

平成20年度  
九州大学大学院理学府  
化学専攻  
入学試験問題

化 学

(13:30 ~ 16:30)

注意事項

- 1) 6科目の中から3科目を選択し、解答すること。
- 2) 無機化学、構造化学、物理化学、分析化学の問題用紙は各3枚、有機化学、生物化学は4枚である。  
「はじめ」の合図の後に、問題用紙の枚数を確認すること。
- 3) 解答用紙の各欄に、受験科目名、問題番号、受験番号および氏名を記入すること。採点時に点線の箇所で切り離すので、科目名と問題番号は必ず上下2ヶ所の所定欄に記入すること。科目名は、無機化学、有機化学、構造化学、物理化学、分析化学、生物化学のいずれかを記入する。記入漏れがある場合、採点できず零点になることがある。
- 4) 整理番号欄には何も記入しないこと。
- 5) 解答用紙は、各科目、以下の枚数である。  
無機化学：3枚、有機化学：3枚、構造化学：3枚、  
物理化学：3枚、分析化学：4枚、生物化学：2枚  
問題ごとにそれぞれ別の解答用紙に解答すること。
- 6) 配布された解答用紙10枚は、白紙も含めてすべて提出すること。
- 7) 解答用紙の裏には何も書かないこと。

## 無機化学

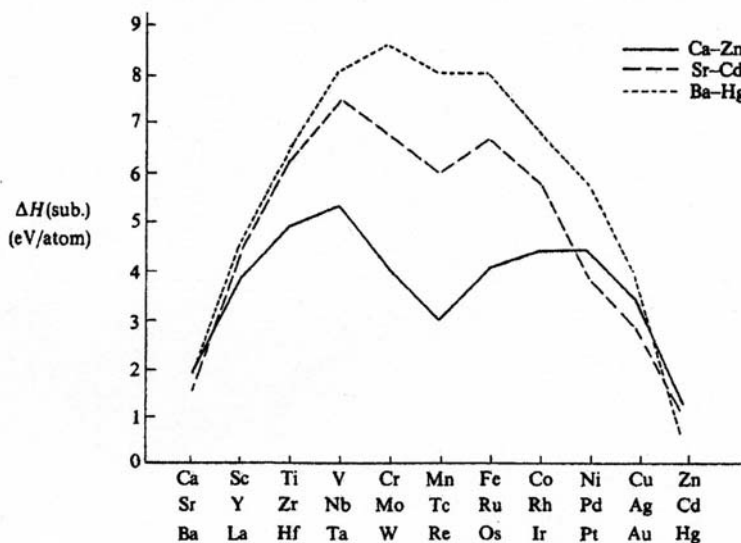
1. 次の問い(a)~(d)に答えよ。

- (a) 元素の中で最大の電気陰性度をもつ元素はフッ素である。化合物  $\text{OF}_2$  中の酸素原子およびフッ素原子の形式酸化数をそれぞれ記せ。また、化合物  $\text{Cl}_2\text{O}$  中の酸素原子および塩素原子の形式酸化数をそれぞれ記せ。
- (b)  $\text{CaH}_2$  および  $\text{CaC}_2$  はイオン性化合物である。
- (1) それぞれの陰イオンをイオン式で書け。
  - (2)  $\text{CaH}_2$  および  $\text{CaC}_2$  が水と反応するときの化学反応式をそれぞれ記せ。
  - (3)  $\text{CaH}_2$  がイオン性化合物であることを示すにはどのような実験が有効と考えられるか、書け。
- (c) Zr は原子番号 40、Hf は原子番号 72 の元素である。Zr は天然に  $\text{ZrO}_2$  (バドデリ石) として存在するが、Hf が必ず共存する。その理由を書け。
- (d)  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Y}^{3+}$ 、 $\text{La}^{3+}$  などの金属イオンはハードなイオンであり、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Pt}^{2+}$  などの金属イオンはソフトなイオンである。このソフト・ハードとは何を意味するか、簡潔に説明せよ。また、ソフトな金属イオンのハロゲン化物イオン、 $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$  に対する親和性の順序を例にならって示せ。  
(例 :  $\text{A} > \text{B} > \text{C} > \text{D}$ )

2. 錯体 A は  $[\text{Fe}(\text{en})_2(\text{OH}_2)_2](\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{en} = \text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ ) の組成を有する。  
以下の問いに答えよ。

- (a) 錯体 A の錯陽イオン部分について、可能な構造を全て構造式で記せ。なお、構造式の下に異性体を表す記号を記せ。
- (b) IUPAC 命名法に従い、錯体 A の英語化合物名を記せ。なお、異性体の識別記号は付記しなくて良い。すなわち、化合物名を一つ記せ。
- (c) 錯体 A の熱力学的な安定度には、配位子場安定化エネルギーの寄与が含まれる。錯体 A が高スピン錯体である場合と低スピン錯体である場合では、配位子場安定化エネルギーにどのような違いを与えるか、述べよ。
- (d) 一般に  $d^6$  電子配置の金属イオンが八面体型錯体を形成する際には、高スピン錯体と低スピン錯体のいずれかを与える。各スピン状態について、それぞれ、d 軌道のエネルギー準位図を示せ。図には、電子の詰まる順序が分かるように番号を記せ。また、各状態についてスピン多重度を付記せよ。
- (e)  $d^6$  電子配置の八面体型錯体が低スピン状態を与えるか、高スピン状態を与えるかは何によって支配されるか、述べよ。

3. 図に各遷移金属系列に対する昇華エネルギーを示す。①固体の昇華エネルギーは、その融点や化学結合力に密接に関係している。一般に、遷移金属の融点はアルカリ金属に比べて高い。これは、アルカリ金属では主にs電子とp電子がバンド形成に寄与するのに対して、遷移金属ではs電子とp電子に加えてd電子の寄与があるためである。金属結合の形成はこれら電子の波動関数の重なりによる全電子のエネルギーの安定化に由来しており、波動関数の重なりが大きいほど結合は強くなることになる。図から、②第三遷移金属系列が他の系列に比べて昇華エネルギーが大きい傾向にあることがわかる。また、③第三遷移金属系列ではd殻が電子で半分満たされる付近の元素(Ta, W, Re)で昇華エネルギーが最も大きいのに対して、第一系列では中間位置(Mn付近)に明瞭な落ち込みが見られる。これは、dバンドの下の方の準位が近接原子間で結合性であり逆に上の方の準位が反結合性であることと、④第一遷移金属系列ではフントの第一規則(交換エネルギーによる安定化)が支配的であることに起因している。⑤Hgは、これら遷移金属の中で最も融点が低く、常温常圧下で液体である。

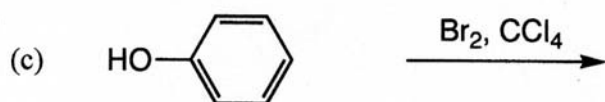
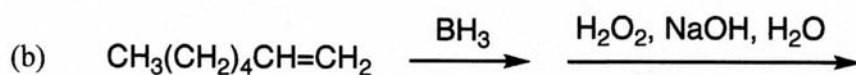


下線部に関する以下の各問いに答えよ。

- 金属の昇華エネルギーと融点や結合力との関係を簡潔に述べよ。
- 第三遷移金属系列は他の系列に比べて昇華エネルギーが大きい傾向にある。その理由を述べよ。
- 第三遷移金属系列ではd殻が電子で半分満たされる付近の元素(Ta, W, Re)で昇華エネルギーが最も大きくなる。その理由を述べよ。
- 第一系列では中間位置(Mn)に明瞭な落ち込みが見られる。これはフントの第一規則に起因しているが、フントの第一規則について述べよ。また、交換エネルギーの由来についても述べよ。
- 水銀の融点が低い理由を簡潔に述べよ。

## 有機化学

1. (a)~(c)の反応を行うと、それぞれ複数の生成物が生じる。生成する可能性のある化合物を全て示したうえで、いずれが主生成物となるか、記せ。立体異性体が生じる場合には、立体化学も示せ。

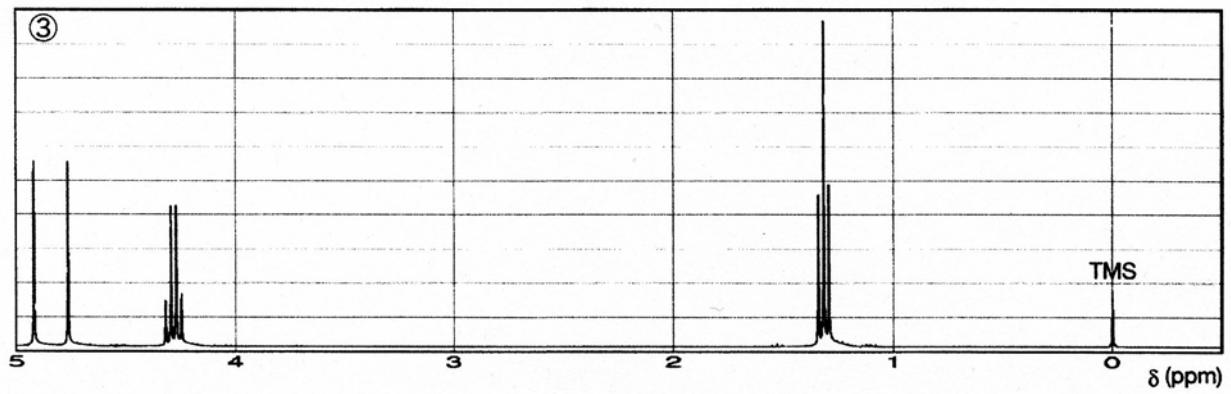
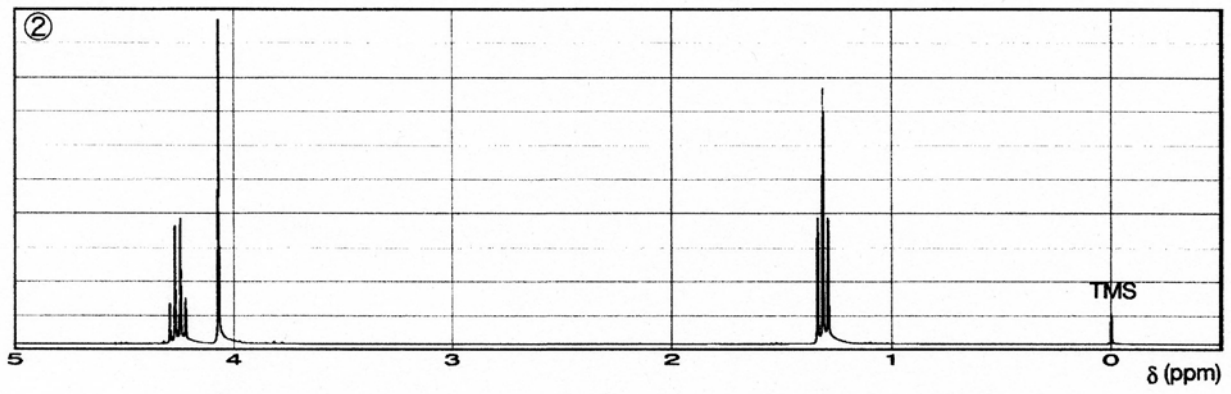
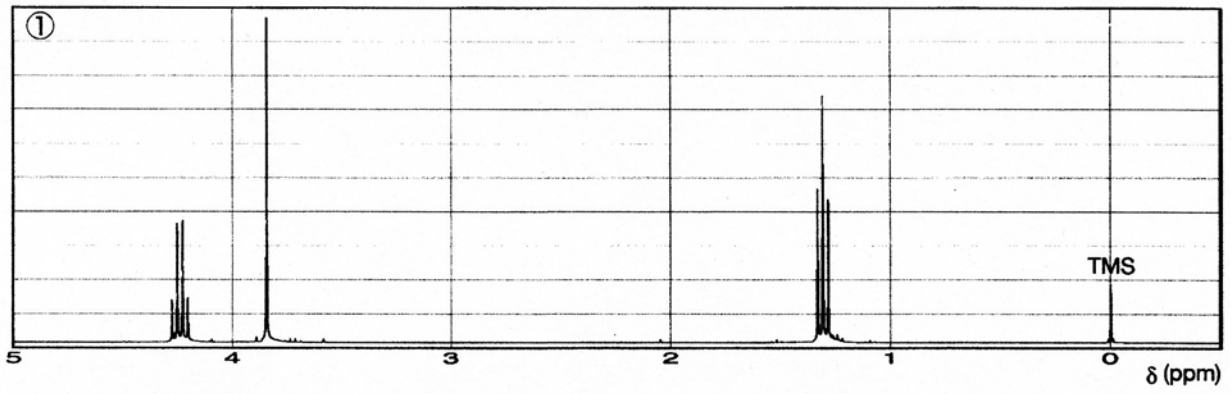


2. 次の文章を読み、以下の設問に答えよ。

下の表のように、メキシ酢酸( $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ )は酢酸より酸性度が大きい。これは、(1)酸素原子の電気陰性度が水素原子より大きいからである。同様に、メタ位にメキシ基をもつ安息香酸は無置換の安息香酸より酸性度が大きい。しかし、(2)安息香酸のパラ位にメキシ基を導入すると酸性度は小さくなる。ところが、酸素原子と同様に、(3)電気陰性度が大きなフッ素原子をパラ位に導入すると、安息香酸の酸性度は大きくなる。

化合物	$pK_a$	化合物	$pK_a$
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	4.76	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$	4.20
$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CO}_2\text{H}$	3.53	<i>m</i> - $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$	4.09
		<i>p</i> - $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$	4.47
		<i>p</i> - $\text{FC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$	4.14

- (a) 下線部(1)について、電気陰性度が大きい酸素原子を導入すると酸性度が大きくなる理由を簡潔に説明せよ。
- (b) 下線部(2)について、パラ位にメキシ基を導入すると酸性度が小さくなる理由を、共鳴構造式を用いて説明せよ。
- (c) 下線部(2)、(3)について、メキシ基とフルオロ基の影響の違いについて説明せよ。
- (d) フルオロ酢酸エチル、クロロ酢酸エチル、ブromo酢酸エチルの $^1\text{H}$  NMR スペクトルを測定したところ、次ページに示した3つのスペクトル①～③が得られた。それぞれのスペクトルがどの化合物のものか答えよ。なお、測定溶媒は  $\text{CDCl}_3$  である。



3. 適切な反応例を示して、以下の反応を説明せよ。

(解答例) Wittig 反応: カルボニル化合物と P-イリドの反応による二重結合生成反応



(a) Claisen 縮合

(b) Michael 付加反応

(c) Baeyer-Villiger 反応

(d) Diels-Alder 反応

(e) Wolf-Kishner 還元

(f) 鈴木-宮浦カップリング



## 構造化学

1. 水素原子について、以下の問い(a)~(h)に答えよ。ただし、陽子および電子がもつ電荷をそれぞれ  $e$  および  $-e$ 、原子核と電子の距離を  $r$ 、真空の誘電率を  $\epsilon_0$ 、Bohr 半径を  $a_0$ 、Planck 定数を  $h$  とする。

- (a) Hamilton 演算子  $\hat{H}$  を書き下す際に、換算質量  $\mu$  の代わりに電子の質量  $m$  を用いることがある。これは、どのような近似に対応するか、説明せよ。
- (b) Schrödinger 方程式を解くために球面座標を使う。直交座標  $x, y, z$  と球面座標  $r, \theta, \phi$  の関係式を示せ。
- (c) 波動関数  $\Psi(r, \theta, \phi)$  は、 $r$  にのみ依存する関数  $R_{nl}(r)$  と、 $\theta, \phi$  にのみ依存する関数  $Y_{lm}(\theta, \phi)$  の積で与えられる。 $R_{nl}(r)$  および  $Y_{lm}(\theta, \phi)$  をそれぞれ規格化するための条件式を示せ。積分が含まれる場合は、具体的な積分変数および積分範囲を示すこと。
- (d) 1s 電子の波動関数は

$$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \exp(-r/a_0)$$

で与えられる。1s 電子を  $r \sim r+dr$  に見出す確率が最大となるのは  $r = a_0$  のときであることを示せ。

- (e)  $2p_z$  電子について、(1) エネルギー、(2) 角運動量の 2 乗( $I^2$ )、(3) 角運動量の  $z$  成分( $I_z$ ) を測定したとき、いかなる値が得られるか、答えよ。ただし、エネルギー固有値は

$$E_n = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0 n^2}$$

である。

- (f) (e)の(1)~(3)の測定値は同時に確定値をとる。このとき、それぞれの物理量に対応する演算子の間にどのような関係が成立するか、具体的に答えよ。
- (g) 基底状態を表す項記号は  $^2S$  である。この記号の意味を説明せよ。
- (h) 以下の(1)~(5)の遷移について、発光スペクトルが観測されるか否かを判定し、その理由とともに答えよ。
- (1)  $2s \rightarrow 1s$ 、(2)  $2p \rightarrow 1s$ 、(3)  $3d \rightarrow 2s$ 、(4)  $3d \rightarrow 4p$ 、(5)  $5s \rightarrow 2p$

2. 環状分子であるシクロブタジエンと鎖状分子であるブタジエンを単純 Hückel 法によって考察する。以下の問いに答えよ。

(a) シクロブタジエンに対する永年方程式を書き下し、さらにそれを解いて軌道エネルギー  $\epsilon$  を求めよ。ただし、クーロン積分を  $\alpha$ 、共鳴積分を  $\beta$  とする。

(b) (a) で求めた軌道エネルギーをもとに、シクロブタジエンに対する基底電子配置の図を書け。ただし、分子軌道に関する情報を記す必要はない。

(c) シクロブタジエンについて、電子の非局在化による安定化エネルギーを求めよ。必要があれば、エチレンの永年方程式を解け。

(d) 同様にして、ブタジエンの軌道エネルギーを単純 Hückel 法を用いて求めると

$$\epsilon = \alpha \pm 1.6\beta, \alpha \pm 0.6\beta$$

を得る。シクロブタジエンとブタジエンとではいずれが安定であるか、説明せよ。ただし、単純 Hückel 法においては  $\pi$  電子および  $\pi$  軌道のみを考慮するため、水素原子数の違いについては無視してよい。

(e) このように、単純 Hückel 法は、シクロブタジエンとブタジエンの（相対的な）安定性を決定することができるが、*cis*-ブタジエンと *trans*-ブタジエンの（相対的な）安定性を決定することができない。この理由を、単純 Hückel 法の近似について言及することによって説明せよ。

3.  $\text{H}_2$  分子に関する次の情報をもとに、(a)~(e)の問いに答えよ。

$\text{H}_2$  分子の平衡核間距離  $r_e$  は 74.5 pm、解離エネルギー  $D_e$  は約 4.5 eV ( $36100 \text{ cm}^{-1}$ ) であり、基底状態 ( $v=0$ ) から解離までに 15 個の振動準位が存在する。調和振動数  $\omega_e$  および非調和振動数  $\omega_e x_e$  は、それぞれ  $4400 \text{ cm}^{-1}$  および  $120 \text{ cm}^{-1}$  である。また、平衡回転定数  $B_e$  は  $60.8 \text{ cm}^{-1}$  である。H および D 原子の質量をそれぞれ 1.0 amu および 2.0 amu とする。

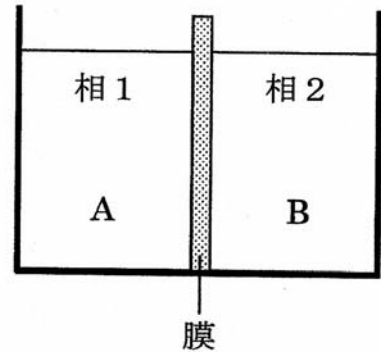
- (a)  $\text{H}_2$  分子の電子基底状態の項記号を書け。また、電子基底状態のポテンシャル曲線を描き、平衡核間距離  $r_e$ 、解離エネルギー  $D_e$  に対応する値を図の中に書き込め。
- (b) 振動基底状態、振動第一励起状態のエネルギー、および振動遷移の基本音の振動数を計算せよ。また、それぞれの振動状態の準位と波動関数の概形をポテンシャル曲線の図の中に書き込め。
- (c) 調和ポテンシャルとはどのようなものか、式を用いて説明せよ。また、実際の分子のポテンシャルとどのような関連があるか、述べよ。
- (d) Born–Oppenheimer 近似が成り立つとして、 $\text{D}_2$  分子の調和振動数を求めよ。また、 $\text{D}_2$  分子の平衡回転定数を求めよ。
- (e)  $\text{H}_2$  分子の純回転遷移の光学的な観測は可能か、また振動遷移の光学的な観測は可能か、理由とともに答えよ。

## 物理化学

1. 以下の問いに答えよ。

(a) 温度  $T$  および圧力  $p$  にある成分 A の純液体 (相 1) と、これと同じ温度  $T$ 、圧力  $p$  にある成分 B の純液体 (相 2) とを、成分 A は透過するが成分 B は透過しない膜を隔てて接触させた (右図)。

平衡に到達後の相 2 における成分 B のモル分率は  $x_B$  であった。成分 A と B が共に非電解質である場合、以下の問いに答えよ。



(1) 相 2 の溶液が完全溶液とみなせるとして、相 2 における成分 A と成分 B との混合のモルギブズエネルギーを求め、その符号を示せ。

(2) 平衡に到達後、どちらの相の圧力が高くなるか、答えよ。

(3) 平衡に到達後の相 1 の圧力  $p_1$  および相 2 の圧力  $p_2$  と  $x_B$  との間に成り立つ関係式を導け。

(b) 次に、濃度の異なる電解質 ( $\text{CuSO}_4$ ) 水溶液 (相 1 と相 2) を、陽イオンは透過するが陰イオンは透過しない膜を隔てて接触させた。相 1 および相 2 における  $\text{Cu}^{2+}$  の重量モル濃度はそれぞれ  $m_1$ 、 $m_2$  ( $m_1 > m_2$ ) であるとして以下の問いに答えよ。

(1) 両相に金属棒 (Cu) を浸しその両端を短絡した。アノード (陰極) およびカソード (陽極) として働くのはそれぞれどちらの相に浸した電極か。半反応式も併せて記述せよ。

(2) この電池の起電力  $E$  を求めよ。必要であればファラデー定数を  $F$  とせよ。

2. 理想気体に関する(a)～(e)の問いに答えよ。

(a) 次の文章の空欄に適切な式を入れよ。

運動エネルギーが $(1/2)mv^2$  ( $v$ : 速度、 $m$ : 粒子の質量) で与えられる体積  $V$  中の理想気体の 1 粒子の分配関数  $z_1$  は、 $m$  と  $v$  を用いると  $z_1 =$   で与えられる。 $v$  について積分を行なうと  $z_1 =$   となる。 $N$  粒子の分配関数  $Z$  は、 $Z =$   となり、自由エネルギー  $F$  は、 $F =$   となる。 $F$  と圧力  $P$  の間の熱力学関係式を適用すれば、 $P =$   が得られる。これから  $T$ 、 $P$ 、粒子数密度  $n$  の間に成り立つ関係式  $P =$   が得られる。

必要に応じて数学公式  $\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\alpha x^2) dx = \sqrt{\pi/\alpha}$

$\int_{-\infty}^{\infty} x^{2n} \exp(-\alpha x^2) dx = \{(2n-1)(2n-3)\cdots 3\cdot 1\}/2^n \sqrt{\pi/\alpha^{2n+1}}$  ( $n \geq 1$ ) を用いよ。

(b) 空気を理想気体とし、温度  $T$ 、重力加速度  $g$  は高度に依らず一定であるとして、高度  $h$  の関数として地球表面の空気の圧力  $P$  を考える。また、空気が平均重量  $\langle m \rangle$  の均一な分子からなるものと仮定する。 $h = 0$  での圧力  $P_0$ 、空気重量密度  $\rho_0$  を用いて、空気 1 分子の平均重量  $\langle m \rangle$  を記せ。

(c) 高度  $h$  にある空気 1 分子の平均位置エネルギーは  $h = 0$  にある空気よりも  $\langle m \rangle gh$  高い。空気重量密度  $\rho$  を高度  $h$  の関数として記せ。

(d) 圧力  $P$  を、 $P_0$ 、 $\rho_0$ 、 $h$  の関数として記せ。

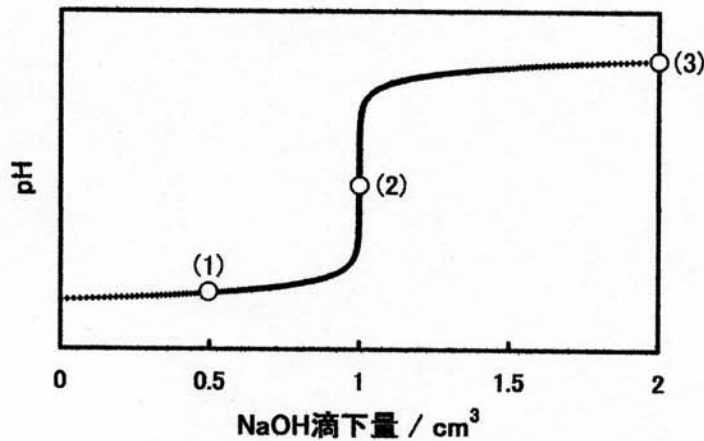
(e) (d) で求めた関数が、 $dP/dh = -\rho g$  の関係を満たしていることを示せ。さらに、 $dP/dh = -\rho g$  の式が示す力のバランスはどのようなものであるか、説明せよ。

## 分析化学

注意：全ての化学種の活量係数は 1 とする。数値計算の場合には、導出の過程がわかるように解答せよ。数値は有効数字 2 桁で示せ。また、単位を必要とする場合には、単位を明記すること。

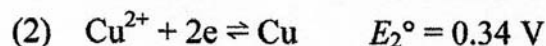
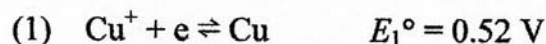
1. 以下の問いに答えよ。

- (a)  $0.010 \text{ mol dm}^{-3}$  の酸 HA  $100 \text{ cm}^3$  を  $1.0 \text{ mol dm}^{-3}$  NaOH 水溶液で滴定したとき、下に示す滴定曲線が得られた。NaOH 水溶液を(1)  $0.50 \text{ cm}^3$ 、(2)  $1.00 \text{ cm}^3$ 、(3)  $2.00 \text{ cm}^3$  滴下したときのそれぞれの水溶液の水素イオン濃度を示せ。ただし、HA の酸解離定数は  $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ 、水のイオン積は  $1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$  である。また、滴定にともなう希釈は無視せよ。



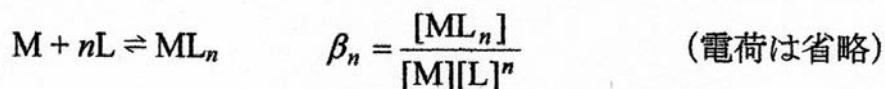
- (b)  $\text{Zn}^{2+}$  と  $\text{Mn}^{2+}$  をそれぞれ  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  含む水溶液に  $\text{H}_2\text{S}$  ガスを溶解させ、 $\text{Zn}^{2+}$  のみを  $\text{ZnS}$  として沈殿させたい。この系について次の問いに答えよ。ただし、 $\text{ZnS}$  と  $\text{MnS}$  の溶解度積はそれぞれ  $K_{\text{sp,ZnS}} = 1.0 \times 10^{-25} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ 、 $K_{\text{sp,MnS}} = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$  とする。
- (1) 溶液に含まれる  $\text{Zn}^{2+}$  の 99.9% が  $\text{ZnS}$  として沈殿したときの水溶液中の  $\text{S}^{2-}$  の濃度  $[\text{S}^{2-}]$  を求めよ。
  - (2) 溶液に含まれる  $\text{Mn}^{2+}$  が  $\text{MnS}$  として沈殿し始めるときの水溶液中の  $\text{S}^{2-}$  の濃度  $[\text{S}^{2-}]$  を求めよ。
  - (3)  $\text{H}_2\text{S}$  を飽和させたとき、 $\text{Zn}^{2+}$  が  $\text{ZnS}$  として 99.9% 以上沈殿し、なおかつ  $\text{Mn}^{2+}$  が  $\text{MnS}$  として沈殿しない pH 範囲を求めよ。ただし、このとき  $\text{H}_2\text{S}$  の濃度は  $0.10 \text{ mol dm}^{-3}$  で、pH によらず一定とする。また、 $\text{H}_2\text{S}$  の逐次酸解離定数はそれぞれ  $K_{\text{a1}} = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ 、 $K_{\text{a2}} = 1.0 \times 10^{-13} \text{ mol dm}^{-3}$  とする。

2. 銅イオンの関係する次の反応の標準酸化還元電位を用いて、以下の問いに答えよ。ただし、気体定数は  $R$ 、ファラデー定数は  $F$  で表せ。



- (a) 反応 (1) に対する絶対温度  $T$  におけるネルンスト式を示せ。
- (b) 反応 (1) のギブズエネルギー  $\Delta G_1^\circ$  と  $E_1^\circ$  の関係式を示せ。
- (c) 反応 (2) のギブズエネルギー  $\Delta G_2^\circ$  と  $E_2^\circ$  の関係式を示せ。
- (d) 反応  $\text{Cu}^{2+} + e \rightleftharpoons \text{Cu}^+$  の電位  $E_3^\circ$  を求めよ。
- (e) 反応  $2\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu} + \text{Cu}^{2+}$  が標準状態で自発的に進行することを示せ。

3. 金属イオン  $M$  と配位子  $L$  から錯体  $\text{ML}_n$  を生成する反応



における  $n$  を吸光光度法により決定することを考える。ここで、 $\beta_n$  は錯体  $\text{ML}_n$  の全生成定数、 $[\text{M}]$ 、 $[\text{L}]$  および  $[\text{ML}_n]$  は、それぞれ、遊離金属イオン、遊離配位子および錯体の濃度とする。次の問いに答えよ。ただし、錯体  $\text{ML}_n$  の全生成定数は十分に大きく、 $\text{ML}_n$  のみが生成する。

- (a)  $[\text{M}]$ 、 $[\text{L}]$  および  $[\text{ML}_n]$  を用いて、金属イオンの全濃度  $C_M$  および配位子の全濃度  $C_L$  を表せ。
- (b)  $C_M$ 、 $C_L$  および  $[\text{ML}_n]$  を用いて  $\beta_n$  を表せ。
- (c)  $C = C_M + C_L$  を一定に保ち、 $C_M$  を 0 から  $C$  まで変化させる。このとき、 $[\text{ML}_n]$  と  $C_M$  の関係式を導け。
- (d)  $[\text{ML}_n]$  が最大となるとき、 $C_L = nC_M$  が成立することを示せ。
- (e) 錯体  $\text{ML}_n$  だけが吸収を示す波長で測定した吸光度  $A$  を  $C_L/C$  に対してプロットする。 $A$  が最大となるとき、 $C_L/C = n/(n+1)$  が成立することを示せ。

4. 次の(a)~(d)から 3 項目を選び、分析化学の面からそれぞれ 100~200 字程度にまとめて説明せよ。

(a) 吸光光度分析を行う際の波長と試料濃度の設定条件

(b) 原子吸光分析法におけるイオン化干渉とその抑制

(c) GM 計数管を用いた測定において  $^{32}\text{P}$  の  $\beta$  線 (1.7 MeV) の計数率に影響を及ぼす因子

(d) 容量分析における誤差の種類





- (e) グルカゴンのアミノ酸配列を確認・決定するために、グルカゴンをいくつかのフラグメントに切断したい。どのような方法を用いると良いか。その方法について簡潔に説明せよ。
- (f) グルカゴンには Ser が 4 個含まれており、重要な相互作用に関わっていると考えられる。この Ser の構造式を示せ。ただし、光学異性体は考慮しなくてよい。また、Ser の側鎖はどのような相互作用に関与することができるか、説明せよ。
- (g) グルカゴンは、インスリンと逆の生理作用を示す。このグルカゴンの生理作用を簡潔に説明せよ。

2. 生まれた直後のラットを母親から離し、食餌を何も与えず16時間飼育した。これらのラットから、肝臓細胞を調製し、生理的電解質溶液中に置いた。この細胞に種々の化合物を添加し、グルコースおよびケトン体の合成速度を測定したところ、下表のような結果が得られた。なお、ケトン体とは、過剰なアセチル-CoA が産生され、これが処理できないときに肝臓などで作られるアセト酢酸、3-ヒドロキシ酪酸およびアセトンのことを言う。以下の問いに答えよ。

添加化合物	合成速度 ( $\mu\text{mol/h}$ )	
	グルコース	ケトン体
(A) 無添加	10	25
(B) 乳酸	60	25
(C) オレイン酸	12	200
(D) オレイン酸 + カルニチン	12	280
(E) 乳酸 + オレイン酸	150	180
(F) オクタン酸	12	400
(G) オクタン酸 + カルニチン	12	400
(H) 乳酸 + オクタン酸	155	345

- (a) グルコース合成速度が乳酸の添加で大きくなるのはなぜか、理由を書け。また、このときに働くグルコース合成系の名称を書け。
- (b) ケトン体合成速度がオレイン酸の添加によって大きくなるのは、あるエネルギー獲得反応が亢進した結果である。その反応の名称を書け。また、その反応の内容を簡潔に説明せよ。
- (c) 調製した肝臓細胞ではカルニチンが不足している。長鎖脂肪酸であるオレイン酸を加えた場合と、中鎖脂肪酸であるオクタン酸を加えた場合とでは、ケトン体合成速度に対するカルニチン添加の効果に違いが出る。その違いを表のデータを用いて説明せよ。また、この添加効果の違いから、カルニチンの機能を考察せよ。

- (d) 一般に脂肪酸は、(a)で答えたグルコース合成反応における炭素源にはならない。それは表中のどのデータに反映されているか、答えよ。また、炭素源にならない理由を述べよ。
- (e) 乳酸に加えて、さらに、脂肪酸を添加したときグルコース合成速度は大きくなる。これはグルコース合成に必要なある化合物が、脂肪酸代謝を介して供給されているからである。この化合物の名称を書け。