

平成26年度
九州大学大学院理学府
化学専攻
入学試験問題

化 学

(12:30 ~ 15:30)

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) 問題用紙は、各科目、以下の枚数である。
無機化学：3枚、有機化学：4枚、構造化学：5枚
物理化学：3枚、分析化学：4枚、生物化学：4枚
「はじめ」の合図の後に、問題用紙の枚数を確認すること。
- 3) 解答用紙の指定欄に、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。採点時に太い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、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ので注意すること。
- 4) 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：5枚（専用3枚を含む）
物理化学：3枚、分析化学：4枚、生物化学：3枚（専用2枚を含む）
問題ごとにそれぞれ別の解答用紙に解答すること。
- 5) 整理番号欄には何も記入しないこと。
- 6) 配布された解答用紙10枚および専用解答用紙5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. 以下の設問(a)と(b)に答えよ。

(a) VSEPR 理論によって予測される XeF_2 と ClF_3 の分子構造をそれぞれ図示せよ。各分子の立体構造がどのような形であるかも明記せよ。また、そのように予測した根拠についても説明せよ。

(b) 分子軌道のエネルギー準位図に電子を配置したものを分子軌道図と呼ぶ。 BeH_2 の分子軌道図を作成せよ。ただし、二つの水素の原子軌道から群軌道をまず構成し、それらの群軌道を Be の原子軌道と組み合わせることによって分子軌道図を作成すること。得られる個々の分子軌道の形状と符号（波動関数の符号）についても図の中に示せ。さらに、原子間の結合次数について論ぜよ。

2. 以下の設問(a)と(b)に答えよ。

(a) 次の(1)~(5)の分子やイオンの化学式を書き、立体構造を図示せよ。なお、図には多重結合やイオン価を示さなくてよい。

(1) 300℃の気体中の塩化アルミニウム

(2) ホスゲン

(3) 一酸化二窒素

(4) セレン酸イオン

(5) 五ヨウ化物イオン

(b) 次の(1)と(2)の問いに答えよ。

(1) ホウ砂 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)と硫酸の水中での反応の化学反応式を書け。

(2) 炭素の単体で常温常圧下での安定相の同素体の名称と、安定相よりも標準生成(ギブス)エネルギーがわずかに高い準安定相の同素体の名称をそれぞれ答え、安定相から準安定相へ相転移させる方法の要点を簡潔に説明せよ。

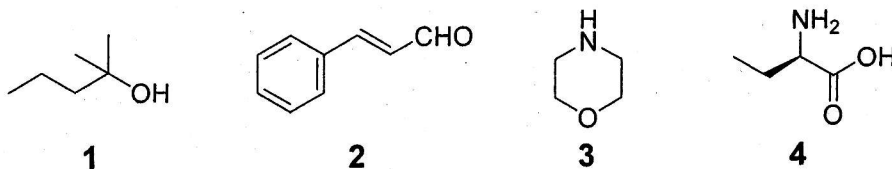
3. 以下の設問(a)~(c)に答えよ。

- (a) 水溶液中で Fe^{2+} と Fe^{3+} はどのような構造を有するか、答えよ。化学式と構造式を用いて示せ。なお、加水分解は起こらないものとする。
- (b) 水溶液中で Fe^{2+} と Fe^{3+} はいずれも高スピン状態をとる。それぞれのイオンの 3d 軌道に関する配位子場分裂の様子と電子配置を図示せよ。次に、どちらの d-d 吸収の吸光係数が大きいかを論ぜよ。
- (c) 水溶液中における Fe^{2+} と Fe^{3+} の自己交換反応（電子移動反応）の障壁について説明せよ。

有機化学

1. 以下の設問 (a)~(d) に答えよ。

(a) 次の化合物 **1**~**4** の IUPAC 名 (日本語でもよい) を記せ。必要であれば立体化学も示すこと。



(b) 次の化合物 **5**~**8** の構造式を記せ。立体異性体が存在する場合は、立体化学が明確になるように示せ。

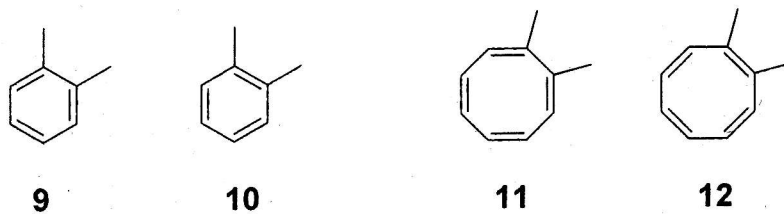
5: 2-nitroacetic acid

6: 4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde

7: (2*E*)-3,7-dimethyl-2,6-octadienal

8: (1*R*,2*S*)-2-(1-methylethyl)cyclohexanol

(c) 以下に示す **9** と **10**、および **11** と **12** は、それぞれ共鳴構造であるかどうか、理由と共に述べよ。ただし、常温・常圧条件とする。



(d) シクロヘキサンの立体配座に関する以下の設問 (1)~(3) に答えよ。

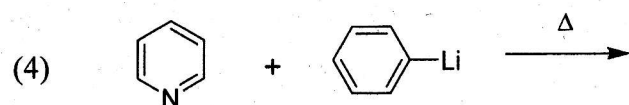
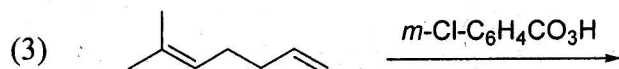
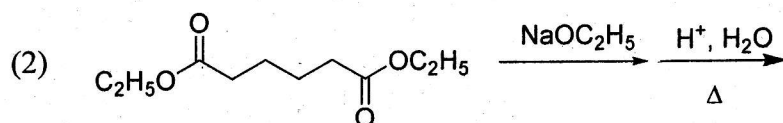
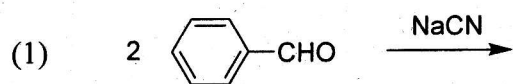
(1) いす形立体配座および舟形立体配座をそれぞれ図示せよ (水素原子も示せ)。

(2) 設問(1)で書いた立体配座を Newman 投影式でそれぞれ図示せよ。

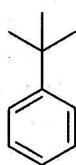
(3) いす形配座および舟形配座のうち、どちらがより安定であるか、理由と共に述べよ。

2. 以下の設問 (a)~(d) に答えよ。

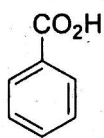
(a) 次の反応の主生成物を構造式で示せ。



(b) 次の化合物 **1** および **2** に対するモノニトロ化反応について、以下の問い(1)と(2)に答えよ。



1

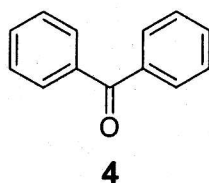
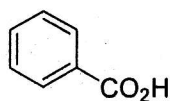


2

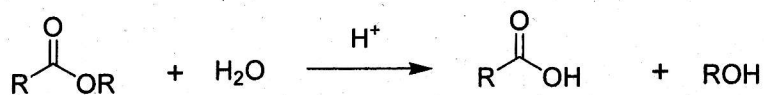
(1) どちらがより速く反応が進行するか、理由と共に述べよ。

(2) 主生成物の構造式をそれぞれ記し、それらの化合物が生成する理由を述べよ。

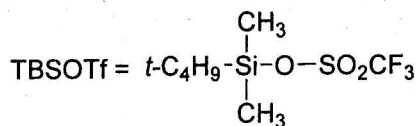
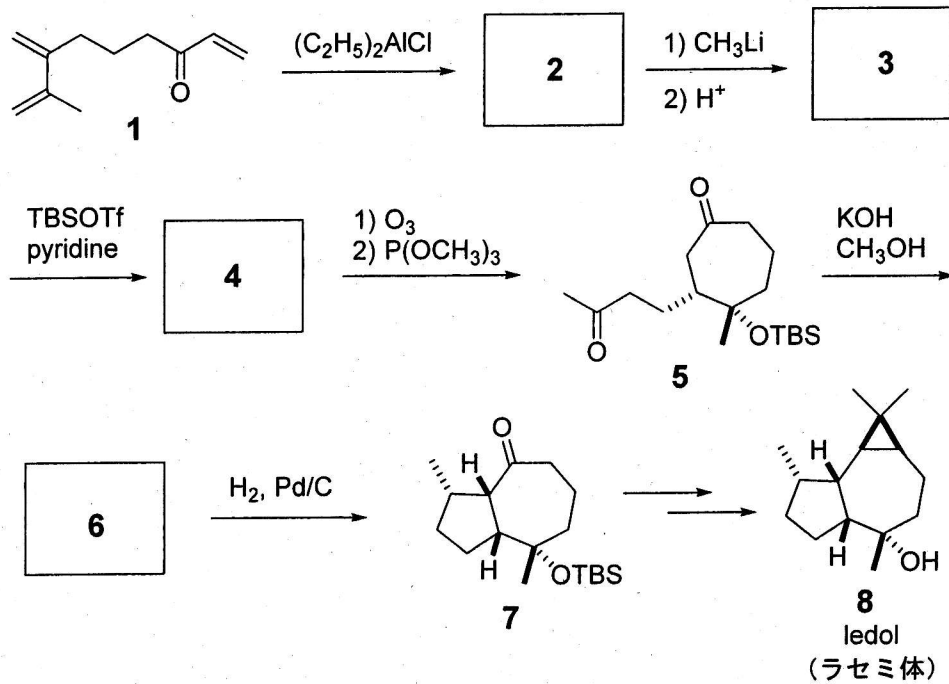
(c) 次の化合物 **3** から化合物 **4** を合成する経路を一つ記せ (複数の解答は不可)。



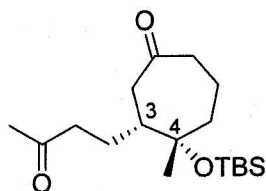
(d) 次の反応の反応機構を記せ。電子の動きは曲がった矢印を用いて示せ。



3. 次の合成経路について、以下の設問 (a)~(c) に答えよ。



- (a) 化合物 **1** から **2** への変換は、分子内 Diels-Alder 反応である。また、化合物 **3** から **4** への変換ではアルコールの保護を行っている。化合物 **2**、**3**、**4**、および **6** の構造式を記せ。なお、化合物 **3**、**4**、および **6** は、立体化学がわかるように示せ。
- (b) 化合物 **2** から **3** への変換は、立体選択的に進行している。この理由を述べよ。
- (c) 化合物 **5** が下記の光学活性体であるとき、3 位と 4 位の立体化学を *R*, *S* 表記法で示せ。



構造化学

1. 次の文章を読み、設問(a)~(e)に答えよ。解答には、専用の解答用紙を用いよ。

ニンジンなど緑黄色野菜に多く含まれるβ-カロテンは、22個の炭素原子で形成されたπ電子共役系をもつ分子である(図1.1)。この分子には、ほぼ分子の長さに相当する1.8 nmの一次元空間に、22個のπ電子が閉じ込められているとみなすことができる。この分子の電子状態を一次元量子井戸のモデルで考える。

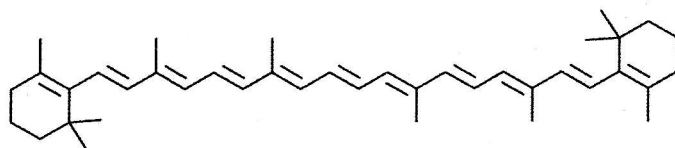


図1.1 β-カロテン分子

- (a) 長さ L の一次元井戸型ポテンシャル(図1.2)に閉じ込められた電子(質量 m_e) について、シュレーディンガー方程式を書け。ただし、波動関数を $\psi(x)$ 、エネルギーを E 、プランク定数を h とする。なお、 h の代わりに $\hbar = h/(2\pi)$ を用いてもよい。
- (b) $0 < x < L$ 以外の区間では波動関数 $\psi(x)$ が 0 であることを注意して、設問(a)のシュレーディンガー方程式を解き、 n 番目の電子準位のエネルギー E_n と波動関数 $\psi_n(x)$ ($n = 1, 2, 3, \dots$) が次式で与えられることを示せ。

$$E_n = \frac{h^2}{8m_e L^2} n^2$$

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \quad (0 < x < L)$$

- (c) 図1.2と同様のポテンシャル図が描かれた専用の解答用紙に、 $n = 1 \sim 3$ のエネルギー準位を実線で示せ。また、縦軸のエネルギー値 E_1 、 E_2 および E_3 を、 E_1 の倍数で記せ。

- (d) 設問(c)の図に重ねて、これらの電子準位の波動関数の形を描け。

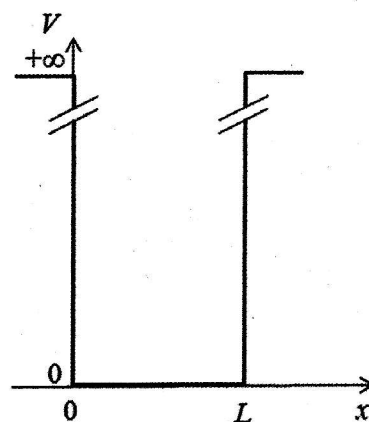


図1.2 一次元井戸型ポテンシャル

(e) β -カロテン分子は、このモデルで $L = 1.8 \text{ nm}$ と考えればよい。合計 22 個の π 電子を縮重のないこれらの電子準位に配置すると、 $n = 11$ ままでが占有され、 $n = 12$ は空である。したがって、 $E_{12} - E_{11}$ に相当するエネルギーを持つ光を照射すると、 β -カロテン分子はこの光を吸収し電子励起される。以下の問い(1)~(5)に答えよ。

- (1) この光の振動数 ν を、 E_{11} 、 E_{12} およびプランク定数 h を用いて数式で表せ。
- (2) 振動数 ν [Hz] を有効数字 2 桁で計算せよ。ただし、プランク定数 $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ Js}$ 、電子の質量 $m_e = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$ である。
- (3) この光の波長 λ を、 ν および光速 c を用いて数式で表せ。
- (4) 波長 λ [nm] を有効数字 2 桁で計算せよ。ただし、光速 $c = 3.00 \times 10^8 \text{ m/s}$ である。
- (5) 以上の結果から、 β -カロテン分子は何色の光を吸収すると考えられるか。波長と色との対応関係について図 1.3 を参考にして答えよ。

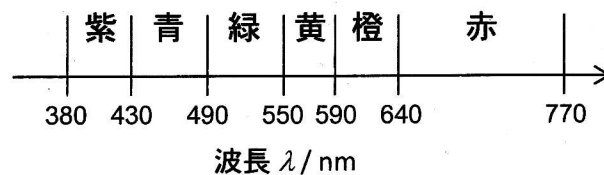


図 1.3 波長と色との関係

2. 単純ヒュッケル法に関する以下の設問(a)~(f)に答えよ。

(a) 図 2.1 にエチレンの構造を示す。エチレンの永年方程式を書け。ただし、軌道エネルギーを ϵ 、クーロン積分および共鳴積分をそれぞれ α ($\alpha < 0$)、 β ($\beta < 0$) とする。

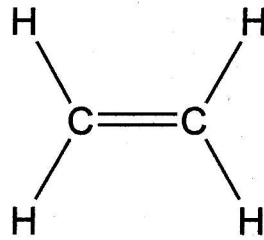


図 2.1 エチレン

(b) 設問(a)で得られた永年方程式を解き、軌道エネルギーおよび分子軌道を求めよ。ただし、原子軌道を ϕ_1 と ϕ_2 、分子軌道を ψ_1 と ψ_2 とする。

(c) 図 2.2 にシクロブタジエンの構造を示す。シクロブタジエンの永年方程式を書け。

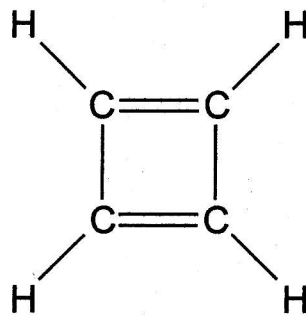


図 2.2 シクロブタジエン

(d) 設問(c)の永年方程式を解くことで、以下の軌道エネルギーが得られる。

$$\epsilon_1 = \alpha + 2\beta, \quad \epsilon_2 = \epsilon_3 = \alpha, \quad \epsilon_4 = \alpha - 2\beta$$

この軌道エネルギーをもとに軌道準位図を描け。また、基底状態の電子配置も記入せよ。

(e) シクロブタジエンの非局在化エネルギーを求めよ。

(f) ヘテロ原子を含む系では経験的パラメータを用いて、クーロン積分および共鳴積分を次のように表す。

$$\alpha_X = \alpha + h_X \beta, \quad \beta_{C-X} = k_{C-X} \beta$$

ここで、 α_X はヘテロ原子 X のクーロン積分、 β_{C-X} は炭素原子とヘテロ原子 X の間の共鳴積分を表す。また、 h_X および k_{C-X} はヘテロ原子の種類によって決まるパラメータである。これらを用いてホルムアルデヒド(図 2.3)の永年方程式を書き、軌道エネルギーを求めよ。

なお、 $h_O = 1.0$ および $k_{C-O} = 1.0$ とする。また、必要に応じて、 $\sqrt{2} = 1.414$ 、 $\sqrt{3} = 1.732$ 、 $\sqrt{5} = 2.236$ を用いてよい。

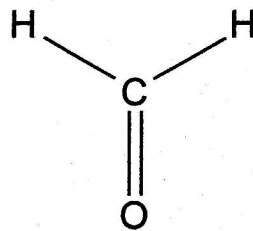


図 2.3 ホルムアルデヒド

3. 水分子の電子基底状態を X 状態、第 2 電子励起状態を B 状態とよぶ。B 状態における結合角 $\angle\text{H-O-H}$ は 180° である。水分子の座標軸は図 3.1 のようにとる。以下の設問(a)~(h)に答えよ。

(a) X 状態の分子の構造について、その対称要素をすべて記せ。

(b) X 状態の分子が属する点群を答えよ。

(c) X 状態の分子について、回転運動の自由度の数を答えよ。

(d) X 状態の分子について、振動運動の自由度の数を答えよ。

(e) 設問(d)で答えた数だけ存在するそれぞれの基準振動について、各原子の変位の様子を矢印を使って図示し、その名称も記せ。

(f) B 状態の分子が属する点群を答えよ。

(g) B 状態の分子について、回転運動の自由度の数を答えよ。

(h) B 状態の結合角が X 状態と異なる理由について、分子軌道エネルギーと電子配置の観点から説明せよ。

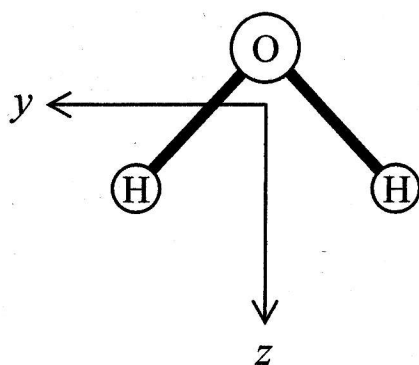
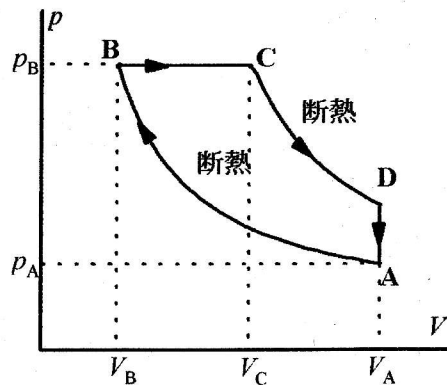


図 3.1 水分子の座標軸

物理化学

必要であれば、次の近似式を用いよ。 $\ln x! \cong x(\ln x - 1)$ ($x \gg 1$)

1. 理想気体分子1モルからなる Diesel 熱機関の圧力 p と体積 V が、下図の矢印に沿って変化している (AB と CD は断熱過程、BC は定圧過程、DA は定積過程)。以下の問い (a)~(d) に答えよ。気体定数は R と記せ。



- (a) 1モルの理想気体の温度 T における p と V の間の関係式を記せ。
- (b) 1モルの理想気体の体積 V を断熱的に dV 変化させるときの温度 T の変化 dT に対して $\frac{dT}{T} = \left(1 - \frac{C_p}{C_v}\right) \frac{dV}{V}$ の関係が成り立つことを示せ。また、断熱変化において p と V の間に成り立つ関係を C_p と C_v の関数として記せ。ここで、1モルの理想気体の定圧熱容量を C_p 、定積熱容量を C_v とした。
- (c) $p-V$ 曲線上の点 A、B、C、D の温度がそれぞれ T_A 、 T_B 、 T_C 、 T_D であるとき、この熱機関が1サイクルで行う全仕事 W を T_A 、 T_B 、 T_C 、 T_D 、 C_p 、 C_v を用いて記せ。さらに、この熱機関の熱効率 ε を T_A 、 T_B 、 T_C 、 T_D 、 C_p 、 C_v を用いて記せ。
- (d) 定圧過程 BC、定積過程 DA でのエントロピー変化量 ΔS_{BC} 、 ΔS_{DA} を T_A 、 T_B 、 T_C 、 T_D 、 C_p 、 C_v を用いて記せ。さらに、それらから $\Delta S_{BC} + \Delta S_{DA} = 0$ を導け。

2. 一定の温度 T 、体積 V において $\nu_A A + \nu_B B = \nu_C C + \nu_D D$ (ν_i は化学量論係数) で表される気相中での化学反応を考える。以下の設問 (a)~(d) に答えよ。

(a) この反応の進行に伴う化学種 A、B、C、D の分子数 N_A 、 N_B 、 N_C 、 N_D の変化、 dN_A 、 dN_B 、 dN_C 、 dN_D を、それぞれ反応進行度 ξ を用いて表せ。

(b) 一定の温度 T 、体積 V において上記の反応が平衡にあるとき、 ν_i と化学種 i の化学ポテンシャル μ_i との間に成り立つ関係を式で示せ。

(c) 気相が理想混合気体であるとき、化学種 i の化学ポテンシャル μ_i を書き、上記の反応の平衡定数 K を分子の密度 $\rho_i = N_i/V$ で表せ。

(d) 各化学種の分子分配関数 q_i が $q_i = q_{i,T} q_{i,0}$ で与えられるとき、(c) で求めた平衡定数 K を q_i を用いて表し、 K が温度のみに依存することを示せ。ここで $q_{i,T}$ は

$$q_{i,T} = V \left(\frac{2\pi m_i kT}{h^2} \right)^{3/2} \quad (i = A, B, C, D)$$

で与えられる並進の分配関数であり、 m_i 、 k 、 h はそれぞれ分子 i の質量、ボルツマン定数、プランク定数である。また、 $q_{i,0}$ は並進運動以外の寄与 (回転、振動など) を表し、温度のみの関数である。

3. 反応速度に関する以下の設問 (a) と (b) に答えよ。

(a) 分子 A が中間体 B となったのち、分解反応を経て C となった。A→B、B→C はいずれも不可逆一次反応である。この逐次反応において、時刻 t における A、B、C の濃度をそれぞれ $[A]$ 、 $[B]$ 、 $[C]$ とし、A→B、B→C の反応速度定数をそれぞれ k_a 、 k_b とする。また A の初期濃度を $[A]_0$ とする。以下の問い (1)~(3) に答えよ。

- (1) $[A]$ を $[A]_0$ および反応速度定数の関数で示せ。
- (2) $[B]$ を $[A]_0$ および反応速度定数の関数で示せ。
- (3) $[C]$ を $[A]_0$ および反応速度定数の関数で示せ。

(b) 次に A→B 反応が定常状態で可逆的に進行し、B→C の反応が律速段階である反応を考える。ここで逆反応 B→A の反応速度定数を k_a とする。C の生成速度は A の濃度 $[A]$ に対して何次反応になるか、式で示せ。

分析化学

注意: 全ての化学種の活量係数は 1 とし、化学種 X の濃度は $[X]$ とする。また、特に指定がなければ、温度は 25°C とする。数値計算は導出の過程を示し、特に指示のない場合は、解答の数値を有効数字 2 桁で示せ。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 (a) と (b) に答えよ。

(a) 酸-塩基滴定における指示薬 (HIn) は水溶液中で次のように解離する。



HIn と In^- はそれぞれ赤色と黄色を呈する。HIn の酸解離定数が $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ である場合、この指示薬の変色の pH 領域 (変色域) を示せ。

(b) $0.020 \text{ mol dm}^{-3}$ 酢酸バリウム水溶液 50 cm^3 と $0.020 \text{ mol dm}^{-3}$ 硫酸ナトリウム水溶液 50 cm^3 を混ぜ合わせると沈殿が生じた。硫酸バリウムの溶解度積 $K_{\text{sp}} = 1.0 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ 、酢酸の酸解離定数 $K_{\text{a}} = 1.8 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ 、水の自己解離定数を $K_{\text{w}} = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ とし、以下の問い (1)~(3) に答えよ。ただし、副反応は起こらないものとする。

(1) 溶解平衡後の溶液中のバリウムイオン濃度を求めよ。

(2) 溶解平衡後の溶液中の水素イオン濃度を求めよ。

(3) この溶液にさらに $0.020 \text{ mol dm}^{-3}$ 硫酸ナトリウム水溶液 100 cm^3 を加えた。溶解平衡後の溶液中のバリウムイオン濃度を求めよ。

2. 銀-塩化銀電極の半電池(I)とキノン(Q)-ヒドロキノン(QH₂)電極の半電池(II)で構成された次の電池について以下の問い(a)~(d)に答えよ。必要であれば、 $2.303RT/F = 0.060 \text{ V}$ (25°C)を用いよ。なお、Q-QH₂電極の反応は(1)式で表される。

半電池(I) $\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{KCl} || \text{Q, QH}_2, \text{H}^+ | \text{Pt}$, 半電池(II)



- (a) 半電池(I)の反応式および Nernst 式を示せ。ただし、銀-塩化銀電極の標準電位を E°_{AgCl} とする。
- (b) 半電池(II)の Nernst 式を示せ。ただし、Q-QH₂電極の標準電位を E°_{Q} とする。
- (c) 全電池反応の反応式および Nernst 式を示せ。
- (d) 半電池(I)で $[\text{KCl}] = 0.10 \text{ mol dm}^{-3}$ 、半電池(II)で $[\text{Q}] = [\text{QH}_2]$ に設定して電池の起電力 E_{cell} を測定したところ 0.148 V であった。この半電池(II)の pH を求めよ。なお、 E°_{AgCl} と E°_{Q} はそれぞれ 0.222 V と 0.700 V とする。

3. 次の文を読み、以下の設問 (a)~(d) に答えよ。なお、計算結果は有効数字 3 桁で答えよ。

未知のアミン $R-NH_2$ を含む水溶液 100 cm^3 に、 0.229 g のピクリン酸 (分子量 229) を加え、溶解してよく混合したところ、全てのピクリン酸はアミンと反応し、一部のアミンは未反応のまま残った。このときの水溶液の体積変化は無視できるものとする。この溶液を X とし、その一部を光路長が 1.00 cm の石英セルに入れて、紫外-可視分光光度計を用いて 360 nm における吸光度 A_{360} を測定すると、 0.460 の値が得られた。

(注：ピクリン酸とアミンは定量的に反応し、生成物の分解反応は起こらないとする。また、アミンもピクリン酸も、それら自体は 360 nm に吸収を示さない。)

- (a) 未知のアミンの定量のためにピクリン酸を加える理由を簡潔に述べよ。
- (b) 溶液 X 中の生成物の 360 nm におけるモル吸光係数を求め、単位と共に答えよ。
- (c) 溶液 X の 50.0 cm^3 に濃度が 22.9 g dm^{-3} のピクリン酸水溶液を 1.00 cm^3 ずつ加えていくと、 A_{360} は増加していき、 5.00 cm^3 加えたところで極大となった。以下の問い (1) と (2) に答えよ。
- (1) このときの A_{360} の値を求めよ。
- (2) 溶液 X 中の未知のアミンの濃度を求めよ。
- (d) (c) の溶液にさらにピクリン酸水溶液を加えると、 A_{360} は減少する。その理由を簡潔に答えよ。

4. 次の設問 (a)~(d) から 3 問選び、それぞれ 100~200 字程度で答えよ。ただし、4 問全てを解答した場合は、減点の対象となるので注意すること。

(a) 弱酸とその塩の混合物の水溶液における緩衝作用について説明せよ。

(b) 電気化学的測定において参照電極に求められる性質を説明せよ。

(c) 紫外-可視分光光度計のスリットの役割について説明せよ。

(d) 放射性核種の半減期について説明せよ。

生物化学

1. 次の文を読んで以下の設問 (a)~(d) に答えよ。

核酸は RNA と DNA の二つに大別される。核酸塩基、糖、リン酸の三つの構造成分からなるヌクレオチドにおいて、RNA と DNA は糖の 2' 位に (①) 基を持っている RNA、持たない DNA、とに区別される。この構造の違いは核酸のアルカリに対する安定性の差を生み、反応して分解されるのは (②) である。ヌクレオチド 3' 位の (①) 基は、隣のヌクレオチドの 5' 位の (①) 基の間でリン酸によって橋掛け (架橋) されており、この架橋は (③) 結合と呼ばれる。核酸の糖、リン酸から成る架橋構造は繰り返し構造で、例えば、DNA においてはどの DNA でも共通する構造である。したがって、ヌクレオチドの配列で示すべき DNA の一次構造は、核酸塩基の配列で代用できる。

DNA の主な核酸塩基には、A、G、C、T の 4 種がある。これらのうち (④) と (⑤) はプリン塩基と呼ばれ、(⑥) と (⑦) は (⑧) 塩基と呼ばれる。RNA では (⑦) の 5 位が脱メチル化された (⑨) が含まれる。DNA では、(⑦) と (⑤) の残基数は等しく、また、(④) と (⑥) の残基数は等しい。これを (⑩) と呼ぶ。

(a) () 内の ①~⑩ に適切な語、記号を記入せよ。

(b) DNA が核酸と呼ばれる由来を簡潔に説明せよ。

(c) 60 塩基から成る 2 本鎖 DNA の一方のポリヌクレオチド鎖の塩基配列は、次のとおりである。以下の問い (1)~(3) に答えよ。

**5' -TGTGGGCAAC-ATAACCAGTC-TGTAAACTAA-
TTCAAAGACC-TTTATGCCAA-GGATAAGCGT-3'**

(1) 核酸塩基 A、G、C、T の名称をそれぞれ答えよ。

(2) この 2 本鎖 DNA のもう一方のポリヌクレオチド鎖の核酸塩基配列はどのようなになっているか、簡潔に説明せよ。

(3) この 2 本鎖 DNA における核酸塩基 A、G、C、T の含有率をそれぞれ計算せよ。

(d) 2本鎖 DNA の水溶液は、260 nm 付近で極大となる紫外吸収スペクトルを示す。水溶液の温度を上げていくと、260 nm での吸光度 A_{260} はある温度に達すると急激に増大する。さらに加温すると、やがて増大は止まり、 A_{260} は一定となる。一方、加温を止めて放冷すると、 A_{260} は少しずつ減少し始め、やがて加温する前の値と同じになる。以下の問い (1)~(6) に答えよ。

- (1) 紫外吸収スペクトルにおける 260 nm での吸光度 A_{260} が急激に増大する現象は何と呼ばれるか。
- (2) A_{260} が急激に増大する現象はなぜ起こるのか、理由を説明せよ。
- (3) A_{260} - 温度曲線は融解曲線と呼ばれる。融解曲線の中点は融解点、あるいは融点と呼ばれ、 T_m で示される。2本鎖 DNA の一般的な融解曲線を描け。
- (4) 問(c)の 2本鎖 DNA [A] と同じ長さ (60 塩基) の 2本鎖 DNA [B] がある。[B] が [A] より高い T_m 値をもつ場合、[B] の核酸塩基組成は [A] の組成に比べてどのような違いがあるか。理由と共に簡潔に説明せよ。
- (5) 2本鎖 DNA の水溶液にジメチルスルホキシド (DMSO) を少量加えると、融解曲線および T_m 値はどのようなようになるか。融解曲線は問(d) (3) で解答した図に破線で描き入れ、そのときの融点を T_m' として図中に示せ。また、そのようになる理由を説明せよ。
- (6) A_{260} が最大となったのちに放冷すると少しずつ減少する現象は、DNA のどのような構造変化を反映しているか、簡潔に説明せよ。

2. 次の文を読んで、以下の設問 (a)~(i)に答えよ。

膵臓の内分泌細胞から出されるインスリンとグルカゴンは、肝臓に対しては、糖代謝をそれぞれほぼ反対方向に制御することで血糖値を調節維持している。また脂肪細胞でも、脂質代謝をそれぞれほぼ反対方向に制御している。

- (a) 血糖値が上がったときに、肝臓においてインスリンが促進する合成系の名称を答えよ。
- (b) この合成系においてインスリンが活性化する酵素名とそのときの低分子の基質名を書け。
- (c) 血糖値を上げるために、肝臓ではグルカゴンは分解系の反応を促進する。この反応における律速酵素の酵素名とその酵素が触媒する反応でできる低分子生成物名を書け。
- (d) (c)の酵素反応でできた低分子化合物により血糖値が上昇するためには、二種類の酵素が必要である。このうち、グルコースの細胞からの流出に関与し、グルカゴンで物質が増える酵素の名称と、その反応式を書け。
- (e) 脂肪細胞に対して、インスリンは脂肪酸合成を促進する。血糖値が上がると、インスリンの作用により脂肪細胞はグルコースを取り込み、これを分解利用し、最終的には脂肪酸にする。脂肪酸合成のために、グルコースはある系による一連の反応を最初に受ける。この反応系の名称を書け。
- (f) 脂肪細胞の (e) の反応系で分解されてできたグルコース代謝物は、ミトコンドリアのエネルギー獲得反応系に入る。しかし、反応途中でミトコンドリアから細胞質に運ばれる。細胞質に運ばれる化合物の名称とミトコンドリアのエネルギー獲得系の名称を書け。

- (g) (f) で細胞質に運ばれたグルコース代謝物は、さらに酵素変換を受け、脂肪酸合成の律速段階の一つを触媒する酵素の基質となる。
- (1) この基質の化合物名を書け。
 - (2) 酵素反応で生成される化合物名を書け。
- (h) グルコースが全て脂肪酸に変換されるとすると、パルミチン酸 (C16) 1 分子合成のために必要なグルコースは何分子か。理由と共に答えよ。
- (i) インスリンは、脂肪酸合成の律速段階を触媒する酵素の脱リン酸化を促進することでこの酵素を活性化する。これに対してグルカゴンは、リン酸化を促進することでこの酵素を不活性化する。また、インスリンはホルモン感受性リパーゼ (トリアシルグリセロールの加水分解を触媒する酵素) を脱リン酸化により不活性型にするのに対し、グルカゴンはこの酵素のリン酸化を引き起こし、活性型にする。上記のことを踏まえて、脂肪細胞におけるインスリンとグルカゴンによる脂質代謝制御を考察せよ。