

京都大学大学院工学研究科

化学系（創成化学専攻群）修士課程

平成23年度入学資格試験問題

（平成22年8月23日）

# 専門科目

〈〈200点〉〉

**注意：**問題は全部で5題あります。計2題を選択しなさい。この問題冊子の本文は16ページあります。解答はすべて解答冊子の指定された箇所に記入しなさい。

（試験時間 16：00～17：30）

(下書き用紙)

問題 I (100点) (無機化学・選択問題)

問1 イオン結晶の構造と結合に関する下記の問いに答えよ。

(1) 岩塩型と閃亜鉛鉱型構造をもつ AB 型結晶の単位格子を図1に示す。

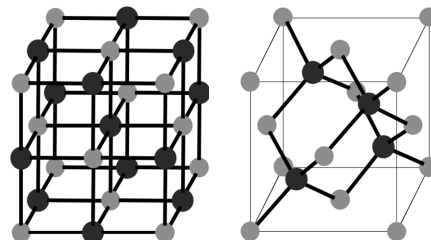


図1 岩塩型(左)と閃亜鉛鉱型構造(右)をもつ AB 型結晶の単位格子. A ● B ●

(a) ある AB 型結晶 (式量  $M$ ) の結晶構造は閃亜鉛鉱型であり、格子定数は  $a$  であった。この結晶の (i) AB イオン対の最近接距離  $R$  と (ii) 密度  $D$  を求めよ。ただし、 $R$  は  $a$  を用いて、 $D$  は  $M$ ,  $R$ ,  $N_A$  を用いて表せ。ここで、 $N_A$  はアボガドロ定数である。計算過程も解答欄に記せ。

(b) AB 型結晶のカチオンとアニオンの半径をそれぞれ  $R_A$ ,  $R_B$  とすると (ただし  $R_A < R_B$ )、両イオンの半径比 ( $R_A/R_B$ ) がある値以下ではアニオン同士が接触し、静電的に不安定になる。このイオン半径比を、(i) 岩塩型と (ii) 閃亜鉛鉱型結晶のそれぞれの場合について、有効数字3けたで求めよ。計算過程も解答欄に記せ。

(2) 1 mol の NaCl において、最近接の  $\text{Na}^+$  と  $\text{Cl}^-$  のイオン間距離  $r$  を変数として全ポテンシャルエネルギー  $U$  を表すと、

$$U(r) = -N_A \left( \frac{Ae^2}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{B}{r^n} \right) \quad (1)$$

となる。ここで、 $N_A$  はアボガドロ定数、 $e$  は電気素量、 $\epsilon_0$  は真空の誘電率、 $n$  はボルン指数、 $B$  は定数である。式(1)の第1項はイオン間のクーロン力によるエネルギーであり、第2項は  $\text{Na}^+$  と  $\text{Cl}^-$  の電子雲の重なりによる斥力に対応する。 $A$  はマーデルング定数であり、NaCl では、次の級数で表される。

$$A = [\textcircled{1}] - \frac{[\textcircled{2}]}{\sqrt{2}} + \frac{[\textcircled{3}]}{\sqrt{3}} - \dots \quad (2)$$

(a) ある  $\text{Na}^+$  イオンとその最近接から第3近接までのイオンとのクーロン力を考えることにより、式(2)の級数の①～③までに適切な数字を入れよ。

(b) 式(1)の  $U$  が最小となる平衡イオン間距離  $r_e$  を求めよ。さらに、式(1)から  $B$  を消去し、格子エネルギー  $[-U(r_e)]$  を表すボルン・ランダウの式を導け。

(c) NaCl (岩塩型) の  $A$  は式(2)から近似的に 1.748 になるが、CuCl (閃亜鉛鉱型) では  $A$  は 1.638 になる。NaCl の方が CuCl より  $A$  が大きい理由を述べよ。

(次頁へ続く)

- (3) 格子エンタルピー  $\Delta H_L^\circ$  とは、固体が解離して気体のイオンになる反応の標準エンタルピー変化として定義される。NaCl の  $\Delta H_L^\circ$  は表 1 の熱力学データと図 2 のボルン・ハーバーサイクルから求めることができる。
- (a) 図 2 中の (I), (II), (III) の各反応に対応する標準エンタルピー変化を、 $\Delta H_L^\circ$ ,  $\Delta H_{\text{dis}}^\circ$ ,  $\Delta H_f^\circ$  を用いて表せ (係数と符号に注意すること)。
- (b) 表 1 の熱力学データを用いて NaCl の  $\Delta H_L^\circ$  を計算せよ。
- (c) NaCl では、ボルン・ランデの式で求めた格子エネルギーの理論値とボルン・ハーバーサイクルから実験的に得た  $\Delta H_L^\circ$  の違いは 4% 程度であるが、CuCl では 10% 以上ある。CuCl において理論値と実験値が大きく異なる原因を、化学結合の観点から簡潔に述べよ。
- (4) アルカリ金属ハロゲン化物に X 線を照射すると、たとえば、NaCl ではオレンジ色、KCl では紫色、KBr では青緑色など、試料に着色が観察される。この着色の原因を説明せよ。

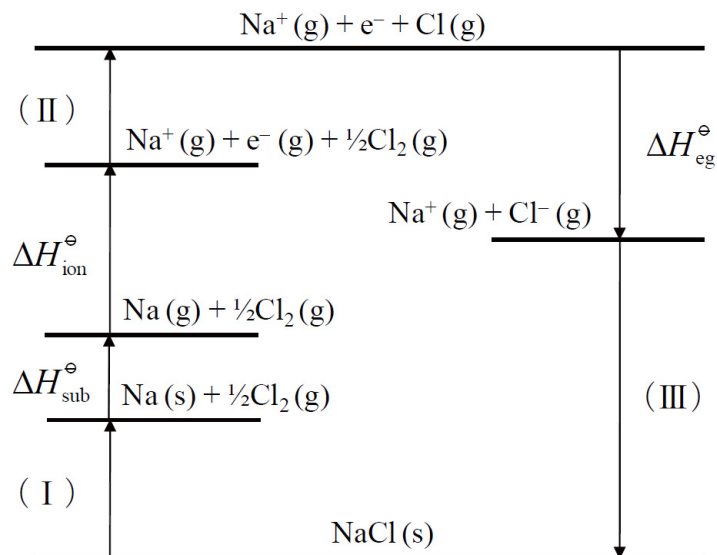


図 2 NaCl のボルン・ハーバーサイクル. (s)と(g)はそれぞれ固体状態と気体状態を表わし、 $e^-$ は電子を表わす。

表 1 熱力学データ

	標準エンタルピー ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
Na (s)の昇華 ( $\Delta H_{\text{sub}}^\circ$ )	+ 108
Na (g)のイオン化 ( $\Delta H_{\text{ion}}^\circ$ )	+ 496
$\text{Cl}_2$ (g)の解離 ( $\Delta H_{\text{dis}}^\circ$ )	+ 242
Cl (g)への電子の付加 ( $\Delta H_{\text{eg}}^\circ$ )	- 349
NaCl (s)の生成 ( $\Delta H_f^\circ$ )	- 411

(次頁へ続く)

問2 次の文章を読んで下記の問いに答えよ。

遷移元素は多様な酸化状態をとることが可能である。また、d 軌道に不対電子が存在する場合が多い。遷移元素を含む化合物はこのような電子構造に基づき特徴的な電気的性質や磁氣的性質を示す。

たとえば、NiO 結晶は絶縁体であるが、少量の Li<sub>2</sub>O を加えて固溶体を生成すると、Li<sup>+</sup>が一部の Ni<sup>2+</sup>と置換し、p 型半導体となる。また、LiCoO<sub>2</sub> 結晶は二次電池の正極として利用される。この化合物において、コバルトの酸化数は  であるが、充電によって結晶中の Li<sup>+</sup>が放出されると、その数に等しいコバルトの酸化数が  に変わる。

[Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>は常磁性である。Cu<sup>2+</sup>の 3d 軌道には  個の電子が存在するため、この錯体の磁気モーメントは、 $\mu = \text{エ} \mu_B$  となる。ただし、 $\mu_B$  はボーア磁子である。また、同じ 10 族元素の錯体であっても、[PtCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>は反磁性であり、[NiCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>は常磁性を示す。これは、これらの錯体の構造が互いに異なるためである。

- (1) 少量の Li<sub>2</sub>O が置換固溶した NiO 結晶が p 型半導体となる機構を説明せよ。
- (2) 文中の空欄  ~  に当てはまる数値を答えよ。
- (3) d 軌道に不対電子を持つ遷移金属錯体の磁気モーメント  $\mu$  は

$$\mu = 2\sqrt{S(S+1)}\mu_B$$

で与えられる。ただし、 $S$  は遷移金属イオンの全スピン量子数である。このことに基づき、空欄  に当てはまる数値を有効数字 3 けたで答えよ。計算過程も解答欄に示せ。

- (4) [PtCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>は平面四角形，[NiCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>は正四面体の構造をもつ。
- (a) (i) [PtCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>および (ii) [NiCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>の構造が属する点群をシェーンフリースの記号を用いて表せ。
- (b) (i) [PtCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>および (ii) [NiCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>の中心金属イオンの d 軌道のエネルギー準位を単純な結晶場理論に基づいて予想し、模式的に図示せよ。各エネルギー準位が  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$ ,  $d_{z^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$  のどれに対応するかを明記せよ。さらに、エネルギー準位図を用いて、二つの錯体の電子配置を、スピンの向きを考慮して表せ。

問題 II (100点) (分析化学・選択問題)

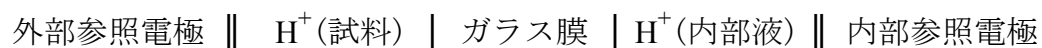
以下の問題において、 $[X]$  は化学種  $X$  のモル濃度を、単位  $M$  は  $\text{mol dm}^{-3}$  を、単位  $L$  は  $\text{dm}^3$  を表す。また、すべての溶質の活量係数は 1 とみなせるものとする。

問 1 酸  $HA$  の解離によって生じる陰イオン  $A^-$  は、金属イオン  $M^{2+}$  とキレート錯体  $MA_2$  を生成する。 $MA_2$  の全生成定数は十分に大きく、 $MA_2$  のみが生成するものとして、以下の問いに答えよ。

- (1)  $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol}$  の  $HA$  を  $\text{pH } 5.0$  の緩衝液に溶解して  $1.0 \text{ L}$  とし、光路長  $1.0 \text{ cm}$  のセルで吸収スペクトルを測定したところ、ある波長で吸光度  $0.50$  を示した。この波長での  $HA$  および  $A^-$  のモル吸光係数はそれぞれ、 $8000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  および  $4000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  であり、溶液中の他の化学種はこの波長で吸収を示さないものとして、 $HA$  の酸解離定数  $K_a$  を計算せよ。ただし、この測定条件下では濃度と吸光度の関係はベール則に従うものとする。
- (2)  $HA$  を含む水溶液に  $M^{2+}$  を加えてキレート錯体  $MA_2$  を形成させる。平衡状態における  $M^{2+}$  に対する  $MA_2$  の濃度比 ( $[MA_2]/[M^{2+}]$ ) を、水溶液中のプロトン濃度  $[H^+]$ 、 $HA$  の酸解離定数  $K_a$ 、キレート錯体  $MA_2$  の全生成定数  $\beta$  を用いて表す式を導出せよ。
- (3) (2) で調製した水溶液に対し、有機溶媒を加えて、金属イオンの抽出を行う。 $HA$  および  $MA_2$  の水相から有機相への分配係数をそれぞれ  $K_{HA}$ 、 $K_M$  とし、水相中の  $M^{2+}$  に対する有機相中の  $MA_2$  の濃度比 ( $[MA_2]_O/[M^{2+}]$ ) を表す式を導出せよ。ただし、添字  $O$  は有機相、添字がついていないものは水相を示す。また、有機相にイオン種は分配せず、無電荷の  $HA$  および  $MA_2$  のみが分配するものとする。
- (4) 上記の溶媒抽出について、 $\text{pH} = 3.0$ 、 $[HA]_O = 1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$  の条件で抽出操作を行ったところ、水相中の金属イオンが  $95\%$  抽出された。 $\text{pH} = 3.0$  における  $MA_2$  の全生成定数  $\beta$  を計算せよ。ただし、 $K_{HA}$ 、 $K_M$  はそれぞれ、 $1.0 \times 10^5$ 、 $7.0 \times 10^4$  とする。

(次頁へ続く)

問2 pH 測定用複合電極（複合 pH 電極）の電池図（line notation）は次のように表される。



また、 $X + n e^- \rightleftharpoons Y$  に対するネルンスト式は、 $25.0^\circ\text{C}$  において V 単位で

$$E = E^\circ - (0.0592/n) \log ([Y]/[X])$$

で表されるものとする。ここで、 $E^\circ$  は標準電極電位を表す。pH 測定に関する以下の問いに答えよ。

- (1) 複合 pH 電極に通常用いられる参照電極として、銀-塩化銀電極が挙げられる。この電極における電位を決定する半電池反応式を示せ。
- (2) 一般的な複合 pH 電極の構造を簡潔に図示せよ。そのとき、電池図に示したすべての構成成分と多孔質部材からなる塩橋の位置を図中に明示すること。
- (3) 複合 pH 電極においては、プロトン濃度に応答して、電位が変化する。この電位変化を主に決定する化学平衡の式を示せ。また、pH 測定以外で、この平衡反応が重要な役割を果たす分析法の例を一つ挙げよ。
- (4) pH が 4.01 の標準緩衝液を用い、 $25.0^\circ\text{C}$  において複合 pH 電極の電位を測定したところ、 $0.814\text{ V}$  を示した。この電極を用いて  $1.00 \times 10^{-3}\text{ M}$  の酢酸溶液を  $25.0^\circ\text{C}$  で測定したときの電位を計算せよ。ただし、酢酸の酸解離定数は  $1.75 \times 10^{-5}$  であり、この複合電極は  $\text{pH} = 2 \sim 11$  の範囲で理想的な応答を示すものとする。
- (5) pH が高い領域 ( $\text{pH} \geq 11$ ) において、ガラス膜の電位が pH に正しく応答しなくなることは、アルカリ誤差と呼ばれる。このアルカリ誤差が起きると、複合電極が示す電位から求められる pH の値は、実際の pH と比べて大きくなるか小さくなるか、理由とともに答えよ。

(次頁へ続く)

**問3** 逆相高速液体クロマトグラフィーを用いて、3種の *p*-ヒドロキシ安息香酸アルキルエステル（アルキル基：メチル，エチル，プロピル）混合物を分離したところ，下の表に示す結果が得られた。ただし，用いた分離カラムは充填型カラム，移動相は 60% (v/v) メタノール水溶液（体積分率でメタノールを 60% 含むメタノール-水混合溶液）である。検出されたピーク（①，②，③）は3種の試料成分に由来するもののみであり，クロマトグラムにおけるピーク形状はガウス型であるとみなせるものとする。以下の問いに答えよ。

ピーク	保持時間 (min)	ピーク幅 (min)
①	3.50	0.14
②	4.20	0.17
③	5.15	0.22

- (1) ピーク①-②間の分離度を求め，ピーク①と②はどの程度分離していると判断されるか，理由と共に簡潔に述べよ。
- (2) ピーク③は3種の試料成分のうちのどれに相当すると考えられるか，理由と共に答えよ。
- (3) 移動相組成を 50% (v/v) メタノール水溶液に変化させると，クロマトグラムはどのように変化すると予想されるか。理由と共に簡潔に述べよ。ただし，移動相組成以外の分析条件は同じであるとする。
- (4) 分離カラム内における試料ゾーンの拡がりの度合い ( $H$ ) を表す van Deemter 式は次のように記述される。

$$H = A + B/u + Cu$$

ここで， $A$ ， $B$ ， $C$  は定数， $u$  は移動相線流速である。一般に分離カラムを充填型から中空型（充填剤を用いないタイプ）に換えると，カラム効率が向上することが期待される。その理由を van Deemter 式に基づいて簡潔に説明せよ。



問題 III (100点)

(高分子合成・選択問題)

問1 以下の問いに答えよ。

(1) ポリビニルアルコール (PVA) は、ポリ酢酸ビニル (PVAc) の水酸化ナトリウム水溶液による加水分解反応によって得られる。以下の問いに答えよ。

(a) (ア) PVA と (イ) PVAc の構造式を示せ。

(b) PVA は一般的にビニルモノマーの付加重合ではなく、PVAc の高分子反応によって合成される。その理由を記せ。

(c) PVA とホルムアルデヒドとの反応 (ホルマー化反応) の生成物の構造式を示せ。

(2) 以下の (a) ~ (e) の用語を具体的な例を挙げながら簡潔に説明せよ。必要に応じて化学式を用いること。

(a) 立体規則性重合

(b) 配位重合

(c) メタセシス重合

(d) 付加縮合

(e) 天井温度

(次頁へ続く)

問2 重合反応に関する以下の問いに答えよ。

(1) ブチルリチウム (BuLi) を開始剤としてスチレンを重合した後、重水 ( $D_2O$ ) で重合を停止した。

(a) 生成物の構造を末端構造も含めて示せ。

(b) (ア) 重合反応におけるモノマーの反応率と生成するポリマーの数平均重合度との関係を図1の(あ)～(え)の中から選べ。

(イ) その理由を簡潔に示せ。

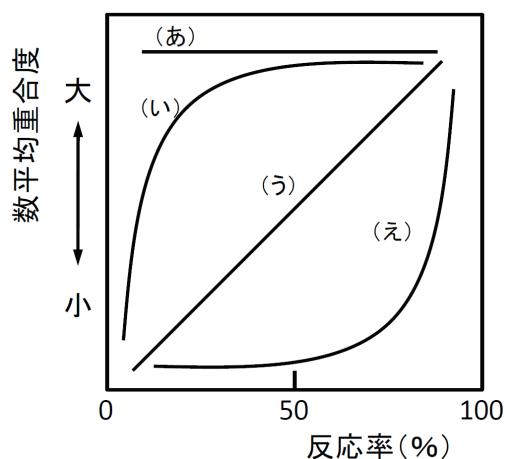


図1. モノマーの反応率と生成するポリマーの数平均重合度との関係

(2) 過酸化ベンゾイルを開始剤としてスチレンを重合した。

(a) 過酸化ベンゾイルが重合を開始する機構を示せ。

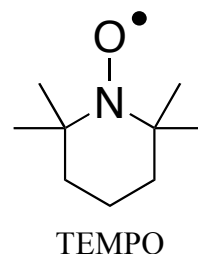
(b) (ア) 重合反応におけるモノマーの反応率と生成するポリマーの数平均重合度との関係を図1の(あ)～(え)の中から選べ。

(イ) その理由を簡潔に示せ。

(次頁へ続く)

(3) (2) の重合系に TEMPO (2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシ) を加えた。その結果, まず過酸化ベンゾイルとスチレンと TEMPO が反応した後, ゆっくりとモノマーの消費が観測された。

(a) 過酸化ベンゾイル, スチレン, TEMPO の反応で得られる化合物の構造式を示せ。



(b) (ア) 重合反応におけるモノマーの反応率と生成するポリマーの数平均重合度との関係を図 1 の (あ) ~ (え) の中から選べ。

(イ) その理由を TEMPO の果たす役割と関連させ, 簡潔に説明せよ。

(4) 1,4-ブタンジオールと 1,6-ジイソシアナートヘキサンを反応させることによりポリウレタンの合成を行った。

(a) 生成ポリマーの構造式を示せ。

(b) 重合反応におけるモノマーの反応率と生成するポリマーの数平均重合度との関係を図 1 の (あ) ~ (え) の中から選べ。

(c) 反応率が 100% の時, 数平均重合度 100 のポリウレタンを得るのに必要な両モノマーのモル比を示せ。

**問題 IV (100点)** (高分子物性・選択問題)

**問1** 以下の問い(1),(2)に答えよ。

- (1) 結晶性の直鎖状高分子は、折りたたみ鎖からなるラメラ晶(薄板状の結晶)を形成することが知られている。(a)の空欄(ア)～(キ)には適切な数式を記し、(b)の設問に答えよ。

- (a) 理想結晶の「平衡融点」 $T_m^0$ での融解に伴う単位質量当たりのエントロピー変化と潜熱(融解熱)を、各々、 $\Delta s^0$ および $\Delta h^0$ とする。ラメラ晶の融解に伴う単位質量当たりのギブズ自由エネルギー変化を $\Delta g$ とすると、円板状ラメラ晶の融点 $T_m$ が $T_m^0$ と大きく異ならなければ、 $\Delta g$ は

$$\Delta g(T_m) = \boxed{\hspace{10em} \text{(ア)} \hspace{10em}} \quad (1)$$

と書くことができる。式(1)の右辺は平衡融点 $T_m^0$ で0となるので、 $\Delta s^0$ は

$$\Delta s^0 = \boxed{\hspace{10em} \text{(イ)} \hspace{10em}} \quad (2)$$

となる。式(2)を式(1)に代入すると

$$\Delta g(T_m) = \boxed{\hspace{10em} \text{(ウ)} \hspace{10em}} \quad (3)$$

が得られる。円板状ラメラ晶の結晶の密度を $\rho$ 、半径と厚さをそれぞれ $R$ と $L$ とすると、ラメラ晶全体の融解の自由エネルギー変化 $\Delta G_b(T_m)$ は、 $\rho$ 、 $R$ 、 $L$ および $\Delta g(T_m)$ を用いると

$$\Delta G_b(T_m) = \boxed{\hspace{10em} \text{(エ)} \hspace{10em}} \quad (4)$$

となるので、式(3)を式(4)に代入して、

$$\Delta G_b(T_m) = \boxed{\hspace{10em} \text{(オ)} \hspace{10em}} \quad (5)$$

を得る。

円板状ラメラ晶の厚さ $L$ が小さくなると、表面の影響が大きくなる。ラメラ晶の折りたたみ表面の「単位面積当たりの表面自由エネルギー」を $\sigma_e$ 、側面のそれを $\sigma_s$ とし、それらの温度依存性を無視できるとすると、表面の影響も考慮したラメラ晶全体の融解の自由エネルギー変化 $\Delta G(T_m)$ は

$$\Delta G(T_m) = \Delta G_b(T_m) - 2\pi R^2 \sigma_e - 2\pi RL \sigma_s \quad (6)$$

となる。 $\Delta G(T_m) = 0$ に注意すると、折りたたみ表面の面積が側面の面積に比べて充分大きく、式(6)の右辺の第3項が無視できる場合には

$$\Delta G_b(T_m) = \boxed{\hspace{10em} \text{(カ)} \hspace{10em}} \quad (7)$$

となることがわかる。従って、式(7)の右辺 = 式(5)の右辺 を  $T_m$  について解き整理すると、高分子ラメラ晶の厚さ  $L$  と融点  $T_m$  との近似的な関係 (次式) が得られる。

$$T_m = \boxed{\hspace{10em} \text{(キ)} \hspace{10em}} \quad (8)$$

- (b) 式(8)に基づき、高分子ラメラ晶の厚さ  $L$  と融点  $T_m$  との関係を 100 字以内で述べよ。
- (2) 次の (a) と (b) について、各々 200 字以内で答えよ。
- (a) 低分子化合物の結晶と比較することによって、直鎖状の合成高分子の結晶の特徴を述べ、さらに結晶性高分子固体の構造における特徴も述べよ。
- (b) 高分子の球晶の構造について述べよ。

(次頁へ続く)

**問2** 次の文章を読み、それに続く問い(1)～(6)に答えよ。

高分子液体の粘弾性を表す単純な模型として、フック弾性を示す弾性率  $G$  のスプリングとニュートン粘性を示す粘度  $\eta$  のダッシュポットが直列につながれたマクスウェル模型がある。この模型の全体にかかる応力  $\sigma$ 、ひずみ  $\gamma$  と時間  $t$  の関係を求めよう。スプリングにかかる応力  $\sigma_s$  とひずみ  $\gamma_s$  の関係は **(A)**、ダッシュポットにかかる応力  $\sigma_d$  とひずみ  $\gamma_d$  の関係は **(B)** のように表される。これより、 $\sigma$ 、 $\gamma$  と  $t$  の関係は次の微分方程式で与えられる。

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{G} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} \quad (1)$$

式(1)を用いて、任意の力学的刺激に対するマクスウェル模型の応答挙動を求めることができる。例えば、(C)  $t=0$  でステップ状にひずみ  $\gamma = \gamma_0$  を加え、同じひずみを保ち続けた場合の応力の緩和挙動は次式で与えられる。

$$\sigma(t) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (2)$$

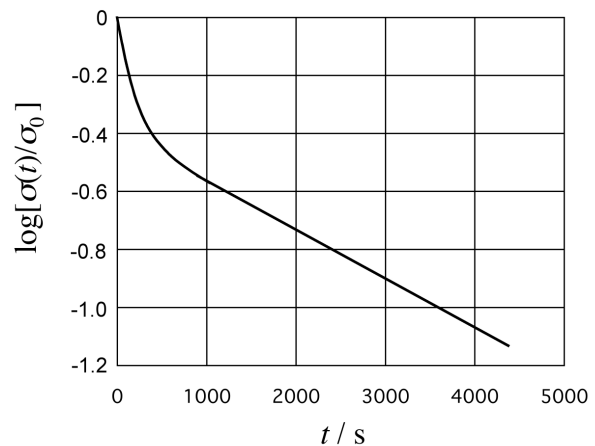
ここで、 $\sigma_0$  は  $t=0$  での応力であり、 $\tau$  は  $\tau = \eta / G$  で定義され、緩和時間とよばれる。

(1) 空欄(A)と(B)に相当する数式を書け。

(2) 式(1)を導出せよ。

(3) 式(2)を導出せよ。

(4) 下線(C)の刺激に対する重量平均分子量  $1.4 \times 10^5$  のポリメタクリル酸メチルの応力緩和を  $170^\circ\text{C}$  で測定すると、右図のようになった。十分に長時間の領域では応力の時間変化は式(2)のような単一指数関数に従う



として、同領域の緩和時間を有効数字2桁の精度で求めよ。計算過程も示せ。

(5) 右上の図のように、実際の高分子液体の応力緩和挙動は式(2)とは異なっていることが多い。最も大きな理由を簡単に説明せよ。

(6)  $t=0$  より一定のひずみ速度  $\dot{\alpha}$  でマクスウェル模型を变形させた場合の  $\sigma$  の時間変化を求めよ。 $t=0$  のとき、 $\sigma=0$  とする。また、 $\sigma$  の時間変化を短時間領域 ( $t \ll \tau$ ) と長時間領域 ( $t \gg \tau$ ) での特徴がよくわかるように模式的に描け。

## 問題Ⅴ (100点) (生化学・選択問題)

問1 次の文章を読み、～の空欄に入る適切な語句を解答せよ。

体内には、酸素の運搬、貯蔵を担うタンパク質として、とが存在している。どちらも、としてヘムを有するが、前者は、4個のサブユニットが会合したタンパク質である。各タンパク質について、縦軸に酸素をとり、横軸に酸素をとることで、酸素解離曲線が得られる。その形状は、では型であり、では型である。前者を効果という。両タンパク質の酸素解離曲線を比べたとき、左側（低酸素分圧でより多くの酸素を結合する）にあるのは、である。の酸素解離曲線は、環境のpHの低下により右側（酸素を解離する方向）に移動するが、これを効果という。

細胞死に至るシグナルには、細胞内のミトコンドリアからが放出され、の連鎖反応を引き起こすものと、細胞外からの刺激により細胞膜に存在する受容体が活性化され、同じ連鎖反応を引き起こすものがある。これにより、が消失し、核が凝縮して細胞質に水泡を形成し、縮小して死滅する。これをといい、プログラムされた細胞死である。これに対して、細胞内外の環境悪化による細胞死をといい、細胞が膨張し内容物が漏出して死滅する。

問2 代謝に関する次の問い(1)、(2)に答えよ。

- (1) エネルギーを直接産生する脂肪酸の代謝の名称を記せ。
- (2)  $[10-^{14}\text{C}]$ パルミチン酸がこの経路で代謝されるとき、この放射性同位元素が見出される中間体および最終生成物の化合物名を答えよ。

(次頁へ続く)

**問3** 次の文章を読み、それに続く問い（1）～（3）に答えよ。

真核生物の核には、染色体 DNA の転写を行う三種類の RNA ポリメラーゼがある。そのうち mRNA 前駆体の合成を行うのは **ア** である。このポリメラーゼが DNA 上の **イ** に結合して転写を開始するには、**ウ** が必要である。多くの場合、**ウ** は、まず、転写開始部位からおよそ **エ** 塩基上流の **オ** に結合する。その後、**ア** およびその他の因子が次々と集合して **カ** が形成される。**ア** と **ウ** の会合は **キ** に結合した **ク** によって助けられ、それによって転写速度は著しく大きくなる。**キ** は、遺伝子発現の組織あるいは時期特異性にも深く関与する。

以上のように、転写には多くの遺伝子調節タンパク質が関与する。それらに含まれる①DNA 結合モチーフは、DNA の外縁部との間に水素結合、イオン結合、疎水性相互作用などを生じることによって DNA の主溝に結合する。

（1） **ア** ～ **ク** の空欄に適切な語句あるいは数字を入れよ。

（2） 下線部①のうち、真核生物が利用する代表的なものを2つ述べよ。

（3） 遺伝子調節タンパク質は、DNA の結合に関わるドメインおよび転写活性化に関わるドメインから構成される。DNA 結合ドメイン A と活性化ドメイン B をもつタンパク質 A-B が遺伝子 C の転写を活性化し、一方、DNA 結合ドメイン A' と活性化ドメイン B' をもつタンパク質 A'-B' が遺伝子 C' の転写を活性化する場合を考える。遺伝子操作によって合成された融合タンパク質 A-B' は、遺伝子 C あるいは遺伝子 C' のどちらの転写を活性化するか、理由とともに 100 字以内で述べよ。

（次頁へ続く）



問4 次の文章を読み、それに続く問い(1)～(4)に答えよ。

多くのタンパク質は、他の生体高分子に特異的に結合することによって機能する。この結合の強さはタンパク質表面に形成される①結合部位の化学的性質に依存し、リガンドとの間に弱い非共有結合や疎水性相互作用が多数形成されることによって強い相互作用が生じる。②タンパク質-リガンド間結合の強さを見積もるには、結合反応の平衡定数を測定するとよい。

式(1)のように、タンパク質AがリガンドBと結合して複合体ABを形成する反応を考える。



タンパク質A、リガンドB、複合体ABの平衡状態における濃度を、それぞれ[A]、[B]、[AB]とすると、この反応の解離定数 $K_d$ は次のように表される。

$$K_d = \boxed{\text{ア}} \quad (2)$$

また、タンパク質Aの初期濃度を $[A]_0$ とすると、以下の関係が成り立つ。

$$[A]_0 = [A] + [AB] \quad (3)$$

最大結合量を $[B]_{\max}$ とすると、式(2)および式(3)から式(4)が得られる。

$$[AB]/[B] = \boxed{\text{イ}} \quad (4)$$

この式を Scatchard 式と呼び、解離定数の決定に用いることができる。

(1) 多くのタンパク質は変性すると機能を失う。その理由を下線部①が形成される様式と関連させて150字以内で説明せよ。

(2) 下線部②の根拠について、結合に関わる標準自由エネルギーの観点から120字以内で説明せよ。

(次頁へ続く)

(3)  および  の空欄に適切な式を入れよ。

(4) 一定の濃度のタンパク質 A 溶液と種々の濃度のリガンド B 溶液を混合して、両者の結合実験を行い、表 1 の結果を得た。ただし、M は  $\text{mol L}^{-1}$  である。

次の問い (a), (b) に答えよ。

(a) 解離定数  $K_d$  を求めよ。

(b) 最大結合量  $[\text{B}]_{\text{max}}$  を求めよ。

表 1. タンパク質 A およびリガンド B の結合実験の結果

$[\text{B}] / \text{M}$	$[\text{AB}] / \text{M}$
$2.5 \times 10^{-8}$	$2.0 \times 10^{-8}$
$4.0 \times 10^{-8}$	$3.0 \times 10^{-8}$
$1.00 \times 10^{-7}$	$6.0 \times 10^{-8}$
$2.00 \times 10^{-7}$	$9.0 \times 10^{-8}$
$4.00 \times 10^{-7}$	$1.20 \times 10^{-7}$
$1.600 \times 10^{-6}$	$1.60 \times 10^{-7}$