

平成 1 1 年度

九州大学大学院理学研究科化学専攻  
入学試験問題

基礎化学

(13:30 ~ 16:00)

**注意事項**

- 1) 6 科目の中から 5 科目を選択し、解答すること。
- 2) 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すり離すので、科目名および問題番号は必ず上下 2 カ所記入すること。科目名は基礎無機化学、基礎有機化学などとする。  
記入もれのある場合、採点できず 0 点になることがある。
- 3) 整理番号欄には何も記入しないこと。
- 4) 基礎無機化学、基礎有機化学、基礎物理化学、および基礎生物化学の解答用紙は 2 枚。問題 1、2 を別の用紙に解答すること。  
基礎分析化学および基礎構造化学の解答用紙は 1 枚。
- 5) 配布された解答用紙 9 枚を、白紙も含めてすべて提出すること。
- 6) 解答用紙の裏には何も書かないこと。

## 基礎無機化学

1. 次の事項について、例を挙げて説明せよ。

- (a) ルイス酸
- (b) 岩塩型および塩化セシウム型結晶
- (c) フラーレン
- (d) 両性化合物
- (e) 水素結合

2. 実験室で乾燥塩化水素を発生させるのに適した方法について述べよ。

## 基礎分析化学

1.  $0.0100 \text{ mol dm}^{-3}$  の弱酸 (HA)  $100 \text{ cm}^3$  を  $1.00 \text{ mol dm}^{-3}$  の水酸化ナトリウム水溶液で滴定した。以下の問いに答えよ。ただし、HA の酸解離定数  $K_a$  と水のイオン積  $K_w$  は次の通りである。

$$K_a = [\text{H}^+][\text{A}^-]/[\text{HA}] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$$

- (a) 当量点の水素イオン濃度を示せ。
- (b) 異なる酸解離定数を持つ 3 種の酸塩基指示薬(1)~(3) がある。最も正確に当量点がもとまる指示薬を番号で答え、理由を 100 字以内で説明せよ。

|                               |           |           |            |
|-------------------------------|-----------|-----------|------------|
| 酸塩基指示薬：                       | (1)       | (2)       | (3)        |
| 酸解離定数/ $\text{mol dm}^{-3}$ ： | $10^{-4}$ | $10^{-8}$ | $10^{-12}$ |

- (c) 半当量点の水素イオン濃度を示せ。また、半当量点において最も顕著にあらわれる性質は何か。それについて 200 字以内で簡単に説明せよ。

## 基礎有機化学

1. 有機化合物の沸点 (bp) の高低は、有機分子間に働く引力 (分子間力) の強弱に関連づけて理解することができる。一般に分子間力は、その引力の原因によっていろいろな型に分類されるが、次の化合物の沸点の差には、どのような分子間力の差が主に関係していると考えられるか、(a)~(c) それぞれについて説明せよ。

- (a) プロパノン (アセトン) (bp 56 ) とブタン (bp 0 )
- (b) ペンタン (bp 36 )、2-メチルブタン (bp 28 ) および 2,2-ジメチルプロパン (bp 10 )
- (c) メタノール (bp 64 ) とメタンチオール (bp 6 )

2. 次の反応で予想される主生成物の構造式と IUPAC 命名法による名称を記せ。ただし、構造式は立体化学がわかるように記せ。

- (a) *trans*-2-ブテンと臭素の反応
- (b) 触媒量の鉄粉存在下でのトルエンと臭素との反応
- (c) プロペンと塩化水素との反応
- (d) (*S*)-2-ヨードブタンとシアン化ナトリウムとの反応
- (e) フェニルマグネシウムクロリドと水との反応

## 基礎物理化学

1. 単原子の完全気体（理想気体）1 モルからなる系の可逆変化について答えよ。
  - (a) 系の熱量の微小変化  $d'q$  は、温度  $T$  と体積  $V$  の関数として次式
$$d'q = C_v dT + p dV$$
で表されることを示せ。ただし、 $p$  は圧力、 $C_v$  は定積熱容量であり、仕事は圧力-体積仕事のみであるとする。
  - (b) エントロピー  $S$  が状態関数（状態量）であることを(a)の式を用いて示せ。
  - (c)  $(T_1, V_1)$  から  $(T_2, V_2)$  への変化に伴うエントロピー変化  $\Delta S$  を求めよ。
2. 以下の問いに答えよ。
  - (a) 電気伝導度測定用セルで伝導率  $\kappa_0$  の塩化カリウム水溶液の電気抵抗を測定したところ、 $R_0$  であった。このセルに伝導率  $\kappa$  が未知の電解質水溶液を満たし、同じ条件で電気抵抗を測定したところ、 $R$  となった。伝導率  $\kappa$  を与える式を導出せよ。
  - (b) 容量モル濃度  $C$  の酢酸水溶液のモル伝導率  $\Lambda$  は  $\Lambda = \kappa / C$  で与えられる。この濃度における酢酸の電離平衡定数  $K_a$  を  $\Lambda$  と  $C$  を用いて表す式を導出せよ。ただし、酢酸水溶液は十分希薄であるとし、イオンの移動度は濃度によらないとする。必要であれば無限希釈でのモル伝導率を  $\Lambda_0$  とせよ。
  - (c) ある不可逆一次反応の反応温度を 25 から 30 に上げたとき、半減期が  $1/2$  になった。この反応の活性化エネルギーを有効数字 2 桁まで求めよ。  
ただし、気体定数  $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、 $\ln 2 = 0.6931$ 、 $\ln 3 = 1.099$ 、 $\ln 5 = 1.609$  とする。

## 基礎構造化学

1. 次の量についての実験値を得るために用いられる分光法の名称をそれぞれ、一つ書き、どのような原理に基づいて値が決定されるかについて説明せよ。
  - (a) 振動子強度
  - (b) 基底電子状態の分子振動数
  - (c) Mulliken の電気陰性度

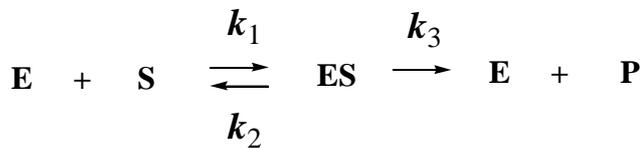
## 基礎生物化学

1. 次の (a)~(d) から 3 項目を選び、各物質の特性について ( ) 内の語句すべてを用いて説明せよ。

- (a) グルコース (光学異性体、ジアステレオマー、エピマー、アノマー、変旋光)
- (b) DNA (熱変性、紫外吸収スペクトル、濃色効果、融点、アニーリング)
- (c) シスチン (ジスルフィド結合、タンパク質の 3 次構造、システイン、メルカプトエタノール)
- (d) リノール酸 (ホスファチジルエタノールアミン、二重結合、シス型、フリーラジカル)

2. 酵素反応に関する次の問いに答えよ。

酵素 E と基質 S が反応速度定数  $k_1, k_2$  をもって Michaelis 複合体 ES と平衡状態にあり、この複合体が  $k_3$  なる反応速度定数で E と反応生成物 P となる系がある。



- (a) 酵素 E、Michaelis 複合体 ES、基質 S、生成物 P、それぞれの濃度の時間変化を表す式を示せ。
- (b) 反応速度は基質 S の減少または生成物 P の増加の時間変化で測定できるが、上記の反応系では両者は必ずしも一致しない。加えた基質量を  $[S]_0$ 、 $t$  時間後の基質、Michaelis 複合体、反応生成物の量をそれぞれ、 $[S]_t$ 、 $[ES]_t$ 、 $[P]_t$  とし、 $t$  時間後の基質減少量と生成物増加量の関係を示せ。
- (c) しかし、通常の酵素反応の条件下では両者は同じと考えている。その理由を説明せよ。また、その条件下で、かつ反応が定常状態にあるときの反応速度  $v$  (P の生成速度) を示せ。(全酵素濃度を  $[E]_0$  とせよ)。
- (d) (c) で得られた反応速度  $v$  を  $V[S]/(K + [S])$  と表したとき、 $V$  および  $K$  はそれぞれどのようなパラメーターとして表され、何を意味するのか。また、 $K$  と Michaelis 複合体の解離定数との関係を説明せよ。

平成 1 1 年度

九州大学大学院理学研究科化学専攻  
入学試験問題

専門化学

( 9 : 3 0 ~ 1 2 : 3 0 )

**注意事項**

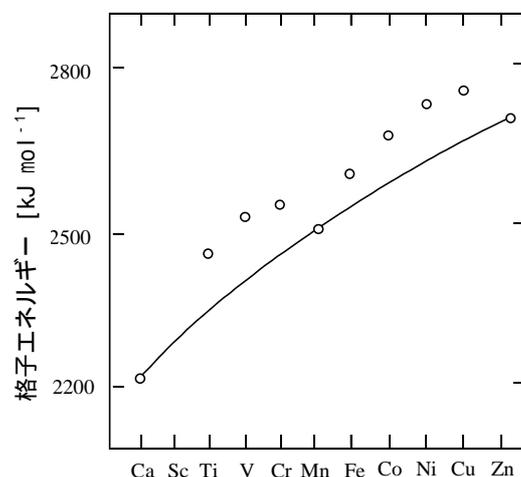
- 1 ) 6 科目の中から入学願書に記入した 3 科目について解答すること。
- 2 ) 解答用紙の各欄に受験科目名、問題番号、受験番号および氏名を記入すること。  
採点時に点線の箇所で切り離すので、科目名および問題番号は必ず上下 2 カ所記入すること。科目名は無機化学、有機化学などとする。  
記入もれのある場合、採点できず 0 点になることがある。
- 3 ) 整理番号欄には記入しないこと。
- 4 ) 物理化学、構造化学および生物化学の解答用紙は 2 枚。問題 1、2 を別々の用紙に解答すること。  
無機化学の解答用紙は 4 枚。問題 1 ( a ) 1 ( b ) 2、3 を別々の用紙に解答すること。  
有機化学の解答用紙は 3 枚。問題 1、2、3、を別々の用紙に解答すること。  
分析化学の解答用紙は 3 枚。問題 1 ( a ) 1 ( b ) 2 を別々の用紙に解答すること。ただし、問題 1 ( b ) は指定の解答用紙を使用すること。
- 5 ) 配布された解答用紙 1 0 枚を白紙も含めてすべて提出すること。
- 6 ) 解答用紙の裏には何も書かないこと。
- 7 ) 有機化学、分析化学、構造化学の問題用紙は 2 枚、生物化学の問題用紙は 3 枚である。

# 無機化学

1. 以下の問いに答えよ。

- (a) 次の各化合物の立体構造を示せ。  
(1) ジボランとボラジン  
(2) 四酸化二窒素と亜酸化窒素  
(3) 固体及び気体状態の塩化アルミニウム
- (b) 次の(1)から(3)に挙げた反応の化学反応式を記せ。  
(1) 塩基性水溶液中の次亜塩素酸イオンの不均化反応  
(2) 硝酸アンモニウムの熱分解反応  
(3) 五酸化リンの沸騰水中での加水分解反応

2. 右の図は Ca から Zn までの元素の二塩化物の格子エネルギーを示したものである。(金属イオンの周りは6個の塩化物イオンからなる八面体である)。以下の問いに答えよ。



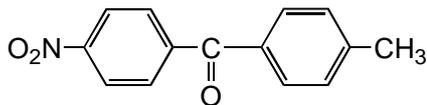
- (a) Ca, Mn, Zn の二塩化物の格子エネルギーがこの順に増大する理由を説明せよ。
- (b) これ以外の金属では、連続的な曲線からズレを示している。この理由をズレの程度も考慮して説明せよ。

3. 次の問いに答えよ。

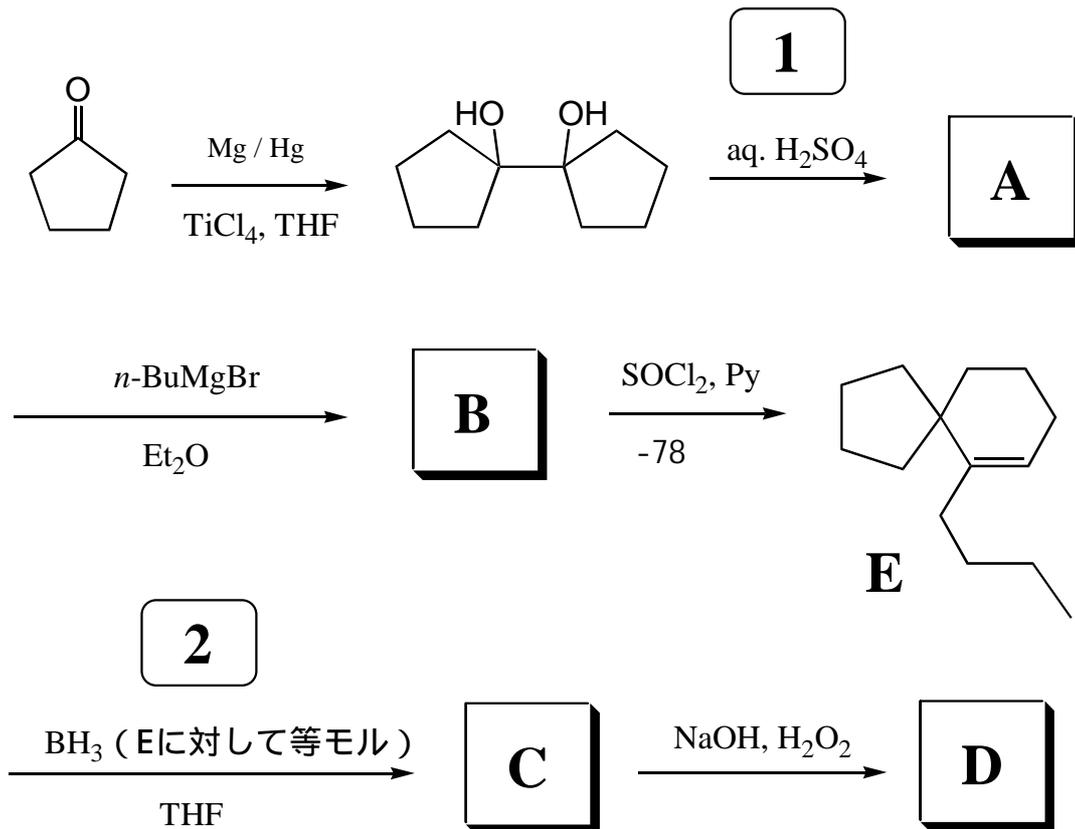
- (a)  $[\text{CrF}_6]$  は安定に存在するが  $[\text{CrCl}_6]$  は存在しない理由を述べよ。
- (b) 以下の錯イオンのカッコ内に示す有効磁気モーメント (ボーア磁子 (BM) 単位) を参考にして、分光化学系列における配位子  $\text{ox}^{2-}$ 、bpy、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{F}^-$  の順序を予測せよ。  
 $[\text{Fe}(\text{ox})_3]^{3-}$  (5.9)     $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}$  (2.4)     $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$  (1.8)     $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (4.7)  
 $[\text{Co}(\text{ox})_3]^{3-}$  (反磁性)     $[\text{CoF}_6]^{3-}$  (5.4)
- (c)  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  と  $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$  はともに  $\text{NiN}_6$  型の配位環境にあるが、水溶液中の全安定度定数の対数値 (log ) はそれぞれ 9 と 18 と著しく異なる。この理由を説明せよ。
- (d) マンガンのカルボニル化合物が  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$  として安定に存在する理由を説明せよ。

## 有機化学

1. 有機反応における立体選択性、位置選択性、官能基（化学）選択性とは何か。それぞれ適切な反応例を挙げて説明せよ。
2. 次の化合物をトルエンを原料として合成する合理的な経路を記せ。ただし、トルエン以外の芳香族化合物を合成試薬に用いてはならない。合成経路の表記法は、設問3における合成経路を参考にすること。



3. 次の合成経路に関して、下の設問に答えよ。



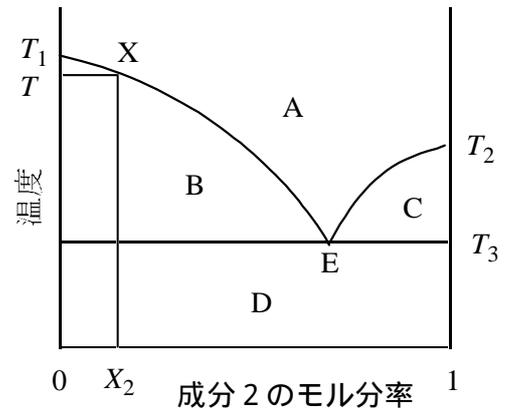
- (a) 空欄 A ~ D に該当する化合物を構造式で記せ。

- (b) 反応 1 について次の問いに答えよ。
- (1) この反応は命名反応で一般に何と呼ばれるか、反応名を答えよ。
  - (2) この反応で化合物 A が生成する反応機構を示せ。
  - (3) この反応において希硫酸は試薬としてどのような役割をするか。
- (c) 反応 2 について次の問いに答えよ。
- (1) この反応は一般に何と呼ばれる反応であるか、反応名を答えよ。
  - (2) 化合物 C から化合物 D が生成する反応が起こるのは、化合物 C のどのような性質に基づくか説明せよ。
- (d) 化合物 E に対して環拡大のために次の反応を行った。その生成物 F , G を構造式で記せ。複数の生成物が考えられる場合にはそのすべてを記せ。



## 物理化学

1. 右の図は一定圧力  $p$  における二成分 1 と 2 に関する相図である。ただし、 $T_1$  と  $T_2$  は、それぞれ純成分 1 と 2 の凝固点である。以下の問いに答えよ。



(a) 相図の A、B、C および D の領域について説明せよ。

(b) 点 E の名称を記し、その点における自由度を考慮して、温度と圧力と組成の関係を説明せよ。

(c) 点 X における成分 1 の固液平衡を化学ポテンシャルを用いて表せ。ただし、溶液の理想性を仮定する。

(d) 上の(c)で得られた式から成分 1 の融解エンタルピー  $\Delta H_1$  と溶液組成 (成分 2 のモル分率  $X_2$  は 0 に近いとする) を関係づける式を導け。ただし、 $\Delta H_1$  はこの狭い温度範囲では一定と仮定する。

(e) 上の(d)で得られた式から  $\Delta H_1$ 、 $X_2$  および凝固点降下 ( $\Delta T = T_1 - T$ ) を関係づける式を導け。

(f) この方法によって溶質の分子量を求めうる性質を何と呼ぶか。また、この性質により溶質の分子量を求めるこれ以外の方法を二つ記せ。

2. 全分子数  $N$ 、体積  $V$ 、および温度  $T$  が一定に保たれている系からなるカノニカル集団 (集合) を考える。系の分配関数 (状態和) を  $Q$  として以下の問いに答えよ。必要ならばボルツマン定数  $k$  を用いよ。

(a) 同種の分子からなる系について

(1) 系のエネルギーが  $E_j$  である一つの微視的状态  $j$  の出現確率  $p_i$  を  $Q$  により表せ。

(2) 系の内部エネルギー  $U$  を、問い (1) の  $p_i$  により表せ。

(3)  $U$  は、問い (1) の  $Q$  と  $T$  によりどのように表されるか。式を導け。

(b) 成分  $i$  の分子数が  $N_i$ 、分子分配関数が  $q_i$  である理想混合気体について

(1) ヘルムホルツ (自由) エネルギー  $A$  を  $Q$  により表せ。また、 $Q$  を  $q_i$  により表せ。

(2) 混合気体中の成分  $i$  の分子 1 個についての化学ポテンシャル  $\mu_i$  を  $q_i$  と  $N_i$  により表す式を導け。必要ならばスターリングの近似  $N! = N^N e^{-N}$  を用いよ。

(3) 気相中の可逆反応  $A(g) + B(g) = 2C(g)$  の容量モル濃度で表した平衡定数  $K_c$  を、分子 A、B、および C の分子分配関数により表す式を導け。ただし、エネルギーの原点の違いから生じる項は省略してよい。反応混合物は理想混合気体とする。

# 分析化学

1. 以下の問いに答えよ。

- (a) 酸塩基の観点から溶媒は、酸性溶媒、塩基性溶媒、酸性と塩基性を共に有する両性溶媒、酸性、塩基性のいずれも弱い不活性溶媒の4つに大別される。様々な物質の酸塩基性を比較しようとするとき、溶媒の酸塩基性が重要である。以下の問いに、それぞれ200字以内で答えよ。
- (1) 高誘電率の酸性溶媒と塩基性溶媒に酸を溶かしたときの酸解離挙動の違いについて説明せよ。
  - (2) フェノールを滴定するときには、どの溶媒を用いたらよいか。水、メタノール、*N,N*-ジメチルホルムアミド、ギ酸、酢酸の中から最も適当なものを選び、その理由を説明せよ。
  - (3) 溶媒の水平化効果について知るところを記せ。
- (b) 1,10-フェナントロリンは $\text{Fe}^{2+}$ に配位し、オレンジ色の安定な単核鉄(II)錯体(吸収極大 510 nm)を形成する。pHが2.5-9.5の範囲で、 $\text{Fe}^{2+}$ と1,10-フェナントロリンはある一定の結合比をとることが知られている。ここで、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (分子量 392) 0.392gを硫酸酸性の水 1  $\text{dm}^3$  に溶かした溶液をA液、1,10-フェナントロリン (分子量 180) 0.180gを水 1  $\text{dm}^3$  に溶かした溶液をB液とする。以下の問いに答えよ。
- (1) 100 $\text{cm}^3$ のメスフラスコに、A液(5 $\text{cm}^3$ )、5%塩酸ヒドロキシルアミン水溶液、B液、緩衝液(pH4.7)の4種類の溶液を順に入れ、定容にしてから510 nmで測定した。そのとき吸光度は0.556あった。510 nmにおける鉄(II)錯体のモル吸光係数を単位を含めて書け。ただし、セル長1cm、鉄(II)錯体はすべて一定の結合比をとるものとする。
  - (2) (1) で用いた塩酸ヒドロキシルアミンの働きを簡潔に説明せよ。
  - (3) M、Lの2成分からなる錯体の組成を決定する方法には、モル比法、連続変化法、傾斜比法などがある。ある一定量のMに対してLの物質量を0から徐々に増加させていく。ML(結合比=1:1)錯体のみが生成する場合、MとLのモル比 $m_L/m_M$ に対して吸光度をプロットすると、吸光度は $m_L/m_M = 1$ で最大になり、 $m_L/m_M > 1$ では一定を示すことから、生成錯体の組成が決定できる(モル比法)。連続変化法では、成分の物質量の和を一定に保ちながらモル比を連続的に変化させる。生

成錯体がMLの場合、モル比を  $m_L/m_M = 1$  に調製した試料の吸光度が最大となり、それ以外で吸光度は相対的に低くなる。したがって、モル比に対して吸光度をプロットすれば、分布は山型となり、最大の吸光度を示すモル比が結合比を与える。

連続変化法により、この鉄(II)錯体の組成を決定するため、50 cm<sup>3</sup>のメスフラスコにA液、5%塩酸ヒドロキシルアミン水溶液、B液、緩衝液(pH4.7)の4種類の溶液を順に入れ、定容にしたのち吸光度を測定した。表に測定に用いたA液とB液の量、および510 nmにおける吸光度を示す。この結果を解答用紙中のグラフにプロットし、鉄(II)錯体の鉄(II):1,10-フェナントロリンの結合比を決定し、その根拠についても簡単に説明せよ。

|                          |    |      |      |      |      |      |      |      |      |      |    |
|--------------------------|----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|----|
| メスフラスコ<br>番号             | 1  | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    | 10   | 11 |
| A液<br>(cm <sup>3</sup> ) | 0  | 2    | 4    | 6    | 8    | 10   | 12   | 14   | 16   | 18   | 20 |
| B液<br>(cm <sup>3</sup> ) | 20 | 18   | 16   | 14   | 12   | 10   | 8    | 6    | 4    | 2    | 0  |
| 吸光度                      | 0  | 0.44 | 0.89 | 1.04 | 0.89 | 0.74 | 0.59 | 0.44 | 0.30 | 0.15 | 0  |

2. 次の(a)~(e)から4項目を選び、それぞれ100~200字にまとめて説明せよ。

- (a) 線の検出方法
- (b) 被ばく線量の測定法とその原理(一例のみ)
- (c) イオン交換樹脂を用いた脱イオン水の製造原理
- (d) イオン対抽出(イオン会合抽出)法の抽出原理
- (e) 沈殿滴定におけるFajans法の原理

# 構造化学

## 1. ハミルトニアン

$$\hat{H}_1 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2, \quad (m: \text{質量}, k: \text{力の定数}) \quad (1)$$

によって記述される 1 次元調和振動子は、下記のようなエネルギー固有値及び対応する固有関数をもつ。

$$E_n = \hbar \left( \frac{k}{m} \right)^{1/2} \left( n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (2)$$

$$\Psi_n(x) = N_n H_n(\sqrt{\alpha} x) e^{-\alpha x^2/2}, \quad \alpha = \left( \frac{mk}{\hbar^2} \right)^{1/2} \quad (3)$$

但し、 $N_n$  は規格化定数である。また  $H_n(\xi)$  はエルミートの多項式であり、具体的には、 $H_0(\xi) = 1$ 、 $H_1(\xi) = 2\xi$  などである。次の問いに答えよ。

- (a) 固有値が(2)式で、固有関数が(3)式で与えられることを、 $n = 0$  の場合について確かめよ。
- (b) この調和振動子が古典力学に従って運動する場合の振動数はいくらか。
- (c) 2次元調和振動子のハミルトニアンが

$$\hat{H}_2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) + \frac{1}{2} (k_x x^2 + k_y y^2) \quad (k_x, k_y: \text{力の定数}) \quad (4)$$

で表されるとき、固有値と固有関数の一般式を書け。

- (d) この 2 次元調和振動子において、基底準位を除くすべての準位で縮重が生じるのはいかなる場合か。

2. 水素分子イオン  $\text{H}_2^+$  の近似的波動関数  $\phi$  を2つの原子核 A および B 上にある水素原子の  $1s$  関数  $\chi_A$  および  $\chi_B$  により

$$\phi = c_A \chi_A + c_B \chi_B$$

と書く。ここで  $c_A$  と  $c_B$  は展開係数であり、原子核は静止しているとする。

- (a) エネルギー期待値をつぎの量により書き表せ。

$$h_{AA} = \int \chi_A H \chi_A d\nu$$

$$h_{BB} = \int \chi_B H \chi_B d\nu$$

$$h_{AB} = \int \chi_A H \chi_B d\nu = \int \chi_B H \chi_A d\nu$$

$$s = \int \chi_A \chi_B d\nu$$

ただし、

$$\int \chi_A \chi_A d\nu = \int \chi_B \chi_B d\nu = 1$$

また、 $H$  はこの系のハミルトニアンであり、積分は全空間について行う。

- (b) 変分法により、近似的エネルギーと規格化された近似的波動関数  $\phi$  を求めよ。

# 生物化学

1. 次の文章を読んで、下の設問に答えよ。

ある種の両生類の皮膚より抗菌作用をもつ生体防御物質 A が単離され、アミノ酸 23 固からなるペプチドであると判明した。ペプチド A の N 末端はアラニン、C 末端はセリンであり、Edman 分解による解析により全アミノ酸配列は次のように決定された。

Ala-Ile-Ala-Lys-Phe-Leu-His-Ser-Ala-Lys-  
Lys-Phe-Ala-Lys-Ala-Phe-Val-Gly-Glu-Ile-  
Met-Asn-Ser

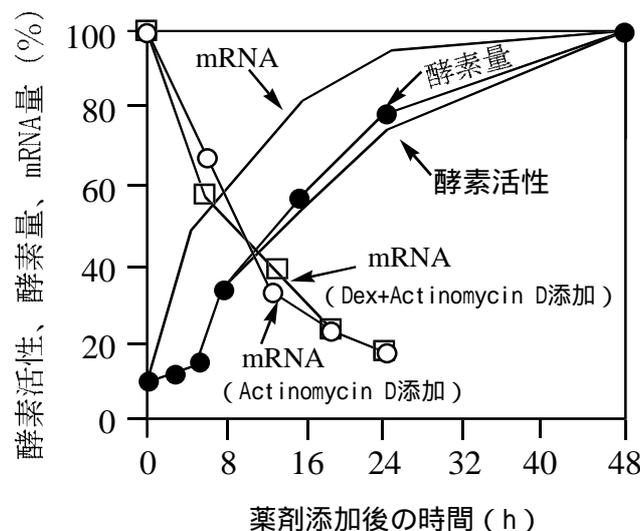
ペプチド A は水中では不規則な構造であるが、リポソームなどのリン脂質二重膜共存下やそれに類似の環境下ではほぼ完全なヘリックス構造をとる。

- (a) N 末端と C 末端のアミノ酸残基を決定する方法をそれぞれ一つずつ取り上げ、簡潔に説明せよ。
- (b) Edman 分解によるアミノ酸配列決定法の概要を説明せよ。
- (c) ペプチド A のアミノ酸残基を以下のカテゴリーに分類し、配列を例にならって記述せよ。ただし、配列はアミノ酸残基を上記と同じ行列配分にすること。
- (1) 非極性側鎖アミノ酸
  - (2) 極性無電荷側鎖アミノ酸
  - (3) 極性電荷側鎖アミノ酸
- (例) (1) - (2) - (3) - (1) - (2) -
- (d) ペプチド A の等電点は、次のどの pH 領域にあると推定されるか。
- pH 3 - 5                  pH 6 - 7                  pH 8 - 10
- (e) ヘリックス構造の特徴を説明せよ。
- (f) ペプチド A が生体防御物質として抗菌作用を示すためには、構造上「両親媒性」であることが必要である。ペプチド A の両親媒性構造はヘリックス上でどのように具現化しているか、そのアミノ酸の分布から説明せよ。

- (g) ペプチド A の水溶液 ( $D_2O$ ) にトリフルオロエタノール ( $CF_3CH_2OH$ ) を添加すると、その濃度が 7% (体積%) になったときペプチド A の構造は完全にヘリックスとなった。 $D_2O$  のみと 7% トリフルオロエタノール/ $D_2O$  の両方の溶媒中でペプチド A の  $^1H$  NMR を測定し、比較した。その結果、20 位のイソロイシンの  $\delta$  位メチル基のシグナルが、7% トリフルオロエタノール/ $D_2O$  中では  $D_2O$  のみの場合に比べ、かなり高磁場へシフトした。この高磁場シフトの原因として考えられる構造上の理由を述べよ。

2. 次の文章を読んで、下の設問に答えよ。

- (a) 筋肉はグルタミン貯蔵組織であり、グルタミン合成酵素活性が高い。この活性はストレス、飢餓、糖尿病など身体の状態に応じて増大することが知られている。ステロイドホルモンの一種であるデキサメタゾン (Dex) も酵素活性を増大させる。そこで、筋肉由来の培養細胞における Dex による酵素活性上昇の機構を調べるため、図のように Dex 添加後の酵素量、酵素活性、および mRNA 量の変動を調べた。



- (1) 酵素活性の調節には、酵素量すなわち酵素分子の数の増減における調節と個々の酵素分子当たりの触媒能の上下による調節がある。前者の調節において、DNA の遺伝情報がタンパク質として現れ、これが消滅する過程の中で、一般に、どのようにして調節がなされるのか簡潔に説明せよ。
- (2) 図の Dex 添加後のグルタミン合成酵素の酵素量と酵素活性の変動から、活性調節に関して推察されることを答えよ。
- (3) 転写活性阻害剤である Actinomycin D 存在下での mRNA 量の変動を調べる実

験から mRNA に関して何を知ることが出来るか。また、図の結果から、その対する Dex 添加の影響をどのように判断するか答えよ。

- (4) この実験結果から、Dex によるグルタミン合成酵素活性の上昇の機構を推察せよ。
- (b) 生体内でのグルタミン合成は、グルタミン酸とアンモニアから ATP 共存下にグルタミン合成酵素により触媒される。動物の場合、アンモニアの大部分はアミノ酸由来であり、動物においてアンモニアを有機化合物へ取り込む数少ない反応のひとつである。また、グルタミンは、血流により肝臓などの他の臓器に運ばれ、ミトコンドリアマトリクスに存在するグルタミナーゼでグルタミン酸に分解される。さらにグルタミン酸は脱水素反応により対応する 2-オキソ酸に分解される。
- ( 1 ) アンモニアを有機化合物へ取り込む他の主要な反応にはカルバモイルリン酸の合成がある。この化合物を利用する、ほ乳動物肝臓における窒素代謝の重要な経路の名称とその生理的意義を答えよ。
- ( 2 ) 上述のように筋肉のグルタミン合成酵素活性は飢餓や糖尿病などにおいても上昇する。飢餓や糖尿病とタンパク質分解を関連づけ、筋肉におけるグルタミン合成と貯蔵をエネルギー獲得の観点から論じよ。