平成31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30年8月21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 $(\boxed{4} A, \boxed{4} B)$
 - 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, IIを読み,以下の問1から問3に答えよ。
- I. 平面四角形構造の化合物[PtCl(NO₂)(NH₃)py] (py: ピリジン)には,次の3つの異性体がある。

$$Pt$$
 Pt
 Pt
 Pt
 Pt
 Pt
 NO_2
 Pt
 NO_2
 Pt
 NO_2
 Pt
 NO_2
 Pt
 NO_2
 Pt
 NO_2

それぞれの異性体 A, B, C を合成するルートについて、 $NH_3 \approx py < Cl^- < NO_2^-$ の序列をもつトランス効果を考え、以下の置換反応スキームを考えた。

$$\begin{bmatrix} CI \\ CI \end{bmatrix} \xrightarrow{Pt} \begin{bmatrix} CI \\ NO_2 \end{bmatrix} \xrightarrow{Pt} \xrightarrow{NO_2} \begin{bmatrix} CI \\ NO_2 \end{bmatrix} \xrightarrow{$$

問1 (i)から(vii)にそれぞれあてはまるもっとも適切な反応剤を、(Cl-, NO_2 -, NH_3 , py) の中から選べ。 問2 ①から④にあてはまる適切な化合物の構造をそれぞれ記せ。

II. 遷移金属化合物は以下の(1)から(5)のような性質をもつ。

問3(1)から(5)の性質を示す理由をそれぞれ説明せよ。

- (1) [Co(NH₃)₆]³⁺は反磁性であるが, [CoF₆]³⁻は常磁性である。
- (2) [Mn(H₂O)₆]²⁺の結晶は, [Cr(H₂O)₆]³⁺や[Ni(H₂O)₆]²⁺の結晶と比べて, 色が淡い。
- (3) $[CoCl_4]^{2-}$ は、 $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ より、可視光領域における吸収極大のモル吸光係数が一桁以上大きい。
- (4) $[Fe(CO)_4]^{2-}$ は、 $[Fe(CO)_5]$ よりも、赤外吸収スペクトルで観測される CO 伸縮振動に基づく吸収帯の波数の平均値が低波数側にある。
- (5) $[Co(H_2O)_6]^{2+} < [Co(H_2O)_6]^{3+} < [Rh(H_2O)_6]^{2+}$ の順に、吸収スペクトルから観測される結晶場分裂 10Dq の値が増大する。

4 B (解答用紙 4 B に解答せよ)

- ⅠとⅡを読み、問1から問8に答えよ。
- I 固体の構造と性質に関する,以下の問1から問5に答えよ。

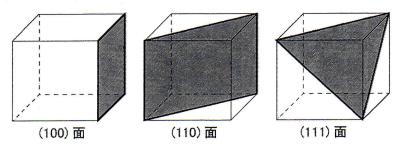


図1 単位格子におけるそれぞれの面

- 問 1 図1に単位格子における面指数を示す。
 - (1) 格子定数が a の立方晶において、つぎの(a)から(c)の面の面間隔を求めよ。
 - (a) (100)面
- (b) (110)面 (c) (111)面
- (2) 一種類の原子からなる面心立方格子を考える。(100)面, (110)面, (111)面のうち, 単位面積 あたりの相対原子密度(原子の占有率)が最大の面を選び、その相対原子密度を有効数字2 桁で求めよ。ただし、原子は密に詰まっているものとする。相対原子密度の計算には、 $\sqrt{2}$ =1.41, $\sqrt{3}=1.73$ とせよ。
- 問2 図2に結晶構造(a)から(c)を示す。(a)から(c)の各々の結晶構造を主にとる化合物としてふさわ しいものを、次に示す化合物から一つずつ選べ。

{NaCl CsCl GaAs}

また、(a)から(c)の結晶構造における●原子周りのo原子の配位数をそれぞれ示せ。

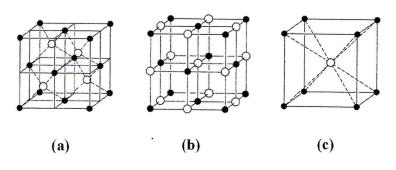


図2 種々の結晶構造

問3 電気陰性度の差の絶対値を横軸にとり、原子価殻の主量子数の平均値(平均主量子数)を縦軸にとって、化学結合の特性によって結晶構造がどう変化するかを表したものを構造マップという。 MX型化合物(構成元素が2つで組成が一対一の化合物)について、構成元素の電気陰性度の差と主量子数の平均値でその結晶構造を分類した構造マップを図3に示す。

図3中のI, II, III, IVで示した領域のうち、最もイオン結合性が高く、かつ分極率が高い領域はどれか答えよ。

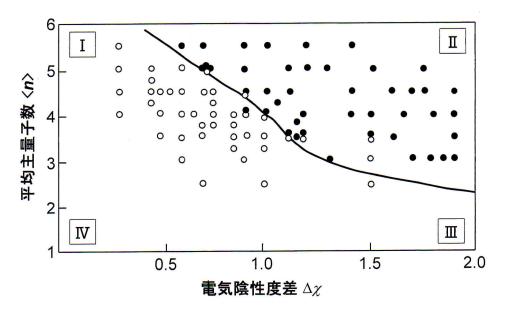


図3 MX型化合物の構造マップ(oは配位数4の化合物、●は配位数6の化合物を示す)

- 問 4 GaAs と ZnSe は同じ結晶構造の半導体であり、組成式あたりの価電子の総数は同じである。GaAs と ZnSe のうち、バンドギャップはどちらが大きいか理由とともに答えよ。
- 問5 酸素欠損が含まれる二酸化チタンでは、チタンに対する酸素のモル比が2よりも小さくなる。 その場合、二酸化チタンはn型半導体になるかp型半導体になるか、簡潔な理由とともに答え よ。

- II 放射性同位体 40 K (半減期: 1.3×10^9 年) は天然のカリウム中に含まれており、その同位体存在度は 0.012%である。以下の間 6 から間 8 に答えよ。
 - 間6 40K は次の A) および B) のように分岐壊変する。それぞれの壊変様式の適切な名称を記せ。
 - A) 40 K $\rightarrow ^{40}$ Ar(安定) + ν_e (1.46 MeV の γ 線放出を伴う)
 - B) 40 K $\rightarrow ^{40}$ Ca(安定) + e^- + $\bar{\nu}_e$ (注: ν_e は電子ニュートリノ, $\bar{\nu}_e$ は反電子ニュートリノ)
 - 問7 40 K の壊変に伴い放出される放射線 e^- 、 ν_e 、 γ 線 について、物質中の透過力が高い順に並べよ。
 - 間 8 ある岩石試料のカリウム含量を調べたところ, K_2O 換算で 4.7% (wt/wt)であった。この試料 100 g 中の 40 K の放射能 (Bq) を有効数字 2 桁で示せ。ただし, 40 K の半減期は 1.3×10^9 (年) $=4.1 \times 10^{16}$ (秒),酸素及びカリウムの原子量はそれぞれ 16,39,アボガドロ定数は 6.0×10^{23} mol $^{-1}$, $\ln 2 = 0.69$ (\ln は自然対数) とする。

5 A (解答用紙 5 A に解答せよ)

以下の I および Ⅱを読み、問1から問7に答えよ。

I 化学現象を理解するためには、ポテンシャルの形状とそれに応じた量子状態の分布を知る必要がある。化学において見られる様々なポテンシャル形状を図1に示した。

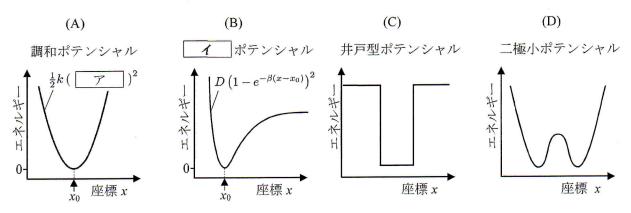
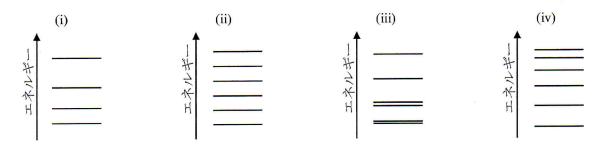


図1 様々な一次元のポテンシャル形状 $(k, D, \beta$ はポテンシャル形状を表す正の定数である)

問1 図1中の空欄 ア に当てはまる式を答えよ。

問2 図1中の空欄 イ に当てはまる言葉を答えよ。

問3 図1の各ポテンシャル形状に対応する基底準位付近のエネルギー準位の分布を表す図としてもっとも適切なものを、次の(i)から(iv)の中からそれぞれ選べ。



- 問4 図1の(D)に示されたポテンシャル形状はどのような場合にみられるか、次の(i)から(iv)の中からもっとも適切なものを選べ。
 - (i) 二分子間のファン・デル・ワールス力によるポテンシャル
 - (ii) 水素結合の軸に沿ったプロトン移動のポテンシャル
 - (iii) 原子核と電子の間のクーロン力によるポテンシャル
 - (iv) エタン分子中のメチル基どうしの相対的な回転に対するポテンシャル

II 二原子分子の気相における可視・紫外光吸収スペクトルを図 2 に示した。このスペクトルは基底電子一重項状態における基底振動準位から励起電子状態における様々な振動準位への遷移を表している。基底電子状態における基底振動準位から励起電子状態における基底振動準位への遷移エネルギーを E_{00} と記す。

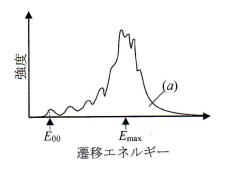


図2 可視・紫外光吸収スペクトル

- 問5 図2において E₀₀よりも高いエネルギーにおける吸収の強度が大きいことから、この分子の基 底電子状態と励起電子状態のポテンシャルについてどのような情報が得られるかを述べよ。
- 問6 図2において、(a)に示した領域では吸収強度がなめらかに減少し、振動構造が見られない。 遷移した先の状態として考えられるもっとも妥当なものを、次の(i)から(iv)の中から選び、その 理由を述べよ。
 - (i) 第二励起一重項状態における基底振動状態
 - (ii) 第一励起一重項状態においてその解離エネルギーよりも大きなエネルギーを持つ状態
 - (iii) 第一励起三重項状態における基底振動状態
 - (iv) 第一励起三重項状態における励起振動状態
- 問7 十分に希薄な気相中と液相中では、二原子分子の電子励起状態の挙動に違いが生じることがある。その主要な理由の一つは、周囲の分子との衝突頻度が気相中と液相中では大きく異なることである。この衝突頻度の違いを考慮に入れて、次の(1)と(2)に示した現象に関して気相中と液相中で違いが生じる理由をそれぞれ説明せよ。
 - (1) 図2のスペクトルを示す二原子分子に光を照射して励起電子状態にすると、分子からの発光が観測される。この分子が気相中にある場合は E_{00} と E_{max} に相当する波長の励起光によりそれぞれ異なる発光スペクトルが得られたが、液相中にある場合は E_{max} を励起しても E_{00} の励起と同一の発光スペクトルが得られた。
 - (2) ある二原子分子に光を照射すると、分子は反結合性の電子状態に励起され、他の分子との衝突を経験する間も無く、直ちに解離する。しかしこの光解離の収率は、分子が気相中にあった場合に比べて液相中では大幅に減少した。

5B (解答用紙 5B に解答せよ)

以下の文章を読み、問1から問3に答えよ。ただし、気体定数 $R=8.31\,\mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}$ とせよ。

エントロピーSは、Boltzmann 定数 k_B と取り得る状態の数 Wを用いて以下のように示される。

$$S = \boxed{1}$$

熱力学の第2法則によると、断熱容器内で不可逆変化が起きたときにエントロピーは ② するので、系と外界を合わせた全体のエントロピーの変化は化学反応の方向を決める要因となりうる。また、系の温度とエントロピーを式中に含むギブズエネルギーは、定温定圧下で系の変化が向かう方向を決定する。例えば、エンタルピー変化が正の吸熱反応で、エントロピー変化が ③ の場合を考えると、温度によらず逆反応が自発的に進行する。また、系が平衡状態になるときには、系と外界を合わせた全体のエントロピーは極大に達し、始原系と生成系の混合物のギブズエネルギーは ④ になる。

分子数 N が非常に大きい場合に成り立つ近似式を利用すると、式(1)は以下のように表される。

$$S = -Nk_{\rm B} \sum_{i} \frac{N_i}{N} \log_e \frac{N_i}{N} \tag{2}$$

ここで、 N_i は i 番目のエネルギー ε_i の準位を占める分子の数を表し、 N_i/N は分子が状態 i にある確率を意味する。 (τ) 系の温度や体積の変化に応じてこの確率が変わるために、式(2)の値が変化すると考えることができる。系が温度 T の熱的平衡状態にあるとき、 N_i/N を Boltzmann 分布を用いて表すと以下のようになる。

$$\frac{N_i}{N} = \frac{\boxed{5}}{\sum \exp(-\varepsilon_i / k_{\rm B}T)}$$
(3)

(イ) 式(3)の右辺の分母を分配関数や状態和という。化学反応の始原系と生成系の分子分配関数の比と 0 Kでの内部エネルギーの差を用いれば、ある温度での反応の平衡定数を見積もることも可能である。

問1 文中の空欄 ① から ⑤ に入る適切な語句や式を答えよ。

問2 文中の下線部(ア)に関連して、以下の3つの問題に答えよ。

- (a) 定圧モル熱容量 C_p の理想気体 1.0 mol を,圧力 P_1 に保ちながら温度 T_1 から温度 T_2 へ変化させたときのエントロピーの変化 ΔS_1 を答えよ。
- (b) 次に、この気体を温度 T_2 に保ちながら圧力 P_1 から圧力 P_2 へ変化させたときのエントロピーの変化 ΔS_2 を、気体定数 R などを用いて答えよ。
- (c) 2原子分子からなる理想気体 $1.0 \text{ mol } \epsilon$, 状態 1 (温度 $2.0 \times 10^2 \text{ K}$, 圧力 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$) から状態 2 (温度 $4.0 \times 10^2 \text{ K}$, 圧力 $5.0 \times 10^4 \text{ Pa}$) へ変化させたときのエントロピー変化 ΔS を計算し、小数点以下第 2 位を四捨五入して答えよ。また、導出の過程も書け。ただし、この温度の範囲では分子の

並進運動と回転運動が定積モル熱容量 C_v に寄与し、1 自由度当たり $k_BT/2$ の内部エネルギーが分配される。計算には次の近似式を用いて良い。 $\log_e 2 \approx 0.69$

- 問3 文中の下線部(イ)に関連して、合計 1.0 mol の気体の化学種 $A \ge B$ の間の異性化反応が平衡状態 $A \subseteq B$ にあるときの平衡定数を $K_p = [B]/[A]$ とする。実質的に分子の振動以外の運動は K_p には寄与しないとして、以下の 3 つの問題に答えよ。
 - (a) A equiv B の振動のエネルギー準位が図 1 の(1)から(4)の関係にある場合に、平衡定数 $equiv K_p$ の温度依存性として最もふさわしいものを(i)から(iv)の中からそれぞれ一つずつ選び、解答欄の記号をequiv で囲め。

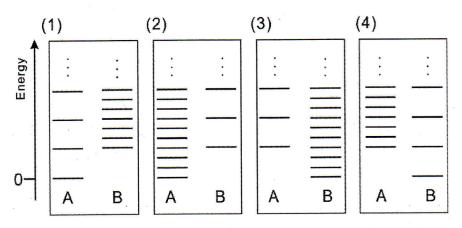


図1. 分子AとBのエネルギー準位

- (i) 任意の温度で Kp > 1
- (ii) 任意の温度で Kp < 1
- (iii) 低温で $K_p > 1$, 高温で $K_p < 1$
- (iv) 低温で $K_p < 1$, 高温で $K_p > 1$
- (b) 上の図 1 (1)において、A の振動のエネルギー準位が $3.0~{\rm kJ~mol^{-1}}$ の一定間隔であるとき、温度 $1.0~{\rm x}$ $10^3~{\rm K}$ における A の振動の分配関数を計算し、小数点以下第 2 位を四捨五入して答えよ。ただし、準位の縮退はないものとし、計算には以下の近似や式を用いよ。

$$e^{-\frac{3}{8.31}} \approx 0.70$$
, $\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x} \quad (|x| < 1$ のとき)

(c) 上の図 1 (1)のように、A および B の振動のエネルギー準位がそれぞれ 3.0 kJ mol^{-1} , 1.0 kJ mol^{-1} の一定間隔で、B の最低準位は A の最低準位よりも 3.0 kJ mol^{-1} だけ高いとする。温度が 1.0×10^3 K のときの K_p を計算し、小数点以下第 2 位を四捨五入して答えよ。また、導出の過程も書け。ただし、準位の縮退はないものとし、計算には以下の近似を用いよ。

$$e^{-\frac{1}{8.31}} \approx 0.89$$
, $e^{-\frac{3}{8.31}} \approx 0.70$

[6] A (解答用紙 [6] A に解答せよ)

以下の問1から問3に答えよ。

間1 化合物1からトランス体のアミノアルコール2の合成法を記せ。一段階とは限らない。

問 2 シス体のアミノアルコール 4 の合成法として、化合物 1 に酸性無水条件下、アセトニトリルを作用させ、化合物 3 を主生成物として得たのち、加水分解により 4 を得る方法が知られている。以下の(a)、(b)に答えよ。

(a) アセトニトリルの反応に関して、tert-BuOH に酸性含水溶媒中でアセトニトリルを作用させるとアミドが生成する。この反応機構を記せ。

(b) 1 に酸性無水条件下,アセトニトリルを作用させた時,5,6 ではなく3 が優先して生成した理由を,反応機構とともに記せ。

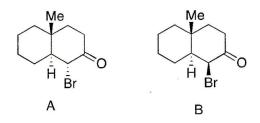
問3 アルキン7.8 と臭素との反応に関して,以下の(a),(b)に答えよ。

- (a) アルキン 7 に含水溶媒中で臭素を作用させた時に得られる化合物を、反応機構とともに記せ。
- (b) アルキン 7,8 に無水溶媒中で臭素を一当量作用させると、7 ではトランスのジブロモ体 9 が、8 ではシス体 10 が得られる。この理由を説明せよ。

6 B (解答用紙 6 B に解答せよ)

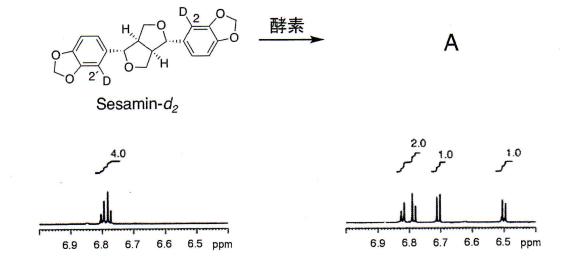
以下の問1から問3に答えよ。

- 問 1 下に示した二つの立体異性体 A, B に関する問題に答えよ。
 - (a) 立体異性体 A.B の安定な立体配座を記せ。
 - (b) 立体異性体 A, B を $^{\dagger}HNMR$ スペクトルを用いて区別する方法を説明せよ。ただし、説明には次の6つの語句を全て用いること。(同じ語句を繰り返して用いても良い): 化学シフト値、結合 定数、臭素原子、カルボニル基の α 位、アキシアル、エクアトリアル



問2 下の化合物の $H_a \sim H_e$ の部分の 1H NMR スペクトルを、<u>結合定数の大小が分かるように</u>図示せよ。 ただし、 $^4J_{HH}$ などの遠隔カップリング(ロングレンジカップリング)は考えなくて良い。化学シフト 値はおおよその値で良いが、化学シフト値の大きさは、 $H_c > H_e > H_d$ および、 $H_b > H_a$ の順とする。

問3 ゴマリグナンの成分セサミンの 2, 2'位を重水素で置換した化合物(sesamin- d_2 , $C_{20}H_{16}D_2O_6$)をある酵素で処理すると、A($C_{20}H_{16}D_2O_7$)を与えた。芳香族領域の 1H NMR スペクトルより、A の構造を推定せよ。ただし D は重水素である。



7 A (解答用紙 7 A に解答せよ)

ⅠおよびⅡの文章を読み、下記の問1から問10に答えよ。

- I. プラスミドとは細菌等がゲノム DNA 以外に保持している一般的に環状二本鎖構造の DNA であり、人工的に改変されたプラスミドは特に大腸菌を用いる遺伝子組換え実験でよく使用されている。(a)制限酵素は DNA の特定の塩基配列を認識して切断する酵素であり、遺伝子組換え実験ではプラスミド等の DNA 鎖の切断に使用される。遺伝子組換え実験ではプラスミド DNA を導入した大腸菌を大量培養した後に、増殖した大腸菌からプラスミドを精製して使用する。この過程では大腸菌がプラスミド DNA を(b)忠実に複製していることが重要となる。
- 問1 下線部(a)に関して、EcoRI という制限酵素は 5'-GAATTC-3'という特定の 6 塩基配列を認識して 切断する。DNA を構成する G, A, T, C の 4 つの塩基がランダムに並んでいる DNA 鎖において、 EcoRI 認識部位は何塩基に 1 回現れるか計算して答えよ。
- 問2 制限酵素は大腸菌等の細菌に感染するウイルス (バクテリオファージ) に対する防御機能を担っている。バクテリオファージ由来の外来 DNA は大腸菌内で制限酵素により切断されるが、大腸菌本体の DNA (ゲノム DNA) は切断されない。なぜ大腸菌のゲノム DNA は制限酵素により切断されないのか簡潔に説明せよ。
- 問3 下線部(b)に関して、DNA の複製の際の DNA 鎖の合成開始には、最初にプライマーゼにより短い RNA プライマーが合成されてから DNA ポリメラーゼにより DNA 鎖が伸長する。RNA プライマーが合成される理由を答えよ。
- 問 4 下線部(b)に関して、大腸菌の DNA ポリメラーゼには相補的でない塩基を取込んで DNA 鎖を伸長した場合、校正する機能がある。その校正機能に関わる酵素活性の名称を答えよ。
- II. 多細胞生物では、細胞は細胞外から様々なシグナル分子を受容し、応答して細胞機能を調節するシグナル伝達経路が備わっている。細胞膜を透過しないホルモン等のシグナル分子(リガンド)は細胞膜を貫通している受容体の細胞外領域と特異的に結合し、それにより引き起こされる受容体の構造変化によって細胞内に情報が伝達される。細胞膜に存在する受容体には、(a)七回膜貫通型 G タンパク共役受容体(GPCR)、(b)受容体チロシンキナーゼ、イオンチャネル受容体等が存在する。
- 問5 下線部(a)に関して、以下の文章の空欄に当てはまる語句を下の(1)~(11)から選択して番号を答え よ。

GPCR は 7本の膜貫通へリックスを持つ膜内タンパク質であり、細胞外ドメインでリガンドと結合するとコンフォメーションが変化し、対応するヘテロ三量体 G タンパクの α サブユニットに結合している (ア)を (イ) へと変換する。すると G タンパクの α サブユニットは活性化され、ヘテロ三量体を形成していた βγ 複合体から遊離する。そして α サブユニットはアデニル酸シクラーゼを活性化しセカンドメッセンジャーである (ウ) を産生させる。 (ウ) は を活性化し多くの標的タンパク質をリン酸化することにより細胞応答を誘導する。

- (1) ATP, (2) ADP, (3) AMP, (4) cAMP, (5) GTP, (6) GDP, (7) GMP, (8) cGMP,
- (9) プロテインキナーゼ A, (10) プロテインキナーゼ C, (11) プロテインキナーゼ D
- 間 6 GPCR にリガンドが結合した後に活性化したヘテロ三量体 G タンパクの α サブユニットは数分間で不活性型へ戻る。この機構を説明せよ。
- 問7 ホルモンの一種であるアドレナリンが筋細胞のβ受容体(GPCRの一種)と結合すると問5の経路によりグリコーゲンホスホリラーゼが活性型に変わる。この応答は筋細胞の解糖系にどのような影響を及ぼすのか答えよ。

PIP₂

問9 IP_3 はセカンドメッセンジャーとして小胞体から Ca^{2+} を放出させる。この Ca^{2+} と DAG により活性 化するタンパク質を問 5 の(9)~(11)の中から選びその番号を答えよ。

問10 下線部(b)に関して、リガンドが結合した受容体チロシンキナーゼは自己リン酸化して活性化する。 この自己リン酸化を検出するために、リン酸化チロシン残基を含む周辺配列からリン酸化型のペプ チドを合成し、ウサギに免疫して抗血清を作製した。この血清中の抗体を調べたところリン酸化さ れていない不活性型のチロシンキナーゼにも反応した。リン酸化されていないチロシンキナーゼと は反応しないようにするためには、作製した抗血清に対してどのような操作が必要か簡潔に答えよ。

7 B (解答用紙 7 B に解答せよ)

タンパク質や酵素に関する次の問1から問10に答えよ。

- 問1 アラニン(側鎖にメチル基をもつ)のカルボキシ基とセリン(側鎖にヒドロキシメチル基をもつ) のアミノ基がペプチド結合で連結してできる分子の化学構造を示せ。その際、中性の水溶液中に おける官能基のイオン化状態も示すこと。
- 間2 次の文を読み、文中の空欄 ウ から オ に当てはまる語句を記せ。

タンパク質の 2 次構造のひとつである α ヘリックスは右巻きであり, P 残基で 1 回転し,そのピッチは 5.4 Å である。 α ヘリックスでは主鎖の n 番目のアミノ酸残基の C=O が A 番目のアミノ酸残基の N-H とらせん軸方向に D 結合をつくる。アミノ酸残基の側鎖はらせんの E 側に突き出し,側鎖同士も側鎖と主鎖もぶつからない。E ヘリックスではポリペプチドの同一鎖内で E 対合ができるのに対し, E と呼ばれる 2 次構造では伸びたポリペプチド鎖の隣り合う鎖の間に E 対合ができる。

- 問3 問2の文中の空欄 ア に当てはまる数字を選択肢の中から選びその記号を答えよ。
 - (a) 2.4 (b) 3.6 (c) 4.8 (d) 6.2 (e) 7.6
- 間4 間2の文中の空欄 イ に当てはまる数式を選択肢の中から選びその記号を答えよ。
 - (a) n-4 (b) n-2 (c) n+2 (d) n+4 (e) n+6
- 問5 分泌タンパク質や膜タンパク質の生合成と局在化に関する記述として、次の各文が正しいか間 違っているかを判断し、正しければ解答欄の正に、間違っていれば解答欄の誤に丸をつけよ。
 - (a) 分泌タンパク質の多くは、13~36個の親水性のアミノ酸残基からなるシグナル配列をN末端にもつ前駆体タンパク質として合成される。
 - (b) 可溶性の小胞体タンパク質の多くは C末端に KDEL 配列をもつ。
 - (c) 分泌タンパク質や膜タンパク質を小胞体からゴルジ体に輸送するためには、小胞(輸送小 胞とも呼ばれる)が使われる。
 - (d) 膜貫通タンパク質のトポロジーを考えた場合,小胞体やゴルジ体の内腔側は細胞の外と同等になる。
- 問6 一般にペプチド結合の加水分解には外部からのエネルギーの供給は必要がない。しかし、プロテアソームによるタンパク質分解には ATP が必要である。この理由を簡潔に説明せよ。

- 問7 ミオグロビンとヘモグロビンはともに生体中で酸素と結合,あるいは自身に結合した酸素を遊離することによって酸素の移動に重要な役割を果たす。ミオグロビンとヘモグロビンが酸素と可逆的に結合するために利用している補欠分子の名称を答えよ。
- 問8 X 軸に酸素分圧、Y 軸にミオグロビンあるいはヘモグロビンの酸素飽和度をプロットして得られる酸素の結合曲線は、ミオグロビンの場合には双曲線になるのに対してヘモグロビンの場合にはシグモイド型 (S 字型) になる。ヘモグロビンの酸素結合曲線が双曲線ではなくシグモイド型 (S 字型) になる理由をヘモグロビンとミオグロビンの高次構造の違いから説明せよ。
- 間9 ヘモグロビンの酸素結合曲線がシグモイド型になる生理的な利点を簡潔に説明せよ。
- 間 10 一般的な酵素の特質に関する記述として間違っているものを次の中からひとつ選んでその記号 を答えよ。
 - (a) 酵素は無機触媒と比べて穏やかな条件(pH,温度)で活性を示すことが多い。
 - (b) 酵素は無機触媒と同じく酵素が触媒する反応の速度を増大させるが平衡定数は変えない。
 - (c) 酵素反応は基質(反応物)および生成物に関し、化学触媒より高い特異性を示すことが多い。
 - (d) 酵素は反応の遷移状態の自由エネルギーを下げることによって反応を加速する。
 - (e) ミカエリス-メンテン式においてミカエリス定数 (K_m) は最大速度 V_{max} の半分の速度を与える基質濃度に相当する。 K_m 値が小さいほど酵素と基質の親和性は低いと推定できる。