

平成19年度
九州大学大学院理学府
分子科学専攻・凝縮系科学専攻（化学コース）
入学試験問題

化 学

(13:30 ~ 16:30)

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、構造化学、分析化学、生物化学の問題用紙は各3枚、物理化学は4枚である。
「はじめ」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ので切り離すので、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、構造化学、物理化学、分析化学、生物化学のいずれかを記入する。記入漏れがある場合、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) 解答用紙は、各科目、以下の枚数である。
無機化学：3枚、有機化学：3枚、構造化学：3枚、
物理化学：3枚（うち専用解答用紙2枚）、分析化学：4枚、生物化学：2枚
問題ごとにそれぞれ別の解答用紙に解答すること。
物理化学の問題2と3は専用の解答用紙に解答すること。
構造化学の問題3、4、物理化学の問題3の3A、3Bは、それぞれ選択問題であるので注意すること。
- 6) 配布された解答用紙12枚（うち2枚は物理化学の専用解答用紙）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(a)、(b)の問いに答えよ。

(a) 以下の(1)～(5)の事象の理由を簡潔に説明せよ。

(1) アルカリ金属ハロゲン化物を溶融した液体にアルカリ金属水素化物を溶解させて電気分解を行うと水素が発生する。

(2) NaClO_4 は KClO_4 より水への溶解度が非常に高い。

(3) アルカリ金属元素の原子の第一イオン化エネルギーは、原子番号が大きくなるほど小さくなる。

(4) タリウム(I)はタリウム(III)より化学反応性が低い。

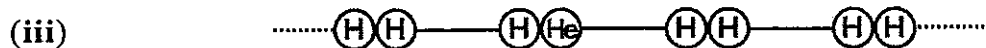
(5) ヨウ素は水にほとんど溶けないが、ヨウ化カリウム水溶液には良く溶ける。

(b) 窒素の塩化物は三塩化物 (NCl_3) しか存在しないが、リンでは三塩化物 (PCl_3) に加えて五塩化物 (PCl_5) も存在する。 NCl_3 、 PCl_3 、 PCl_5 分子の構造を化学結合の立場から説明せよ。

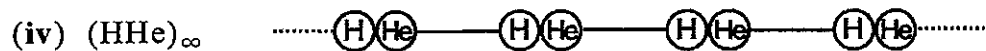
2. 下の2つの図に、(i) 水素原子と (ii) 水素分子が直線的に等間隔で並んで結合した仮想的な一次元鎖状(無限鎖状)物質を示した。(i)の原子間の原子軌道どうし、ならびに(ii)の分子間の分子軌道どうしは、いずれも十分に重なり合っているものとし、電子間の反発(電子相関)は無視する。
次の(a)~(f)の問いに答えよ。



- (a) (i)、(ii)それぞれの一次元鎖状物質の定性的なエネルギー・バンド図を示せ。図にはフェルミ準位(E_F)の位置も示すこと。
- (b) 電気伝導性の点から(i)、(ii)の一次元鎖状物質はそれぞれ導体(金属)になるか絶縁体になるか答えよ。
- (c) 下図(iii)のように、(ii)の水素原子のごく一部をヘリウム原子に置換した場合の定性的なエネルギー・バンド図をフェルミ準位(E_F)の位置も併せて示し、電気伝導性が(ii)の場合からどのように変わるか簡潔に述べよ。



- (d) (iii)のような原子の置換によってできる半導体を何型半導体と呼ぶか答えよ。
- (e) 水素分子の水素原子1つをヘリウム原子で置換した分子HHeの、分子軌道のエネルギー準位図を、構成原子のHとHeの原子軌道のエネルギー準位も含めて描き、電子を矢印で書き込んで電子配置を示せ。
- (f) 下図(iv)のようにHHe分子が一次元鎖状物質を形成した場合の定性的なエネルギー・バンド図をフェルミ準位(E_F)の位置も併せて示し、この分子に予想される電気伝導性について端的に述べよ。



3. 次の(a)～(d)の間に答えよ。

(a) 以下の錯体(1)～(4)の化学式を書き、錯イオンの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。

(1) ammonium tetrachloronickelate(II)

(2) sodium hexacyanoferrate(III)

(3) *cis*-bis(ethylenediamine)dinitritocobalt(III) nitrate

(化学式中の ethylenediamine は省略記号の en で表せ)

(4) potassium tetranitroplatinate(II)

(b) (a)の4つの錯体のうち光学異性体が存在するものを(1)～(4)の番号で答えよ。

(c) (a)の4つの錯体のうち常磁性の錯体を(1)～(4)の番号で答え、中心金属イオンの不対電子の数を書き、スピン・オンリーの式を用いてボーア磁子単位(B.M.)の有効磁気モーメントの値を小数点以下1桁目まで求めよ。

(d) 以下のコバルト(III)錯体の合成法の文章を読み、(1)～(4)の間に答えよ。

塩化コバルト(II) (2.2 g) と過剰の塩化アンモニウム (2.7 g) を水 (30 cm³) に溶解させ、これに過剰の濃アンモニア水 (15 cm³) と活性炭 (0.2 g) を加え、空気を液が赤色から黄褐色になるまで通じる (反応中に錯体の橙黄色微結晶の析出が始まる)。反応溶液を一夜放置し、析出した微結晶を活性炭と共にろ取して1～2%の希塩酸 (30 cm³) に温めながら溶解させ、液が温かいうちにろ過して活性炭を除き、ろ液に濃塩酸 (5 cm³) を加えて放置すると橙黄色結晶が析出する。

(1) この合成法における橙黄色錯体の生成反応を1つの化学反応式で示せ。

(2) 空気の役割を端的に述べよ。

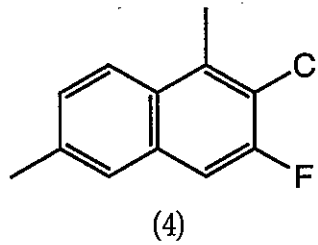
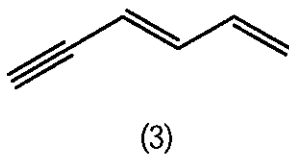
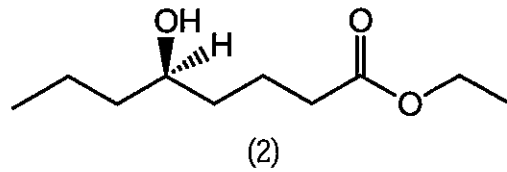
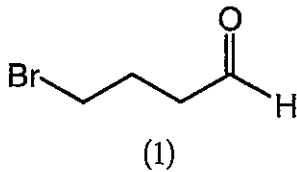
(3) この錯体の合成に、空気の代わりによく使用される化合物の名称と化学式を書け。

(4) 活性炭は触媒として働き、反応中間体の分解を促進することで橙黄色錯体を得られる。この反応中間体(錯イオン)の化学構造について簡潔に述べよ。

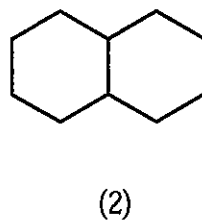
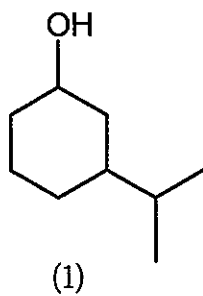
有機化学

1. 下の設問 (a) ~ (c) に答えよ。

(a) 次の化合物 (1)~(4) のIUPAC名 (和名でもよい) を記せ。ただし、立体異性体が存在する場合は化合物の立体化学がわかるように記せ。



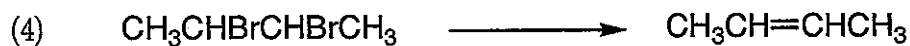
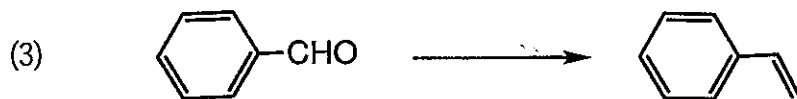
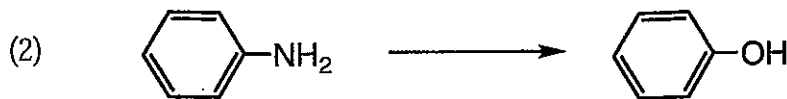
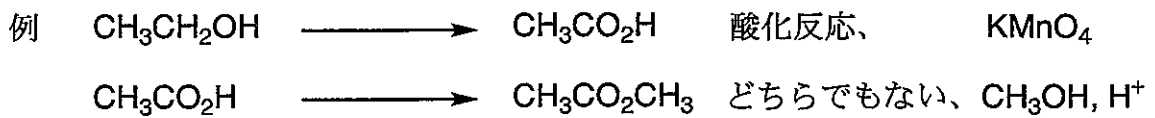
(b) 次の化合物 (1)、(2) にはそれぞれジアステレオマーが存在する。それぞれのジアステレオマーの最安定立体配座を、その立体化学がわかるように記せ。



(c) ブタンの C2 - C3 結合のまわりの回転の定性的なポテンシャルエネルギー図を書き、立体配座間の相対的安定性についてNewman投影式を用いて説明せよ。

2. 下の設問 (a)、(b) に答えよ。

(a) 次の反応 (1) ~ (4) において、出発物質の反応に関与する炭素原子の酸化数の変化を考慮して、酸化反応、還元反応、そのどちらでもない、のいずれにあたるかを、例にならって記せ。また、各反応に用いられる一般的な反応剤もあわせて記せ。

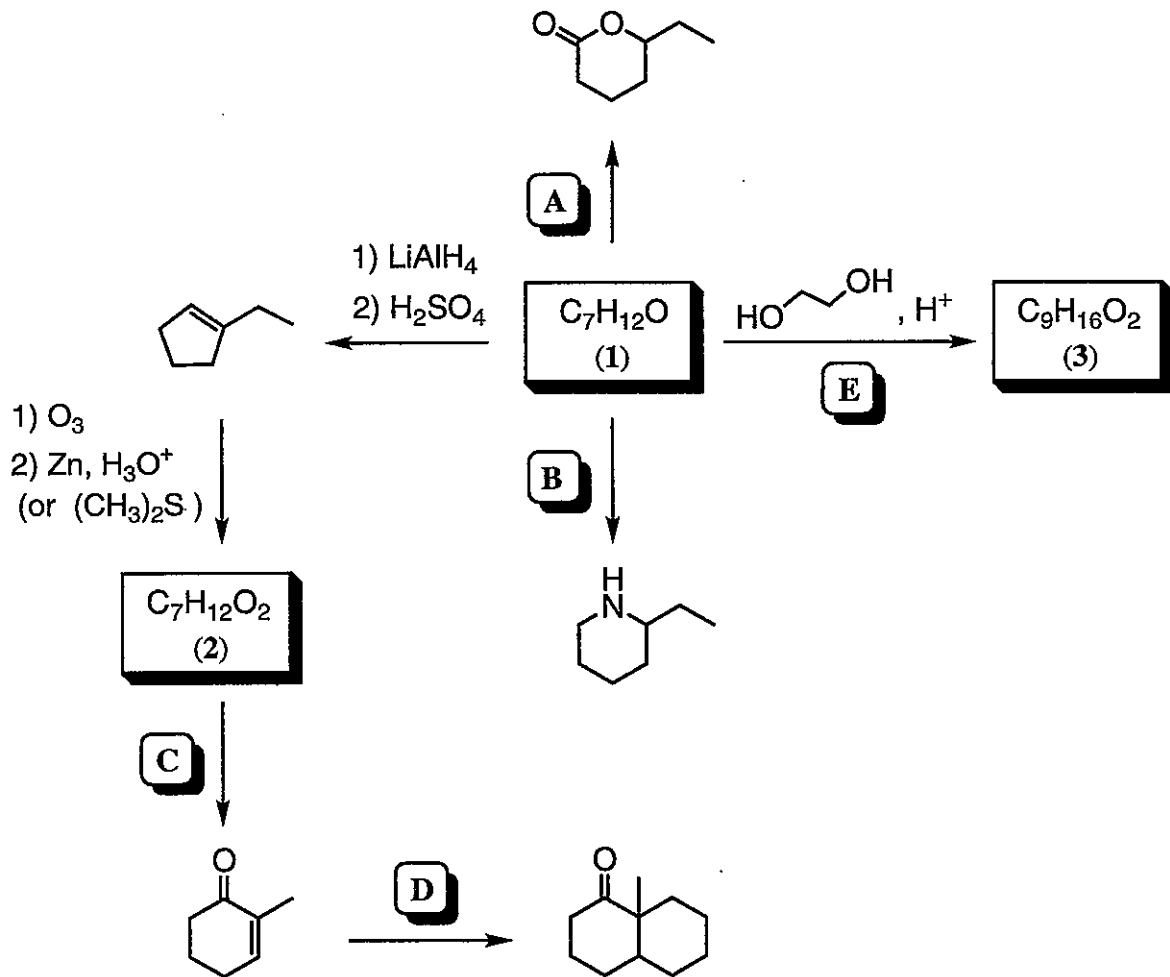


(b) トルエンを臭素化する反応として次の (1)、(2) の反応がある。それぞれの反応について、その反応中間体の共鳴構造式と生成物の構造式を記せ。

(1) 光照射下で臭素を作用させる反応

(2) 光を遮り、少量の鉄粉存在下で臭素を作用させる反応

3. 次の合成経路に関して、下の設問 (a) ~ (c) に答えよ。



(a) 化合物 (1) ~ (3) の構造式を記せ。

(b) 合成経路 A ~ D について、適切な反応剤および条件を記せ。ただし、変換に数段階を要する場合は、各段階の反応剤、条件、および生成物を記せ。

(c) 変換反応 E の反応機構を記せ。

構造化学

1. 位置座標 x および運動量 p_x に対応する量子力学的演算子は、それぞれ、 $\hat{x} = x$ および $\hat{p}_x = -i\hbar\partial/\partial x$ である。以下の問(a)~(g)に答えよ。
 - (a) 角運動量の z 成分は、 $L_z = xp_y - yp_x$ で表される。対応する演算子 \hat{L}_z を求めよ。
 - (b) 質量 m の粒子の運動エネルギー K_x を p_x を用いて表し、対応する演算子 \hat{K}_x を求めよ。
 - (c) \hat{p}_x や \hat{x} はエルミート演算子でなければならない。その理由を説明せよ。
 - (d) \hat{p}_x と \hat{x} は交換可能でないことを示せ。
 - (e) (d)の事実をふまえて、物理量 p_x と x の間にどのような関係があるか説明せよ。
 - (f) x 軸上にある粒子の運動量を測定したとき、得られる値 p_0 を求める方程式を書け。
 - (g) (f)の方程式の解は、 k を波数として $\psi = \exp(ikx)$ である。 p_0 はいかなる値をとるか。

2. 水素原子について以下の問(a)~(d)に答えよ。

- (a) 水素原子の Schrödinger 方程式を書き下せ。ただし、Hamiltonian の全ての項を書く事。また、陽子の運動エネルギーは考えないとする。
- (b) (a)の Schrödinger 方程式を解いて波動関数を求めると、この波動関数から電子状態を記述する3つの量子数があることが知られている。この3つの量子数の名称を述べ、その物理的意味とそれぞれ量子数が取り得る値を書け。ただし、電子のスピンは考えないとする。
- (c) 水素原子のエネルギーは縮退している。 $n = 2$ 状態と $n = 3$ 状態のエネルギーの縮退数を書け。これから、水素原子のエネルギーの縮退数を表す一般式を求めよ。
- (d) 水素様原子のエネルギー準位の公式 $E = -\frac{\mu Z^2 e^4}{8\epsilon_0^2 h^2 n^2}$ から、水素様原子の

Rydberg 定数の一般式を求めよ。水素原子の Balmer α 線の波長は $\lambda = 656.5$ nm であることが測定されている。これから重水素原子、三重水素原子 (トリチウム) と He^+ の Balmer α 線の波長を求めよ。ただし、 μ は換算質量で $\mu^{-1} = M^{-1} + m^{-1}$ (M : 原子核質量、 m : 電子質量)。

次の3と4から1問選択し、以下の問いに答えよ。

3. C原子3個の π 電子系アリルラジカルについて(a)~(c)に答えよ。

- (a) この分子のヒュッケル分子軌道 (MO) および MO エネルギーを求めよ。
- (b) 全 π 電子エネルギーを求めよ。
- (c) どの原子上に電子が多く集まっているか、またどの結合が強いか述べよ。

4. 分子の振動回転について以下の問(a)~(c)に答えよ。ただし、答えに現れた平方根は開かずそのまま書いてよい。

$$\text{Planck 定数: } h = 7 \times 10^{-34} \text{ Js, } \quad \text{光速: } c = 3 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$$

- (a) CO_2 分子の振動モードを図示し、どのモードが赤外活性かを述べ、その理由も書け。
- (b) H^{79}Br あるいは H^{81}Br の遠赤外スペクトルでは 16.9 cm^{-1} の間隔の線スペクトル系列が観測される。この時、 H^{79}Br 分子の慣性モーメントと核間距離を求めよ。
- (c) H^{35}Cl の振動数は $8.7 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ で与えられる。 H^{35}Cl 分子と H^{37}Cl 分子の赤外吸収波長の差をナノメートル (nm) 単位で求めよ。ただし、 H^{35}Cl 分子と H^{37}Cl 分子の結合力定数は同じと仮定する。

物理化学

1. 反応の標準状態 (298 K、1 atm) におけるエンタルピー変化やエントロピー変化は、それぞれ、標準生成エンタルピー ΔH_f° と標準エントロピー S° を用いて計算することができる。表はいくつかの物質の ΔH_f° と S° の値を示している。以下の問(a)~(c)に答えよ。

物質	状態	$\Delta H_f^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$S^\circ / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
CH ₃ OH	液体	-239	127
O ₂	気体	0	206
CO ₂	気体	-394	214
H ₂ O	気体	-242	189
H ₂ O	液体	-286	70

- (a) 表の値を用いて、液体のメタノールの燃焼反応の標準状態におけるエンタルピー変化 ΔH° 、エントロピー変化 ΔS° 、ギブス(自由)エネルギー変化 ΔG° を求めよ。なお、 ΔH° と ΔG° の単位は kJ mol^{-1} 、 ΔS° の単位は $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ とし、数値は小数点以下を四捨五入せよ。
- (b) (a)の反応の体積変化による仕事以外の仕事を、電池を組んで電気的エネルギーとして取り出すことを考える。この電池のマイナス極の電極表面ではメタノールと水が1対1の反応をする。電池のプラス極とマイナス極のそれぞれの電極で起こる反応の反応式を記せ。
- (c) ファラデー定数 F を 96500 C mol^{-1} とし、(b)の電池の標準状態における起電力を、計算式を示した上で計算せよ。なお、起電力の単位はV (ボルト) とし、数値は有効数字3桁とせよ。

2. 気-液平衡に関する以下の問(a)、(b)に答えよ。ただし、純物質に対して記号*を、気相および液相を表すためにそれぞれGおよびLを上付き文字として用いよ。

(a) 純物質 A からなる系を考える。以下の問(1)~(3)に答えよ。

(1) 純物質 A の化学ポテンシャル μ_A^* の全微分式を書け。

(2) 圧力 p_1 においてこの物質の沸点は T_1 である。このことを、化学ポテンシャル μ_A^* vs. 温度 T 図を解答用紙の図 1 に描くことによって示せ。また、(1)で示した全微分式を基に、そのように描いた根拠も記述せよ。ただし、考えている温度範囲は狭く、 μ_A^* vs. T の関係は直線で近似できるものとする。

(3) 系の圧力が p_2 に上昇した場合、物質 A の沸点 T_2 はどの様になるかを、(2)と同様に根拠を示しながら、 μ_A^* vs. T 図を解答用紙の図 2 に描くことによって示せ。

(b) 物質 A (成分 A) に不揮発性の非電解質 B (成分 B) を微量加えて理想希薄溶液を調製した。以下の問(1)、(2)に答えよ。

(1) 溶液の沸点 T_3 は純物質 A の沸点 T_1 に比べてどう変化するか。成分 A の化学ポテンシャル μ_A の表式を書き示したうえで、 μ_A vs. T 図を解答用紙の図 3 に描き、それを用いて説明せよ。ただし、溶液中の成分 B のモル分率を x_B とする。

(2) 沸点の差 $T_3 - T_1$ とモル分率 x_B との間に成り立つ関係は束一的性質と呼ばれるものである。束一的性質とは何かを説明し、 $T_3 - T_1$ と x_B との間にその性質が成り立つことを導き出せ。ただし、成分 A のモルエンタルピーとエントロピーの温度依存性は無視できるとする。

3. 次の問題の 3A と 3B のうち、どちらか一方に答えよ（解答用紙に記載の問題番号のうち、選択した問題番号を○で囲むこと）。両方の解答の記入がある場合にはどちらも採点の対象とならない。

3A. 単原子分子 N 個が温度 T 、体積 V の容器に入っている理想気体（完全気体）を考える。 V と N は十分に大きいとして、以下の問(a)~(d)に答えよ。必要ならば $\int_0^{\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}/2$ および $\ln N! = N \ln N - N$ としてよい。

- (a) 系のカノニカル（正準）集団分配関数 $Z_N(T, V, N)$ を、気体分子の分子分配関数 z および N を用いて表せ。
- (b) 長さ X の 1 次元の容器の中で自由に運動できる質量 m の粒子のエネルギー準位は、 $E_n = n^2 h^2 / 8mX^2$ (n は量子数で $n=1, 2, \dots$) である。分子の質量を m として、分子分配関数 z を求めよ。エネルギー準位は連続であるとみなしてよい。必要ならば $\Lambda \equiv h / \sqrt{2\pi mkT}$ の記号を用いよ。
- (c) ヘルムホルツ（自由）エネルギー F と $Z_N(T, V, N)$ の関係式を書き、この式に基づいて $pV = NkT$ が成立することを示せ。
- (d) 圧力が p であるときの気体成分の化学ポテンシャル μ を求めよ。さらにこの式から、化学ポテンシャルの標準項を求めよ。

3B. 可逆1次気相反応 $A \xrightleftharpoons[k_-]{k_+} B$ の平衡に近いときの反応速度を考える。

ここで、 k_+ および k_- は速度定数を表している。反応混合物は体積 V の理想気体（完全気体）とし、一定の温度 T および一定の圧力 p に保たれているとする。以下の問(a)~(e)に答えよ。ただし、化学種 i のモル濃度を $[i]$ 、化学種 i の平衡時のモル濃度（平衡濃度）を $[i]_{\text{eq}}$ とし、必要ならば、気体定数を R とせよ。

(a) 反応速度 v を反応進行度 ξ によって $v = \frac{d(\xi/V)}{dt}$ と定義し、この反応の速度式を書き表せ。

(b) 単位体積あたりの反応進行度 ξ/V の平衡値からの偏り $\Delta(\xi/V)$ を A の濃度と平衡濃度、および B の濃度と平衡濃度を用いてそれぞれ表せ。

(c) 平衡に近づく（ $\Delta\xi$ がゼロに近づく）速度は $\Delta\xi$ にどのように依存しているか、速度定数によって表されるその関係式を導出せよ。

(d) 反応の親和力 A_r は、 $A_r = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}$ と表される。ここで、 G は反応混合物のギブズ（自由）エネルギーである。この反応の親和力 A_r を A と B の濃度および濃度平衡定数 K を用いて表せ。

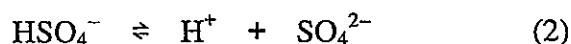
(e) 平衡に近づく（ $\Delta\xi$ がゼロに近づく）速度は反応の親和力 A_r に比例することを示せ。

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) 硫酸は次の(1)、(2)式に従って酸解離する。



0.100 mol dm⁻³ 硫酸の水素イオン濃度は 0.110 mol dm⁻³ である。(1)式において H₂SO₄ は完全解離するものとして、(2)式の酸解離定数 K_{a2} の値を求めよ。

(b) 0.040 mol dm⁻³ NH₄Cl 水溶液 50 cm³ と 0.020 mol dm⁻³ AgNO₃ 水溶液 50 cm³ を混合した。この混合溶液での化学反応が平衡に達したとき、溶液中に存在する全てのイオンの濃度を求めよ。ただし、塩化銀の溶解度積を $K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.0 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ 、アンモニウムイオンの酸解離定数を $K_a = [\text{H}^+][\text{NH}_3]/[\text{NH}_4^+] = 5.0 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$ 、水のイオン積を $K_w = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ とする。また、Ag⁺ と NH₃、OH⁻、Cl⁻ との錯生成は無視できるものとする。

(c) 弱酸 HA の水溶液を水と相互溶解しない有機溶媒と振りまぜて分配平衡に到達させた。これについて以下の問いに答えよ。ただし、HA の酸解離定数 K_a と分配係数 K_D はそれぞれ $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ と 50 であり、有機相中では、HA は酸解離せず、また会合体も形成しないものとする。なお、分配係数 K_D と分配比 D は、有機相および水相中の HA の濃度、 $[\text{HA}]_o$ と $[\text{HA}]_w$ 、および有機相および水相中の弱酸の全濃度、 C_o と C_w を用いて、 $K_D = [\text{HA}]_o/[\text{HA}]_w$ および $D = C_o/C_w$ と定義される。

(1) HA の分配比 D を K_D 、 K_a および水相中の水素イオン濃度 $[\text{H}^+]_w$ を用いて表せ。

(2) 水相中の pH が 3.0 と 7.0 における分配比 D を求めよ。

2. Fe^{2+} イオンを含む溶液に Pt 電極と参照電極を挿入し、電位を測定しながら Ce^{4+} イオンを含む溶液で滴定した。以下の問いに答えよ。ただし、これらのイオンの標準電極電位を E_{Fe}° ($\text{Fe}^{3+} + e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$) および E_{Ce}° ($\text{Ce}^{4+} + e \rightarrow \text{Ce}^{3+}$) とし、気体定数、ファラデー定数および温度を、それぞれ R 、 F および T とする。必要ならば、 $\ln 10 = 2.3$ を用いよ。

(a) この滴定反応の標準状態における平衡定数 K を各イオンの濃度を用いて表せ。さらに、 $\log K$ を E_{Fe}° および E_{Ce}° を用いて表せ。

(b) 滴定溶液中の全濃度 C_{Fe} および C_{Ce} に関するマスバランス式を示せ。

(c) 滴定率 a は、 $a = C_{\text{Ce}}/C_{\text{Fe}}$ で与えられる。 Fe^{3+} イオンと Ce^{3+} イオンの濃度が常に等しいとして、 a を K および X ($= [\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$) を用いて表せ。当量点前では $X < 1$ であり、 $a = X/(1 + X)$ と近似できる。このときの電位 E を E_{Fe}° および a を用いて表せ。

3. 酸解離定数が K_a である一塩基酸 HA 0.40 mmol をいくつかの pH 緩衝溶液に溶かし液量を 1.0 dm^3 とした。これらの溶液をある波長での吸光度を光路長が 1.0 cm のセルで測定した結果を示す。以下の問いに答えよ。必要ならば、 $\log 2 = 0.30$ を用いよ。

pH	吸光度
1.00	1.20
2.00	1.20
7.30	0.40
11.00	0.20
12.00	0.20

(a) HA および A^- のモル吸光係数を求めよ。

(b) $\text{p}K_a$ と pH の関係式を導け。

(c) HA の $\text{p}K_a$ を求めよ。

4. 次の(a)–(d)から3項目を選び、分析化学の面からそれぞれ100–200字にまとめて説明せよ。

(a) 中性子放射化分析法の原理と特徴

(b) Fe(III)とNi(II)を陰イオン交換樹脂カラムを用いて分離する場合、溶離液として約 8 mol dm^{-3} 塩酸を用いる理由

(c) 吸光光度法で定量分析を行う場合、透過率10–80%の領域で測定することが推奨される理由

(d) 原子吸光分析の原理と光源としてホローカソードランプが用いられる理由

生物化学

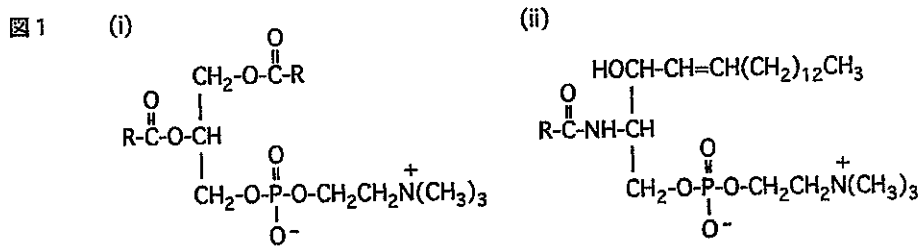
1. 次の酵素・トロンビンに関する説明を読み、下の設問 (a)–(e) に答えよ。

トロンビンはセリンプロテアーゼの一つで、出血を止めるために生体が血液を凝固させる一連の分子の作用系である血液凝固系で働く。トロンビンは前駆体・プロトロンビンとして生合成され、必要な時に α -トロンビンへと活性化される。 α -トロンビンは高い基質特異性を持ち、フィブリノーゲンなどの特定の基質にのみ作用する。

- (a) セリンプロテアーゼの活性中心に存在するセリン残基はきわめて反応性に富み、ジイソプロピルフルオロリン酸 (DFP、あるいは DIFP) のような有機リン酸のフッ素化物と特異的に反応する。この時、酵素分子に多数存在するセリン残基のうち活性中心のセリン残基のみが特異的にアルキル化される。なぜ特異的に活性中心のセリン残基がアルキル化されるのかを説明せよ。
- (b) α -トロンビンはフィブリノーゲンのN端領域に存在する Arg-Gly 結合を特異的に切断することで2種類のペプチドを切り離し、フィブリノーゲンを不溶性のフィブリンに変換する。しかし、フィブリノーゲン分子中に存在する他の Arg-Gly 結合を切断しない。 α -トロンビンは、なぜ他の Arg-Gly 結合を切断しないのかを考察し、簡潔に説明せよ。
- (c) トロンビンは、前駆体として産生されることによる活性の調節機構を持つ。生体における酵素活性の調節には、他にどのような機構があるか、1つ例をあげて簡潔に説明せよ。
- (d) 一般に、酵素の拮抗阻害剤は、酵素反応の最大速度 V_{\max} およびミカエリス定数 K_m にどのような影響を与えるか、説明せよ。また、非拮抗阻害剤の場合は、酵素反応の最大速度 V_{\max} およびミカエリス定数 K_m にどのような影響を与えるか、説明せよ。さらに、 α -トロンビンの阻害剤は、どのような働きをする薬 (くすり) となるか、考察し簡潔に説明せよ。
- (e) α -トロンビンは糖タンパク質である。一般に糖鎖が付加しているアミノ酸残基の名称と糖鎖の結合に関与する官能基の名称を記せ。

2. 生体膜に関連する下の設問 (a) – (f) に答えよ。

(a) 哺乳動物細胞生体膜の主要脂質の一つであるリン脂質の代表的なもの二つの構造を、図1に示した。図1のリン脂質 i と ii の名称を記せ。ただし、Rは長鎖アルキル基である。



(b) 図1のリン脂質 i をメタノール性弱アルカリで加水分解したところ、3種類の脂肪酸が得られた。この場合、リン脂質 i は、単一の分子ではなく、複数の分子の混合物と考えられる。最大何種類の分子の混合物であるか。数値で答えよ。ただし、鏡像異性体は考慮しなくて良い。

(c) リン脂質以外の哺乳動物細胞の生体膜の主要脂質を二つ記せ。

(d) 脂質に加えて生体膜の主要構成成分に膜タンパク質がある。膜を一回貫通する典型的な膜タンパク質の膜貫通領域の構造的な特徴として正しいものを以下の i) – v)の中から選べ。

- i) 疎水性アミノ酸残基に富む α ヘリックス構造
- ii) 疎水性アミノ酸残基に富む β シート構造
- iii) 疎水性アミノ酸残基に富むループ構造
- iv) 両親媒性の α ヘリックス構造
- v) 両親媒性の β シート構造

(e) 生体膜の重要な機能の一つとして、細胞内外の選択的物質輸送があげられる。この輸送系は、受動輸送（促進拡散）と能動輸送に分類できる。受動輸送と能動輸送とはそれぞれの様な輸送か。簡潔に説明せよ。

- (f) 細胞外から細胞内への情報伝達も生体膜の重要な機能の一つである。例えば、グリコーゲン代謝に関与する情報伝達分子であるアドレナリンは、骨格筋細胞膜に作用してプロテインキナーゼAを活性化することによりグリコーゲンの分解を促進する。この情報伝達には、 α 、 β 、 γ サブユニットから構成されるヘテロ3量体Gタンパク質、アデニル酸シクラーゼ、サイクリックAMP (cAMP) が関与している。下の設問 (1)–(5) に答えよ。

- (1) プロテインキナーゼとはどのような反応を触媒する酵素か。簡潔に記せ。
- (2) 塩基アデニンをAで表記し、cAMPの構造を書け。
- (3) アドレナリンの作用により活性化され、グリコーゲンを分解する酵素の名称とその酵素が触媒する反応により生成する産物を記せ。
- (4) アドレナリンの作用によりプロテインキナーゼAが活性化される過程を簡潔に説明せよ。
- (5) アドレナリンの作用に関与するGタンパク質の α サブユニットはGTPase活性を有している。もし突然変異によりこの活性が無くなったと仮定すると、アドレナリンによるグリコーゲン代謝の制御にどのような支障が生じると考えられるか。簡潔に述べよ。