

令和6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5年8月22日(火) 13:00 ~ 15:30

注意事項

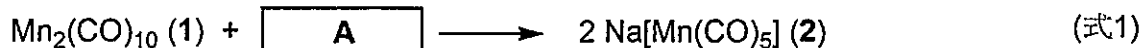
1. 試験開始の合図まで問題冊子を開かないこと。
2. 本試験問題は次の各問題群よりなる。4つの問題群のうちから3つを選択して解答せよ。  
4 (  4 A、  4 B )  
5 (  5 A、  5 B )  
6 (  6 A、  6 B )  
7 (  7 A、  7 B )
3. 各問題の解答は、それぞれ指定した解答用紙に記入すること。選択した問題の解答用紙のおもて左上の問題番号をそれぞれ○で囲むこと。○印のない答案は採点しないことがあるので注意すること。また、別紙の選択届(黄色用紙)に選択した解答群を明記し、解答用紙とともに提出すること。
4. 試験開始後、全ての問題用紙が揃っ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

式1から式3より、ホスフィン錯体 **C** が得られた。



問1 **A** および **B** に適切な化学種を記せ。

問2 錯体 **1**, **2** および **3** 中の Mn の酸化数をそれぞれ答えよ。

問3 錯体 **3** の分子構造はどの点群に属するか。シェーンフリースの点群の記号で答えよ。

問4 ホスフィン錯体 **C** は、移動挿入を経て生成する化合物であり、錯体 **3** と同じ電子数 (総最外殻電子数) を持つ。錯体 **C** の立体構造が明確に分かるように図示せよ。なお、錯体 **C** は徐々に異性化するが、解答欄には異性化する前の構造を示せ。

問5 錯体 **C** において、移動挿入が起きたことを確認するための分光学的測定法を1つ挙げ、どのように確認できるかを説明せよ。

II 次の文章を読み、問6から問10に答えよ。

周期表の第2, 第3周期では、13族, 16族を除けば、同一周期の元素の第一イオン化エネルギーは、一般に原子番号が大きいものほど ( **ア** )。 (a) アルミニウムの第一イオン化エネルギーはマグネシウムの値より小さい。また、周期表において同じ族の元素の原子半径は、一般に周期が下のものほど ( **イ** )。同じ周期の元素で比べると、例えば、アルミニウムの金属結合半径はマグネシウムの値より ( **ウ** )。 (b) 遷移金属元素の場合には、同族の第二遷移系列と第三遷移系列の元素の原子半径はほぼ等しい。

問6 **ア** から **ウ** に「大きい」または「小さい」のどちらかの語句を選んで解答欄に記入せよ。なお、語句は複数回使って良い。

問7 Mg および Al の基底状態の電子配置を例にならひ示せ。 (例) B :  $[\text{He}](2s)^2(2p)^1$

問8 下線部(a)の理由を述べよ。

問9 下線部(b)の原因となる現象を何と呼ぶか、その名称を答えよ。

問10 下線部(b)の現象が起こる理由を述べよ。

**4 B (解答用紙 4 B に解答せよ)**

I 金の単位格子は面心立方格子である。次の問 1 および問 2 に答えよ。

問 1 単位格子内の金原子の数を記せ。

問 2 金の密度を計算して有効数字 2 桁で答えよ。ただし、金のモル質量を  $197 \text{ g mol}^{-1}$ 、格子定数を  $410 \text{ pm}$ 、アボガドロ定数を  $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  とする。

II フェライト  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  はスピネル構造をもち、Co は 2 価、Fe は 3 価の陽イオンである。次の問 3 および問 4 に答えよ。

問 3  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  では、Fe イオンの半分は 4 面体間隙サイト (A サイト) に位置し、4 個の酸素が配位子となる。Fe イオンの残り半分と Co イオンすべては 8 面体間隙サイト (B サイト) に位置し、6 個の酸素が配位子となる。これらのイオンの結晶場分裂に関して、A サイトの Fe イオン、B サイトの Fe イオン、および B サイトの Co イオンのうち、イオン 1 個あたりの磁気双極子モーメントがもっとも小さいものを選べ。ただし、Fe イオンおよび Co イオンでは、高スピン配置を仮定してよい。

問 4  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  では、A サイトと B サイトの磁気モーメントが反平行になるように交換相互作用が働いているが、お互いの磁気モーメントの大きさが異なるため、トータルの磁気モーメントがゼロではない値をとり、永久磁石のような磁氣的性質を示す。このような磁性体の名称を記せ。

III 次の問 5 および問 6 に答えよ。

問 5 超伝導体は電気抵抗がゼロである。超伝導体に磁場を印加しても、超伝導体中に磁力線が侵入しない。これはマイスナー効果と呼ばれる現象であるが、超伝導体がどのようにして磁力線を排除しているか説明せよ。

問 6 超伝導に関わる現象や応用として適切なものを、以下の選択肢から 3 つ選んで記せ。

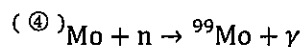
レーザー    発光ダイオード    光ファイバー    強力電磁石    太陽電池  
磁気浮上    半導体トランジスタ    トンネル磁気抵抗効果    ジョセフソン効果

IV テクネチウム (Tc) に関する次の文章を読み、問7から問9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  $n$ : 8.1 MeV,  ${}^2\text{H}$ : 13.1 MeV,  ${}^{96}\text{Mo}$ : -88.8 MeV,  ${}^{97}\text{Tc}$ : -87.2 MeV

Tc は、1937年に C. Perrier と E. Segre によってつくられた初の人工元素である。彼らは、(a)サイクロトロンで重陽子線を照射したモリブデン箔を分析し、43番元素である Tc を発見した。

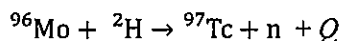
放射性医薬品として最もよく使われている  ${}^{99\text{m}}\text{Tc}$  (半減期 6.0 h) は、 ${}^{99}\text{Mo}$  (半減期 2.8 d) の ( ① ) 壊変生成物として得られる。 ${}^{99\text{m}}\text{Tc}$  は、( ② ) して  ${}^{99}\text{Tc}$  となる。 ${}^{99}\text{Mo}$  は、ウランの ( ③ ) 反応のほか、原子炉からの熱中性子を用いて、次のような反応でつくられる。



医薬品として使用する場合  ${}^{99\text{m}}\text{Tc}$  は半減期が短く輸送中に壊変してしまうため、 ${}^{99}\text{Mo}$  と  ${}^{99\text{m}}\text{Tc}$  が ( ⑤ ) の関係にあることを利用して、(b)  ${}^{99}\text{Mo}$  を含むテクネチウムジェネレータとして供給される。テクネチウムジェネレータは、アルミナを入れたカラムに  ${}^{99}\text{MoO}_4^{2-}$  を吸着させてつくられる。カラム内では時間の経過とともに  ${}^{99}\text{MoO}_4^{2-}$  は  ${}^{99\text{m}}\text{TcO}_4^{2-}$  に変化する。 ${}^{99\text{m}}\text{TcO}_4^{2-}$  はカラムに強く吸着しないため、生理食塩水を通すと  ${}^{99\text{m}}\text{TcO}_4^{2-}$  のみ溶出する。この  ${}^{99\text{m}}\text{TcO}_4^{2-}$  を取り出す過程は ( ⑥ ) と呼ばれている。

問7 文中の空欄①から⑥に適切な語句もしくは数値を入れよ。

問8 下線部(a)について、次の核反応の  $Q$  値を求めよ。また、この反応は発熱反応か吸熱反応か記せ。



問9 下線部(b)について、ある時刻  $t$  (s) におけるテクネチウムジェネレータ内の  ${}^{99}\text{Mo}$  および  ${}^{99\text{m}}\text{Tc}$  の原子数  $N_1(t)$ ,  $N_2(t)$  について、次の1)から3)に答えよ。なお、 $t=0$  において  ${}^{99\text{m}}\text{TcO}_4^{2-}$  を全て溶出させたとする ( $N_2(0) = 0$ )。

- 1)  ${}^{99}\text{Mo}$  の壊変定数を  $\lambda_1$  ( $\text{s}^{-1}$ ) とし、 $N_1(t)$  を記せ。
- 2)  ${}^{99}\text{Mo}$  の放射能を、 $\lambda_1$  と  $N_1(t)$  を用いて記せ。
- 3)  ${}^{99\text{m}}\text{Tc}$  の壊変定数を  $\lambda_2$  ( $\text{s}^{-1}$ ) とすると、 $N_2(t)$  は、

$$N_2(t) = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 + \lambda_1} N_1(0) \{ \exp(-\lambda_1 t) - \exp(-\lambda_2 t) \}$$

と与えられる。 ${}^{99\text{m}}\text{Tc}$  の原子数  $N_2(t)$  の時間変化の特徴を記せ。ただし、 $N_2(t)$  が最大値となるときの時刻、および十分に時間が経過したときの  $N_1(t)$  に対する  $N_2(t)$  の比の値を含めること。壊変定数は  $\lambda_1$  と  $\lambda_2$  を使って良い。

**5A (解答用紙5Aに解答せよ)**

量子化学によって分子の化学反応や構造について理解することができる。ここで、Hückel分子軌道法を用いて、三つの水素原子からなる構造について考察する。水素原子の1s軌道関数 $\phi$ をHückel分子軌道の基底関数として、以下の問1から問6に答えよ。

まず、 $H_3$ が図1に示す(a)直線型および(b)正三角形型の構造をもつと仮定して、それらの電子状態について考える。

(a)



(b)

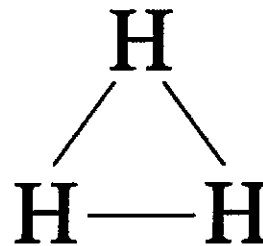


図1 直線型(a)および正三角形型(b)  $H_3$  構造

- 問1 直線型(a)および正三角形型(b)構造について、それぞれの永年方程式をクーロン積分 $\alpha$ 、共鳴積分 $\beta$ 、分子軌道のエネルギー $E$ を用いて表せ。
- 問2 永年方程式を解いて、(a)直線型、(b)正三角形型、それぞれの構造における分子軌道のエネルギー $E$ を求めよ。計算過程も記せ。
- 問3 直線型と正三角形型のどちらの構造がどれくらい安定になると考えられるか、その理由を全エネルギーの観点から簡潔に説明せよ。ただし、 $\beta < 0$ とする。

次に、対称性に注目して、正三角形型構造の分子軌道エネルギーを求めることを考える。分子軌道を  $\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3$  とする。ここで、図2に示した正三角形型構造のサイト1, 2, 3における電子の環境が同じであるので、構造を回転して1, 2, 3を入れ替えても分子軌道は変わらないことが必要とされる。そのため、係数間にはそれぞれ  $c_3 = e^{i\theta}c_2$ ,  $c_2 = e^{i\theta}c_1$ ,  $c_1 = e^{i\theta}c_3$  の関係が成り立つ。ここで、 $\theta$  はある実数である。

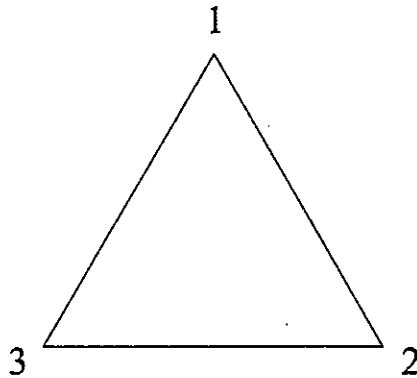


図2 正三角形型構造の模式図

問4 エネルギー期待値の式  $E = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau}$  を、 $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\theta$  を用いて表せ。導出過程も示せ。

問5 係数間の関係を満たす  $\theta$  の値をすべて求めよ。

問6 問4で求めたエネルギー期待値の式は、正多角形状の構造についても成り立つ。ここで、原子間の距離を変えずに極限として円状の構造を考える。このとき、分子軌道のエネルギーはどのようなになるか。最も適切と考えられる記述を以下のAからDの中から一つ選べ。

A) ある特定の分子軌道エネルギーの周辺に連続的な準位が生じ、エネルギーバンドを複数形成する。

B) ある特定の分子軌道エネルギーに準位が縮退し、そのような準位を複数形成する。

C) 分子軌道エネルギーの間隔が狭くなることで連続的になり、有限のエネルギー幅をもつエネルギーバンドを形成する。

D) 分子軌道エネルギーの間隔が狭くなることで連続的になり、任意のエネルギー値をとる。

**5B (解答用紙5Bに解答せよ)**

以下の文章を読み、問1から問7に答えよ。

酵素は特定の生化学反応を触媒するタンパク質分子である。酵素の作用を受ける反応物分子を基質という。酵素触媒反応においては、図1に示したように、酵素分子の活性部位と呼ばれる領域に基質が結合すると、特定の反応が触媒作用を受ける。ミカエリスとメンテンによって提案された、次式で表される反応機構を考えよう。

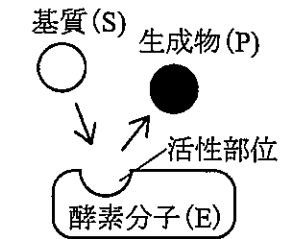


図1 酵素触媒反応



ここで、Eは酵素、Sは基質、Pは生成物、ESは酵素-基質分子複合体、 $k_1$ 、 $k_{-1}$ 、 $k_2$ は速度定数である。E、S、ES、Pの時間に依存した濃度は、それぞれ、 $[E]$ 、 $[S]$ 、 $[ES]$ 、 $[P]$ と表される。基質Sは酵素Eに対して大過剰であり、常に $[S] \gg [E]$ が満たされているものとする。また、酵素Eは触媒であり反応によって消費されてしまうことはないため、 $[E]$ と $[ES]$ の和は一定で、酵素初期濃度 $[E]_0$ に等しい。式で表すと次の(2)式となる。

$$[E]_0 = [E] + [ES] \quad (2)$$

問1 (1)式で表される反応機構から、S、ES、Pについての反応速度を表す方程式は、次の(3)~(5)式のように書ける。生成物の生成速度を $v$ とする。(ア)および(イ)に入る式を $k_1$ 、 $k_2$ 、 $k_{-1}$ 、 $[E]$ 、 $[S]$ 、 $[ES]$ の中から必要なものを用いて表せ。

$$-\frac{d[S]}{dt} = \boxed{\quad\quad\quad} \text{(ア)} \quad (3)$$

$$-\frac{d[ES]}{dt} = -k_1[E][S] + k_{-1}[ES] + k_2[ES] \quad (4)$$

$$v = \frac{d[P]}{dt} = \boxed{\quad\quad\quad} \text{(イ)} \quad (5)$$

問2 (2)式と(4)式から、次式が得られることを示せ。

$$-\frac{d[ES]}{dt} = [ES](k_1[S] + k_{-1} + k_2) - k_1[E]_0[S] \quad (6)$$

問3 ESに定常状態近似を適用して式変形すると、 $[ES]$ はミカエリス定数と呼ばれる定数 $K_m$ を含む次式で表される。 $K_m$ を $k_1$ 、 $k_2$ 、 $k_{-1}$ の中から必要なものを用いて表せ。

$$[ES] = \frac{1}{1 + K_m \frac{1}{[S]}} [E]_0 \quad (7)$$

問4 (5)式と(7)式から、 $v$ の逆数 $1/v$ が、傾き $a$ 、切片 $b$ を持つ $1/[S]$ の1次関数で表されることがわかる。すなわち、 $1/v = a \times (1/[S]) + b$ と書ける。 $a$ 、 $b$ を用いて $K_m$ を表せ。



次に、酵素触媒反応における阻害反応について考えよう。酵素分子の活性部位に、基質とは別の分子が結合すると、基質が酵素に結合できず酵素触媒反応が妨害される。(1)式に加えて、



で示される反応が生じるものとする。ここでIは阻害分子、EIは酵素-阻害分子複合体、 $k_3$ と $k_{-3}$ は速度定数である。(8)式の反応においては、次の(9)式が成り立つものとする。ただし、 $K_I$ は平衡定数である。

$$K_I = \frac{k_3}{k_{-3}} = \frac{[EI]}{[E][I]} \quad (9)$$

さらに、(2)式の代わりに次の(10)式が成り立つものとする。

$$[E]_0 = [E] + [ES] + [EI] \quad (10)$$

問5 (9)式と(10)式を用いて、 $[E]$ を $K_I$ 、 $[E]_0$ 、 $[ES]$ 、 $[I]$ の中から必要なものを用いて表せ。

問6  $[ES]$ についての反応速度を、 $k_1$ 、 $k_{-1}$ 、 $k_2$ 、 $K_I$ 、 $[E]_0$ 、 $[ES]$ 、 $[S]$ 、 $[I]$ の中から必要なものを用いて表せ。

問7 ESに定常状態の近似を適用し、式変形すると、Pの生成速度 $v$ は $[S]$ の関数として表せる。 $1/v$ の $1/[S]$ に対するプロットを、阻害分子Iがない場合とある場合について比較した図としてもっとも適当なものを図2の(a)~(h)の中から一つ選び、記号で答えよ。ただし、共通する速度定数と濃度はすべて等しいと考えて比較するものとする。

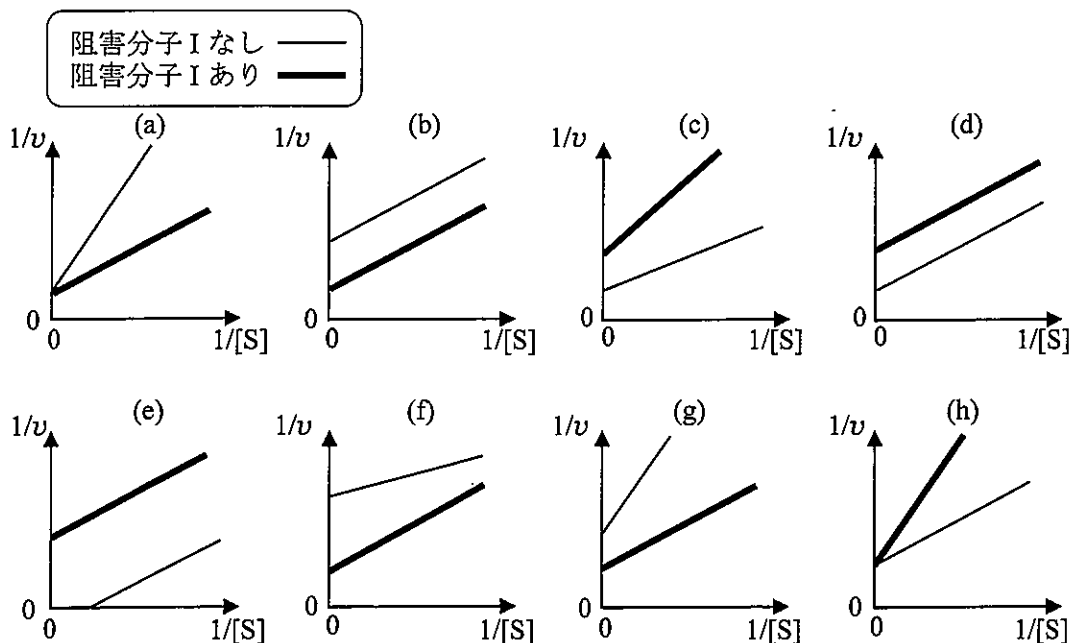


図2 阻害分子Iがない場合とある場合の $1/v-1/[S]$ プロット

**6 A (解答用紙 6 A に解答せよ)**

次の問1と問2に答えよ。

問1 式1, 式2で生成する化合物A, Bの構造を, 立体化学に注意して記せ。なおMsClはMeSO<sub>2</sub>Clを表す。



問2 次の文章を読み, スキーム1を参照して, 以下の(a)から(e)に答えよ。

EtOH中で, 光学活性なエポキシ化合物1にアミン2を加え75℃に加温したところ, 2つの化合物3と4が得られ, その生成比は8:2であった。

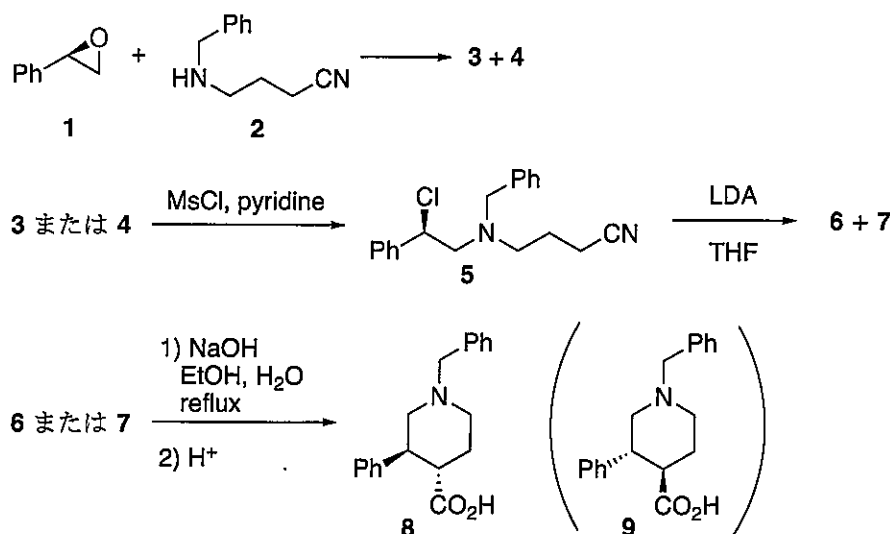
3, 4それぞれにMsClとピリジンを作用させたところ, どちらからも同一の化合物5が得られた。

5にlithium diisopropylamide (LDA)を作用させると2つの化合物6と7が得られた。

6, 7それぞれに含水EtOH中でNaOHを加え, 十分な時間加熱し, 冷却後に酸を加えると, どちらからも同一の化合物8が得られた。

なお, 1と2の反応で, EtOH中にフェノール(1当量)を加えて75℃に加温した場合は, 先の3, 4と同一のNMRスペクトルを示す化合物が得られ, その生成比は6:4であった。以下, 同様の操作を行ったところ, 8が主生成物で得られた他に, 8の鏡像異性体9が少量生成した。

- 3と4として考えられる化合物を, 立体化学がわかるように記せ。
- 3と4から, 同一の化合物5が得られる反応機構を, 立体化学に注意して記せ。
- 化合物6と7として考えられる化合物を, 立体化学がわかるように記せ。
- 1と2の反応で, フェノールを加えると得られる化合物の生成比が変化した理由を記せ。
- 化合物9が生成した理由を記せ。



スキーム1 1と2からの8の合成

**6 B (解答用紙 6 B に解答せよ)**

図 1 に示す有機化合物 **1** とその立体異性体 *epi-1* および類縁体の構造に関する、以下の問 1 から問 3 に答えよ。

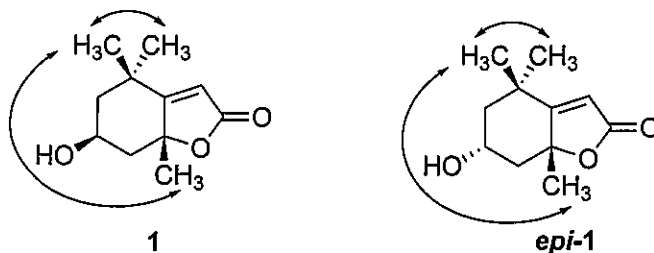


図 1 有機化合物 **1** とその立体異性体 *epi-1* の構造式 (  $\longleftrightarrow$  は NOE 相関を示す )

問 1 有機化合物 **1**, *epi-1* のいずれも、分子内の三つのメチル基間に二組の NOE 相関 ( 図 1 中の  $\longleftrightarrow$  ) が認められた。六員環部分をイス形コンフォメーションとし、考えられる **1** および *epi-1* の構造を書け。

問 2 表 1 のデータセット A, B は、それぞれ、有機化合物 **1**, *epi-1* いずれかの  $^1\text{H}$  NMR および  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルデータである。有機化合物 **1** のスペクトルデータは、データセット A, B のどちらか。根拠と共に説明せよ。

表 1  $^1\text{H}$  NMR および  $^{13}\text{C}$  NMR のデータセット A および B

データセット A		データセット B	
$\delta_{\text{H}}$ ppm ( $J$ in Hz)	$\delta_{\text{C}}$ ppm	$\delta_{\text{H}}$ ppm ( $J$ in Hz)	$\delta_{\text{C}}$ ppm
-	182.7	-	180.8
-	171.5	-	171.6
5.69 (1H, s)	112.9	5.71 (1H, s)	113.2
-	86.7	-	86.5
4.33 (1H, m)	66.8	4.13 (1H, t, $J=12.8$ )	65.0
1.53 (1H, dd, $J=14.5, 3.3$ ) 1.97 (1H, brd, $J=14.5$ )	47.3	1.33 (1H, t, $J=12.8$ ) 2.04 (1H, brd, $J=12.8$ )	49.7
1.79 (1H, m) 2.45 (1H, brd, $J=14.1$ )	45.6	1.51 (1H, t, $J=11.9$ ) 2.54 (1H, brd, $J=11.9, 4.1$ )	47.3
-	35.9	-	35.0
1.27 (3H, s) <sup>#1</sup>	30.6	1.26 (3H, s) <sup>#3</sup>	25.0
1.46 (3H, s) <sup>#1,#2</sup>	26.5	1.31 (3H, s) <sup>#3,#4</sup>	29.9
1.78 (3H, s) <sup>#2</sup>	27.0	1.58 (3H, s) <sup>#4</sup>	25.6

注 1) m は multiplet を, brd は broad doublet を示す。

注 2) #1, #2, #3, #4 は NOE 相関が認められたシグナルのペアを示す。

問3 有機化合物1の類縁体2は、次に示す $^{13}\text{C}$ NMRデータを与えた。2の構造として最も適切なものを、図2のaからcから一つ選べ。また、その根拠を説明せよ。

2の $^{13}\text{C}$ NMRデータ:

$^{13}\text{C}$ NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) 175.3, 89.5, 81.8, 41.3, 38.7, 37.6, 37.3, 26.8, 22.1, 19.8, 18.5 ppm.

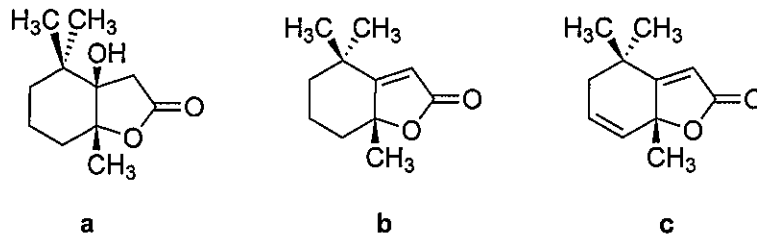


図2 aからcの構造式

**7A (解答用紙 7A に解答せよ)**

I. 次の問 1 から問 7 に記号で答えよ。

問 1 細菌の制限酵素の生物学的役割は何か、答えよ。

- A) DNA の修復    B) DNA の相同組み換え    C) 外来 DNA の切断  
D) タンパク質の分解

問 2 ウェスタンブロッティングで検出する分子は何か、答えよ。

- A) DNA    B) RNA    C) タンパク質    D) 脂質

問 3 中性の pH で側鎖に正電荷を持つアミノ酸のペアは何か、答えよ。

- A) Lys, Arg    B) Val, Ala    C) Cys, Met    D) Leu, Pro    E) Asp, Glu

問 4 細胞に最も多量に含まれる RNA は何か、答えよ。

- A) mRNA    B) tRNA    C) rRNA    D) snRNA

問 5 DNA の複製におけるおおよそのエラー率として適切なものを答えよ。ただし、DNA ポリメラーゼによる DNA 合成と校正の後の段階でのエラー率とする。

- A)  $1 \times 10^{-5}$     B)  $1 \times 10^{-8}$     C)  $1 \times 10^{-11}$     D)  $1 \times 10^{-14}$

問 6 タンパク質合成の開始と終了のシグナルが含まれる分子を答えよ。

- A) tRNA    B) mRNA    C) リボソーム    D) タンパク質

問 7 ゲル電気泳動に SDS を添加する理由をすべて選べ。

- A) タンパク質の染色    B) タンパク質のジスルフィド結合の還元  
C) タンパク質の変性    D) タンパク質の分子量による分離

II. スタキオースは大豆などに含まれるオリゴ糖であり、単糖 A、単糖 B、単糖 C、単糖 D が連結した図 1 の構造を持つ。問 8 と問 9 に答えよ。

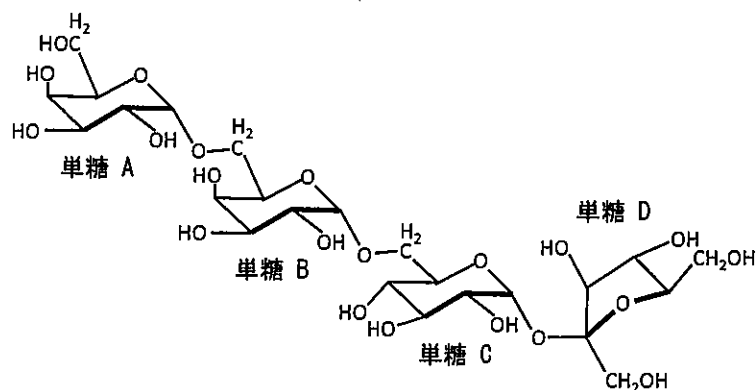


図 1 スタキオースの構造

問 8 次の例にならい、単糖 B、単糖 C、単糖 D の名称を答えよ。

例) 単糖 A :  $\alpha$ -D-ガラクトピラノース

問 9 スタキオースは還元糖か非還元糖か、答えよ。

III. 以下の用語 A と用語 B を、150~200 字で説明せよ。用語 A の説明は問 10 の、用語 B は問 11 の解答とせよ。説明には括弧内の単語を全て用いること。

問 10 用語 A) パッチクランプ法 (生体膜, ガラス微小ピペット, 単一イオンチャンネル)

問 11 用語 B) 細胞内シグナル伝達におけるクロストーク

(一次情報伝達物質, 受容体, 二次情報伝達物質)

IV. イオノフォアと呼ばれる抗生物質は、特定のイオンの生体膜透過性を高める作用を持つ。イオノフォアにはバリノマイシンなどのキャリア型と、グラミシジン A などのチャネル型の二種類が存在する。あるイオノフォアを添加した脂質二重膜のイオン透過性を調べたところ、40 °C では高かった透過性が、36 °C では急激に低下した。問 12 に答えよ。

問 12 この現象はなぜ観察されたのか、このイオノフォアがキャリア型かチャネル型かの区別と合わせて 150～200 字で説明せよ。

V. ミトコンドリアは、活性酸素種であるスーパーオキシドアニオン ( $O_2^-$ ) を副反応として発生させる。ミトコンドリアにおける  $O_2^-$  の発生機構を説明した以下の文章を読み、問 13 に答えよ。

ミトコンドリアにおいて、 $O_2^-$  を主に発生するのは複合体 I と複合体 III である。複合体 I は  から電子を受け取り  を還元する。また、複合体 III は、 から電子を受け取り  を還元する。両者とも膜タンパク質であり、ミトコンドリアの  側から  側にプロトンを輸送する。複合体 I は、 から最初に電子を受け取るフラビンモノクヌレオチド (FMN) が還元状態で  $O_2$  と衝突すると、低い確率で  $O_2^-$  を発生させる。複合体 I の阻害剤であるロテノン<sup>1</sup>は、複合体 I が  を還元するステップを阻害する。ロテノン存在下における複合体 I の FMN は  に保たれるため、ロテノン非存在の条件と比べて  $O_2^-$  の発生は 。

問 13  から  に入る適切な単語を、以下のそれぞれの選択肢から選び記号で答えよ。

- |                                |            |           |            |
|--------------------------------|------------|-----------|------------|
| <input type="text" value="ア"/> | A) NADH    | B) ユビキノール | C) シトクロム c |
| <input type="text" value="イ"/> | A) $NAD^+$ | B) ユビキノン  | C) シトクロム c |
| <input type="text" value="ウ"/> | A) NADH    | B) ユビキノール | C) シトクロム c |
| <input type="text" value="エ"/> | A) $NAD^+$ | B) ユビキノン  | C) シトクロム c |
| <input type="text" value="オ"/> | A) マトリックス  | B) 膜間スペース | C) サイトゾル   |
| <input type="text" value="カ"/> | A) マトリックス  | B) 膜間スペース | C) サイトゾル   |
| <input type="text" value="キ"/> | A) 酸化状態    | B) 還元状態   |            |
| <input type="text" value="ク"/> | A) 上昇する    | B) 低下する   | C) 変わらない   |

## 7B (解答用紙 7B に解答せよ)

I. 次の文章を読み、問1から問8に答えよ。

DNA は生物を形造る細胞の性質を定める遺伝情報の実体である。DNA は塩基、糖、リン酸からなる (A) ヌクレオチド が結合した鎖状の高分子であり、糖とリン酸が交互に結合して主鎖が形成される。主鎖には方向性があり、5'末端と3'末端とよばれる末端が存在する。糖には4種類の塩基、(B) グアニン(G)、アデニン(A)、シトシン(C)、チミン(T) の一つが結合しており、その塩基の配列が遺伝情報となる。DNA は細胞内では通常二重らせんを形成しており、二本の DNA 鎖が  に向き合い、外側に主鎖が配置され内側に塩基が向かい合った構造をとる。塩基は必ず G と C、A と T が対をつくり、(C) 塩基対 とよばれる。DNA の二本鎖において片方の鎖の塩基配列が決まれば、エネルギー的に安定な二重らせんを形成するための (D) 相補的な配列は自動的に決まる。

真核生物の細胞では、DNA は膜で囲まれた  の中に存在しており、 とよばれる特殊なタンパク質に巻きついている。この DNA と  により  とよばれる基本単位が形成され、それが連続したビーズのような構造が  である。 はさらに折り畳まれることにより、繊維状の  繊維となる。 繊維は、細胞分裂の  においてさらに折り畳まれて凝集し、光学顕微鏡で観察可能な染色体を形成する。一方、原核生物の細胞には膜で囲まれた構造の  はなく、主に環状構造の DNA は  に巻きついていない。

問1 空欄  に入る適切な語句を以下から選び、番号で答えよ。

- ① 平行      ② 逆平行

問2 空欄  から  に当てはまる語句をそれぞれ答えよ。

問3 空欄  に入る適切な語句を以下から選び、番号で答えよ。

- ① G1期      ② S期      ③ G2期      ④ M期

問4 下線部 (A) について、DNA を構成するヌクレオチドの構造式を糖の立体配置がわかるように記せ。塩基については

と略して表記してよい。



問5 下線部 (B) について、4 種類の塩基それぞれがプリン塩基とピリミジン塩基のどちらであるか、解答欄の①と②にそれぞれ当てはまる塩基の名称を記入せよ。

- ① プリン塩基    ② ピリミジン塩基

問6 下線部 (C) について、DNA の正常な二重らせん構造 (B-DNA) に特徴的な性質として下記の①から③で誤っているものを答えよ。

- ① G と C, A と T の塩基対において、それぞれの塩基が直接結合している糖の炭素 (1'炭素) の間の距離が等しい。  
② G と C, A と T それぞれの塩基間で形成される水素結合がどちらも 2 つで等しい。  
③ G と C, A と T のどちらの塩基対も平面状の構造であり、らせん軸にほぼ直交しその角度は塩基配列により変化しない。

問7 下線部 (D) について、以下の DNA 鎖(1)の相補的な塩基配列を記せ。5'末端と 3'末端を表記すること。

DNA 鎖(1)      5'- AGC ATC GGA CTT GAA GAC TGA GTC -3'

問8 問7 の DNA 鎖(1)と同じ長さの DNA 鎖(2)の配列を以下に示す。DNA 鎖(1)と DNA 鎖(2)のそれぞれについて、相補的な配列とアニーリングし、二本鎖 DNA とした。この二重鎖 DNA (1)と(2)をそれぞれ含む溶液を徐々に加熱して DNA 鎖を変性させると、(1)と(2)のどちらが先に (より低い温度で) 融解するか番号で答え、さらにその理由を答えよ。

DNA 鎖(2)      5'- AGC AGC GGA CTG GAC GAC TGA GGC -3'

II. 次の文章を読み、問9から問14に答えよ。

真核生物では、RNAポリメラーゼがプロモーターとよばれる特殊な配列のDNA領域に結合する<sup>(E)</sup>基本転写因子と複合体を形成し、遺伝子の転写を開始する。RNAポリメラーゼIIにより合成され、タンパク質の配列をコードするmRNAの発現量は、基本転写因子に加えて<sup>(F)</sup>特定の塩基配列に結合して転写を促進あるいは抑制する調節タンパク質(転写因子)が、プロモーターの近傍、主に上流領域に結合することにより制御されている。つまり転写因子の性質に応じて転写を促進、あるいは抑制するDNA領域が、遺伝子の主に上流領域に存在する。このようなDNA領域を調べる手法として、レポーターアッセイがある。

ある遺伝子Kの上流領域の機能を調べるため、その遺伝子が機能するために十分な範囲の配列を領域A~Dに分け、プロモーター配列とレポーター遺伝子上流に配置した5種類のプラスミドを作製した(図1)。今回の実験ではレポーター遺伝子としてホタルのルシフェラーゼを用いた。ルシフェラーゼは基質を加えることにより発光を生じる酵素であり、細胞から抽出液を調製したのちに基質を添加すると、ルシフェラーゼの発現量と発光量が広い範囲で比例する。そのため、ルシフェラーゼはレポーター遺伝子として頻用されている。

作製したプラスミド5種類をそれぞれ培養細胞にトランスフェクションし、一定時間培養したのち細胞抽出液を調製し、それぞれルシフェラーゼ活性を測定した。その結果のグラフを図2に示す。この実験において、各プラスミドの細胞へのトランスフェクション効率は同等であり、細胞ごとのルシフェラーゼの翻訳効率も同等であるとする。図1ではアッセイに関与しない共通のプラスミド領域は表示していないが、そのプラスミド領域はこのアッセイには影響を及ぼさないことが確認されている。

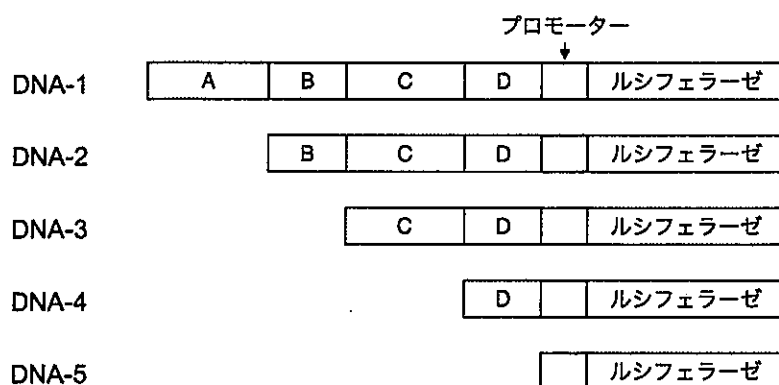


図1 作製したプラスミドの構造

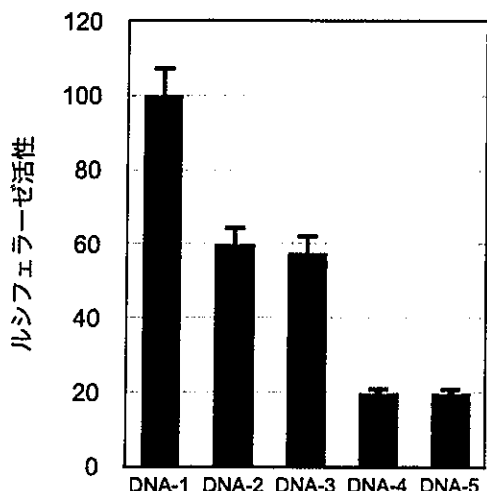


図2 各プラスミドを導入した細胞からの抽出液のルシフェラーゼ活性

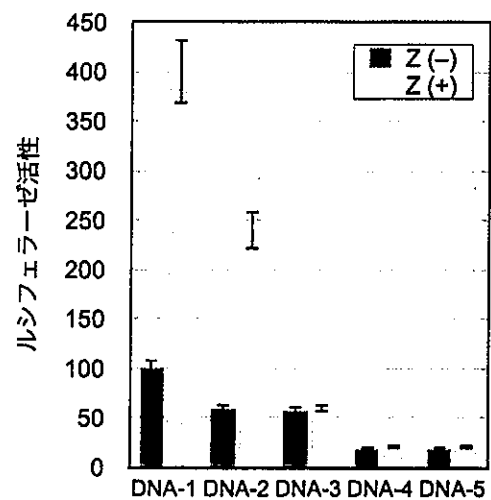


図3 化合物Zにより誘導されたルシフェラーゼ活性

今回解析している遺伝子Kは、化合物Zにより発現が上昇することが知られていた。そこで図1で示したプラスミドを細胞へトランスフェクションしたのち化合物Zを加え、一定時間培養したのち、同様にルシフェラーゼの活性を測定した結果が図3である。

問9 下線部(E)について、真核生物の3種類のRNAポリメラーゼで共通に働く基本転写因子の名称を答えよ。

問10 下線部(F)について、真核生物の転写因子がもつDNA結合モチーフの代表的なものを1つ答えよ。

問11 図2の結果より、遺伝子Kの転写活性化に働くDNA領域をA-Dから全て選び答えよ。

問12 遺伝子Kは肝臓でのみ発現しており、図2の実験は肝臓由来の細胞を用いて行なった結果である。遺伝子Kが発現していない肺由来の細胞を用いて、図2と同様に遺伝子Kの上流領域の機能を調べる実験を行なった。この場合に得られる結果を推定し答えよ。

問13 図3の結果より、化合物Zによる遺伝子Kの誘導に働くDNA領域をA-Dから選び、理由とともに答えよ。

問14 以上の実験で判明した、機能を持つDNA領域に対して結合する転写因子を明らかにするには、どのような実験を行えば良いか答えよ。