

平成 26 年度

首都大学東京 大学院理工学研究科 博士前期課程

分子物質化学専攻 入学試験 (夏季入試)

化学専門問題

(9:30～12:00)

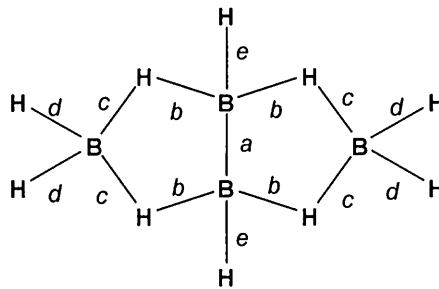
1 (その1)

問1 表1は、周期表の一部である。この表を参考にして、以下の(1)～(4)に答えなさい。

表1 周期表の一部

族 \ 周期	1	2	3	4		11	12	13	14	15	16	17	18
1	H												He
2	Li	Be						B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg						Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti		Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr		Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	ランタノイド	Hf		Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	アクチノイド	Rf		Rg	Cn	$_{113}\text{Uut}$	Fl	$_{115}\text{Uup}$	Lv	$_{117}\text{Uus}$	$_{118}\text{Uuo}$

(1) ホウ素の水素化物・テトラボラン  $\text{B}_4\text{H}_{10}$  は、以下の構造である。



この構造には、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ 、 $e$ の5種類の化学結合が含まれている。 $a$ 、 $c$ 、 $d$ の結合長に最も近い値を、それぞれ以下の㉗～㉛から選びなさい。但し、水素とホウ素の共有結合半径を、それぞれ 37 pm、82 pm とする。

- ㉗ 0.8 Å、㉘ 1.0 Å、㉙ 1.2 Å、㉚ 1.4 Å、㉛ 1.7 Å

(2) アルミニウムの酸化物  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  は、モース硬度 (†) が 9 であり、非常に硬い物質であることが知られている。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  が硬い理由を、結晶構造の観点から説明しなさい。

†モース硬度: 鉱物の硬さの尺度を示す値であり、最も硬いダイヤモンドがモース硬度 10、最もやわらかい滑石がモース硬度 1 の標準物質に、それぞれ定められている。コランダムは、モース硬度 9 の標準物質に用いられている。

(3) 様々な条件下で塩化ガリウムの合成を行うと、 $\text{GaCl}$ 、 $\text{GaCl}_2$ 、 $\text{GaCl}_3$  という組成の塩化物が、それぞれ得られる。各塩化ガリウムに含まれるガリウムの酸化数を答えなさい。

1 (その2)

(4) 原子番号 113 番の人工元素 (Uut) は、正式な元素名は与えられていないが、その合成法の再現性は確認されている。次の (4-1) と (4-2) に答えなさい。

(4-1) 基底状態における Uut の電子配置を、以下の例にならって答えなさい。ただし、アクチノイド元素までの電子配置の規則性が、Uut まで成立するものとする。

リンの電子配置 :  $[\text{Ne}][3s]^2[3p]^3$

(4-2) 将来、Uut を用いた化合物が得られると仮定し、この元素に期待される酸化数はいくつであるか論じなさい。

問2 次の文章を読み、以下の(1)～(5)に答えなさい。ただし、H、N、O、Cl、Coの原子量を1.0、14.0、16.0、35.4、58.9とする。

[Co(III)(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl]Cl<sub>2</sub>を合成したが、電子吸収スペクトルを測定したところ、純度が不十分であったので、次の手順で精製を行った。

- i) 粗製の[Co(III)(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl]Cl<sub>2</sub>をビーカーにいれ、希釈したアンモニア水を加えて60℃に加熱した。
- ii) アンモニア水を加えて加熱した直後、(a)大部分の固体は沈殿したままだったが、しばらくすると、はじめに入れた固体のほとんどが溶解し、溶液の色は明るい赤色になった。
- iii) 熱時ろ過をして、残った固形物を取り除いた。
- iv) ろ液を60℃に保ちながら、濃塩酸を加えた。溶液の温度を60℃に保つよう加熱を15分ほどつづけていると溶液が次第に濁ってきた。さらに濃塩酸を同様にして2回ほど加えた。赤紫色の沈殿が生成し、溶液の色は非常に薄い紫色になった。
- v) 沈殿をろ別し、冷希塩酸で洗った後、エタノールで洗い、風乾した。

得られた結晶を蒸留水に溶かし、吸収スペクトルを300 - 700 nmの範囲で測定し、[Co(III)(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl]Cl<sub>2</sub>が精製されていることを確認した。[Co(III)(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl]Cl<sub>2</sub>の吸収スペクトルを、[Co(III)(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>Cl]Cl<sub>3</sub>の吸収スペクトルと比較した。2つの錯体の吸収スペクトルには、ともに(d, d\*)遷移に帰属される2つの吸収帯が観測されたが、両錯体の間で波長はシフトしていた。

- (1) [Co(III)(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl]Cl<sub>2</sub>の化合物名を英語で書きなさい。
- (2) [Co(III)(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl]<sup>2+</sup>と[Co(III)(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>ではどちらのほうが、水溶液中での吸収帯が長波長側に観測されるか答えなさい。またその理由も答えなさい。
- (3) 3d<sup>1</sup>電子配置をもつ[Ti(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>では(d, d\*)遷移に対応する吸収帯は1つしか観測されない。これに対し、[Co(III)(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>において2つの吸収帯が観測される理由を説明しなさい。
- (4) [Co(III)(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl]Cl<sub>2</sub>を61 mgとり、20 mLのメスフラスコで純水にとかし、標線をあわせた。1 cmの光路長の石英セルで吸収スペクトルを測定したところ、吸収極大が534 nmと364 nmに観測された。また、534 nmにおける吸光度は0.61であった。[Co(III)(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl]Cl<sub>2</sub>の534 nmにおけるモル吸光係数を求めなさい。また、534 nmに相当する波数(cm<sup>-1</sup>)を求めなさい。
- (5) [Co(III)(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl]Cl<sub>2</sub>は、水に対する溶解度が比較的低い。上の方法で、[Co(III)(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl]Cl<sub>2</sub>が精製できる理由を、下線部に着目して300字程度で答えなさい。なお、精製の過程で溶液を60℃に保つ理由を解答に含めなさい。

2 (その1)

問1 元素の定量分析の一つに重量分析がある。重量分析は目的成分（元素）を含む溶液試料に沈殿剤を加え、組成が一定の純物質を沈殿として分離し、その質量を測定して目的成分を定量する方法である。この重量分析について、以下の（1）～（4）に答えなさい。

- （1）沈殿は過飽和の溶液から生成する。重量分析で正しい値を求めるためにはできるだけ過飽和度を下げて沈殿生成する必要がある。その理由を述べなさい。
- （2）沈殿剤を試料溶液に加えるのではなく、過飽和度を下げるために溶液中で沈殿を生成させる化学種を生じさせる方法もある。この方法の名前と、その具体例を述べなさい。
- （3）多くの沈殿は、はじめコロイド粒子として溶液中に分散し、やがて凝集して沈降し、捕集される。この凝集時に不純物が一緒に沈殿に取り込まれることがあるが、沈殿を適当な溶液で洗浄することにより、不純物を取り除くことができる。この洗浄に純水を使うことは、ある現象が生じるために好ましくない。この現象の名前を答えなさい。また、この現象について説明しなさい。
- （4）重量分析において、沈殿の質量を求めるには沈殿をろ紙上に捕集し、ろつぼに入れて加熱し、恒量にした後に秤量する方法が一般的である。正確な定量値を得るために、この加熱、恒量の操作で注意すべきことを2つ答えなさい。

2 (その2)

問2 次の文を読んで以下の(1)～(4)に答えなさい。

エチレンジアミン四酢酸(EDTA、 $H_4Y$ と表す)は様々な金属イオンと錯形成するので、溶液試料中の金属イオンの定量に、(a)EDTA標準液を用いたキレート滴定が用いられる。しかし、複数の金属イオンが共存している場合は、適切な滴定条件を設定しなければ、定量目的イオンの濃度を正しく得られない。定量目的外のイオンによる定量妨害を防ぐ方法には、(b)マスクングや(c)試料溶液の水素イオン濃度指数(pH)の調整がある。

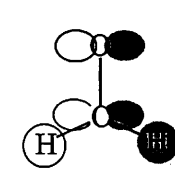
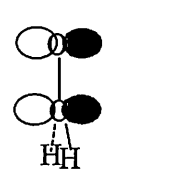
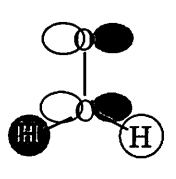
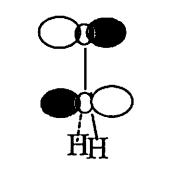
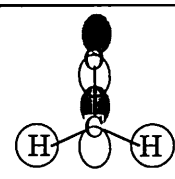
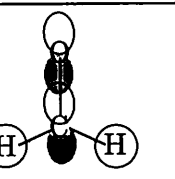
- (1) 下線(a)のEDTA標準液を、 $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ を用いて調製した。この試薬の0.100 mol/L溶液のpHを計算しなさい。ただし、 $Na^+$ は完全に解離し、 $H_2Y^{2-}$ は酸解離も加水分解も起こしにくいものとする。また、EDTAの逐次酸解離反応の平衡定数を $pK_{a1} = 2.00$ 、 $pK_{a2} = 2.66$ 、 $pK_{a3} = 6.16$ 、 $pK_{a4} = 10.3$ とする。
- (2) 下線(b)のマスクングとは何か説明しなさい。
- (3) 下線(c)の代表的な例の一つは、次のような $Ca^{2+}$ と $Mg^{2+}$ の定量である。試料水20.00mLを緩衝溶液にてpHを10に調整した後、金属指示薬を添加し0.100 mol/LのEDTA標準液で滴定したところ、24.20 mL要した。つづいて、新たな20.00mLの試料水に水酸化カリウム溶液を加えてpHを12に調整した後、同様に滴定したところ8.20 mL要した。この操作で、 $Ca^{2+}$ と $Mg^{2+}$ のそれぞれの濃度が定量できる理由を説明しなさい。また、試料水の $Ca^{2+}$ 濃度と $Mg^{2+}$ 濃度を求めなさい。計算過程も示しなさい。ただし、 $Ca^{2+}$ と $Mg^{2+}$ 以外のイオンは無視できるものとする。
- (4) 下線(c)を利用して、 $Ca^{2+}$ が共存している試料水中の $Fe^{3+}$ の定量を0.010 mol/LのEDTAによる滴定にて行いたい。pHをいくつに調整すると、 $Fe^{3+}$ のみ定量できるか答えなさい。計算過程も示しなさい。ただし、定量的な滴定が可能な条件は、当量点において $[MY^{(n-4)-}]/[M^{n+}] > 10^3$ とする。また、当量点における $MY^{(n-4)-}$ 濃度は0.01 mol/Lになるとする。なお、EDTAの全濃度をCとするとEDTA錯体形成の条件つき生成定数 $K'$ は $K' = [MY^{(n-4)-}]/([M^{n+}]C)$ と定義され、 $Ca^{2+}$ と $Fe^{3+}$ に対する $K'$ の対数のpH依存性は以下の表の通りである。

表 条件付き生成定数 ( $\log K'$ )

pH	0	2	4	6	8	10	12	14
$Fe^{3+}$	4.2	13	17	21	24	25	26	26
$Ca^{2+}$	-10	-2.0	3.1	6.7	9.1	11	11	11

3 (その1)

ホルムアルデヒド(H<sub>2</sub>CO)の分子軌道  $\phi_n$  ( $n=1,2,3,\dots$ ) を考える。軌道番号  $n$  は軌道エネルギー  $\varepsilon_n$  の低い順に  $\varepsilon_1 < \varepsilon_2 < \varepsilon_3 < \dots$  とする。図Aに点群 C<sub>2v</sub> の既約表現と共に  $\phi_5 \sim \phi_{12}$  の概略図を示す。 $\phi_8$  までは占有軌道である。 $\phi_7$  と  $\phi_9$  は分子面外に広がる軌道である。

分子軌道	$\phi_5$	$\phi_6$	$\phi_7$	$\phi_8$	$\phi_9$
既約表現	B <sub>2</sub>	A <sub>1</sub>	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	B <sub>1</sub>
軌道図					
分子軌道	$\phi_{10}$	$\phi_{11}$	$\phi_{12}$		
既約表現	A <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	A <sub>1</sub>		
軌道図					

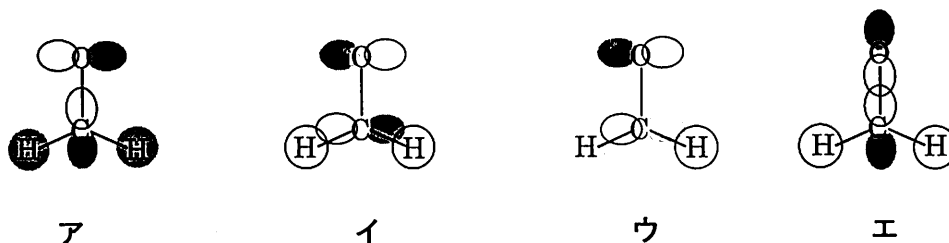
図A. ホルムアルデヒド(H<sub>2</sub>CO)の分子軌道  $\phi_5 \sim \phi_{12}$  と既約表現

それぞれの  $\phi_n$  は分子軌道の固有値方程式  $\hat{F}\phi_n = \varepsilon_n\phi_n$  を満たしている。また、 $\phi_5$  と  $\phi_8$  を使って次式のような2つの局在化軌道  $\phi_+$  と  $\phi_-$  を作ることができる。

$$\phi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_5 + \phi_8), \quad \phi_- = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_5 - \phi_8)$$

次の問1~問6に答えなさい。

問1 図Aの空欄  $\phi_6$ 、 $\phi_{11}$  として適切な図をそれぞれ選んで記号ア~エで答えなさい。



問2  $\phi_+$  と  $\phi_-$  の違いが明瞭にわかるようにそれぞれの概略図を、図Aにならって描きなさい。

問3  $\phi_+$  が分子軌道の方程式  $\hat{F}\phi_+ = \varepsilon_+\phi_+$  を満たさないことを示しなさい。

問4  $\phi_5$  と  $\phi_8$  を、 $\phi_+$  と  $\phi_-$  に置き換えても全エネルギーは保存される。一方、 $\phi_7$  と  $\phi_9$  を

$$\psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_7 + \phi_9) \quad \text{と} \quad \psi_- = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_7 - \phi_9)$$

に置き換えると全エネルギーは保存されない。この理由となる  $\phi_{\pm}$  と  $\psi_{\pm}$  の相違点を50字以内で答えなさい。

3 (その2)

問5 一酸化炭素(CO)の結合軸を  $z$  座標軸とする。分子軌道  $\pi_x$  と  $\pi_y$  に角運動量演算子  $\hat{L}_z$  を作用させると  $\hat{L}_z \pi_x = i\hbar \pi_y$  と  $\hat{L}_z \pi_y = -i\hbar \pi_x$  になる。  $\pi_1 = \pi_x + i\pi_y$  と  $\pi_2 = \pi_x - i\pi_y$  が  $\hat{L}_z$  の固有関数であることを証明し、固有値をそれぞれ求めなさい。  $\hbar$  は簡約プランク定数であり、  $i^2 = -1$  である。

問6 一酸化炭素(CO)の分子軌道と水素分子(H<sub>2</sub>)の分子軌道に、点群 C<sub>2v</sub> の既約表現を付けて図Bに示す。  $\sigma$ 、 $\pi_x$ 、 $\pi_y$ 、 $\sigma_{H_2}$  は占有軌道である。

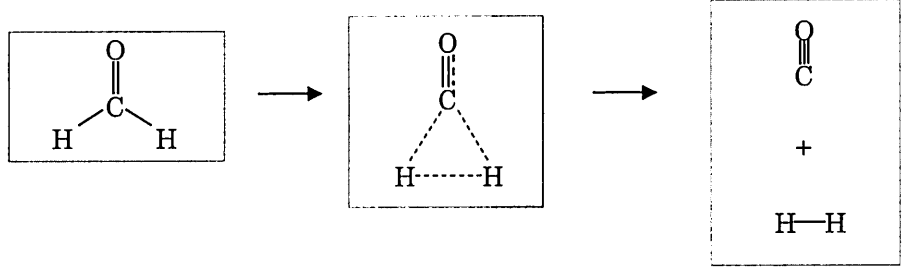
分子軌道	$\sigma$	$\pi_x, \pi_y$	$\sigma^*$	$\pi_x^*, \pi_y^*$
既約表現	A <sub>1</sub>	B <sub>1</sub> , B <sub>2</sub>	A <sub>1</sub>	B <sub>1</sub> , B <sub>2</sub>
軌道図				

分子軌道	$\sigma_{H_2}$	$\sigma_{H_2}^*$
既約表現	A <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>
軌道図		

図B. 一酸化炭素(CO)と水素分子(H<sub>2</sub>)の分子軌道と既約表現

図Cに、H<sub>2</sub>CO が C<sub>2v</sub> の対称性を保持したまま分解し、CO と H<sub>2</sub> が生成する仮想的な反応経路を示す。図B中の既約表現は図Cの様に C<sub>2v</sub> の位置関係を保持して決めている。この反応経路に沿った反応の進行が困難であることを軌道対称性保存則の観点から 150 字程度で説明しなさい。ただし、図Aと図Bに示していない占有軌道は、炭素と酸素の 1s 軌道、及び、安定な結合性軌道なので、下記の反応には関与しない。



図C. 反応経路



ゴムは高分子で形成されたネットワークであり、その弾性は主にエントロピーに起因する。ゴムの試料に張力 $f$ をかけて、 $x$ 軸方向に伸張する。 $x$ 軸方向の試料の長さを微小量 $dL$ だけ伸張させるとき、一般に熱力学第1法則は

$$dU = TdS - PdV + fdL \quad (1)$$

と書ける。ただし、 $U$ は内部エネルギー、 $T$ は温度、 $S$ はエントロピー、 $P$ は圧力、 $V$ は体積である。次の問1～問7に答えなさい。また、途中の計算過程や理由も示しなさい。

問1 ギブズエネルギー $G$ の微小変化は、以下の式で与えられることを示しなさい。

$$dG = -SdT + VdP + fdL \quad (2)$$

問2 以下のマクスウェルの関係式が成り立つことを、式②を用いて示しなさい。

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_{P,T} = \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{P,L} \quad (3)$$

問3 ゴムの変形では体積が一定に保たれるとして( $dV = 0$ )、ゴムの張力 $f$ は以下の式で与えられることを、式①と③を用いて示しなさい。

$$f = \left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_{P,T} + T \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{P,L} \quad (4)$$

問4 定圧下でゴムを一定の長さ $L$ に保つための張力を測定する実験を行なうと、近似的に $f = a(L)T$ のように温度に比例することがわかった。ただし、 $a(L) > 0$ は $L$ のみに依存する比例係数である。この実験結果から、式④を用いて $(\partial U/\partial L)_{P,T} = 0$ であることを示しなさい。なお、以下の問5～問7でも、この実験結果を用いなさい。

問5 定圧、定温下でゴムを伸張するとエントロピーが減少することを、式③を用いて示しなさい。

問6 定圧下におけるゴムのエントロピー $S(T, L)$ の全微分 $dS$ を示しなさい。その結果と式③を用いて、ゴムの断熱伸張( $dS = 0$ )では、以下の関係式が成り立つことを示しなさい。ただし、 $C_p = T(\partial S/\partial T)_{P,L}$ は定圧熱容量である。

$$\left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_{P,S} = \frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{P,L} \quad (5)$$

問7 ゴムを断熱伸張すると温度が上昇することを、式⑤を用いて示しなさい。ただし、 $C_p > 0$ であることを用いてよい。

問1 次の(1)、(2)に答えなさい。

(1) 不飽和炭化水素である *cis*-2-butene を臭素化すると、(2*R*,3*R*)-および(2*S*,3*S*)-2,3-dibromobutane の混合物が得られ、一方、*trans*-2-butene からはそのジアステレオマーであるメソ体が生成する。その理由を、反応中間体の構造を図示して説明しなさい。

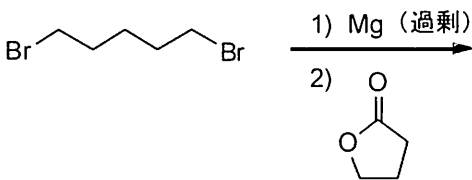
(2) 1,2-エタジオールは、*anti* 型配座よりも *gauche* 型配座として存在する割合の方が大きい。この理由を、Newman 投影図を用いて説明しなさい。

問2 次の反応の主生成物の構造式を書きなさい。

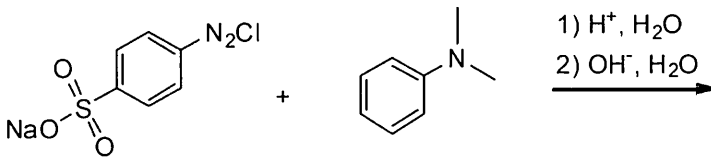
(1)



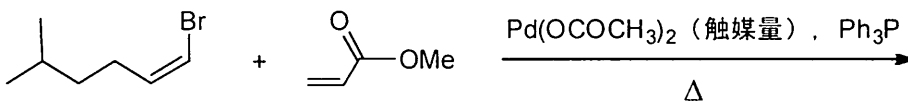
(2)



(3)

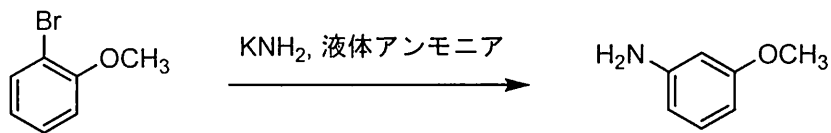


(4)

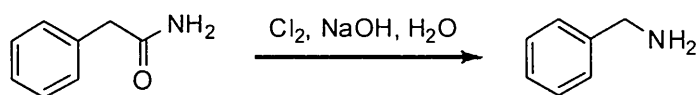


問3 次の反応の機構を曲がった矢印を用いて書きなさい。

(1)



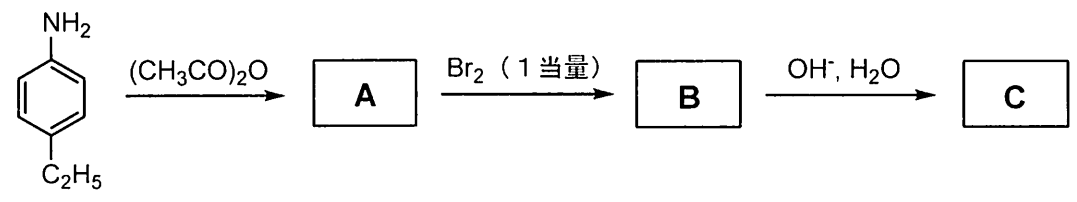
(2)



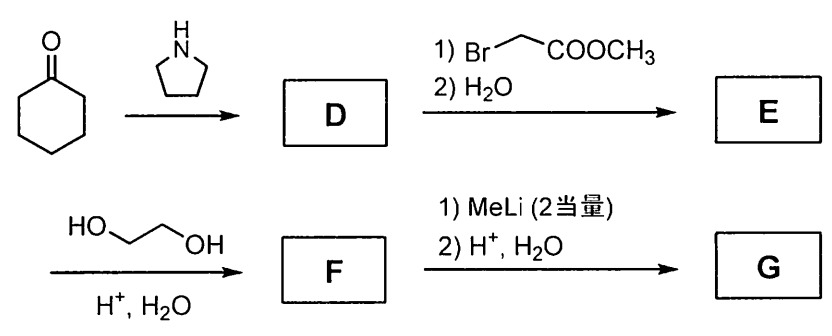
6 (その1)

問1 次の(1)、(2)の反応のA~Gに当てはまる化合物の構造式を書きなさい。

(1)

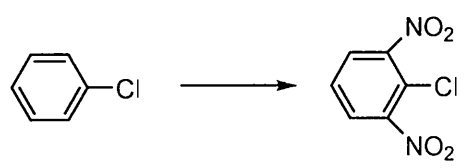


(2)

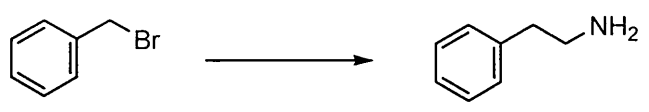


問2 次のそれぞれの原料から目的化合物を合成する反応式を書きなさい。一段階の反応とは限らない。

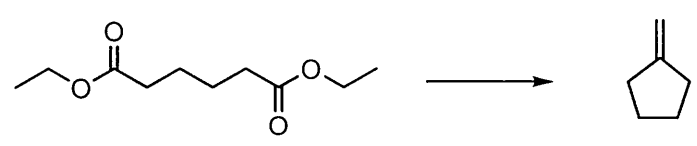
(1)



(2)

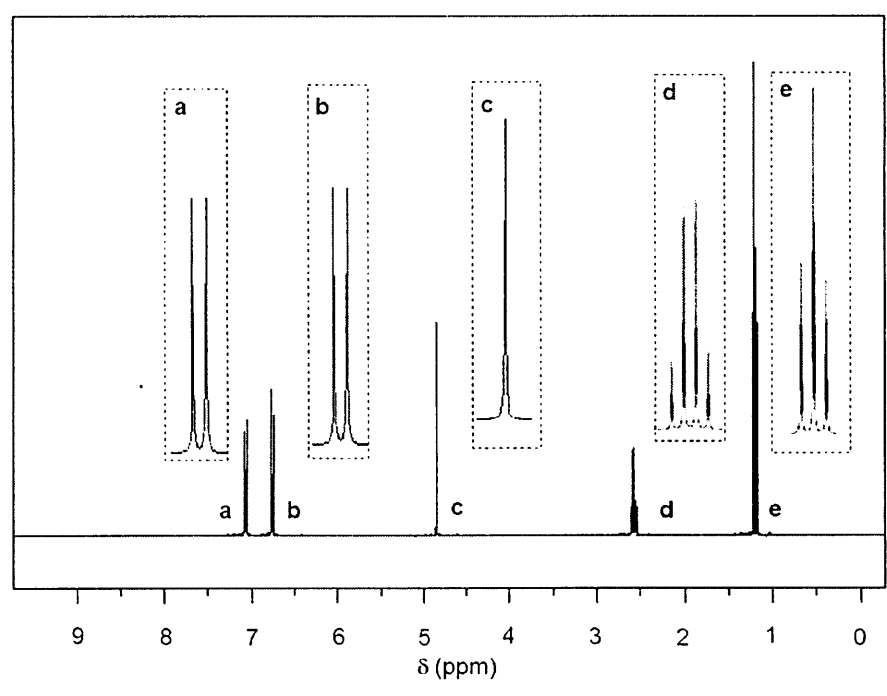
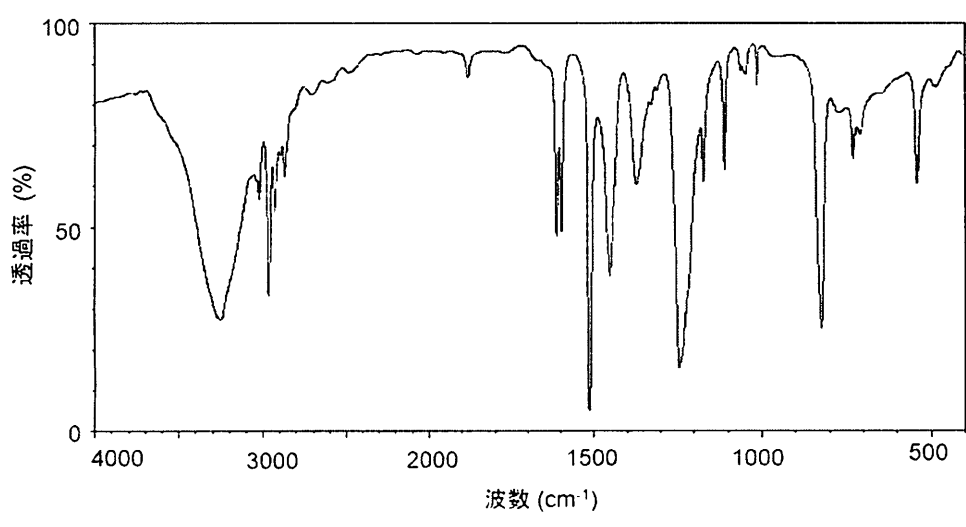


(3)



6 (その2)

問3 化合物 X (分子式  $C_8H_{10}O$ ) の IR スペクトル、 $^1H$ -NMR スペクトルを次の図に示した。以下の (1)、(2) に答えなさい。



積分比 a:b:c:d:e = 2:2:1:2:3       $CDCl_3$  溶媒にて測定

- (1)  $^1H$ -NMR で 4.8 ppm 付近の信号は、重水溶媒中で測定すると消失する。どのような官能基由来か、IR スペクトルも参考にして、答えなさい。
- (2) 化合物 X の構造式を書きなさい。

問1 次の文章を読んで、以下の(1)～(5)に答えなさい。

①多くの生化学反応では、反応系のpHが重要となる。細胞質では、最適なpHを維持するために、リン酸緩衝系が存在している。

リン酸緩衝系における電離平衡は、 $\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$ と表すことができる。

(ただし、 $\text{HPO}_4^{2-}$ の電離や $\text{H}_3\text{PO}_4$ の生成は無視できるものとする。)

この電離平衡の平衡定数 $K$ は、各成分の濃度を $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ 、 $[\text{H}^+]$ 、 $[\text{HPO}_4^{2-}]$ とすると、 $K = \boxed{\text{A}}$ で与えられる。 $\text{pKa}$ は、 $\text{pKa} = -\log_{10}K$ と定義されている。

半分の $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ が電離したときには、

リン酸イオン濃度において、 $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = \boxed{\text{B}}$ の関係が成り立つことから、

$K = \boxed{\text{C}}$ となる。

すなわち、 $\text{pKa}$ は半分量の $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ が電離したときのpHとして実測できる。

$K = \boxed{\text{A}}$ の式を変形すると、 $1/[\text{H}^+] = \boxed{\text{D}}$ となる。

この式の両辺の対数をとると

$\log_{10}(1/[\text{H}^+]) = \log_{10}(1/K) + \boxed{\text{E}}$ となり、 $\text{pH} = \text{pKa} + \boxed{\text{E}}$ と表す事が出来る。

(1) A～Eに当てはまる式を答えなさい。

(2) 下線部①において、pHが生化学反応に影響を及ぼす理由を「酵素」、「アミノ酸」、「活性部位」、「側鎖」の用語を用いて、150字以内で説明しなさい。

(3)  $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $[\text{HPO}_4^{2-}] = 0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ のリン酸緩衝溶液がある。この溶液のpHを有効数字3桁で計算しなさい。

ただし、 $\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$ の $\text{pKa}$ は6.86とする。

(4) 前問(3)の溶液1.00 Lに1.00 mLの $10.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ のNaOH水溶液を加え、混合したときのpHを有効数字3桁で計算しなさい。ただし、 $\log_{10}3 = 0.477$ 、 $\log_{10}7 = 0.845$ とし、NaOH溶液を加えた時の溶液量の増加は無視できるものとする。

(5) 1.0 Lの水に1.0 mLの $10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ のNaOH水溶液を加え混合したときのpHを有効数字2桁で計算しなさい。NaOH溶液を加えた時の溶液量の増加は無視できるものとする。

7

(その2)

問2 次の文章を読んで、以下の(1)～(3)に答えなさい。

アセチルコリンエステラーゼは、アセチルコリンの加水分解反応を触媒する。

この酵素の代謝回転数  $k_{cat}$  は、 $14000 \text{ s}^{-1}$  であることがわかっている。

酵素濃度  $[\text{Et}] = 20 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、基質濃度  $[\text{S}] = 50 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  のとき、

反応初速度  $V_0 = 100 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  であった。

ミカエリスメンテンの式は、 $V_0 = V_{\max} \times [\text{S}] / (K_m + [\text{S}])$  で与えられる。

$V_{\max}$  とは酵素の最大反応速度を意味し、すべての酵素が反応に用いられるときであるから、 $V_{\max} = k_{cat} \times$  ア

となる。したがって、ミカエリスメンテンの式は

$V_0 = k_{cat} \times$  ア  $\times [\text{S}] / (K_m + [\text{S}])$  のように変形できる。

(1) ア に適切なものを以下の語群から選びなさい。

語群:  $[\text{S}]$ ,  $V_{\max}$ ,  $k_{cat}$ ,  $[\text{Et}]$ ,  $V_0$ ,  $[\text{H}^+]$

(2) この酵素のミカエリスメンテン係数  $K_m$  を計算しなさい。また、計算過程も示しなさい。

(3) この酵素を阻害する化学物質 X を反応に加えると、酵素の基質に対する  $K_m$  が2倍となったが、 $V_{\max}$  は変わらなかった。

化学物質 X がアセチルコリンエステラーゼを阻害する機構を以下の語群から選びなさい。また、その阻害機構について説明しなさい。

語群: 不可逆的阻害、競合阻害、不競合阻害、混合型阻害

8 (その1)

問1 激しい運動を行う筋肉では、解糖系に依存してエネルギーを産生している。このとき、解糖系で産生される産物を代謝する代謝経路の名称を答えなさい。また、この代謝経路が激しい運動を行う筋肉で使われる理由を100字以内で答えなさい。

問2 次の文中のa-fに適切な語を以下の語群から選びなさい。

(1) 脂肪酸の $\beta$ 酸化では炭素数16の脂肪酸1分子から、**a**分子の**b**が最終的に合成される。**b**は、その後**c**回路で酸化的代謝を受ける。

(2) アミノ酸の代謝反応について記述する。最初に、アミノ酸のアミノ基がアミノトランスフェラーゼの働きで**d**に転移され、グルタミン酸としてアミノ酸由来のアミノ基は集約される。アミノ酸はアミノ基を失い $\alpha$ ケト酸となり、 $\text{CO}_2$ と $\text{H}_2\text{O}$ にまで酸化されるか、**e**によってグルコースに変換され、脳や骨格筋などにおける代謝燃料となる。一方、グルタミン酸は肝臓に集められ、脱アミノ化され、遊離したアンモニアは、**f**回路によって**f**に変換される。

語群：2, 4, 8, 16, NADPH,  $\alpha$ -ケトグルタル酸,  $\beta$ -ケトグルタル酸, アセチル CoA, クエン酸, コハク酸, スクシニル CoA, リンゴ酸, 光合成, 糖新生, 尿素, 尿酸

問3 セントラルドグマと遺伝コードについて150字以内で説明しなさい。その際に「塩基配列」、「タンパク質」、「アミノ酸」の3つの言葉を必ず用いること。

問4 次の(a)-(f)の文章の中で正しいものをすべて選びなさい。

- (a) 転写により mRNA が作られる際、一般に DNA の二重らせんの両方の鎖の情報が読み取られる。
- (b) S 期の細胞が複製を行い染色体を倍加させる際、DNA の二重らせんの両方の鎖が鋳型として用いられる。
- (c) 一つの遺伝子から複数種のタンパク質が合成されることがある。
- (d) 転写には、RNA ポリメラーゼと呼ばれるタンパク質複合体以外に、転写量を調整する転写因子と呼ばれるタンパク質が関係している。
- (e) アクチンはモータータンパク質であり、筋肉組織などで動力を生み出す。
- (f) ヒトなどの真核生物では、転写された RNA の全ての領域がタンパク質合成に利用される。

8 (その2)

問5 次の文章を読み、以下の(1)～(4)に答えなさい。

細胞周期は、分裂期(M期)と間期とに分けられる。間期はさらにG<sub>1</sub>期、S期、G<sub>2</sub>期に分けられる。細胞周期に関する以下の実験1～4を行った。

実験1 細胞培養を行い、各時間での細胞数をカウントした。その結果を表1に示す。

表1

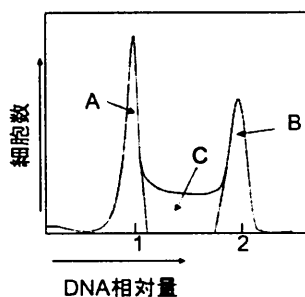
培養時間(時間)	細胞数 (×10 <sup>4</sup> /mL)
10	12.5
20	19.6
30	31.2
40	50.0
50	78.4

実験2 実験1における20時間後の培養細胞に対して、BrdUを与えて標識し、直ちに細胞を顕微鏡観察したところ、全細胞の30%において、核が標識されていた。ただし、BrdUはチミジンアナログであり、複製中にDNAに取り込まれる。

実験3 BrdU標識後の実験2の細胞を、BrdUを含まない培養液で培養を継続し、20分おきに細胞を顕微鏡観察した。その結果、4時間後に初めて標識細胞の染色体分裂像が見られた。

実験4 実験1における20時間後の培養細胞を用いて、個々の細胞が持つDNAの相対量を測定したところ、図1のようにDNAの量比が1と2のところにピークが現れ、それぞれの細胞群をAとBとした。さらにAとBの中間の細胞群をCとした。図1のグラフを解析したところ、Bの面積は全体の30%であった。

図1





8

(その3)

(1) 1細胞周期を経ると細胞数は倍加する。この培養細胞の1細胞周期に相当する時間を計算しなさい。また、計算過程も示しなさい。

(2) 実験2で標識された細胞群は、図1のグラフのA, B, Cのどの細胞に相当するか答えなさい。

(3) 図1のグラフのA, B, Cに相当する細胞周期の時期を以下の語群から選びなさい。ただし、相当する細胞周期の時期は1つとは限らない。

語群：  $G_1$ 期,  $G_2$ 期, M期, S期

(4)  $G_1$ 期, S期,  $G_2$ 期, M期に相当する時間を求めなさい。また、計算過程も示しなさい。