

平成16年度

九州大学大学院理学府化学専攻

入学試験問題

化 学

(14:00 ~ 17:00)

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、有機化学の問題用紙は2枚、構造化学の問題用紙は4枚、物理化学の問題用紙は3枚、分析化学、生物化学の問題用紙は2枚である。
「始め」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、などとする。
記入もれがある場合、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) 無機化学、有機化学、構造化学、物理化学、および分析化学の解答用紙は3枚である。
問題1～問題3を問題毎にそれぞれ別々の解答用紙に解答すること。生物化学の解答用紙は2枚である。問題1と問題2は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9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. 次の操作で起こる反応や現象を化学反応式で示せ。

- (a) 酸化マンガン()を濃塩酸中で加熱する。
- (b) 空気中におけるヒドラジンの燃焼。
- (c) ジシアノ銀()酸イオンが溶けている水溶液に亜鉛粉末を加える。
- (d) 水溶液中の塩化金()の不均化反応。
- (e) ホウ酸を水に溶かすと酸性を示す。

2. 以下の(a)~(e)の錯イオンや錯体に関する(1)~(3)の問いに答えよ。

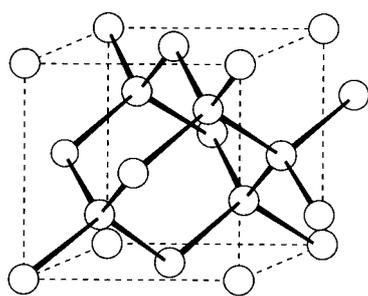
- (a) ヘキサフルオロ鉄()酸イオン
- (b) チオシアナトペンタアンミンコバルト()イオン
- (c) トリシアノトリアンミンコバルト()
- (d) テトラブロモニッケル()酸イオン
- (e) ジクロロジアンミン白金()

- (1) (a)~(e)の化学式(配位式)をそれぞれ書き、構造を配位子の結合の様子と立体配置がわかるように図示せよ。なお、異性体が存在するものは各異性体の化学式(配位式)を書いてそれぞれの構造を図示せよ。
- (2) 中心金属イオンの3d軌道の、配位子場分裂の幅($10Dq$)が最も小さい6配位錯イオンまたは6配位錯体を(a)~(e)の記号で答えよ。
- (3) (a)~(e)のうち常磁性の錯イオンや錯体を記号で答え、中心金属イオンの不対電子数を書け。

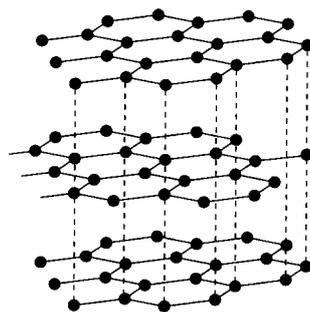
3. 次の文章を読んで下線部(1)～(3)の理由を化学結合の立場から説明せよ。

炭素の単体には、図(A)のダイヤモンド構造と図(B)のグラファイト(黒鉛)構造がある。ダイヤモンドでは、すべての炭素原子が等価で、原子間はずべて2電子による電子対結合である。結合力が強くかつ結合の電子が局在していることにより、ダイヤモンドの硬いこと、融点の高いこと、電氣的に絶縁体であることが説明される。一方、グラファイトでは、炭素原子が二次元平面内に等価な3つの結合を作り層状網目構造が形成されており、(1)へき開しやすく電気を良く通す性質がある。しかし、周期表上で炭素原子の両隣の元素からなる(2)窒化ホウ素(BN)は、グラファイトと同じように層状構造を形成しへき開性を示すにもかかわらず、電氣的に絶縁体である。

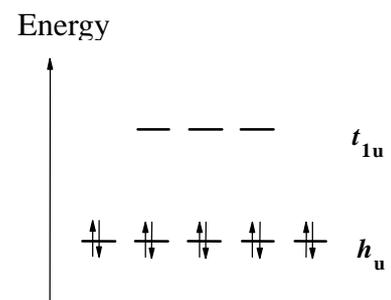
最近、炭素の新しい同素体として、フラーレンやカーボンナノチューブが注目されている。フラーレンの1つである C_{60} は、分子の対称性が高いために、図(C)のような縮重した分子軌道を有する。HOMO(最高被占軌道)は5重に縮重した h_u 軌道、LUMO(最低空軌道)は3重に縮重した t_{1u} 軌道である。この h_u 軌道が完全に電子に占有されているため固体の C_{60} は絶縁体であるが、カリウムが挿入された K_3C_{60} では、カリウム原子の4s電子が C_{60} へ完全に電荷移動するために(カリウムは K^+ イオンとして固体中に存在している)、 C_{60} 1個あたり3個の電子を t_{1u} 軌道に受容することになる。その結果、 K_3C_{60} は電気伝導性や超伝導性を示す。最近発見された超伝導体の MgB_2 では、ホウ素原子がグラファイトと同じ層状網目構造を形成しており、その層間にマグネシウム原子が挿入された化合物である。マグネシウムの3s電子がホウ素の層へ完全に電荷移動し(マグネシウムは Mg^{2+} イオンとして存在している)、その結果、(3) MgB_2 は室温で電気伝導性を示す。



図(A):ダイヤモンド構造



図(B):グラファイト構造



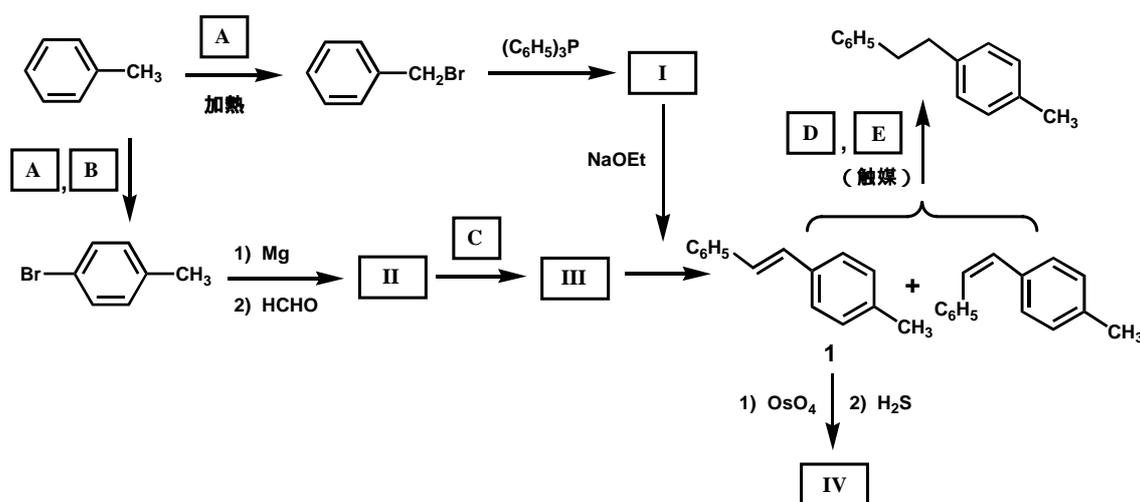
図(C): C_{60} の分子軌道
(HOMOとLUMO)

有機化学

1. アミンに関する以下の設問に答えよ。

- 孤立電子対も含めてトリメチルアミンの立体構造を書け。
- 3個の異なる置換基を持つアミンは室温で鏡像異性体に分離できない。この理由について説明せよ。
- 不斉窒素原子が存在し得るのはどのような場合か。例を挙げて説明せよ。
- 第一、第二アミンは同程度の分子量を持つアルカンよりも沸点が高いことが知られている。この理由を適切な図を用いて説明せよ。
- アミンとは対照的にカルボン酸アミドはほとんど塩基性を示さない。この理由を説明せよ。

2. 下記の合成経路に関して以下の設問に答えよ。



- 空欄 () に該当する化合物の構造を記せ。ただし、 () については立体構造がわかるように記せ。
- 空欄 A - E に必要な試薬を記せ。
- 化合物 () と () からオレフィンを合成する反応は一般に何と呼ばれるか、反応名を答えよ。
- (*E*)-2-ブテンを *meso*-2,3-ブタンジオールへ変換するための可能な合成経路を示せ (必要な試薬および合成中間体の構造を示すこと)。

3. 以下の文を読んで設問に答えよ。

化合物(1)は、 1727cm^{-1} に強いIR吸収を示し、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルには、 $\delta 1.18$ と $\delta 9.80$ に強度比9:1の2本の一重線が現われる。(1)を臭化メチルマグネシウムと反応させると化合物(2)が得られた。(2)のIRスペクトルは、 3400cm^{-1} にブロードな吸収、 1080cm^{-1} に強い吸収を示した。 $^1\text{H-NMR}$ は $\delta 0.90(\text{s})$ 、 $1.15(\text{d}, J=7.2\text{ Hz})$ 、 $1.40(\text{s})$ 、 $3.50(\text{q}, J=7.2\text{ Hz})$ に強度比9:3:1:1のシグナルを示すが、 $\delta 1.40$ の吸収は重水を加えて測定すると消失した。(2)を少量の硫酸と加熱すると、化合物(3)が得られた。(3)の元素分析値は炭素 85.6%、水素 14.4%、であった。この化合物のMSスペクトルでは m/z 84 に分子イオンピークが現われ、 $^{13}\text{C-NMR}$ (プロトンデカップリング) は、 $\delta 20.4$ と $\delta 123.5$ に2本のシグナルが、また $^1\text{H-NMR}$ では $\delta 1.64$ に1本の一重線が観測された。一方、(2)をピリジン存在下、塩化アセチルと反応させて化合物(4)に変換した後、熱分解すると(3)の構造異性体である化合物(5)が得られた。

- (a) 化合物(1)~(5)の構造式を記せ。
- (b) 化合物(2)から化合物(3)が生成する反応機構について簡潔に述べよ。

構造化学

1. 以下の文章の(a)~(i)の空欄に適切な式あるいは語句を補い、文章を完成させよ。空欄(j)には適切な図を入れよ。

無限に長いx軸にそって運動する質量 m の粒子を考える。ポテンシャルエネルギーが0とすると、そのシュレーディンガー方程式は波動関数 ψ とエネルギー E を用いて

$$\text{(a)}$$

と書ける。この方程式の一般解は以下のように書ける。

$$\psi = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \dots\dots\dots(1)$$

そのときのエネルギーは以下のようになる。

$$E = \text{(b)}$$

式 (1)で $B = 0$ と仮定すると、その波動関数は右側に進む粒子の状態を記述している。その波動関数に運動量の x 成分の演算子

$$\hat{p}_x = \text{(c)}$$

を作用させると

$$\hat{p}_x \psi = \text{(d)}$$

となり、この粒子の運動量が決まる。この粒子の確率密度を計算すると以下のようになる。

$$\text{(e)}$$

つまりこの場合の粒子の確率密度は x 軸のどこでも一様であり、粒子がどこに存在しているのかを決定できない。これは

(f)

次に式 (1) で $A=B$ と仮定すると、以下の式になる。

$\psi =$

(g)

これに運動量の x 成分の演算子を作用させると

$\hat{p}_x \psi =$

(h)

となるから、この場合の波動関数は運動量演算子の固有関数とはならず、運動量は決まらない。一方、このときの粒子の確率密度は

(i)

と決定できる。 x 軸に対してこの確率密度を図示すると

(j)

となる。

2. 単純ヒュッケル法によるブタジエンの電子状態について、以下の問いに答えよ。

(a) クーロン積分を α 、共鳴積分を β 、軌道エネルギーを ε として、単純ヒュッケル近似によるブタジエンの永年方程式を書け。ただし、4つの炭素原子は $C_1-C_2-C_3-C_4$ のように番号づけられているとする。

(b) (a)の永年方程式を解いたところ、軌道エネルギーとして、

$$\varepsilon_A = \alpha - 0.6\beta, \quad \varepsilon_B = \alpha + 0.6\beta, \quad \varepsilon_C = \alpha - 1.6\beta, \quad \varepsilon_D = \alpha + 1.6\beta$$

また、規格化された分子軌道として、

$$\psi_P = 0.37\chi_{C1} + 0.60\chi_{C2} + 0.60\chi_{C3} + 0.37\chi_{C4}$$

$$\psi_Q = 0.37\chi_{C1} - 0.60\chi_{C2} + 0.60\chi_{C3} - 0.37\chi_{C4}$$

$$\psi_R = 0.60\chi_{C1} + 0.37\chi_{C2} - 0.37\chi_{C3} - 0.60\chi_{C4}$$

$$\psi_S = 0.60\chi_{C1} - 0.37\chi_{C2} - 0.37\chi_{C3} + 0.60\chi_{C4}$$

が得られた。ただし、 $\chi_{C1} \sim \chi_{C4}$ は、それぞれ、 $C_1 \sim C_4$ 上の p 型の原子軌道を表す。

軌道エネルギーと対応する分子軌道を正しく組み合わせ、その組を軌道エネルギーの低い順に書け。

(c) 第一励起状態における各原子上の π 電子密度と各結合の結合次数(ボンドオーダー)を求めよ。

(d) $\alpha = -18.3 \times 10^{-19}$ J、 $\beta = -8.4 \times 10^{-19}$ J として、ブタジエンの基底状態から第一励起状態のエネルギー差に対応する光(電磁波)の波長を求めよ。有効数字は2桁でよい。また、必要であれば、以下の数値を用いよ。

プランク定数： $h = 6.6 \times 10^{-34}$ Js

光速： $c = 3.0 \times 10^8$ m/s

3. 次の文章を読んで、下線部の問いに答えよ。

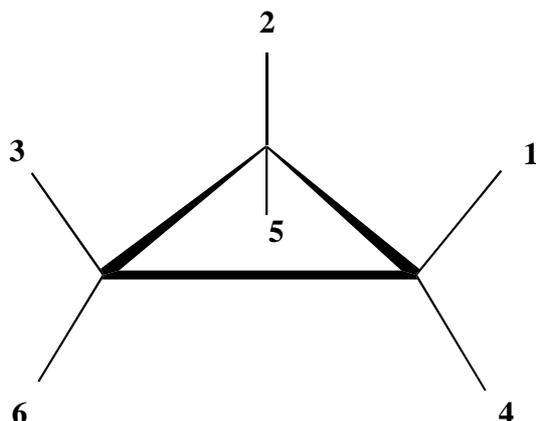
シクロプロパン C_3H_6 の分子構造は以下のように記述される。3つのC原子が正三角形の各頂点の位置に在り、C原子の各々に2つずつのH原子が結合している。CH結合の距離はすべて等しい。CH₂グループの各々において、HCH角の2等分線は上記の正三角形の中心を貫く。またCH₂面は3つのC原子が作る面(C₃面と呼ぶ)と直交している。

したがって、シクロプロパンには、次のような対称要素が存在する：3回回転軸×1、2回回転軸×3、対称面(C₃面)×1、C₃面と直交する対称面×3。但し、3(あるいは2)回回転軸とは、すべての原子をその軸のまわりに3(あるいは2)分の1回転した位置に移しても分子の姿がもとと全く同じに見えるような軸と定義される。また対称面とは、すべての原子をその面を鏡として写した位置に移動させても分子の姿がもとと同じに見えるような面と定義される。また「対称面(C₃面)」はC₃面に一致する対称面を意味する。さらに、等価な回転軸ないし対称面が3つあることを×3で表した。当然、×1はそのようなものが1つしかないことを示す。

H原子のいくつかを重水素置換すると、上記の対称要素の一部または全部が失われる。例えば、1置換体(C_3H_5D)において存在する対称要素は、C₃面と直交する対称面×1だけである。そこで、2置換体($C_3H_4D_2$)及び3置換体($C_3H_3D_3$)において、どのような対称要素が存在するかを答えよ。但し、2置換体及び3置換体においてはどの位置のHが置換されるかによって異なる同位体種が生じる。その全てについて解答すること。

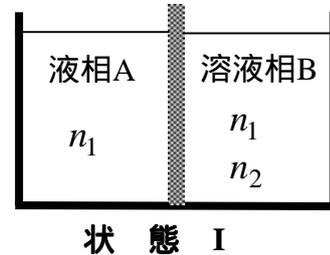
この解答に際してHの置換位置の表記法を次のように規定する。Hの位置を下図のように番号付けする。この番号付けを用いて、例えば1番と4番の位置のH原子が置換された2置換体であれば(14)、1番、3番、5番の位置のH原子が置換された3置換体であれば(135)というように表現せよ。なお、(25)または(36)は(14)と等価である。等価なものは、1つだけを解答すること。また、光学異性体の関係にある分子については、対称性の観点からは等価なものと考えられるので、片方だけを解答すること。対称要素が存在しない場合は「なし」と解答せよ。

[解答例(1置換体の場合)] (1) C₃面と直交する対称面×1



注意：記号として、気体定数に R 、ボルツマン定数に k を用いよ。

1. 第 1 成分のみ n_1 モルを含む液相 A と、第 1 成分の n_1 モルと非電解質である第 2 成分の n_2 モルを含む溶液相 B とが、両成分をともに通さない仕切り板で分離されている状態（これを状態 I とする）にある。状態 I における両相の温度は T 、圧力は p 、 $n_1 \gg n_2$ である。



以下では温度は常に一定であり、また溶液は全て理想溶液であるとする。

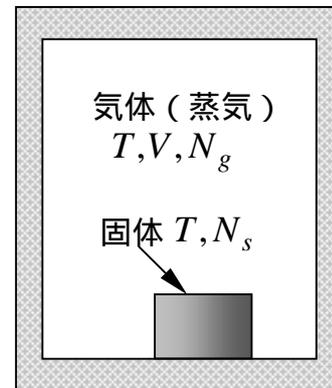
(a) 状態 I の仕切り板を第 2 成分のみを透過させる材質のものに取り替えて、平衡状態となった（これを状態 II とする）。

- (1) 状態 I における相 B での第 2 成分のモル分率を x_2 とする。状態 II における相 A での第 2 成分のモル分率を y_2 として、 y_2 を x_2 の関数として表せ。
- (2) 状態 I から状態 II への変化にともなう全系（相 A と相 B）のエントロピー変化 ΔS を、 y_2 の関数として表せ。
- (3) 状態 I から状態 II への変化が起こりうることを、ギブズ（自由）エネルギー変化を用いて簡潔に説明せよ。

(b) 状態 I の仕切り板を第 1 成分のみを透過させる材質のものに取り替えて、平衡状態となった（これを状態 III とする）。状態 III における相 B での第 2 成分のモル分率は z_2 、圧力は $p + \Delta p$ であった。

- (1) 状態 I から状態 III への変化が起こりうることを、状態 I における成分の化学ポテンシャルの観点から簡潔に説明せよ。ただし、状態 I における相 A での成分 1 の化学ポテンシャルを $\mu_1^0(T, p)$ とせよ。
- (2) 状態 III における平衡条件は両相における第 1 成分の化学ポテンシャルが等しいことである。また化学ポテンシャルの圧力依存性は部分モル体積を与える。これらを利用して Δp と z_2 の関係を導け。ただし、部分モル体積は圧力に依存しないとする。
- (3) Δp と z_2 の関係式は束一性をあらかずものであることを簡潔に説明せよ。

2. 体積 V の密閉容器内で同種分子からなる固体と気体（固体の蒸気）とが、絶対温度 T において平衡にある。固体を構成する分子数が N_s であるときの固体の分配関数は、 $Q_s(T, N_s) = \{q_s(T)\}^{N_s}$ の形で与えられるものとする。また気体は N_g 個の分子からなる理想気体とみなしてよいものとする。以下の問いに答えよ。



- (a) 分配関数 $q_g(T, V)$ をもつ分子の N_g 個からなる理想気体の分配関数はどのように表されるか。また、このとき、気相のヘルムホルツ（自由）エネルギー A_g を求めよ。必要ならばスターリングの式 $\ln N! \cong N \ln N - N$ を用いよ。
- (b) 気体分子の化学ポテンシャルを $q_g(T, V)$ および N_g を含んだ式で表せ。問題(a) の A_g を利用せよ。
- (c) $N_s \gg 1, N_g \gg 1$ であるとき、気相と固相の平衡条件は近似的に次式で与えられることを示せ。

$$N_g = q_g(T, V) / q_s(T)$$

ただし、固体が占める体積は V に比べて無視できるものとする。

3. 次の式に示す反応機構にしたがう触媒反応について考える。



この反応では、触媒となるコロイド粒子 B が溶液中で基質 A と反応して複合体 BA を形成したのち A は生成物 P へ変化する。 k_1 、 k_{-1} 、 および k_2 は速度定数である。また、A の濃度は B の濃度に比べ非常に高く、初期濃度に等しいとみなせるとする。以下の問いに答えよ。成分 i の濃度は $[i]$ と表し、初期濃度は $[i]_0$ と表せ。

- BA から P が生成する反応過程の速度式を表せ。
- この反応機構において前駆平衡（迅速平衡）が成立しているとき、速度定数 k_{-1} と k_2 の間にはどのような関係があるかを示せ。
- 前駆平衡が成立している場合、P の生成速度は A と B の初期濃度および速度定数によってどのような式で表されるか。式を導け。
- BA について定常状態が成立していると仮定した場合、P の生成速度は A と B の初期濃度および速度定数によってどのような式で表されるか。式を導け。

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すること。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。

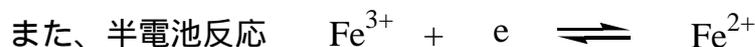
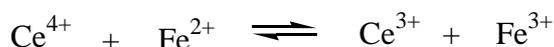
(a) $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \text{ K}_2\text{CrO}_4$ 水溶液について以下の問いに答えよ。ただし、クロム酸 H_2CrO_4 の逐次酸解離定数を、それぞれ $K_{a1} = [\text{H}^+][\text{HCrO}_4^-]/[\text{H}_2\text{CrO}_4] = 10^{-0.74}$ 、 $K_{a2} = [\text{H}^+][\text{CrO}_4^{2-}]/[\text{HCrO}_4^-] = 10^{-6.52} \text{ mol dm}^{-3}$ 、また、水のイオン積を $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14.00} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ とする。

(1) この溶液の水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ を求めよ。

(2) この溶液の pH を 4.0 に調節した。この溶液中のクロム酸化学種の中で生成率が最も高いものは何か、また、その濃度を求めよ。ただし、重合化学種の存在は無視できるものとする。

(3) この溶液 (100 cm^3) の pH を 9.0 で一定に保ちながら、 $0.10 \text{ mol dm}^{-3} \text{ AgNO}_3$ 溶液 0.10 cm^3 を加えてよく混合した。この溶液からの沈殿生成の有無について数値を用いて説明せよ。ただし、クロム酸銀の溶解度積は $K_{sp} = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = 2.4 \times 10^{-12} \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9}$ である。また、与えられた条件下で、 Ag^+ は加水分解しないものとする。

(b) 25°C 、 $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ の条件下で、 0.10 mol dm^{-3} の Fe^{2+} を含む水溶液を 0.10 mol dm^{-3} の Ce^{4+} を含む水溶液で滴定した。この系の酸化還元反応は次式で表される。



の条件標準電位 ($1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ の条件下での標準電位) をそれぞれ $E_{\text{Fe}}^{\circ*}$ と $E_{\text{Ce}}^{\circ*}$ とする。

この系について以下の問いに答えよ。必要であれば、 $(RT/F)\ln 10 = 0.060 \text{ V} (25^\circ\text{C})$ を用いよ。

(1) 当量点における電位が $(E_{\text{Fe}}^{\circ*} + E_{\text{Ce}}^{\circ*})/2$ となることを示せ。

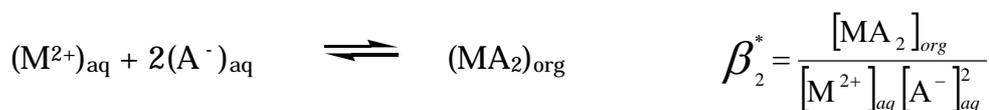
(2) 滴定指示薬として Fe^{2+} と 1,10-フェナントロリン (phen) の 1 : 3 錯体を用いた場合、 $\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}$ (淡青色) と $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ (橙赤色) の濃度比が 0.1 から 10 に変化する条件が変色域に相当する。変色域における電位の変化 (V) を求めよ。

2. 以下の問いに答えよ。

- (a) 可視・紫外分光分析法および蛍光分光分析法に関連する、以下の問いに答えよ。
ただし、入射光と透過光の強度を、それぞれ P_0 と P とする。また、 $\ln 10 = 2.3$ とせよ。
- (1) 透過度 T および吸光度 A を P_0 と P で表せ。
 - (2) ベールの法則を使って吸光度から溶液濃度を見積ることができる。しかし、透過度には、その値によらず一定の誤差 ΔT がある。溶液濃度の測定誤差が最小になる吸光度を示せ。
 - (3) ある波長で作られた検量線を用いて、吸光度の測定からある物質の濃度を決定しようとする時、設定波長のずれに起因する誤差も考えなければならない。この誤差を最小にするには、吸収極大波長で検量線をつくるのがよいことを示せ。
 - (4) 蛍光強度 F がモル吸光係数 ϵ と濃度 c の積に比例するための条件は何か。また、このときの蛍光強度の式を示せ。ただし、量子収率を ϕ 、装置定数を κ とする。

- (b) 金属イオン M^{2+} は以下の反応式（平衡定数 β_2^* ）にしたがって溶媒抽出される。

その分配比 D_M は、水相の全濃度 $C_{M, aq}$ および有機溶媒相の全濃度 $C_{M, org}$ を用いて $D_M = C_{M, org} / C_{M, aq}$ と定義される。酸 HA が水および有機溶媒の両相に共存するとき、 D_M は金属イオン濃度に依存しないことを示せ。ただし、 HA の酸解離定数および水相から有機溶媒相への分配係数をそれぞれ K_a および K_D^{HA} ($= [HA]_{org} / [HA]_{aq}$) とし、 HA および MA_2 は有機溶媒中で解離しないものとする。添字の aq および org はそれぞれ水相および有機溶媒相を示す。



3. 次の(a) ~ (d)から3項目を選び、それぞれ100 ~ 200字にまとめて説明せよ。

- (a) 蛍光作用を利用した放射線測定法の1例について、その原理と特徴
- (b) 酢酸の解離度に及ぼす溶媒の誘電率の影響
- (c) 強酸性陽イオン交換樹脂および強塩基性陰イオン交換樹脂の官能基をそれぞれ1例挙げ、それらの働きを示せ。
- (d) 原子吸光分析法における化学的干渉とその抑制

生物化学

1. α -アミノ酸のセリンおよびチロシンについて、以下の各問に答えよ。

- (a) セリンとチロシンの構造を書け。ただし、原子団が分かるように示性式で記せ。また、両者の構造の違いが、アミノ酸としてどのような物理化学的性質の違いとして現れるかを簡潔に述べよ。
- (b) 不斉炭素原子を持たないグリシンを除いて、タンパク質に含まれる α -アミノ酸の絶対配置は DL 表示で L である。これは、L-セリンが L-グリセルアルデヒドと同じ立体配置をとるために L 系と決められたことによる。L-セリンと L-グリセルアルデヒドの構造を Fischer の投影式で示せ。
- (c) L-セリンの水溶液と L-チロシンの水溶液がある。両者を識別する方法を 1 つ記せ。
- (d) ペプチドやタンパク質に含まれる特定のセリンおよびチロシン残基は、側鎖でリン酸エステルや硫酸エステルを形成する場合がある。セリン残基のリン酸エステルおよびチロシン残基の硫酸エステルの構造式を書き、これらのエステル化により期待される他の生体分子との分子間相互作用を簡潔に説明せよ。
- (e) 酵素・トリプシンには 20 個のセリン残基が含まれるが、トリプシンに DFP (diisopropyl fluorophosphate) を作用させたとき反応するのは 183 位のセリン残基のみである。この理由を説明せよ。

2. 次の文章を読んで下の設問に答えよ。

ラット肝臓培養細胞をグルコース、あるいはジヒドロキシアセトンリン酸 (DHA) の添加培地で培養し、細胞内グリコーゲン量を調べた。グリコーゲン量は何も添加しないときに比べ、グルコースを添加したときに 1.2 倍の増加、DHA を添加したときに約 3 倍の増加が見られた。さらに、培養細胞にグルコキナーゼ遺伝子をトランスフェクト (cDNA を細胞内に入れ、酵素を強制的に発現させる) したところ、DHA 添加ではグルコキナーゼ発現の有無でグリコーゲン量に変化はなかったが、グルコース添加ではグルコキナーゼ発現により無添加の約 6 倍のグリコーゲンが得られた。

- (a) グルコキナーゼは解糖系の初発反応を触媒する。これはどのような反応か、その反応の内容を記せ。また、その反応の結果グルコースが変化してできる化合物は何か、その名称を記せ。
- (b) ジヒドロキシアセトンリン酸 (DHA) がグリコーゲンになるためには、糖新生系とグリコーゲン合成系とが働く必要がある。これら 2 つの反応を橋渡しするのが (a) で答えた化合物である。糖新生で、DHA と DHA が異性化してできる三単糖を基質として合成される 6 単糖は何か、その名称を記せ。また、グリコーゲン合成の直接の基質になる化合物は何か、その名称を記せ。
- (c) 上記の実験結果から、(a) で答えた化合物の量がグリコーゲン合成に関わっていることが判明した。グルコース添加のみではグリコーゲンがほとんど増えないが、グルコキナーゼを発現させるとグリコーゲン量が顕著に増大したことから、グルコキナーゼ発現前の細胞はグルコース代謝においてどのような状態であると予想されるかを簡潔に述べよ。
- (d) グルコキナーゼ発現細胞において、グルコースを添加したときのグリコーゲン量は、DHA を添加したときのグリコーゲン量の 2 倍であった。しかし、このときのグリコーゲン合成速度には、両者では差がなかった。一方、グルコース添加細胞ではグリコーゲンを分解する酵素・グリコーゲンホスホリラーゼが脱リン酸化されているのに対し、DHA 添加細胞ではリン酸化されていることが判明した。実験結果をふまえ、下線部におけるグリコーゲン量の違いの理由を考察せよ。