

平成 27 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)

### 注意事項

- ◎ 試験開始の合図があるまで、頁をめくって問題を見てはいけません。
- ◎ 問題冊子（1部）、答案用紙（5枚）および計算用紙（1枚）が配布されていることを確認して下さい。確認したら、答案用紙すべてに受験番号（学修番号欄）と氏名を記入して下さい。もし問題冊子、答案用紙および計算用紙のすべてがそろっていない場合には申し出て下さい。
- ◎ 化学専門問題は、以下の4分野より各2問、合計8問出題されています。
  - 無機・分析化学（問題 1, 2）
  - 物理化学（問題 3, 4）
  - 有機化学（問題 5, 6）
  - 生物化学（問題 7, 8）

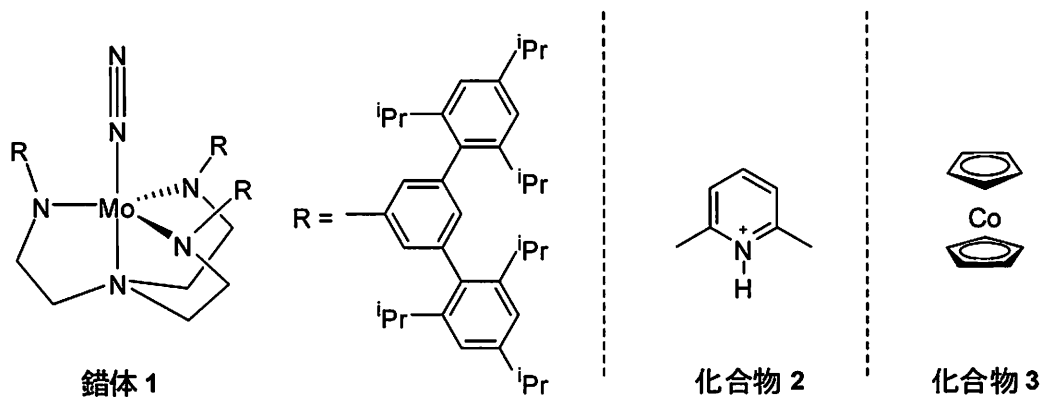
受験生は8問中から任意に5問を選択して解答して下さい（6問以上解答してはいけません）。その際、配属を希望する研究室（第1および第2志望）の専門分野から少なくとも1問解答することが望まれます。

- ◎ 答案用紙1枚に1問ずつ解答して下さい。答案用紙の題目欄の左側に問題番号を必ず記入して下さい。表面に書ききれないときは裏面を用いても構いません。ただし、その場合には表面の下段に「裏面有」と記載して下さい。裏面に解答する時は、「裏面」と印刷されている文字が正しく読めるようにして、1行目から書いてください。

# 1 (その1)

問1 ある種の細菌は、大気中の窒素をアンモニアに変換する。この機能を担う蛋白質に窒素分子が配位した状態のモデル化合物として、錯体 **1** がある。錯体 **1** のモリブデン (Mo) に配位している窒素分子をアンモニアに変換するために、化合物 **2** と化合物 **3** を加えて反応を行った。錯体 **1** に関する以下の(1)～(5)に答えなさい。

なお、Co は第 9 族に属する原子番号 27 の元素、Mo は第 6 族に属する原子番号 42 の元素である。



- (1) 錯体 **1** の単結晶 X 線結晶構造解析を行ったところ、Mo に配位している  $N_2$  の窒素原子間距離は 115.0(6) pm であった。配位結合をしていないガス状の  $N_2$  の窒素原子間距離は、109.76(10) pm であることが知られている。窒素分子の結合長は、錯体 **1** を形成することによって有意の変化をしたと結論付けられるだろうか。判断の根拠を示すとともに、変化が生じているのであれば、その理由を答えなさい。なお、結合距離の数値の括弧 ( ) 内の数値は、その数値を得るために行った実験の標準偏差を示しており、115.0(6) pm とは標準偏差の値が 0.6 pm を意味する。
- (2) 化合物 **2** を加えた理由と、化合物 **2** の 2 位と 6 位にメチル基が導入されている理由を説明しなさい。
- (3) 化合物 **3** のコバルト上の価電子数を答えなさい。
- (4) 化合物 **3** を加えた理由を説明しなさい。
- (5) 錯体 **1** からアンモニアが生成する反応の反応機構について、窒素分子の結合次数と Mo の酸化数に注目して答えなさい。錯体 **1** は、「Mo—N≡N」と略記して良い。

1 (その2)

問2 右にモデル図を示した塩化セシウムは、代表的なイオン性固体である。次の(1)~(3)の問いに答えなさい。なお必要であれば $\sqrt{2} = 1.41$ 、 $\sqrt{3} = 1.73$ を用いなさい。

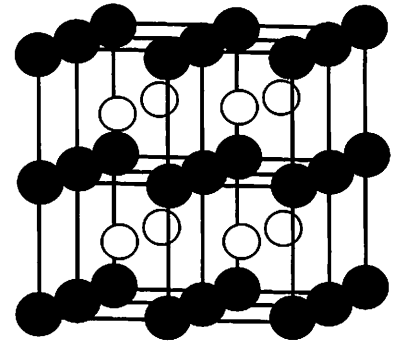


図 塩化セシウムのモデル。  
○: Cs<sup>+</sup>, ●: Cl<sup>-</sup>

- (1) CsCl(s)の生成エンタルピー( $\Delta H$ )       $-433 \text{ kJmol}^{-1}$ 、  
Cs(s)の昇華エンタルピー( $\Delta H_{\text{sub}}$ )       $80 \text{ kJmol}^{-1}$ 、  
Cs(g)の第一イオン化エネルギー( $E_1$ )       $376 \text{ kJmol}^{-1}$ 、  
Cl<sub>2</sub>(g)の解離エンタルピー( $D_{\text{Cl-Cl}}$ )       $242 \text{ kJmol}^{-1}$ 、  
Cl(g)の電子親和力( $E_A$ )       $350 \text{ kJmol}^{-1}$ 、

を用いて塩化セシウムの格子エネルギー $U$  (CsCl)を有効数

字2けたで求めなさい。導出過程も示しなさい。ただし、問題文中の(s)は固体、(g)は気体を表す。

- (2) 塩化セシウムの格子エネルギー $U$  (CsCl)はCs<sup>+</sup>-Cl<sup>-</sup>間の最近接距離を $d$ とすると、式①で示したボルン・マイヤー式であらわすことができる。

$$-U(\text{CsCl}) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 d} MND \quad \text{①}$$

ここで $e$ は電気素量( $1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$ )、 $\pi$ は円周率(3.14)、 $\epsilon_0$ は真空の誘電率( $8.8 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$ )、 $M$ はマーデルング定数、 $N$ はアボガドロ数( $6.0 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )、 $D$ はイオンの体積に依存する補正項( $8.8 \times 10^{-1}$ )である。

- (a) 右上の塩化セシウムのモデル図を参考にして、セシウムイオンから第1、第2、および第3近接イオンの種類、数、距離をそれぞれ答えなさい。さらに、第3近接イオンまでの $M$ の値を求めなさい。ルートは残したままで表記してよい。
- (b) 塩化セシウム型のイオン性固体の $M$ の値は1.763である。(1)で答えた、ボルン・ハーバーサイクルにより求めた塩化セシウムの格子エネルギーが、ボルン・マイヤー式から求めたものに等しいとすると、Cs<sup>+</sup>-Cl<sup>-</sup>間の最近接距離 $d$ は何pmになるか、有効数字2けたで求めなさい。導出過程も示しなさい。
- (c) 塩化セシウムの単位格子の長さは何pmになるか。有効数字2けたで求めなさい。導出過程も示しなさい。
- (3) 塩化セシウム型構造のイオン性固体であるCsCl、CsBrおよびCsIの格子エネルギーの大小関係は、ボルン・マイヤー式から求めた場合、どのような傾向になると考えられるか答えなさい。また、CsCl、CsBrおよびCsIの格子エネルギーをボルン・ハーバーサイクルで求めた場合、大小関係はボルン・マイヤー式で求めた場合と同じ傾向になるが、二つの方法で求めた格子エネルギーの差はCsClよりもCsIの方が大きくなる。その理由を答えなさい。なお、必要であればポーリングによる電気陰性度の値 $\chi_{\text{Cs}}$ : 0.79、 $\chi_{\text{Cl}}$ : 3.16、 $\chi_{\text{Br}}$ : 2.96、 $\chi_{\text{I}}$ : 2.66を参考にしなさい。

## 2 (その1)

問1 洋白は、銅と亜鉛とニッケルの合金で、銅が50%から70%、亜鉛が10%から30%、ニッケルが5%から30%の割合で含まれる。この洋白の元素分析に関する次の(1)～(5)に答えなさい。

(1) 洋白を  $4.00 \times 10^{-1}$  g 含む塩酸溶液  $1.00 \times 10^{-1}$  dm<sup>3</sup> がある。この溶液から亜鉛を陰イオン交換樹脂を用いて分離したい。図1を参考にして、どのような濃度の塩酸溶液で行うのが最も効果的であるか答えなさい。また、その濃度の塩酸溶液からバッチ法(一定体積の溶液に一定量のイオン交換樹脂を加え攪拌する方法)により亜鉛を99%以上分離するために必要な陰イオン交換樹脂の量[g]を答えなさい。

(2) 洋白の塩酸溶液から陰イオン交換樹脂を用いて亜鉛を除いた後の溶液から銅を選択的に沈殿分離する方法を答えなさい。

(3) 洋白の塩酸溶液から亜鉛と銅を除いた溶液に残ったニッケルを次のように定量した。

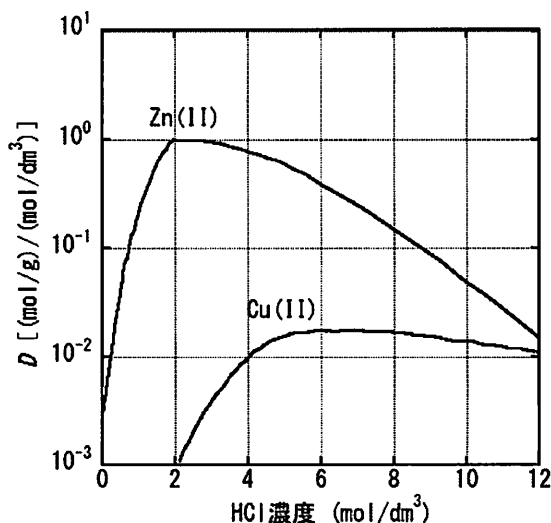


図1 金属塩化物錯体の陰イオン交換樹脂への分配比(D)と塩酸濃度の関係. Ni(II)はすべてのHCl濃度において吸着しない。

洋白の塩酸溶液から亜鉛と銅を除いた溶液を適切に調製した後、ジメチルグリオキシム溶液を添加し、生成した沈殿をろ過により分離した。この沈殿を希塩酸で溶解して  $1.00 \times 10^{-1}$  dm<sup>3</sup> とした溶液を  $1.00 \times 10^{-2}$  dm<sup>3</sup> 分取し、 $2.0 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup> の EDTA 溶液を  $5.00 \times 10^{-2}$  dm<sup>3</sup> 加えた。この溶液を  $4.0 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup> の亜鉛溶液で滴定したところ、 $1.000 \times 10^{-2}$  dm<sup>3</sup> 加えた時に終点に達した。

この定量実験で得られる洋白中のニッケルの質量濃度を求めなさい。ただし、ニッケルの原子量は58.7とする。

(4) 洋白中のニッケルの定量実験を10回繰り返し、統計処理により得られたニッケルの質量濃度は、 $(8.5 \pm 0.8)\%$  [誤差は標準偏差]であった。別途に定量した洋白試料中の亜鉛の質量濃度は、 $(29.6 \pm 0.6)\%$  [誤差は標準偏差]であった。洋白の元素組成は、亜鉛、銅、ニッケルのみと仮定したときの、銅の質量濃度を誤差とともに求めなさい。

(5) 洋白試料に含まれる不純物元素を同定並びに定量する事ができる機器分析法を一つ挙げ、その原理を説明しなさい。また、その分析法の特徴を2つ答えなさい。

## 2 (その2)

問2 以下の文章を読んで次の(1)～(4)に答えなさい。

ある電気伝導度測定用セルに  $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$  の塩化カリウム水溶液を満たし、ある温度で電気抵抗を測定したところ、 $26.9 \Omega$  であった。同じセルに  $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$  の酢酸水溶液を満たし同じ温度で電気抵抗を測定したところ、 $700 \Omega$  であった。

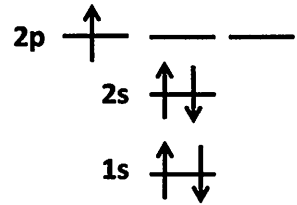
- (1) 用いたセルの極板面積を  $A$ 、電極間の距離を  $l$  とする。また溶液の電気抵抗を  $R$  とすると、溶液の電気伝導率  $\kappa$  は、 $\kappa = l / (AR)$  と書ける。塩化カリウム水溶液の電気伝導率が  $0.13 \Omega^{-1} \text{ dm}^{-1}$  であるとき、酢酸水溶液の電気伝導率を求めなさい。
- (2) 酢酸水溶液のモル伝導率  $\Lambda = \kappa / c$  ( $c$  はモル濃度) を求めなさい。
- (3) 酢酸水溶液の極限モル伝導率  $\Lambda^\infty$  が  $400 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^2$  であるとき、酢酸の解離度  $\alpha$  を求めなさい。ただし極限モル伝導率とは、無限希釈におけるモル伝導率である。
- (4) 酢酸水溶液の平衡定数を求めなさい。

**3** (その1)

問1 以下の(1)、(2)に答えなさい。

(1) パウリの排他原理を、50字以内で説明しなさい。

(2) ホウ素原子(B)の基底状態の電子配置図の一つは、右図のように描かれる。上向きと下向きの矢印はそれぞれ $\alpha$ スピンと $\beta$ スピンの電子を表す。これにならい、酸素原子イオン( $O^+$ )の基底状態として考えられる電子配置の図を描きなさい。



問2 座標変数を $\tau$ とした関数  $\Psi_I(\tau)$  ( $I = 0,1,2,\dots$ )が、ハミルトニアン $\hat{H}$ の固有関数であるとする。すなわち、

$$\hat{H}\Psi_I(\tau) = E_I\Psi_I(\tau) \quad (I = 0,1,2,\dots) \quad \dots \quad \textcircled{1}$$

である。ただし、

$$E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq \dots \quad \dots \quad \textcircled{2}$$

である。また、 $\textcircled{A}\Psi_I(\tau)$ は、正規直交系 (規格化直交系)を成している。以下の(1)、(2)に答えなさい。

(1) 下線部 $\textcircled{A}$ が示す内容を、式で表しなさい。

(2) 任意の規格化された波動関数 $\Phi$ の状態のエネルギー期待値 $\varepsilon(\Phi)$ は

$$\varepsilon(\Phi(\tau)) = \int \Phi(\tau)^* \hat{H} \Phi(\tau) d\tau \quad \dots \quad \textcircled{3}$$

で与えられる。 $\Phi(\tau)^*$ は $\Phi(\tau)$ の複素共役である。 $\Phi(\tau)$ は $\Psi_I(\tau)$ の線形結合で表すことができることに注意して、 $\varepsilon(\Phi(\tau))$ が最低固有エネルギー $E_0$ を下回ることがないことを証明せよ。

3 (その2)

問3 二つの原子 A と B の規格化された原子軌道を  $\chi_A$ 、 $\chi_B$  とする。これらからなる分子軌道と軌道エネルギーに関する以下の文章を読んで、(1) ~ (5) に答えなさい。ただし、原子軌道、分子軌道は実数の関数とする。

下の式④のように、①分子軌道を原子軌道の線形結合で近似する。

$$\phi = C_A \chi_A + C_B \chi_B \quad \dots \text{④}$$

有効1電子ハミルトニアン  $\hat{h}$  を用いると、クーロン積分は、 $\alpha_A = \int \chi_A \hat{h} \chi_A d\tau$  及び  $\alpha_B = \int \chi_B \hat{h} \chi_B d\tau$  である。今、原子 A と B が十分離れており、 $\alpha_A$  と  $\alpha_B$  はそれぞれ原子軌道  $\chi_A$  と  $\chi_B$  のエネルギーとみなすことができる。また重なり積分は無視できる。分子軌道  $\phi$  のエネルギーの期待値を  $\varepsilon$  とし、変分法を用いると次の連立方程式が得られる。

$$\begin{cases} C_A(\alpha_A - \varepsilon) + C_B\beta = 0 \\ C_A\beta + C_B(\alpha_B - \varepsilon) = 0 \end{cases} \quad \dots \text{⑤}$$

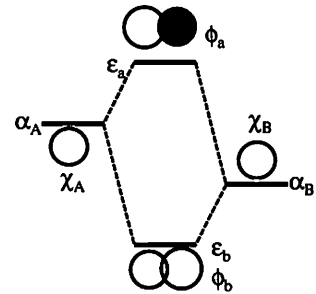


図1 軌道とエネルギー準位

ただし、②βは共鳴積分である。式⑤に基づく③永年方程式を解いて  $\varepsilon$  を、さらに分子軌道の規格化条件から  $C_A$  と  $C_B$  を定めることができる。 $\alpha_A$  と  $\alpha_B$  はともに負で、図1のように  $\alpha_B < \alpha_A$  とする。

- (1) 下線部①の近似を何というか、略称を答えなさい。
- (2) 下線部②の共鳴積分を式で表しなさい。
- (3) 下線部③の永年方程式を記しなさい。
- (4) 原子軌道より不安定化する分子軌道を  $\phi_a$ 、安定化する分子軌道を  $\phi_b$  とする。各分子軌道のエネルギー  $\varepsilon_a$ 、 $\varepsilon_b$  をそれぞれ求めなさい。
- (5) 式⑤から
 
$$\frac{C_B^2}{C_A^2} = \frac{\varepsilon - \alpha_A}{\varepsilon - \alpha_B} \quad \dots \text{⑥}$$
 となることを示しなさい。
- (6) 式⑥を参考にして  $C_A^2$  と  $C_B^2$  の大小関係を考察し、結合性軌道を占有する電子の密度は原子 A と B のどちらに偏るか、説明しなさい。

4

(その1)

熱平衡状態において二つの相が共存するとき、二相間に界面が生じる。以下では、多成分系の界面の熱力学を考える。界面上の閉じた二次元領域の面積は、界面張力の働きで、できるだけ小さくならうとする。そのため、界面についての熱力学第1法則は

$$dU = TdS + \gamma dA + \sum_i \mu_i dN_i \quad (1)$$

で与えられる。ただし、 $U$ は界面の内部エネルギー、 $T$ は温度、 $S$ は界面のエントロピー、 $\gamma$ は界面張力、 $A$ は界面の面積、 $\mu_i$ は分子種 $i$ の化学ポテンシャル、 $N_i$ は界面にある分子種 $i$ の分子数である。次の問1～問7に答えなさい。ただし、途中の計算過程も示しなさい。

問1 共存する二つの相の温度 $T$ とすべての化学ポテンシャル $\mu_i$ は等しい。そのため、これらと面積 $A$ を独立変数とする界面の熱力学関数 $\Omega(T, \mu_i, A)$ を考えるのが便利であり、具体的には以下で与えられる。

$$\Omega = U - TS - \sum_i \mu_i N_i \quad (2)$$

すると、 $\Omega$ の微小変化(全微分)は以下で与えられることを、式①と②を用いて示しなさい。

$$d\Omega = -SdT + \gamma dA - \sum_i N_i d\mu_i \quad (3)$$

問2 式③から導かれるマクスウェルの関係式を一つ示しなさい。

問3 界面の熱力学関数 $\Omega(T, \mu_i, A)$ は、単位面積あたりの自由エネルギー $g(T, \mu_i)$ を用いて、次の形に書くことができる。

$$\Omega(T, \mu_i, A) = Ag(T, \mu_i) \quad (4)$$

このことから、状態量 $\Omega$ 、 $g$ 、 $T$ 、 $\mu_i$ 、 $A$ がそれぞれ示量性または示強性のいずれであるかを答えなさい。

問4  $g(T, \mu_i)$ の微小変化 $dg$ を、 $T$ と $\mu_i$ を独立変数として表しなさい。また、この結果と式④を用いて、 $\Omega$ の微小変化 $d\Omega$ を求めなさい。

問5 式③と問4の結果を用いて、以下の三つの関係式が成り立つことを示しなさい。

$$g = \gamma \quad \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{\mu_i} = -\frac{S}{A} \quad \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_i}\right)_T = -\Gamma_i \quad (5)$$

ただし、 $\Gamma_i = N_i/A$ は界面過剰量と呼ばれる。

問6 式④と⑤より $\Omega = Ag$ が成り立つ。この結果と式③から、界面に対する以下のギブズ・デュエムの関係式が導かれることを示しなさい。

$$Ad\gamma = -SdT - \sum_i N_i d\mu_i \quad (6)$$



4

(その2)

問7 二成分溶液の気液界面を考える。希薄溶液の場合、溶質の化学ポテンシャルは  $\mu_2(T, n_2) = \mu_2^0(T) + k_B T \ln n_2$  で与えられる。ただし、 $\mu_2^0(T)$  は温度のみの関数、 $k_B$  はボルツマン定数、 $n_2$  は溶質の数密度である。このとき、微係数  $(\partial\gamma/\partial n_2)_T$  を式⑤で定義された界面過剰量  $\Gamma_2$  および  $n_2$  を用いて表しなさい。

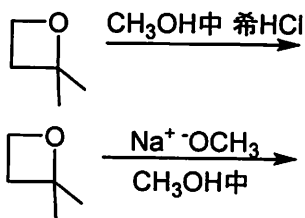
問1 以下の(1)、(2)に答えなさい。

(1) 酢酸 ( $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ) とギ酸メチル ( $\text{HCO}_2\text{CH}_3$ ) は同じ分子式  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  をもつが、沸点は酢酸 ( $118^\circ\text{C}$ ) の方がギ酸メチル ( $32^\circ\text{C}$ ) より高い。その理由を説明しなさい。

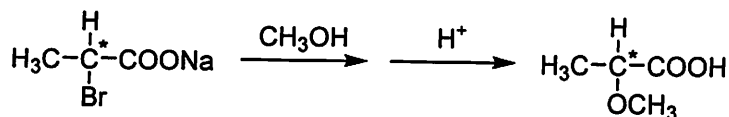
(2) 光学活性な (*R*)-4-メチル-3-ヘキサノンにナトリウムエトキシドを作用させると、光学活性が失われる。その理由を説明しなさい。

問2 以下の(1)～(3)に答えなさい。

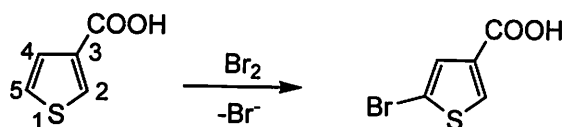
(1) 次の反応の主生成物を書きなさい。



(2) 次の反応では、不斉炭素の立体配置が保持される。そのことを示す反応機構を曲がった矢印を用いて書きなさい。

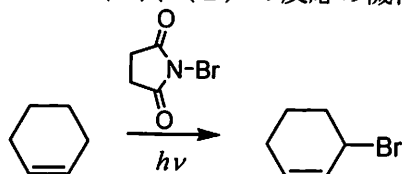


(3) チオフェン誘導体の求電子置換反応は、一般に2位または5位で優先的に進行する。下記のとチオフェン-3-カルボン酸のモノブロモ化は5-ブロモ-3-チオフェンカルボン酸だけを与える。2位および5位でのモノブロモ化におけるそれぞれの反応中間体の共鳴構造式を書き、5位での反応が優先される理由を説明しなさい。

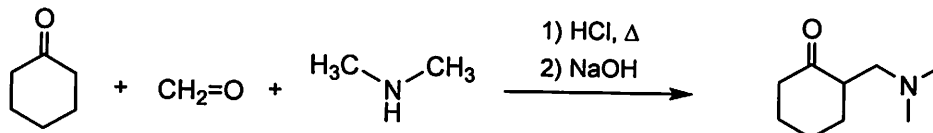


問3 以下の(1)、(2)の反応の機構を曲がった矢印を用いて書きなさい。

(1)



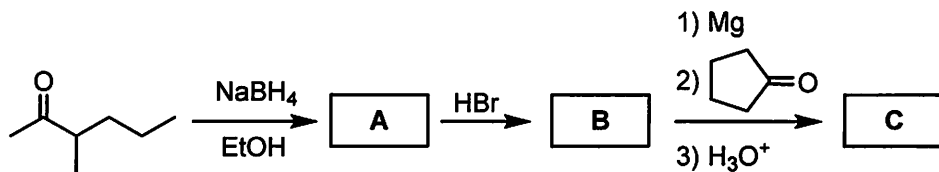
(2)



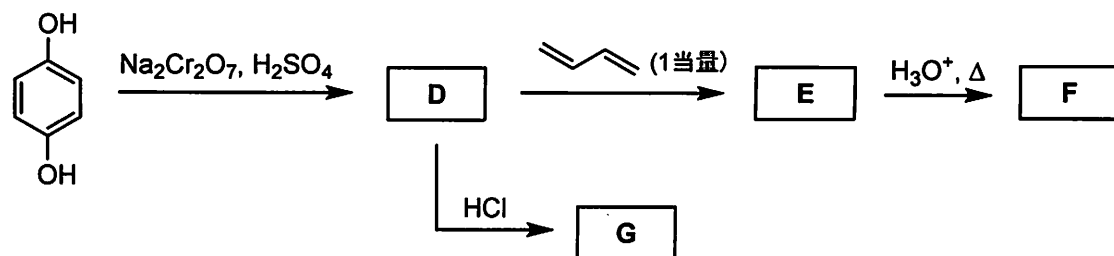
6 (その1)

問1 次の(1)～(3)の反応の **A** ～ **I** に当てはまる化合物の構造式を書きなさい。

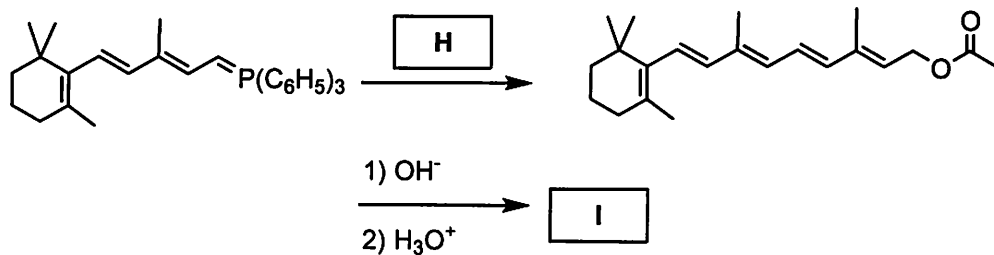
(1)



(2)

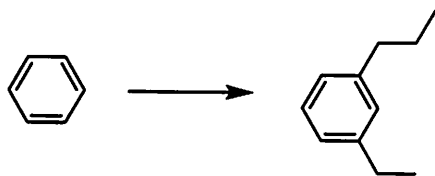


(3)

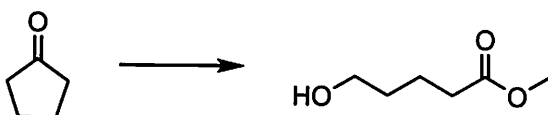


問2 次に示す(1)～(3)の出発物質から目的物を合成する反応式を書きなさい。(一段階で合成できるとは限らない。)

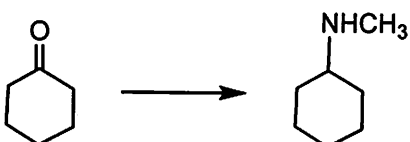
(1)



(2)

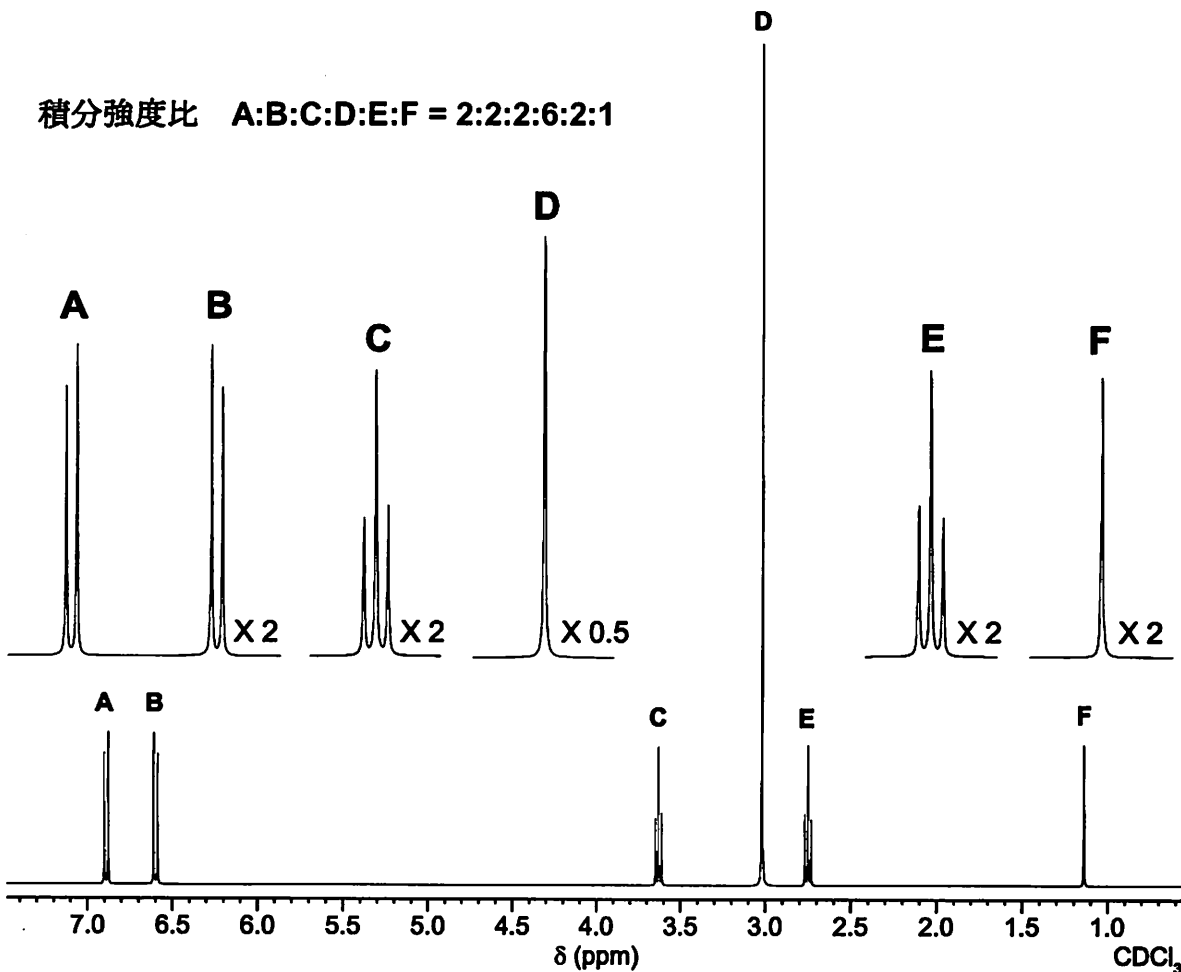


(3)



6 (その2)

問3 分子式が  $C_{10}H_{15}NO$  であるベンゼン2置換体  $X$  の  $^1H$ -NMR スペクトルを下に示した。シグナル  $A \sim F$  の積分強度比、および拡大図も示してある。シグナル  $F$  は  $D_2O$  を加えると消失する。以下の問いに答えなさい。



- (1) シグナル  $A$  および  $B$  は、いわゆる「環電流効果」によって大きく低磁場シフトしている。ベンゼン環における環電流効果について述べた次の文章中の  $\boxed{\text{ア}}$   $\sim$   $\boxed{\text{ウ}}$  に当てはまる最も適した語を語群より選び書きなさい。

[ 語群：同方向、逆方向、 $\sigma$ 電子、 $\pi$ 電子、遮蔽、非遮蔽 ]

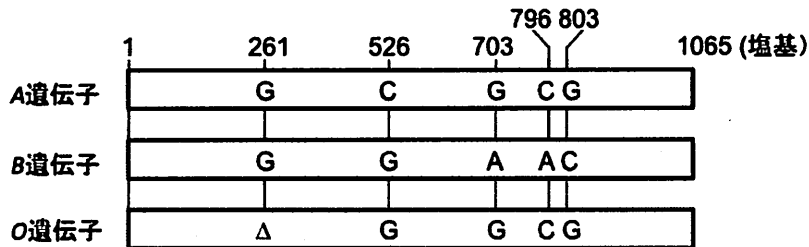
ベンゼン環中の  $\boxed{\text{ア}}$  は外部磁場に応答して環状の誘起電流を生じる。ベンゼン環の水素原子の位置での誘起磁場の方向は外部磁場と  $\boxed{\text{イ}}$  であるため、有効磁場は外部磁場より大きくなる。すなわち、ベンゼン環の  $^1H$  核は  $\boxed{\text{ウ}}$  効果を受けて、より高い周波数（低磁場）で共鳴する。

- (2) シグナル  $C$  とスピン結合で結ばれているシグナルはどれか  $A \sim F$  から選びなさい。
- (3) 化合物  $X$  の構造式を示しなさい。

次の文章を読んで、以下の問1～8に答えなさい。

糖鎖とは、各種の糖が **A** 結合によってつながった一群の化合物を指す。結合した糖の数は2つから数万まで様々であり、10個程度までのものを **B** と呼ぶ。多数のグルコース分子が直線上に結合したアミロースやセルロースは多糖に分類される。糖鎖は糖同士だけでなく、蛋白質や脂質と結合して多様な分子を作り出す。これら、糖蛋白質や **C** は生体内で重要な生理作用を担う。

ABO型血液型は赤血球表面に存在する糖鎖の構造によって決定される。A型のヒトはN-アセチルガラクトサミン転移酵素をコードする遺伝子(A遺伝子)をもっており、B型のヒトはガラクトース転移酵素をコードする遺伝子(B遺伝子)を、AB型のヒトは両方の遺伝子をもっている。①A遺伝子とB遺伝子を比較すると4カ所の塩基に違いが見られ、②O型の対応する遺伝子領域(O遺伝子)を調べると、261番目のGが欠失していた。A遺伝子、B遺伝子、O遺伝子領域を下図に示す。



△は欠失を示す

問1 A～Cに当てはまる最も適切な用語を以下の語群から選びなさい。

語群： アミロイド、グリコシド、デキストリン、リポフェクション、オリゴ糖、糖脂質、複合糖、コンドロイチン、還元糖

問2 蛋白質への糖鎖付加の過程は細胞小器官のどこで起こっているか記しなさい。

問3 蛋白質への糖鎖付加が、どのような分子機構で行われるのか記述しなさい。

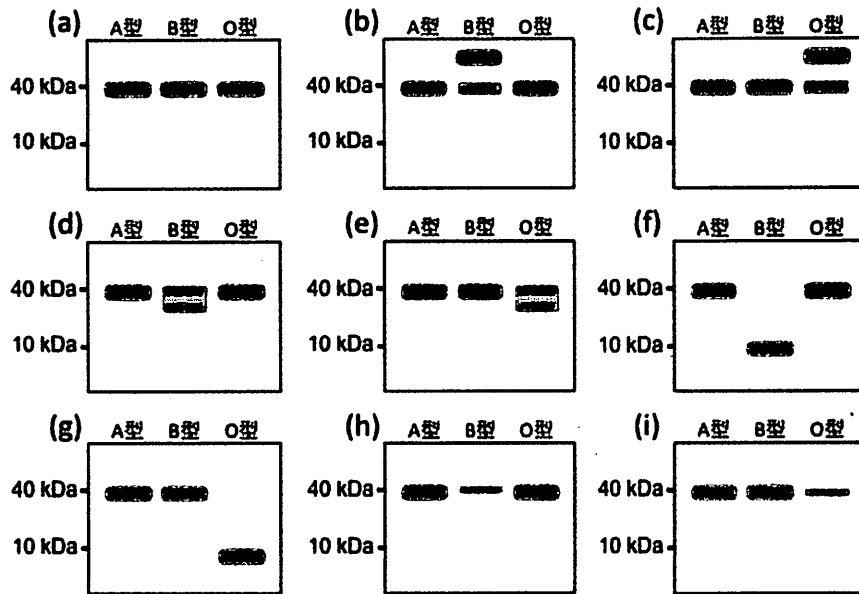
問4 細胞表面に存在する糖鎖の果たす役割について、記述しなさい。

問5 下線部①に関して、A遺伝子とB遺伝子には4カ所の違いが見られるが、この違いがどのようにして転移酵素の活性の違いにつながったのか、100字程度で記述しなさい。

問6 下線部②に関して、O遺伝子中には1塩基の欠失変異があるが、この欠失により酵素蛋白質はどのように変化したか、100字程度で記述しなさい。

7 (その2)

問7 A遺伝子、B遺伝子、およびO遺伝子から発現している蛋白質を、転移酵素蛋白質のN-末端領域50残基を認識する抗体を用いてウェスタンブロット法で解析した。期待される結果を以下の選択肢より選び、その理由を答えなさい。

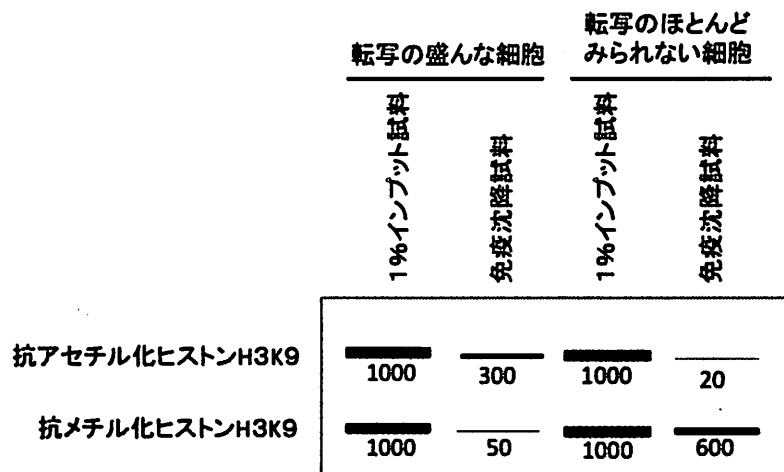


問8 日本では、前駆体に糖を付加する酵素蛋白質をコードする遺伝子の存在比は、A遺伝子:B遺伝子:O遺伝子=3:2:5である。日本に存在するA型、B型、O型、AB型のヒトの存在比を計算しなさい。

問1 次の文章を読んで、以下の(1)～(5)の問いに答えなさい。

真核生物の DNA はヒストン蛋白質と相互作用し、クロマチン構造を形成する。①クロマチン構造の制御には、ヒストン蛋白質の翻訳後修飾や ATP 依存性クロマチンリモデリング因子が関わっている。クロマチン構造は、遺伝子の転写調節に重要な役割を果たしている。ある細胞には、遺伝子 A の転写が活発な細胞と、転写がほとんどみられない細胞とが存在する。転写が活発な細胞と、ほとんど転写がみられない細胞では、ゲノム配列に差異はなく、転写状態は細胞分裂を経ても維持される。このような遺伝子発現制御や維持の仕組みは②エピジェネティクスと呼ばれる。

遺伝子 A の領域のヒストンの翻訳後修飾を調べる為に、以下の実験を行った。転写が活発な細胞と、ほとんど転写がみられない細胞とを等量回収し、それぞれ③ホルムアルデヒド固定し、細胞抽出液を作製した。細胞抽出液から、抗アセチル化ヒストン H3K9 抗体または抗メチル化ヒストン H3K9 抗体を用いて免疫沈降を行い、共沈降した DNA を精製した(免疫沈降試料と定義)。免疫沈降に用いた体積分率 1% に相当する細胞抽出液からも、DNA を精製した(1%インプット試料と定義)。これらの DNA をセルロース膜上に結合して、遺伝子 A 領域に対応する <sup>32</sup>P 標識した DNA プローブを用いてハイブリダイゼーションを行った。下にその結果を示した。



遺伝子 A 領域に分布するヒストン蛋白質の翻訳後修飾の定量ハイブリダイゼーションシグナルの下の数値はバンド強度の相対値を表す

(1) 下線部①のクロマチン構造の制御機構について、ヒストン蛋白質の翻訳後修飾による機構と ATP 依存性リモデリング因子による機構について分子機構を説明し、それらの機構がどのように連携しているのか説明しなさい。

(2) 下線部②のエピジェネティクスと呼ばれる遺伝子発現の制御と維持の仕組みについて説明しなさい。

(3) 下線部③のホルムアルデヒド固定によって、DNA や蛋白質にどのような化学反応が起こったのか説明しなさい。

(4) 上図の実験データを用いて、転写が活発な細胞とほとんど転写がみられない細胞における、抗アセチル化ヒストン H3K9 抗体と抗メチル化ヒストン H3K9 抗体による免疫沈降の効率を% (パーセント) で計算しなさい。

(5) 遺伝子 A 領域に分布するヒストン蛋白質の翻訳後修飾の定量的データに基づいて、ヒストンの翻訳後修飾が転写の状態にどのように影響するのか考察しなさい。

問2 次の文章を読んで、以下の (1) ~ (3) の問いに答えなさい。

紫外線は、DNA の④塩基、特にピリミジン塩基の間を架橋する反応を引き起こす。この反応の結果、⑤DNA 複製や転写が阻害され細胞死に至る。紫外線が引き起こすこのような DNA 損傷は、ヌクレオチド修復によって修復される。DNA 損傷にตอบสนองして⑥細胞周期チェックポイントが活性化する。DNA の修復が完了した後に、細胞周期チェックポイントは解除され、細胞周期が再開される。

(1) 下線部④に関して、DNA に含まれる塩基をすべて答えなさい。その中のピリミジン塩基をすべて選びなさい。

(2) 下線部⑤に関して、複製ポリメラーゼによる DNA 複製が、鋳型鎖にある損傷によって阻害される分子機構について、複製ポリメラーゼがもつ正確な複製機構に基づき考察し、正確な複製機構がどのように損傷鎖の複製を阻害するのか、説明しなさい。

(3) 下線部⑥に関して、細胞周期チェックポイントにはどのようなものがあるのか3種類挙げ、それぞれの役割を簡単に答えなさい。