化合物 **D** 中の*を付した位置の NMR シグナル

2) *位と No.2 位の 1H -NMR シグナル間には NOE が観測された。

(b) 表1のデータから有機化合物 **D** の相対立体配置を決定し、その立体構造をいす形配座で書け。また、相対立体配置決定の根拠を構造式と文章で説明せよ。

7A (解答用紙 7A に解答せよ)

I 次の問1から問7に関して、選択肢から正しいものをすべて選び、記号で答えよ。問8、問9に関しては、名称を答えよ。

問1 以下にあげるアミノ酸の中で、水溶性の球状タンパク質の内部に最も高頻度で埋もれているものは何か、答えよ。

- A) アスパラギン酸 B) セリン C) フェニルアラニン D) リジン

問2 タンパク質の主要な翻訳後修飾であるリン酸化反応を受けるアミノ酸は何か、答えよ。

- A) ロイシン B) ヒスチジン C) チロシン D) メチオニン

問3 200残基のタンパク質のおおよその分子量（翻訳後修飾がない場合）を答えよ。

- A) 8,000 B) 22,000 C) 66,000 D) 110,000

問4 タンパク質の同定に用いる手法として適切なものを答えよ。

- A) エドマン分解法 B) ブラッドフォード法 C) フェージディスプレイ法
D) ペプチドマスフィンガープリンティング (PMF) 法

問5 タンパク質分解酵素に該当しないものは何か、答えよ。

- A) ユビキチン B) トリプシン C) プロテアソーム D) カスパーゼ

問6 光化学系IIで起こる反応を答えよ。

- A) CO₂固定 B) 酸素の還元 C) 水の酸化 D) NADP⁺の還元

問7 ホリデイ構造（ホリデイジャンクション）の形成を伴う生体内反応を答えよ。

- A) DNA複製 B) DNA相同組換え C) スプライシング D) テロメア伸長

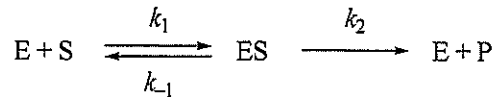
問8 タンパク質を構成するL-アミノ酸の中で、S型ではなく、R型の原子立体配置をとるものは何か、答えよ。

問9 オワンクラゲからクローニングされ、蛍光分子として生命現象のイメージングなどに初めて利用されたタンパク質は何か、答えよ。

II 酵素反応に関して、問 10 から問 13 に答えよ。

問 10 次の文章を読み、空欄（ア）から（オ）に当てはまる語句または数式を記せ。

酵素の化学反応が以下のスキームに従うとする。



E, S, P はそれぞれ酵素, 基質, 生成物を表す。酵素-基質複合体が定常状態で近似できる場合、この反応の初期速度 (v_0) は以下のミカエリス・メンテンの式で表せる。

$$v_0 = \frac{V_{\max}}{1 + \frac{K_M}{[S]}}$$

V_{\max} は、すべての（ア）が（イ）に結合した場合に達する最大反応速度である。 K_M はミカエリス定数と呼ばれ、反応速度が V_{\max} の（ウ）になるときの基質の濃度である。一方、 V_{\max} を全酵素濃度で割った値 k_{cat} は（エ）と呼ばれ、 k_{cat} / （オ）が酵素の触媒効率の指標として用いられる。

- 問 11 酵素 A の反応速度は標準的なアッセイ条件では $8 \mu\text{M min}^{-1}$ だが、ある濃度の競合阻害剤 B を添加すると $2 \mu\text{M min}^{-1}$ にまで低下した。この阻害条件における、酵素 A 全体に対する遊離型酵素（基質も阻害剤も結合していない酵素 A）の割合を求めよ。なお、酵素 A はミカエリス・メンテン型の速度式に従うものとし、用いた基質に対する標準条件での V_{\max} は $20 \mu\text{M min}^{-1}$ である。
- 問 12 スーパーオキシドディスムターゼは基質であるスーパーオキシドアニオンラジカルと拡散律速に近い速度で反応する。基質を効率良く捕捉するために、スーパーオキシドディスムターゼの基質結合部位はどのような化学的性質を有するか、答えよ。
- 問 13 クエン酸サイクルにおいてコハク酸をフマル酸に変換する酵素、コハク酸デヒドロゲナーゼはマロン酸により競合阻害される。マロン酸が存在することで、本酵素のコハク酸に対する K_M と V_{\max} がどのように変化するかを答えよ。

7B (解答用紙 7B に解答せよ)

I 次の文章を読み、問1から問4に答えよ。

アセチル CoA は細胞内のエネルギー生産において中心的な役割を果たす代謝中間体である。糖質の代謝では、まず (a) グルコース が (ア) と呼ばれる経路でピルビン酸に分解される。ピルビン酸は脱炭酸などの反応後に CoA に結合し、(b) 高エネルギー化合物であるアセチル CoA を与える。一方、脂質の代謝では、まず脂肪酸がミトコンドリア外膜上などでアシル CoA に変換される。次に、アシル CoA がミトコンドリア内部 (マトリックス) において (イ) を繰り返し受け、複数のアセチル CoA へと分解される。たとえば炭素数 18 のステアリン酸からは (ウ) 分子のアセチル CoA が得られる。これらの反応で生じたアセチル CoA のアセチル基は (c) クエン酸サイクル に投入され、最終的には 2 分子の (エ) にまで酸化される。その過程で生成する (オ) や FADH_2 によって供給される電子を利用して、呼吸鎖はミトコンドリア内膜に (カ) の濃度勾配を生じさせる。この濃度勾配のエネルギーを用いることで ATP が合成される。

問1 上の文章中の空欄 (ア) から (カ) に入る適切な語句や数字を答えよ。

問2 下線部 (a) に関して、グルコースは肝臓などでは高度に分枝した重合体として貯蔵される。この重合体の名称を答え、分枝することの利点を説明せよ。

問3 下線部 (b) に関して、アセチル基と CoA 間に形成される共有結合の名称を答え、アセチル CoA が高エネルギー化合物となる理由を説明せよ。

問4 下線部 (c) に関して、クエン酸サイクルにおける代謝中間体の炭素数の変化として適当なものを選んで答えよ。なお、選択肢中の炭素数は「クエン酸に始まりクエン酸で終わる」形式で表記している。また、スクシニル CoA 中間体については、CoA 部分の炭素を含めないこととする。

A) $4 \rightarrow 5 \rightarrow 6 \rightarrow 4$

B) $4 \rightarrow 6 \rightarrow 5 \rightarrow 4$

C) $4 \rightarrow 3 \rightarrow 5 \rightarrow 4$

D) $6 \rightarrow 4 \rightarrow 5 \rightarrow 6$

E) $6 \rightarrow 5 \rightarrow 4 \rightarrow 6$

F) $6 \rightarrow 5 \rightarrow 7 \rightarrow 6$

II 大腸菌のリボソームによるタンパク質の翻訳合成反応に関する次の文章を読み、問5から問8に答えよ。

リボソームは(キ)とタンパク質からなる巨大分子であり、メッセンジャーRNA(mRNA)上の三つの塩基の組み合わせであるコドンが一つのアミノ酸をコードすることによりタンパク質を翻訳合成する。リボソームの中央部付近には、Aサイト、Pサイト、Eサイトと呼ばれる三つの空洞が存在し、(ク)という酵素の働きによりアミノ酸を一つ付加したトランスファーRNA(tRNA)分子が、Aサイトに結合する。そのときtRNA分子はEF-Tuと呼ばれるタンパク質との複合体の状態でAサイトに結合する。(d) コドンに対応する正しいtRNA分子がAサイトに結合すると、EF-Tuの(ケ)活性が亢進し、EF-Tuはリボソームから解離する。

第二段階として、tRNA分子が運んできたアミノ酸を合成途上のポリペプチド鎖に付加する反応が進行する。この反応が進行する部位を(コ)と呼ぶ。

第三段階として、EF-Gと呼ばれるタンパク質がAサイトに結合し、すでに結合しているtRNA分子は押し出される形でEサイトから解離する。このサイクルの繰り返しによりアミノ酸が一つずつ付加され、伸長したポリペプチド鎖は、リボソーム内のトンネルを通過して、リボソーム表面から現れる。

第四段階として、mRNA上の(サ)を終結因子が認識して、Aサイトに結合する。(e) 終結因子のはたらきにより、合成されたポリペプチド鎖がリボソームから放出されることで、リボソームによるタンパク質の翻訳合成反応は終結する。

問5 上の文章中の(キ)～(サ)に入る語句を答えよ。

問6 下線部(d)について、tRNAが正しくコドンを認識するメカニズムを、tRNAの分子構造に着目して簡潔に説明せよ。

問7 下線部(e)について、終結因子はtRNA分子と類似の立体構造をもつことが知られている。終結因子の機能を考慮し、tRNA分子と類似の構造をもつ利点を二つ挙げよ。

問8 原核細胞と真核細胞のリボソームによるタンパク質合成反応のメカニズムにおいて、幾つか相違点がある。これに関する以下の問(i)から問(iii)に答えよ。

(i) 原核細胞における翻訳開始複合体は、mRNA上の特定の配列をリボソームが認識することにより形成される。この配列名を答えよ。

- (ii) 真核細胞において、mRNA 上のある特異的な構造が翻訳開始複合体の形成を促進する。この構造の名称を答えよ。
- (iii) 原核細胞と真核細胞におけるタンパク質の翻訳合成速度には大きな差がある。どちらの細胞における翻訳合成が速いか、考えられる理由を付して答えよ。