

平成 12 年度

九州大学大学院理学研究科化学系専攻
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切り離すので、科目名および問題番号は必ず上下 2ヶ所記入すること。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) 基礎無機化学の解答用紙は 3 枚。問題 1 - 3 をそれぞれ別々の用紙にそれぞれ解答すること。
基礎有機化学、基礎物理化学、基礎分析化学、および基礎生物化学の解答用紙は 2 枚である。問題 1、2 を別々の用紙に解答すること。
基礎構造化学の解答用紙は 1 枚である。
- 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) イオン性超酸化物
- (b) カートネーション

2. X^- をハロゲン化物イオンとしたとき、 $Ag^+ + X^- \rightarrow AgX$ で表される反応に対する生成定数は $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$ の順に増大する。他方、 $Li^+ + X^- \rightarrow LiX$ の反応に対する生成定数は $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$ の順に減少する。この理由を説明せよ。

3. 次の物質の一般的な保存法を化学的理由とともに述べよ。

- (a) 白リン
- (b) カリウム
- (c) 硝酸銀

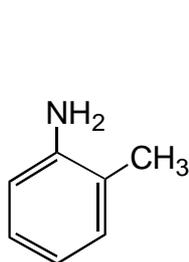
基礎有機化学

1. 次の問いに答えよ。

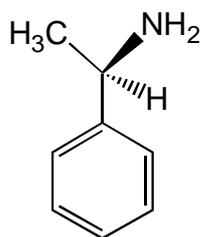
- (a) $\text{CH}_3\text{-Br}$ の炭素原子の極性を逆にする反応を示せ。
- (b) ベンゼン、クロロベンゼン、トルエン、ニトロベンゼンのモノニトロ化の相対速度を、大きい順に並べよ。
- (c) 1,2,4-トリクロロトルエンに等モルのシアン化ナトリウムを作用させたときに得られる主生成物の構造式を示せ。
- (d) $\text{CH}_3\text{O-CH=CH-CH}_2^+$ の可能な共鳴構造式をすべて記せ。

2. カルボン酸のラセミ体の分割法の一つにジアステレオマーの塩生成による方法がある。

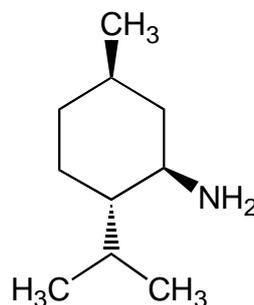
- (a) 次のアミンの中で、カルボン酸の光学分割に使用可能な化合物の番号を記せ。



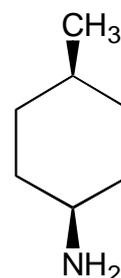
1



2



3



4

- (b) この方法による光学分割の原理を説明せよ。

基礎物理化学

1. 次の問 (a), (b) に答えよ。

(a) 反応 $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ のエンタルピー変化 ΔH は、温度 298 K、圧力 1 atm において、 O_2 1 mol 当たり -572 kJ である。(g)と(l) はそれぞれ気体と液体を示す。同じ条件下におけるこの反応の O_2 1 mol 当たりの内部エネルギー変化 ΔU を計算せよ。ただし、気体は完全気体（理想気体）とする。有効数字 3 桁まで求めよ。気体定数 $R = 8.31 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、 $1 \text{ atm} = 1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ とする。

(b) 一定温度 T において、1 mol の完全気体（理想気体）が可逆的に圧縮され、その体積が V_1 から V_2 へ変化した。この過程について以下の問いに答えよ。必要なら気体定数 R を用いよ。

(a) 気体になされた体積変化の仕事（量）はいくらか。

(b) エントロピー変化 ΔS を表す式を導け。

(c) ある物質 A の分解反応 $A \rightarrow \text{生成物}$ において、物質 A の 20% が分解するのに 10 分を要した。この反応が次の反応次数のときそれぞれの半減期（単位は分、小数点以下切り捨て）を求めよ。ただし、 $\log_{10} 2 = 0.301$ とする。

(a) 一次のとき。

(b) 二次のとき。

基礎分析化学

- ある特定の波長の単色光の光束が長さ l の均一層を通過する際、その一部が均一層中に存在する成分（濃度 C ）によって吸収される。
 - 均一層通過前後の単色光の光束の強度をそれぞれ I_0 と I として、これらに関係づける式を示せ。
 - l が一定の条件のもとで(a)の関係は定量分析に用いられる。均一層としては、以下の2つが一般的である。
 - 溶液
 - 原子蒸気それぞれの均一層を用いた分析法の名称を書け。また、 l が一定の条件のもとで(a)の関係式からのずれはどのような場合に起こるか。それぞれについて例を1つあげて簡単に説明せよ。
- 塩化物イオンとヨウ化物イオンをそれぞれ $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ 含む溶液 1 dm^3 に硝酸銀溶液を加えた。硝酸銀溶液を加えることによる体積変化はないものとして、以下の問いに答えよ。ただし、 AgCl の溶解度積は $1.0 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ 、 AgI の溶解度積は $8.1 \times 10^{-17} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ であり、溶存するすべての化学種の活量係数は1とする。また、原子量は次の値を用いよ。: Cl 35、 Ag 108、 I 127。
 - 硝酸銀を 1.0 mmol 加えて溶解平衡に達したときに、存在する沈殿の化学式を示せ。また、その質量を有効数字2桁で示せ。
 - (a)の条件で、溶液に存在する Ag^+ のモル濃度を示せ。
 - AgCl と AgI のいずれか一方のみが沈殿する場合の溶液中の Ag^+ のモル濃度範囲を示せ。

基礎構造化学

1. 次の文中の に適切な語句、式または数字を補え。

水素類似原子は、 $+Ze$ の電荷をもつ原子核の周りに $-e$ の電荷をもつ電子が 1 個存在する系である。電子の質量 m_e に比べて原子核の質量はずっと大きいので、原子核は動かず電子のみがその周りを運動していると考えることができる。このとき、電子の運動を支配するハミルトニアンは

$$\hat{H} = \text{イ} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

と書かれる。ただし、 r は原子核と電子の距離、 ϵ_0 は真空の誘電率である。

この系の固有状態は、3種の量子数 n, l, m で指定することができる。球面座標（極座標） r, θ, ϕ を用いれば、固有関数は r だけを含む因子、 θ だけを含む因子、および ϕ だけを含む因子の積の形に表すことができる。各因子の関数形については、 r を含む因子は量子数 に、 θ を含む因子は量子数 に依存するが、 ϕ を含む因子は量子数 だけで決まる。

基底状態のエネルギーは

$$E_1 = -\frac{Z^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0}$$

で与えられる。ここで

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2}$$

はボーア半径と呼ばれ、その値は $5 \times$ メートルである。量子数 n に対応する励起状態のエネルギーは

$$E_n = \text{ハ}$$

のように表される。

量子数 l の状態においては、軌道角運動量の 2 乗の固有値が なる値をもつ。量子数 n と l の一組が与えられたとき、これに属する独立な固有関数の数は 個である。 のときは、固有関数は球対称となる。

基礎生物化学

1. 糖に関する以下の各問いに答えよ。

- (a) α -D-グルコースの水溶液の比旋光度は、水溶液を調製した直後に測定すると 20°C で $+112.2^{\circ}$ であったが、次第に減少し $+52.7^{\circ}$ で一定となった。この現象を何と呼ぶか。また、この現象について簡潔に説明せよ。
- (b) スクロース水溶液の比旋光度は、 20°C で $+66.5^{\circ}$ であるが、この溶液に α -フルクトフラノシダーゼを作用させると、やがて左旋性となり、 -20.0° となった。また、反応前のスクロース水溶液はフェーリング反応に陰性であったが、反応後は陽性となり、赤色沈殿を生成した。これらの原因について簡潔に説明せよ。
- (c) セルロースとキチンは共にグルコースおよびその誘導体を構成単位にもつホモ多糖であり、X線解析による立体構造も類似している。両者ともグルコース残基が (1-4) 結合しているが、グルコース残基の2位の基が互いに異なる。2位の基はそれぞれ何か。また、類似している立体構造はどのような構造か、簡潔に説明せよ。

2. 生体は有機化合物を分解してATPを産生しているこのATP産生系には大別して2種類ある。これらの名称を記せ。また、これら2つの系において、どのようにATPが形成されるかを簡潔に説明せよ。

平成 1 2 年度

九州大学大学院理学研究科化学系専攻
入学試験問題

専門化学

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

注意事項

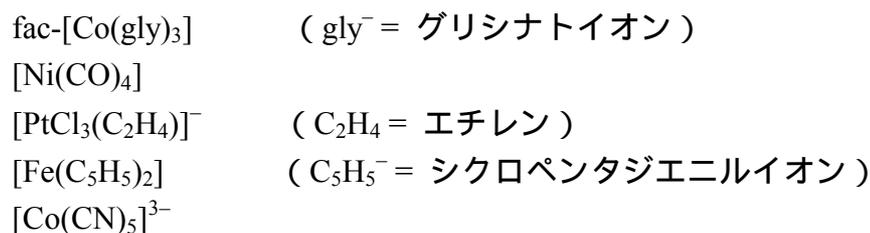
- 1) 6 科目の中から 3 科目を選択し解答すること。
- 2) 解答用紙の各欄に受験科目名、問題番号、受験番号および氏名を記入すること。
採点時に点線の箇所ので切り離すので、科目名および問題番号は必ず上下 2 ヶ所記入すること。科目名は無機化学、有機化学などとする。
記入もれのある場合、採点できず 0 点になることがある。
- 3) 整理番号欄には記入しないこと。
- 4) 有機化学、物理化学、構造化学、生物化学の解答用紙は 2 枚。問題 1、2 を別々の用紙に解答すること。ただし、物理化学の問題 1 と生物化学の問題 1 は指定の解答用紙を使用すること。
無機化学と分析化学の解答用紙は 3 枚である。問題 1 - 3 をそれぞれ別々の用紙に解答すること。
- 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) 無機化学、有機化学の問題用紙は 1 枚、物理化学、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. 酸の強さに関する次の問いに簡潔に答えよ。

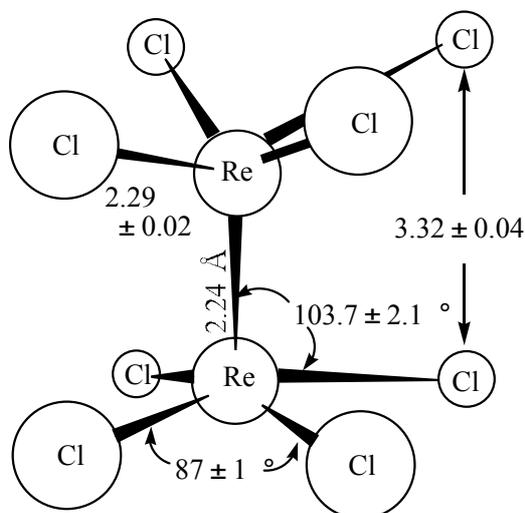
- (a) 酸の強さが $\text{H}_3\text{PO}_4 > \text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{HPO}_4^{2-}$ の順に減少するのはなぜか。
- (b) 酸の強さが $\text{H}_2\text{Se} > \text{H}_2\text{S} > \text{H}_2\text{O}$ の順に減少するのはなぜか。
- (c) 酸の強さが $\text{HClO}_4 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{H}_3\text{PO}_4 > \text{H}_4\text{SiO}_4$ の順に減少するのはなぜか。

2. (a) 次の錯体又は錯イオンの構造を、結合の様子や立体配置がわかるように図示せよ。



- (b) (1) 鉄(III)の正八面体型高スピン錯体と低スピン錯体の代表例を一つずつ示し、それぞれについて、スピンオンリーの磁気モーメントの値を予測せよ。
- (2) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ と $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ の全安定度定数の大小関係を述べ、その違いの原因を説明せよ。
- (3) $[\text{MnO}_4]^-$ の Mn-O 結合の特徴とそれが金属の酸化状態にもたらす効果について述べよ。

3. $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ イオンは図に示す構造である。この構造について、注目すべき点を列挙し、それらがなにを意味するか考察せよ (Re は第 7 族金属である)。



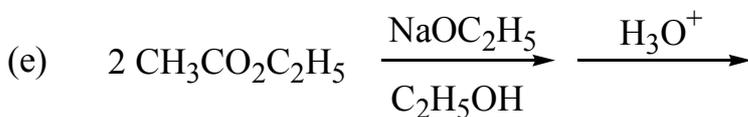
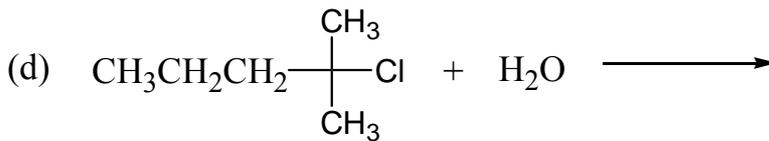
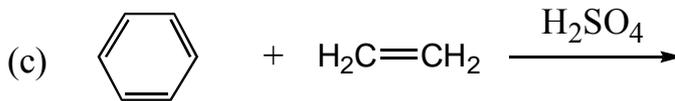
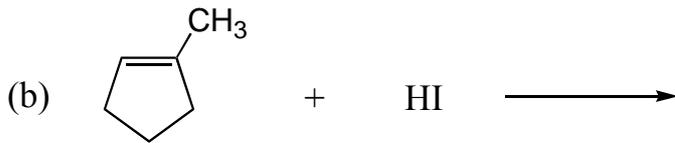
有機化学

1. 次の問いに答えよ

(a) 炭素 - 炭素二重結合を形成する反応について、反応様式の異なる 3 つの反応例を基質および試薬を明示した反応式で示せ。また、それぞれの反応について、その特徴を説明せよ。ただし、反応様式が同じで、基質または試薬のみが異なる反応は同一の反応例と見なす。

(b) 鎖状の非対称な二置換オレフィンのシス体とトランス体を識別する一般的な分光学的手法を二つ挙げ、それぞれの方法において二種の異性体はどのように区別されるかを示せ。

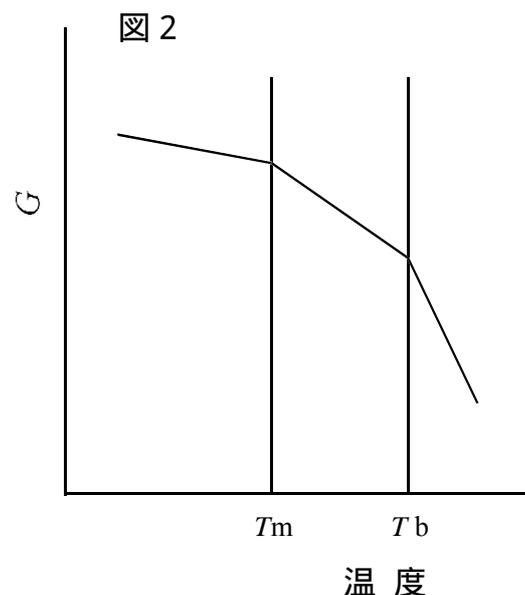
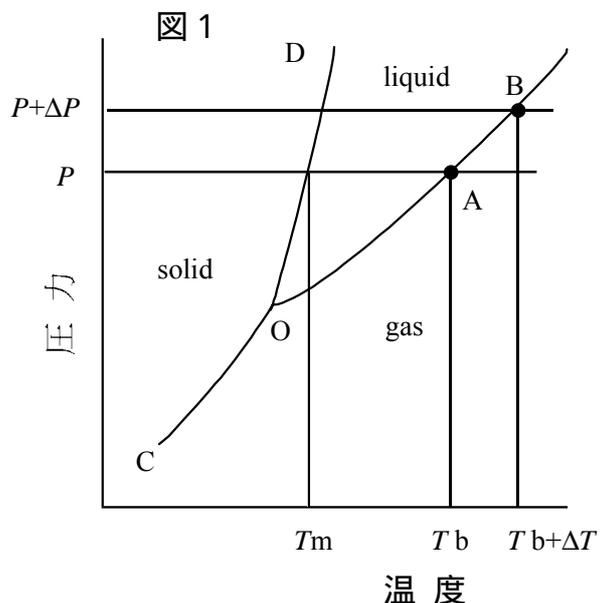
2. 下記の反応の主生成物を示し、その反応機構について中間体あるいは遷移状態を含む反応式を用いて簡潔に説明せよ。



物理化学

1. 図1は1成分系の相図である。相図上の一定圧力 P における1モル当たりのギブズ(自由)エネルギー (G) の温度変化の様式図が図2に示されている。

- G の温度に対する勾配の絶対値が固相、液相、気相の順に大きくなっている理由を記せ。
- 図1の2点 A, B における平衡を化学ポテンシャルを用いて示せ。
- (b)で得られた式から相変化における ΔT と ΔP の関係式を導け。また、その関係式の名称を記せ。ただし、共存線上の AB 間は直線と仮定する。
- (c)の関係式を用いて図1の OA, OC, OD 曲線の点 O 近傍における勾配 (dP/dT) の順序とその理由を記せ。
- 解答用紙の図に圧力 $P + \Delta P$ における G の温度変化の概略図を描き、そう描いた理由を記せ。
- 融点(T_m)及び沸点(T_b)におよぼす圧力の効果の大小とその理由を記せ。



2. 熱平衡にある巨視系の状態は少数の熱力学変数で指定できる。一つの巨視的状态を考えると、そこには多数の微視的状态が含まれている。任意の微視的状态 i の規格化された実現確率 p_i が分かれば系の熱力学量を求めることができる。たとえば、系のエントロピー S はボルツマン定数 k を用いて次式のように与えられる。

$$S = -k \sum_i p_i \ln p_i \quad \cdots (1)$$

また、系の内部エネルギー U は微視的状态 i におけるエネルギー E_i のすべての微視的状态にわたる平均値 $\langle E_i \rangle$ としてあたえられる。

- (a) U を p_i を用いて表わせ。
- (b) 平均値からの偏差の二乗平均 $\langle (E_i - U)^2 \rangle$ は $\langle E_i^2 \rangle - U^2$ に等しいことを示せ。
- (c) どの微視的状态も等しいエネルギー E を持つような統計集団を考える。この場合、どの微視的状态の実現確率も等しいと仮定できる。
- (1) このような統計集団の名称を記せ。
- (2) 系の微視的状态の総数を W とする。任意の微視的状态 i の規格化された実現確率 p_i を求めよ。
- (3) エントロピー S を (1) 式により求めよ。
- (d) 体積 V を占め、温度 T に保たれている N 個の同種分子から成る系を考える。この系が微視的状态 i にあるときのエネルギーを E_i とするとき、系の分配関数 Q を次式で定義する。

$$Q(T, V, N) = \sum_i \exp(-E_i/kT) \quad \cdots (2)$$

- (1) このような統計集団の名称を記せ。
- (2) 微視的状态 i の規格化された実現確率 p_i を求めよ。
- (3) 内部エネルギー U を Q を用いて表せ。
- (4) エントロピー S を (1) 式により求めよ。
- (5) ヘルムホルツ (自由) エネルギー A を Q を用いて表せ。

分析化学

注) 1、2、および3はそれぞれ別の解答用紙に記入せよ。

1. 銀イオンを含む溶液に銀電極を浸すと、界面で $\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}$ なる反応により電極電位が発生する。この電極電位は次の Nernst 式に従う。

$$E = E^\circ_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} - (2.303RT/F) \log(1/a_{\text{Ag}^+})$$

ここで a_{Ag^+} は銀イオンの活量、 $E^\circ_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}$ は定数であり、また F, T, R はそれぞれ Faraday 定数、絶対温度、気体定数を表す。以下の問いに答えよ。

- (a) 参照電極として標準水素電極 (NHE) を用いると銀電極の $E^\circ_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}$ は 0.799V でありこの電位を標準酸化還元電位という。298K においてこの 0.799V の電位が発生するときの銀イオンと水素イオンの濃度の組み合わせを一つ書け。ただし、すべての化学種の活量係数を 1 とする。
- (b) NHE、銀電極、ならびに水素イオン ($1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) と銀イオン ($1.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$) を含む溶液で構成された電池の 298K における起電力はいくらか。ただし、すべての化学種の活量係数は 1 とし、298K において $2.303RT/F$ は 0.060V とする。
- (c) イオンの活量係数は一般にイオン濃度に依存する。したがって、電極電位の測定からイオン濃度を決定する場合、活量係数が一定に保たれるような条件を設定することが多い。その理論的根拠と活量係数を一定に保つ具体的な方法を述べよ。
- (d) 銀 - 塩化銀電極は銀電極の表面を塩化銀で修飾したもので、銀イオンだけでなく塩化物イオンにも応答する。この時の電極反応と電極電位の式を銀電極にならって示せ。ただし、この反応の標準酸化還元電位を $E^\circ_{\text{AgCl}/\text{Ag}}$ 、塩化物イオンの活量を a_{Cl^-} とする。

2. 互いに共役であるような一対の弱酸とその塩基を含む溶液は緩衝溶液である。この溶液に少量の酸や塩基を加えても pH の値はごくわずかしか変化しない。緩衝作用の大小は次式で定義される。

$$= dC_B / dpH$$

ここで C_B は、緩衝溶液に加えた後の強塩基の濃度である。(強塩基に由来する対陽イオン濃度に等しい)。は緩衝指数あるいは緩衝容量と呼ばれ、この値が大きいほど緩衝作用が大きい。

解離定数 K_a の一塩基弱酸 HA (濃度 C_a) とその共役塩基 (濃度 C_b) を含む溶液に、強塩基を濃度が C_B になるように加えたときの pH を、水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ 、全濃度 C ($C = C_a + C_b$)、解離定数 K_a および水のイオン積 K_w で表す式を以下の手順で求めよ。ただし、すべての化学種の活量係数を 1 とする。

以下の文章の (イ) ~ (ト) に必要な式を書き入れよ。

電荷収支、物質収支および解離平衡の式を求めよ。

$$[\text{OH}^-] + [\text{A}^-] = (\quad \text{イ} \quad) \quad (1)$$

$$C = C_a + C_b = (\quad \text{ロ} \quad) \quad (2)$$

$$K_a = (\quad \text{ハ} \quad) \quad (3)$$

(2) (3) 式より

$$[\text{A}^-] = (\quad \text{ニ} \quad) \quad (4)$$

水のイオン積は

$$K_w = (\quad \text{ホ} \quad) \quad (5)$$

(4) (5) 式を (1) 式に代入して $[\text{H}^+]$ の関数として C_B を表すと、

$$C_B = (\quad \text{ヘ} \quad)$$

これを $[\text{H}^+]$ で微分して

$$dC_B / d[\text{H}^+] = (\quad \text{ト} \quad)$$

従って は次式となる。

$$dC_B / dpH = 2.3 \{ K_w / [\text{H}^+] + [\text{H}^+] - K_a C [\text{H}^+] / ([\text{H}^+] + K_a)^2 \}$$

3. 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) 酸塩基滴定で用いられる当量点検出法を2つ
- (b) 沈殿生成における共通イオン効果
- (c) イオン交換分離における分配比と分離係数。
- (d) 放射線測定において自然計数が生じる原因。
- (e) 放射線の電離作用とそれを用いた測定器

構造化学

1. 質量 m の 1 粒子が次のような 1 次元ポテンシャル $V(x)$ 中に在る (a, b および V_0 は正定数)

$$V(x) = \begin{cases} + & x \leq -b & (\text{領域}) \\ 0 & -b < x < -a & (\text{領域}) \\ V_0 & -a \leq x \leq a & (\text{領域}) \\ 0 & a < x < b & (\text{領域}) \\ + & x \geq b & (\text{領域}) \end{cases}$$

- (a) 粒子のエネルギー E が V_0 より小さい ($0 < E < V_0$) 場合について、各領域の (シュレーディンガー方程式の解である) 波動関数 $\phi(x)$ は次のいずれの形であるか答えよ。また定数 k を、各領域について、 E, V_0, m およびプランク定数 $\hbar (= \frac{h}{2\pi})$ により書き表せ (定数 A, B, C, D も各領域で異なる値をとることに注意せよ)

(1) $\phi(x) = A \exp(ikx) + B \exp(-ikx)$ ($k > 0$)

(2) $\phi(x) = C \exp(kx) + D \exp(-kx)$ ($k > 0$)

(3) $\phi(x) = 0$

- (b) 定数 A, B, C, D とエネルギー E を決める波動関数に対する境界条件と規格化条件を書け。
- (c) このポテンシャル中に在る粒子のモデルを使い説明できると思われる物理的ないしは化学的現象を一つ挙げ、簡潔に論ぜよ。

2. 以下の問いに答えよ。

- (a) Hückel 近似を用いてエチレンの MO エネルギー、全電子エネルギー、および規格化された MO を求めよ。ただし、隣接原子間の共鳴積分を β 、クーロン積分を α とする。
- (b) ブタジエンの電子構造を二つのエチレン結合の集合体として考えると、エチレン結合の MO 間の相互作用からブタジエンの MO が四つ生じる。エチレン結合の MO エネルギーとブタジエンの MO エネルギーを図示せよ。また、エチレンの MO を用いてブタジエンの MO を書け (規格化に関しては考慮しなくてよい)。
- (c) 選択則を考慮してブタジエンの強い近紫外吸収がどの MO 間で生じるかを問(b)の解答のエネルギー図中に矢印で示せ。
- (d) Hückel 近似を用いてシクロブタジエンの MO エネルギーを計算すると、 $E_1 = \alpha + 2\beta$ 、 $E_{2,3} = \alpha$ 、 $E_4 = \alpha - 2\beta$ が得られる。シクロブタジエンを二つのエチレン結合の集合体と考え、シクロブタジエンとエチレンの MO エネルギーから、シクロブタジエンの安定性について論ぜよ。

生物化学

1. 次の文章を読んで、下の設問に答えよ。

ビーカーに入れた40℃の牛乳 100 cm³に、同じ温度の0.2 M 酢酸ナトリウム緩衝液 (pH=4.6) (1 M=1 mol dm⁻³) を等量、ゆっくりと攪拌しながら加えると、タンパク質・カゼインの懸濁液 (pH=4.8) となった。室温に戻し、モスリン布でろ過した。

この沈殿を約 30 cm³ のエタノールに懸濁させ、これをブフナー漏斗でろ過した。沈殿をエタノール/ジエチルエーテルの等量混合物で洗浄し、乾燥させた。この沈殿を電気泳動すると、 、 、 の3つのカゼインに分離した。

一方、ヒトの乳から単離したカゼインは4 M 尿素存在下、pH 9.5 で電気泳動すると、6つに分離した。 これらを陰イオン交換クロマトグラフィーで分画し、それぞれを単離・精製してアミノ酸組成を調べたところ、6種とも全く同じ組成であり、アミノ酸配列も同じであることが判明した。このアミノ酸配列は、牛乳の α -カゼインに類似していたことより、ヒト α -カゼインと呼ばれ、人乳には α -カゼインのみが含まれることが判明した。

- (a) カゼインの等電点は約 pH 4.8 である。下線部 でカゼインが沈殿する理由を簡潔に説明せよ。
- (b) 下線部 でカゼイン沈殿をエタノールおよびエタノール/ジエチルエーテル混合液で処理するのはなぜか。
- (c) 人乳 α -カゼインのアミノ酸配列は最終的に図1のように決定された。リン酸化に関する解析の結果、N末端10残基 (H-Arg-Glu-Thr-Ile-Glu-Ser-Leu-Ser-Ser-) 中のセリンおよびトレオニン残基がリン酸化され、リン酸基の数の違いにより6種の α -カゼインが存在することがわかった。したがって、人乳 α -カゼイン混合物を電気泳動すると、それぞれが電荷の違いにより区別され、6本のバンドに分かれることが判明した。
- (1) 下線部 の電気泳動に4 M 尿素を共存させる理由を簡潔に述べよ。
- (2) 下線部 の電気泳動における最も陽極側に存在するバンドに含まれる α -カゼイン分子種について、N末端10残基のアミノ酸配列構造を示性式で示せ。ただし、解離基については、解離の状態まで考慮して記せ。
- (d) 人乳 α -カゼインのアミノ酸配列の決定においては、全くリン酸化されていない分子種を用いた。まず臭化シアンで処理し、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) でマッピングしたところ、アミノ酸分析から予想されたとおり4つのピークに分離した。分子量を測定したところ、2つのピークから得られたペプチド断片の分子量は非常に大きかった (8,500~9,300) ので、これらのペプチドをそれぞれトリプシンで消化し、HPLCにより分画、分取した。これらをEdman分解によりアミノ酸配列を決定し、アミノ酸212個からなる全配列図1のように決められた。
- (1) 臭化シアンにより切断されるアミノ酸残基の名称を答え、図1 (解答用紙) 中に切断部位を 印で記せ。また、この残基は切断によりどのような構造に変化するか。
- (2) トリプシン処理されたペプチド断片2つについて、この酵素により切断されると思われる部位すべてを図1 (解答用紙) 中に 印で記せ。

- (e) κ -カゼインを消化酵素混合物で処理したもの（カゼインペプトン）には鎮痛効果があることが1970年代よりわかっていた。一方最近になって、鎮痛受容体の内因性ペプチドとして、エンドモルフィン（内在性モルヒネの意味）が発見され、そのアミノ酸配列が H-Tyr-Pro-Phe(or Trp)-Phe-NH₂ であることが判明した。したがって、カゼインペプトン中にこれに類似したペプチドが存在することが考えられる。図1のアミノ酸配列中、鎮痛効果を示す可能性のあるテトラペプチド断片のうち、最も強い効果を示すと思われる2つについてその配列を四角枠で囲んで示せ。また、それらを選んだ理由を簡潔に説明せよ。

	10		20
Arg Glu Thr Ile Glu Ser Leu Ser Ser Ser	Glu Glu Ser Ile Pro	Glu Tyr Lys Gln Lys	
	30		40
Val Glu Lys Val Lys His Glu Asp Gln Gln Gln Gly Thr Asp Gln His Gln Asp Lys Ile			
	50		60
Tyr Pro Ser Phe Gln Pro Gln Pro Leu Ile Tyr Pro Phe Val Glu Pro Ile Pro Tyr Gly			
	70		80
Phe Leu Pro Gln Asn Ile Leu Pro Leu Ala Gln Pro Ala Val Val Leu Pro Val Pro Gln			
	90		100
Pro Glu Ile Met Glu Val Pro Lys Ala Lys Asp Thr Val Tyr Thr Lys Gly Arg Val Met			
	110		120
Pro Val Leu Lys Gln Pro Thr Ile Pro Phe Phe Asp Pro Gln Ile Pro Lys Leu Thr Asp			
	130		140
Leu Glu Asn Leu His Leu Pro Leu Pro Leu Leu Gln Pro Ser Met Gln Gln Val Pro Gln			
	150		160
Pro Ile Pro Gln Thr Leu Ala Leu Pro Pro Gln Pro Leu Trp Ser Val Pro Glu Pro Lys			
	170		180
Val Leu Pro Ile Pro Gln Glu Val Leu Pro Tyr Pro Val Arg Ala Val Pro Val Gln Ala			
	190		200
Leu Leu Leu Asn Gln Glu Leu Leu Leu Asn Pro Pro His Gln Ile Tyr Pro Val Pro Glu			
	210		
Pro Ser Thr Thr Gln Ala Asn His Pro Ile Ser Val			

図1 . ヒト κ -カゼインの一次構造

2. 細胞内での代謝活性の調節には、代謝に関与する酵素の量すなわち酵素分子の数の増減によ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。

次の表は、脂肪酸合成に関与する酵素について、様々な条件下における酵素量の変動を調べた実験結果である。肝臓当たりの酵素量、酵素タンパク質の合成速度定数ならびに分解速度定数を、ラット、マウスそれぞれの正常動物の値を 100 として示してある。次の問いに答えよ。

動物	条件	酵素量	合成速度定数	分解速度定数
ラット	正常	100	100	100
	飢餓	28	59	190
	飢餓 高炭水化物食	376	405	107
マウス	正常	100	100	100
	遺伝性肥満	1,020	775	58

- (a) ラットにおいて飢餓状態と飢餓動物に高炭水化物食を与えたときとの酵素量の変化はそれぞれどの過程の変化によると考えられるか、理由とともに答えよ。
- (b) 表におけるマウスの遺伝性肥満の病因がこの酵素のみによるとすれば、この酵素におけるどのような変化が原因と考えられるか。
- (c) このように、酵素量は酵素タンパク質の合成と分解のバランスにより調節されている。タンパク質合成の速度はいくつかの段階で調整されているが、転写段階での調節が最も一般的である。その機構の概略を述べよ。
- (d) 分解速度定数は酵素タンパク質の寿命（半減期）をも表している。ラットおよびマウスの正常状態での上記の酵素の半減期はそれぞれ 59 および 67 時間である。
 (1) 飢餓状態、(2) 飢餓動物に高炭水化物食を与えたとき、また、(3) 遺伝性肥満マウスでの酵素の半減期はそれぞれ何時間か。
- (e) 上記の酵素は触媒能の変化も受けることが知られている。酵素分子の触媒能を上下させる様式として、一般に、酵素タンパク質中の共有結合の変化を伴うものと、伴わないものがある。それぞれについて概略を説明せよ。