

平成29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28年8月24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〇で囲むこと。〇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)

金属錯体に関する I から III に答えよ。

I 金属錯体の結合異性について、以下の問 1 から問 3 に答えよ。

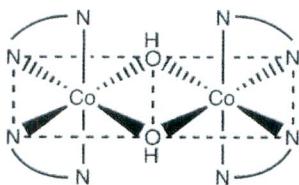
問1 同一の配位子が二つ以上の結合様式で金属に配位することを結合異性という。そのような配位子の一例として、 $\text{NO}_2^-$ がよく知られている。 $\text{NO}_2^-$ の他に、結合異性を示す配位子を 2 例挙げよ。

問2  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]^{2+}$  の 2 種類の結合異性体を区別して図示し、それぞれの錯体の色および日本語名を記せ。また、どちらが安定か示せ。

問3 問 2 の 2 種類の結合異性体は、外部から刺激を与えることにより、不安定な異性体から安定な異性体に構造が変化する。この構造変化を起こす外部刺激を 2 例挙げよ。

II 二座キレート配位子であるエチレンジアミン (en) を含むコバルトイオン (Co イオン) の二核錯体  $[\text{Co}_2(\text{en})_4(\text{OH})_2]^{4+}$ について、以下の問 4 と問 5 に答えよ。

問4 この錯体は、3 つの異性体が可能である。下図に示す異性体 a 以外の 2 つの構造を、違いがわかるように図示せよ。なお、Co は八面体構造をとり、ヒドロキシド ( $\text{OH}^-$ ) 架橋構造は変化しないものとする。

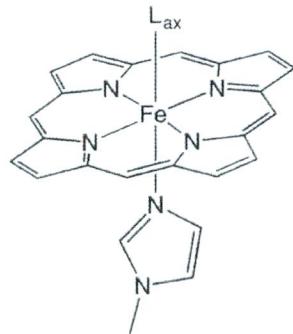


異性体 a

(N-N は en, 点線は平面を表す)

問5 この錯体の電子状態を調べる実験的手段を 1 つ挙げ、Co イオンの酸化数とスピン状態について、予想される実験データと関連づけて答えよ。

III ポルフィリンは、平面四配位型の四座キレート配位子である。下図に示す鉄ポルフィリン錯体**b**は、タンパク質中に見られる酵素活性部位の主要骨格である。錯体**b**の軸配位子 $L_{ax}$ がない5配位鉄(II)錯体は、スピン5重項を示し、 $Fe^{2+}$ イオンはポルフィリン平面からN-メチルイミダゾール側にずれている。この錯体について、以下の問6から問8に答えよ。



鉄ポルフィリン錯体**b**

問6  $L_{ax}$ のない5配位四角錐型錯体の室温での磁気モーメントは、スピン・オンリー値 $\mu_{S.O.} = 4.90 \mu_B$ に近い値であった。この錯体のd軌道エネルギー準位図を結晶場理論に基づき推察し（各軌道を帰属し、電子を矢印で配置せよ），スピン状態について説明せよ。ただし、電子状態は基底状態にあるものとする。

問7 電子受容体である酸素分子が $L_{ax}$ サイトに配位したとき、分子内電子移動が起こった。この酸素配位錯体の室温での磁気モーメントは、スピン・オンリー値 $\mu_{S.O.} = 1.73 \mu_B$ に近い値であった。この八面体錯体のd軌道エネルギー準位図を結晶場理論に基づき推察し（各軌道を帰属し、電子を矢印で配置せよ），スピン状態について説明せよ。ただし、電子状態は基底状態にあるものとする。

問8 酸素配位錯体では、 $Fe^{2+}$ イオンはほぼポルフィリン平面内に位置していた。その原因として、八面体構造という対称性の高い幾何構造に変化したことに加え、他の要因として何が考えられるか。配位子場理論に基づき考察せよ。なお、 $Fe^{2+}$ イオンと配位子との結合は、 $\sigma$ 結合のみを考えるものとする。

**4 B** (解答用紙)**4 B** に解答せよ)

次の I から III に答えよ。

I 図 1 に原子 A, B, および酸素 (O) からなるスピネル構造  $\text{AB}_2\text{O}_4$  の単位格子における、各 Z 値での原子配列を示す。これについて以下の問 1 から問 3 に答えよ。

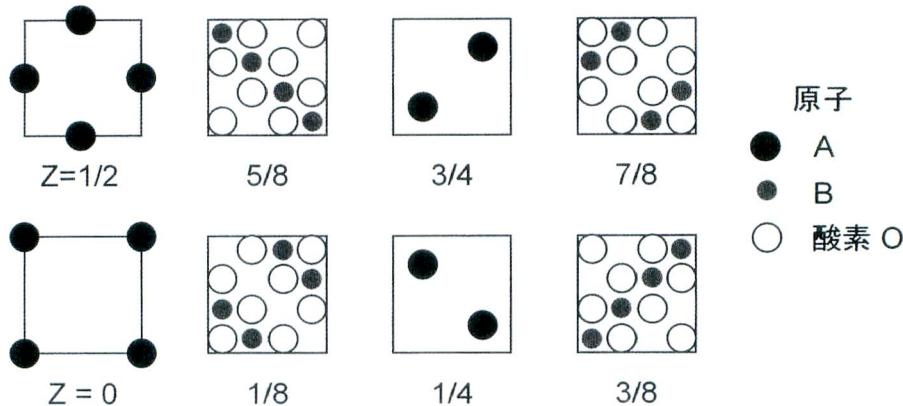


図 1 スピネル構造の単位格子

問 1 原子 A と原子 B の占める格子点は、それぞれ四面体配置か八面体配置のどちらか記せ。

問 2 フェライトは、A 格子点に  $\text{Fe}^{3+}$  イオン、B 格子点に残りの  $\text{Fe}^{3+}$  イオンと 2 倍の陽イオン  $\text{M}^{2+}$  が入る逆スピネル構造をとる。M が Co の場合、A 格子点と B 格子点にある磁性イオンのスピンが反強磁性配置、A 格子点どうし、B 格子点どうしの磁性イオンのスピンが強磁性配置となる。フェライト  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  のもつ磁性の名称を記せ。

問 3 マグнетタイト ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) はフェライトの一種で逆スピネル構造をとる。マグネットタイト 1 組成式あたりのスピン基底状態について、ボア磁子 ( $\mu_B$ ) を単位としてスピン・オンリー値を求めよ。ただし、どのイオンも高スピン配置をとるとする。

II  $\text{Cr}^{3+}$  を含む  $400^{\circ}\text{C}$  に保持されたケイ酸塩ガラスがある。室温まで冷却したところ、ガラスの色は緑色からオレンジ色に変化した。 $\text{Cr}^{3+}$  は、この温度範囲で 6 配位八面体型の陽イオンである。以下の問 4 から問 6 に答えよ。

問 4  $\text{Cr}^{3+}$  イオンについて、結晶場分裂した d 軌道の中で、エネルギー準位の高い軌道を答えよ。

問 5 このとき、配位子場分裂パラメータ  $Dq$  (または、 $\Delta_0$ ) と温度  $T$  の関係は、次ページの図 2 の (ア)、(イ) のどちらか。

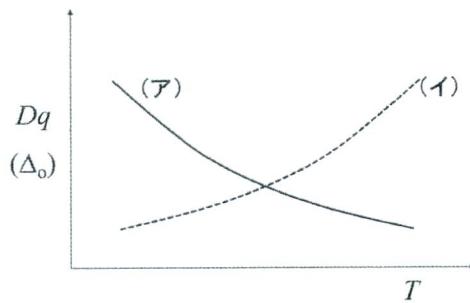


図 2 配位子場分裂パラメータと温度の関係

問 6  $Dq \propto qr^4/R^5$  ( $q$ : 配位子の価数,  $r$ :  $d$  電子と核との距離,  $R$ : Cr-O の距離) とすると、温度下降による色の変化は  $R$  と関連づけてどのように説明されるか。

III 次の文章を読み、以下の問 7 から問 10 に答えよ。

理化学研究所では、線形加速器により加速した  $^{70}\text{Zn}$  のイオンビームを ( A ) の薄膜標的に照射し、原子番号 113 番の新元素 ( $^{278}\text{Nh}$ ) の合成に成功した。この際、イオンビームの大部分は核反応を起こさず標的を通り抜けるが、そのごく一部は核融合反応を起こして超重核を形成する。 $(^{278}\text{Nh})$  の生成反応は、結果的に次のような反応であることがわかった。



生成した  $(^{278}\text{Nh})$  は反跳により薄膜標的から飛び出し、分離された後、放射線検出によってその壊変を特定する。放射線測定の結果、 $(^{278}\text{Nh})$  は  $\alpha$  壊変を連続して 6 回繰り返したことがわかり、 $^{(B)}\text{Md}$  (メンデレビウム) の生成が推定された。 $^{(B)}\text{Md}$  は既知の核種であり EC 壊変により  $^{(C)}\text{Fm}$  (フェルミウム) になるが、最終的にこの  $^{(C)}\text{Fm}$  から放出された  $\alpha$  線を検出し、同定することに成功した。以上より、未知の新元素  $(^{278}\text{Nh})$  から既知の核種  $^{(B)}\text{Md}$ ,  $^{(C)}\text{Fm}$  が生成したことが特定できたことから、113 番元素の合成が確実なものとなった。国際純正・応用化学連合(IUPAC)と国際純正・応用物理学連合(IUPAP)の合同ワーキンググループ(JWG)によりこれが認められ、命名権が与えられた。現在、新元素名「ニホニウム (元素記号: Nh)」が IUPAC に提出され、IUPAC によるパブリックレビューが開始されている。

問 7 ( A ) に入る適切な同位体を記せ。(例 :  $^{70}\text{Zn}$ )

問 8 本文中の逐次的な壊変の記述を根拠として、( B ) と ( C ) に入る適切な質量数を記すと共に、Fm (フェルミウム) の原子番号を答えよ。

問 9 周期表における位置から  $(^{278}\text{Nh})$  の基底状態として推定される電子配置を例に従って答えよ。(例 : U の電子配置 [Rn] 5f<sup>3</sup> 6d<sup>1</sup> 7s<sup>2</sup> )

問 10 これまでの実験で 3 個の  $(^{278}\text{Nh})$  が合成・検出され、半減期は 1.4 ms と推定されている。3 個の  $(^{278}\text{Nh})$  の放射能はいくらか。有効数字 2 桁で答えよ。必要があれば  $\ln 2$  (数値 2 の自然対数) = 0.69 を用いよ。

**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7に答えよ。

CO分子の電子遷移にともなう振動遷移について考察する。図1は、CO分子の分子軌道のエネルギー準位図である。電子基底状態においては、エネルギー準位の低い分子軌道から順番に電子をつめていくことによって電子配置を決めることができる。

電子基底状態にあるCO分子に紫外光を照射したところ、第一電子励起状態への遷移を観測した。この電子遷移にともなう振動遷移を表す紫外吸収スペクトルを図2に示した。各ピークは、図中に示してある通り、電子基底状態における振動基底準位 ( $v''=0$ ) から電子励起状態における様々な振動準位 ( $v'=0, 1, 2, \dots$ ) への遷移に対応している。フランクーコンドンの原理を適用すると、“電子遷移にともなう振動遷移”的強度は ア の2乗に比例する。

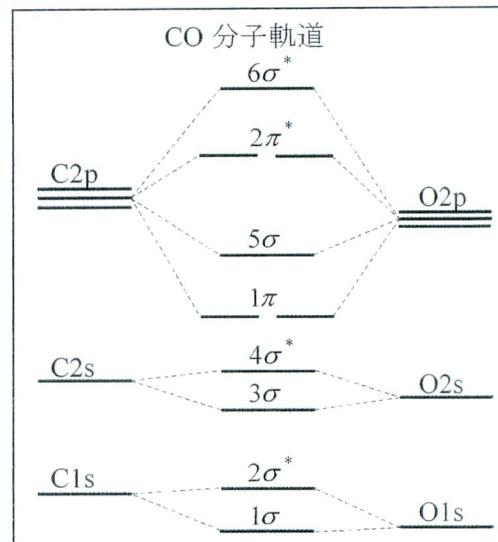


図1 COの分子軌道エネルギー準位図

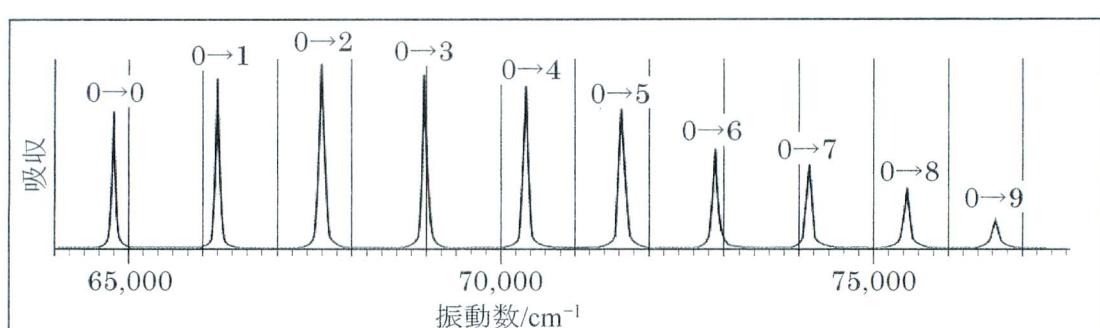


図2 CO分子の吸収スペクトル

問1 下線部に示されているCO分子の電子基底状態における電子配置を解答用紙の分子軌道エネルギー準位図に記入せよ。解答用紙中の例に示した通り、電子を矢印で軌道準位に記入すること。

問2 CO分子の電子基底状態から第一電子励起状態への遷移は、どの分子軌道からどの分子軌道への遷移であると考えられるかを答えよ。

問3 問1の結果をもとに考察し、電子基底状態におけるCO分子の結合次数を求めよ。

問4 図2のスペクトルから、第一電子励起状態における振動の基音の振動数を読み、有効数字2桁で答えよ。

問5 問4で求めた電子励起状態の振動数を電子基底状態における振動の基音の振動数と比較する。(i)～(iii)の中で正しいものを選び、記号で答えよ。その理由も述べよ。

- (i) 電子励起状態における振動の基音の振動数の方が大きい。
- (ii) 電子励起状態における振動の基音の振動数の方が小さい。
- (iii) 2つの振動数は等しい。

問6 空欄 ア の中に入る式として、(i)～(iv)の中でもっとも適切なものを1つ選び、記号で答えよ。ただし、 $\phi_{v''}$ 、 $\phi_{v'}$ は電子基底状態、電子励起状態における振動の波動関数、Rは核間距離を表す。

(i)  $\int \phi_{v''}^* R \phi_{v'} dR$  , (ii)  $\int \phi_{v''}^* R^2 \phi_{v'} dR$  , (iii)  $\int \phi_{v''}^* \left( -i\hbar \frac{d}{dR} \right) \phi_{v'} dR$  , (iv)  $\int \phi_{v''}^* \phi_{v'} dR$

問7 CO分子の電子基底状態と第一電子励起状態のポテンシャルエネルギーの特徴をもつとも適切に表わしているものを、図3の(i)～(v)の中から1つ選び、記号で答えよ。

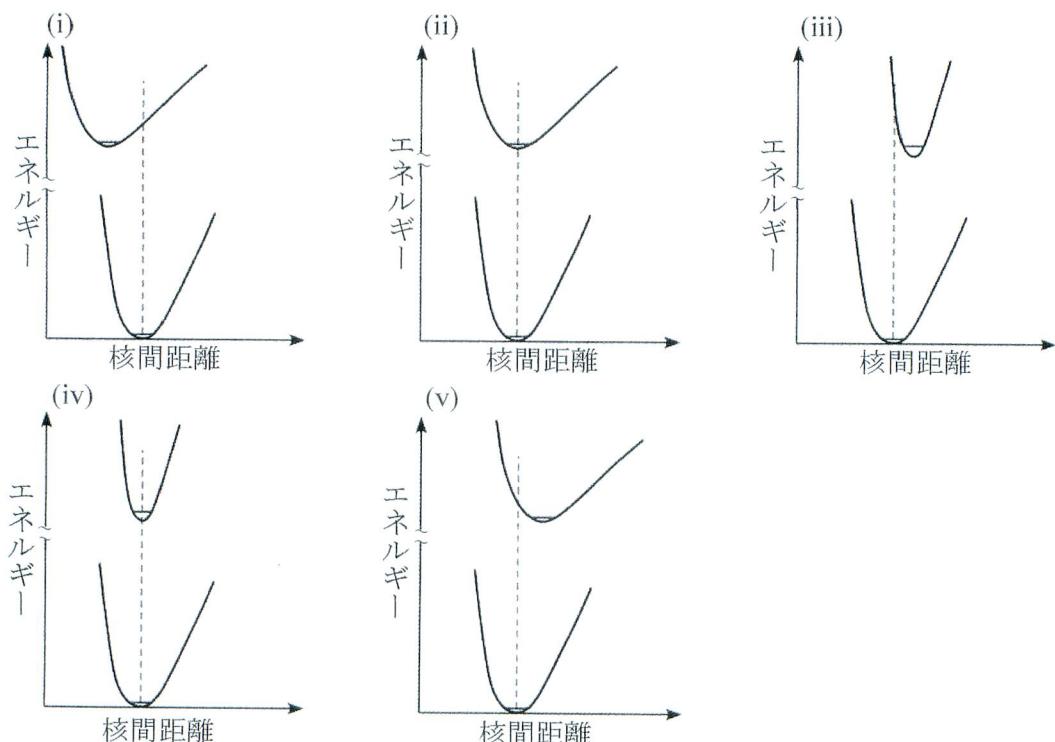


図3 CO分子の電子基底状態と第一電子励起状態のポテンシャルエネルギー。各ポテンシャルには、振動基底状態のエネルギー準位が示されている。

## 5 B (解答用紙 5 B に解答せよ)

圧力一定の条件下でのタンパク質の変性に関する以下の文章 I, II を読み、問 1 から問 6 に答えよ。必要であれば、気体定数  $R = 8.3 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ 、および  $\ln 2 = 0.69$  を用いること。

I タンパク質は、アミノ酸がペプチド結合により重合した高分子である。多くのタンパク質は室温付近である決まった立体配座（コンホメーション）をとり、この状態を天然状態と呼ぶ。温度を上昇させるとタンパク質は変性し、(A)さまざまな立体配座をとる変性状態に変化していく。ただし、各温度  $T$ においてタンパク質は天然状態と変性状態の 2 状態の間の平衡として捉えることができるとする。それぞれのギブズエネルギーを  $G_{\text{天然}}(T)$  と  $G_{\text{変性}}(T)$  と表し、その差  $\Delta G(T)$  を、

$$\Delta G(T) = G_{\text{変性}}(T) - G_{\text{天然}}(T) \quad (1)$$

で定義する。図 1 は、あるタンパク質 1 mol を含む水溶液の  $\Delta G$  の温度依存性である。図から、266 K と 311 K では  $\Delta G$  の値は同じである。この 2 つの温度で比べると、この溶液に含まれる変性したタンパク質の濃度は (B)。

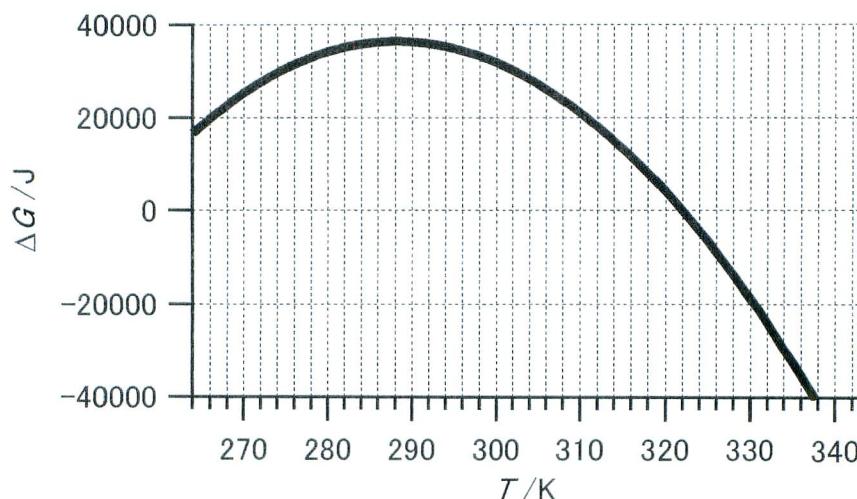


図 1 あるタンパク質 1 mol を含む水溶液の  $\Delta G$  の温度依存性

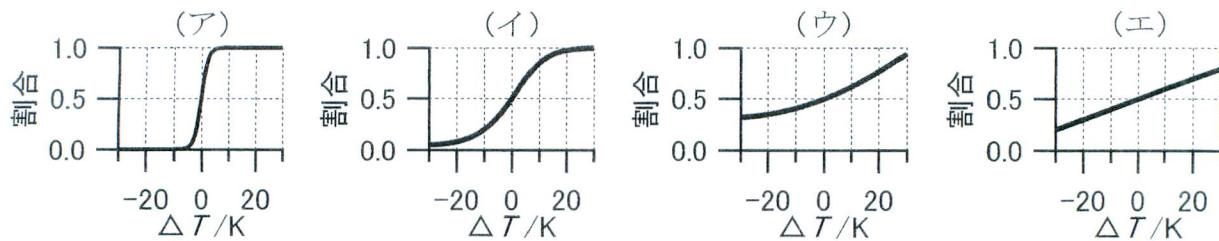
問 1 下線部(A)に関する以下の問(a)～(c)に答えよ。ここでは、タンパク質分子がとり得る立体配座の数のみを考慮する。また、天然状態にあるタンパク質分子は唯一の立体配座をとり、変性状態では  $W$  個の可能な立体配座を等確率でとると仮定する。なお、変性状態においてのみ、アミノ酸は 1 分子あたり 8 個の立体配座をとるものとする。

- $N$  個のアミノ酸が重合したタンパク質分子の場合、 $W$  はいくつになるか答えよ。
- 変性によるタンパク質分子 1 個あたりのエントロピー変化を、 $W$  およびボルツマン定数  $k_B$  を用いて表せ。
- 100 個のアミノ酸が重合したタンパク質 1 mol あたりの変性によるエントロピー変化を、有効数字 2 術で計算せよ。導出過程および単位も示すこと。

問2 空欄(B)に入る語句として正しいものを以下から選び記号を○で囲め。また、そう考える理由を、式を用いて説明せよ。ただし、天然状態および変性状態のタンパク質の濃度をそれぞれ [天然] および [変性] と表すこと。

- (ア) 266 K の方が大きい (イ) 311 K の方が大きい (ウ) どちらも等しくなる

問3 図1を見て、天然状態と変性状態が同濃度となる温度を読みとり有効数字3桁で答えよ。また、全濃度に占める変性状態の割合の温度依存性を示すグラフとして適切なものを以下の(ア)～(エ)の中から選び、記号を○で囲め。横軸 $\Delta T$ は、天然状態と変性状態が同濃度となる温度からの差を示す。



II 図1に示されるタンパク質の $\Delta G$ の温度依存性の近似式を求めてみる。タンパク質の状態 X (X=天然または変性) におけるエンタルピー $H_X$ とエントロピー $S_X$ の温度依存性は、以下の式で与えられる。

$$H_X(T) = H_X(T^\circ) + \int_{T^\circ}^T C_X dT \quad (2)$$

$$S_X(T) = S_X(T^\circ) + \int_{T^\circ}^T \boxed{(C)} dT \quad (3)$$

ここで、 $T^\circ$ は $\Delta G = 0$ となる温度である。 $C_X$ は状態 X における定圧熱容量であり温度依存性はないものとする。これらの量の天然状態と変性状態の間の差を以下のように定義する。

$$\Delta H(T) = H_{\text{変性}}(T) - H_{\text{天然}}(T) \quad (4)$$

$$\Delta S(T) = S_{\text{変性}}(T) - S_{\text{天然}}(T) \quad (5)$$

$$\Delta C = C_{\text{変性}} - C_{\text{天然}} \quad (6)$$

$\Delta S(T^\circ) = \Delta H(T^\circ)/T^\circ$ を使うと、(1)式の $\Delta G(T)$ は以下のように与えられる。

$$\Delta G(T) = \Delta H(T^\circ) + \Delta C(T - T^\circ) - T \left( \frac{\Delta H(T^\circ)}{T^\circ} + \boxed{(D)} \right) \quad (7)$$

問4 (3)式の空欄(C)に当てはまる式を答えよ。

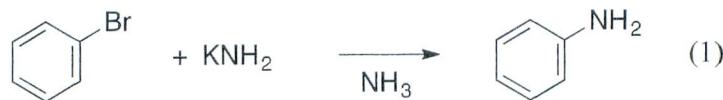
問5  $\Delta G(T)$ を、 $\Delta H(T)$ 、 $\Delta S(T)$ 、および温度  $T$ を用いて表せ。

問6 (7)式の空欄(D)に当てはまる式を答えよ。

## 6A(解答用紙6Aに解答せよ)

以下の問1から問3に答えよ。

問1 ブロモベンゼンと  $\text{KNH}_2$  を液体アンモニア中で作用させると、アニリンが生成する(式1)。以下の問い合わせに答えよ。

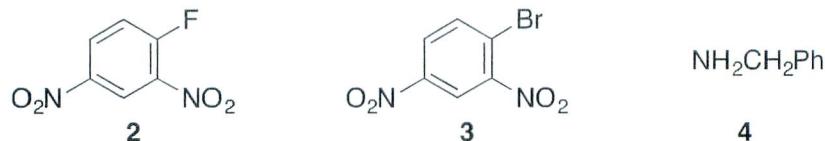


- (a) *m*-ブロモトルエンと  $\text{KNH}_2$  を液体アンモニア中で作用させた。得られる化合物の構造式を、反応機構とともに記せ。なお、生成物は1つとは限らない。
- (b) 式1の反応をフラン(1)存在下で行った。アニリン以外の化合物も得られた。得られた化合物の構造式を記せ。
- (c) ベンゼンから *m*-ブロモトルエンの合成法を記せ。



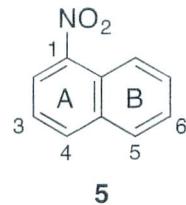
1

問2 2,4-ジニトロ-1-フルオロベンゼン(2)および1-ブロモ-2,4-ジニトロベンゼン(3)をベンジルアミン(4)と作用させると同じ化合物が得られる。以下の問い合わせに答えよ。



- (a) 化合物2と4から得られる化合物の構造式を、反応機構とともに記せ。
- (b) 化合物2と3のうち、どちらの方が4と速く反応するか。理由とともに記せ。

問3 1-ニトロナフタレン(5)に臭素、 $\text{FeBr}_3$  を作用させ臭素化を行うと、ナフタレン環の3,4,5,6位のいずれか一ヶ所がおもに臭素化される。以下の問い合わせに答えよ。



- (a) A環、B環のいずれが優先的に臭素化されるか。A、Bのうちから1つ選び、なぜその環が臭素化を受けやすいか、理由を述べよ。
- (b) (a)でA環を選んだ場合は3位あるいは4位から、B環を選んだ場合は5位あるいは6位から、臭素化を受けやすい位置を1つ選び、その理由を説明せよ。

**[6]B** (解答用紙 **[6]B** に解答せよ)

以下の問1から問3に答えよ。

問1 化合物 A (図1) の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルを予想して描け。ただし、化合物 A は各々が分裂した 6 本のシグナルを与える、各シグナルは完全に分離しているものとする。化学シフト値はおよそで良く、ベンゼン環上のプロトンの化学シフト値は大きい方から  $\text{H}_a > \text{H}_c > \text{H}_b > \text{H}_d$  とする。また、結合定数を併記する必要はなく、 $^5J$  以上の遠隔 (ロングレンジ) カップリングは考慮しなくて良い。

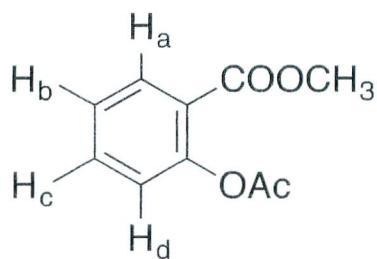


図1 化合物 A の構造

問2 以下に化合物 B ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) の  $^1\text{H-NMR}$  および  $^{13}\text{C-NMR}$  データを示した。このデータに基づいて、図2に示した化合物 B の A~F に“H”または“OH”を書き入れて、構造式を完成せよ。

化合物 B :

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  3.88 (1H, t,  $J = 2.8$  Hz), 3.46 (2H, t,  $J = 9.6$  Hz), 3.36 (2H, dd,  $J = 2.8, 9.6$  Hz), 3.10 (1H, t,  $J = 9.6$  Hz) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  74.3 (1C, CH), 72.4 (2C, CH), 72.2 (1C, CH), 71.7 (2C, CH) ppm

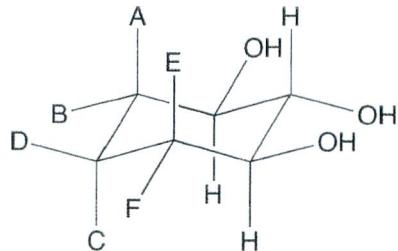


図2 化合物 B の構造

問3 図3は化合物Cの部分構造である。表1は、図3の部分構造式が与える<sup>1</sup>H-および<sup>13</sup>C-NMRシグナルの一部である。

- (i) 図3に示した部分構造中のH<sub>1</sub>～H<sub>4</sub>は、表1中のaからdのいずれに相当するか帰属せよ。
- (ii) 表1中bの<sup>1</sup>H-NMRシグナルが1.1 Hzという非常に小さな結合定数をもつ理由を説明せよ。
- (iii) 表1中aの<sup>1</sup>H-NMRシグナルがシングレットとなる理由を説明せよ。

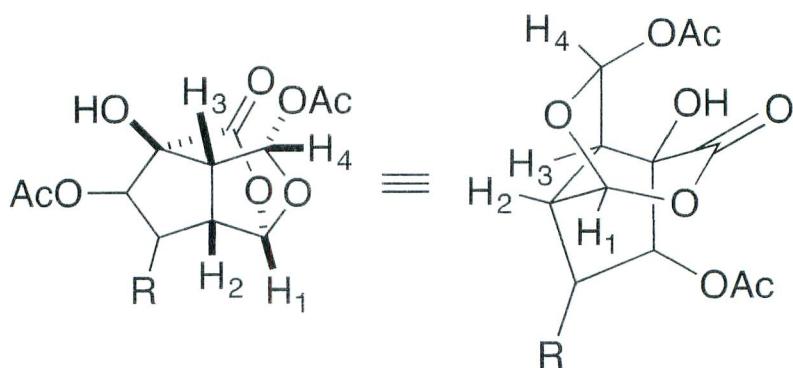


図3 化合物Cの部分構造

表1 図3の部分構造式が与える<sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-NMRシグナルの一部

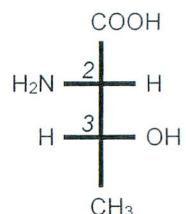
	<sup>1</sup> H-NMR (400 MHz)	<sup>13</sup> C-NMR (100 MHz)
a	$\delta$ 6.67 (1H, s)	$\delta$ 95.9 (CH)
b	$\delta$ 5.59 (1H, dd, $J$ =1.1, 3.5 Hz)	$\delta$ 104.2 (CH)
c	$\delta$ 2.96 (1H, dd, $J$ =1.1, 5.4 Hz)	$\delta$ 52.7 (CH)
d	$\delta$ 2.76 (1H, ddd, $J$ =3.5, 5.4, 6.9 Hz)	$\delta$ 46.5 (CH)

## 7 A (解答用紙 7 A に解答せよ)

I および II に答えよ。

I アミノ酸、およびタンパク質に関する次の問 1 から問 6 に答えよ。

問 1 細胞中に存在するトレオニンの構造式を図 1 に示した。トレオニンに存在する 2 つのキラル中心の立体配置を RS 表示法で示せ。



問 2 タンパク質を構成するアミノ酸の中で、トレオニンの他にキラル中心を 2 つもつアミノ酸の名称を答えよ。

図1 トレオニンの構造式

問 3 翻訳後に特定のアミノ酸は翻訳後修飾を受けることがある。翻訳後修飾として [ア] を受けることにより、[イ] と [ウ] には新たにキラル中心が生成する。

空欄 [ア] に当てはまる語句の記号を(a)～(c)から、空欄 [イ] と [ウ] に当てはまる語句の記号を(d)～(j)から選択し答えよ。

- (a) リン酸化, (b) アセチル化, (c) ヒドロキシル化, (d) セリン, (e) アルギニン, (f) リシン, (g) アスパラギン, (h) アスパラギン酸, (i) プロリン, (j) バリン

問 4 タンパク質を構成するアミノ酸の中で紫外領域の波長 280 nm に吸収をもつアミノ酸を 2 つ答えよ。

問 5 波長 280 nm におけるモル吸光係数  $\varepsilon = 44,000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  であるタンパク質 X の水溶液 1.0 mL の吸光度を測定したところ  $A_{280} = 0.400$  であった。元のタンパク質 X の濃度を mg/mL で答えよ。ただしタンパク質 X の分子量 66,000、測定の際の光路長  $l = 1.0 \text{ cm}$  とし、有効数字 2 桁で答えよ。

問 6 タンパク質をドデシル硫酸ナトリウム(SDS)により変性させた後にポリアクリルアミドゲル電気泳動(PAGE)を行う SDS-PAGE は、タンパク質を分子量の違いにより分離する手法の 1 つである。

- (a) SDS によるタンパク質の変性、可溶化において生じるタンパク質と SDS の複合体を図 2 の模式図を用いて示せ。図 2 のタンパク質の実線は親水領域を、点線は疎水領域を示す。また SDS の●は硫酸基を、線は疎水領域を示す。
- (b) 一般的な SDS-PAGE では、分離用ゲルは pH 8.8 (アルカリ条件) で泳動する。このように pH を高くする理由を述べよ。



図2 タンパク質と SDS の模式図

II 翻訳は、メッセンジャーRNA (mRNA)の配列情報に基づいてトランスファーRNA (tRNA)やリボソームが関与することにより、タンパク質を合成する反応である。翻訳に関する次の問7から問9に答えよ。

問7 tRNAは図3のようなクローバー葉型二次構造をとる。

- (a) mRNAのコドンは3つの塩基からなり、1つのアミノ酸を規定している。なぜコドンには2つではなく3つの塩基が必要なのか、その考えられる理由を述べよ。
- (b) mRNAにおいてアミノ酸のメチオニンをコードするコドンの配列を答えよ。
- (c) コドンの配列を読み取るための領域であるアンチコドンがtRNAには存在する。図3を元にtRNAにおけるアンチコドンの位置を示せ。
- (d) アンチコドンに対応するアミノ酸をtRNAに付加する酵素を(1)～(4)の中から選択し答えよ。
- (1) テロメラーゼ, (2) アミノアシルtRNAシンテターゼ,  
(3) RNAポリメラーゼ, (4) リボヌクレオチドレダクターゼ

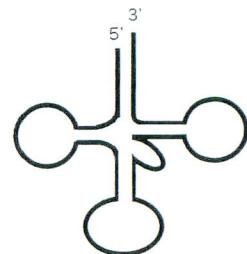


図3 tRNAの構造

問8 大腸菌にヒト由来の遺伝子をベクターにより導入し、ヒトの組換えタンパク質を発現させる実験を行った。ところが目的通りの収量を得られず、その原因は翻訳効率が低いことであった。

- (a) 翻訳効率が低い原因について考えられる理由を簡潔に述べよ。
- (b) 発現量を上げるためにどのように変更すればよいか述べよ。

問9 リボソームにおける翻訳反応について以下の質間に答えよ。

- (a) 大腸菌における翻訳開始にはN-ホルミルメチオニルtRNA<sub>f</sub><sup>Met</sup>が使われる。その構造式を描け。ただし tRNA部分は-O-tRNA<sub>f</sub><sup>Met</sup>と略して良い。
- (b) N-ホルミルメチオニルtRNA<sub>f</sub><sup>Met</sup>を含む翻訳開始複合体は、mRNA上の特定の配列を認識することにより開始コドンを選別する。この配列名を答えよ。
- (c) リボソームはリボソームRNAと多数のタンパク質からなる複合体である。1992年にNollerらは、リボソームをタンパク質分解酵素やSDSで処理してもペプチジル転移反応活性は保持されること、逆にRNA分解酵素で処理するとペプチジル転移反応活性が消失することを示した。この結果から、リボソームの反応活性中心が何によって構成されているかを述べよ。

## 7 B (解答用紙 7 B に解答せよ)

I および II に答えよ。

I 酶素反応について、次の問 1 から問 6 に答えよ。

問 1 酶素は反応の速度を増加させるが、反応物と生成物の量比には影響を及ぼさない。酵素が反応速度を増加させる機構について簡潔に述べよ。

問 2 次の文を読み、文中の空欄（ア）と（エ）には当てはまる数値を、空欄（イ）と（ウ）には適切な語句を答えよ。

ミカエリス・メンテンの速度論に従う酵素反応の反応初速度  $v$  は次の式で表せる。

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

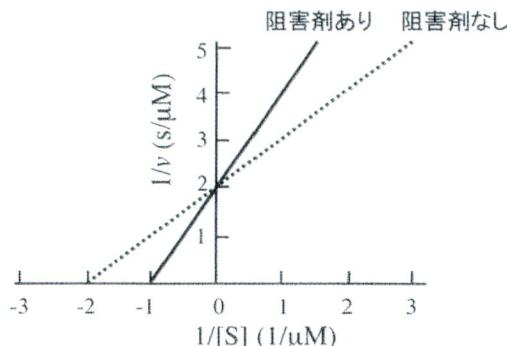
ただし、 $[S]$ =基質濃度、 $V_{\max}$ =最大速度である。 $K_m$ はミカエリス定数とよばれ、 $V_{\max}$ の（ア）の反応初速度を与える（イ）濃度に相当する。 $K_m$ は酵素と基質の親和力の尺度と考えられ、親和力が高いほど  $K_m$  の値は（ウ）。なお、反応の最大速度  $V_{\max}$  は酵素濃度を  $[E]$  とすると次式で与えられる。

$$V_{\max} = k_{\text{cat}} [E]$$

$k_{\text{cat}}$  は酵素に対して（イ）が充分に飽和している時、単位時間内に（エ）分子の酵素によって反応生成物に変換される基質分子の数に対応し、代謝回転数とよばれる。

問 3 ミカエリス・メンテンの速度論に従うある酵素反応において  $K_m$  が  $10 \mu\text{M}$  と推定された。基質濃度が  $100 \mu\text{M}$  の時の反応初速度  $v$  は  $1.0 \mu\text{M}/\text{s}$  であった。基質濃度を  $30 \mu\text{M}$ ,  $10 \mu\text{M}$ ,  $1 \mu\text{M}$  とした時のそれぞれの反応初速度を単位も含めて答えよ。有効数字は 2 術とする。

問 4 阻害剤存在下と非存在下で、基質濃度  $[S]$  の逆数とそれぞれの基質濃度における反応初速度  $v$  の逆数をプロットすると次のようなグラフが得られた。この時、阻害剤非存在下および阻害剤存在下における  $K_m$  値と  $V_{\max}$  値を単位も含めて答えよ。



問 5 問 4 の実験で用いた阻害剤の阻害様式は何か、その名称を答えよ。

問 6 一般にアロステリック酵素は、ミカエリス・メンテンの反応式に従わない。その機構について簡潔に説明せよ。

II 真核生物における ATP 合成に関して、次の問 7 から問 10 に答えよ。

問 7 ミトコンドリア内において、NADH や FADH<sub>2</sub> などの高エネルギー電子供与体と酸素を利用して ATP を合成する機構を簡潔に述べよ。

問 8 光合成の明反応における光の役割としてもっとも適切なものを次の(a)～(d)の中から選べ。

- (a) 光はクロロフィルに熱エネルギーを供給するために利用される。
- (b) 光は高い還元力をもった高エネルギーの電子を生成するために利用される。
- (c) 光はクロロフィルから NAD<sup>+</sup>に電子を移動するために利用される。
- (d) 光はクロロフィルから ADP に電子を移動するために利用される。

問 9 光合成の明反応で ATP と還元型の補酵素 NADPH を生成するためには、光化学系 II に電子が供給されなければならない。光化学系 II に電子を供給する電子供与体として用いられている物質を次の(a)～(d)の中から選べ。

- (a) 水分子
- (b) NADH
- (c) プラストキノン
- (d) FADH<sub>2</sub>

問 10 真核生物の細胞内には、ミトコンドリアや葉緑体のように膜で囲まれた細胞小器官が存在する。細胞内を膜で区画化し、そのなかで生体反応を行う利点を 2 つ挙げ、簡潔に説明せよ。