

専門科目 (午後)

25 大修

分子生命科学専攻

時間 13:30~16:00

注 意 事 項

1. 次の6題から4題を選んで解答せよ。解答する問題は4題をこえてはならない。
2. 解答は1題ごとに別々の答案用紙に記入せよ。
3. 各答案用紙には、1枚ごとに必ず問題番号および受験番号を記入せよ。
4. 通信機能や計算機能を持つ機器を使用してはならない。

① 原子や分子の構造に関する以下の各問に答えよ。ただし、必要に応じて以下の数値を用いること。

光速 $c = 3.0 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$ 、アボガドロ数 $N_A = 6.0 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 、
電子の質量 $m_e = 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$ 、電気素量 $e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$ 、
真空の誘電率 $\epsilon_0 = 8.9 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$ 、プランク定数 $h = 6.6 \times 10^{-34} \text{ Js}$ 、
原子質量単位 $u = 1.6 \times 10^{-27} \text{ kg}$ 。

I. 次の原子について、その基底状態における原子オービタルの電子配置を記せ。

1) H 2) C 3) N 4) O

II. 次に I. の答えに従い原子価結合法により水分子の構造を考える。水素原子と酸素原子の原子間にある 2 本の結合を考えたとき、その結合の種類はそれぞれ何か記せ。また、それらのなす角は何度と考えられるか記せ。

III. 標準状態における水分子の 2 本の水素原子-酸素原子間結合のなす角は、原子価結合法で考えた場合の値とは異なる。その理由を 4 行程度で説明せよ。

IV. 分子軌道法による分子構造について、次の分子の基底状態における分子オービタルの電子配置を記せ。またそれぞれの結合次数を併記せよ。

1) O_2 2) N_2 3) CO 4) NO

V. N_2 と O_2 はそれぞれ等核二原子分子である。分子軌道法に基づき、それぞれの原子間距離はどちらが短いか、また解離に必要なエネルギーはどちらが小さいかを記せ。また、その理由を 3 行程度で述べよ。

VI. 分子軌道法に基づいて、 O_2 分子がなぜ三重項状態にあるかを 3 行程度で説明せよ。また、 O_2 分子に電子を 1 個加えた時に酸素原子間の距離がどのように変化するか記せ。また、その理由を 3 行程度で述べよ。

VII. ある状態の O_2 の伸縮振動に基づくラマン線を測定すると 1666 cm^{-1} (50 THz)であった。この伸縮振動の力の定数 k を求めよ。ただし、ここでは調和振動を仮定し、O の質量を $16 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$ とする。

② 以下の各問に答えよ。

I. 反応 $2A \rightarrow A_2$ は 2 次の速度式に従うことを仮定して以下の各問に答えよ。

- 1) この反応の速度定数を k とし、反応速度式を立て、 $[A]$ の経時変化を求めよ。但し、 $t = 0$ において、 $[A] = [A]_0$ 、 $[A_2] = 0$ とする。
- 2) A の半減期が 10 min であったとして、A の濃度が初濃度の 1.0 % となる時間を求めよ。

II. ゲルろ過クロマトグラフィーに関する以下の各問に答えよ。

- 1) この方法で分子が分離される原理を 5 行程度で述べよ。
- 2) カラムに分子量既知のタンパク質 A と B を添加したところ、タンパク質 A は期待される溶出体積より遅れて溶出したのに対し、B は逆に早く溶出した。タンパク質 A および B が期待された溶出体積から外れた原因として考えられることを 5 行程度で述べよ。

III. 沈降係数 s は分子量 M を用いて下記の式で表すことができる。

$$s = \frac{M(1 - \rho v_s)}{f N_A} \quad (1)$$

ここで、 ρ は溶媒の密度、 v_s は溶質の比体積、 N_A はアボガドロ数、 f は摩擦係数である。

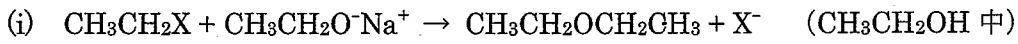
- 1) 沈降係数 s の次元は何か。ただし、分母の摩擦係数 f の次元は cgs 系で $\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$ である。
- 2) 原核生物のリボソームは 50 S の粒子と 30 S の粒子からなるが、両粒子が結合した複合体の沈降係数は 70 S であって、80 S とならない理由を (1) 式から 2 行程度で説明せよ。
- 3) 摩擦係数 f と拡散係数 D の間には

$$D = \frac{RT}{N_A f} \quad (2)$$

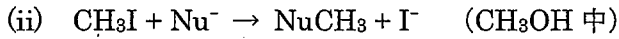
の関係がある。(1)式と(2)式を組み合わせて分子量を求める式を導き、沈降係数と拡散係数が求めれば、この分子量は分子の形に依らない絶対分子量となることを 2 行程度で説明せよ。

- 4) 拡散係数を求める実験法を一つ選んで 5 行程度で概要を記せ。

③ 次の求核置換反応 i ~ iv に関する以下の各問に答えよ。



$\text{X} = \text{Br}$ のときの反応速度定数は、 $\text{X} = \text{F}$ のときの約 830 倍であった。



$\text{Nu} = \text{Br}$ のときの反応速度定数は、 $\text{Nu} = \text{F}$ のときの約 1240 倍であった。



$\text{R} = \text{CH}_3$ のときの反応速度定数は、 $\text{R} = \text{H}$ のときの約 100 万倍であった。



$\text{R} = \text{H}$ のときの反応速度定数は、 $\text{R} = \text{CH}_3$ のときの約 2 万倍であった。

I. 反応 i, ii, iii, iv のそれぞれの反応形式は、次のうちどれか。

$\text{S}_{\text{N}}1$ 、 $\text{S}_{\text{N}}2$ 、 $\text{E}1$ 、 $\text{E}2$

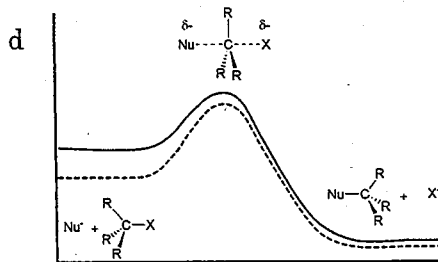
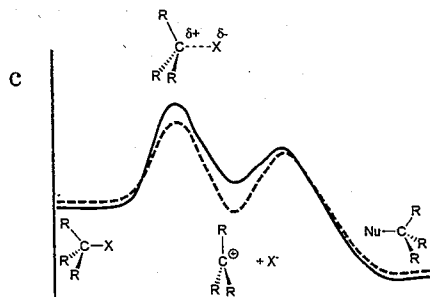
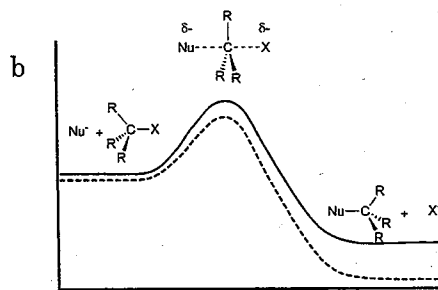
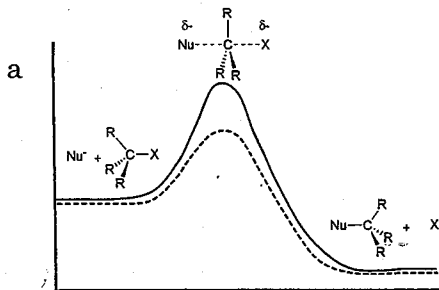
II. 反応 i, ii, iii, iv につきそれぞれの相対反応速度について以下の用語から適切なものを選択し、それぞれ 2~3 行程度で説明せよ。使用する用語は、一つとは限らない。

用語：立体障害、超共役、溶媒和、 $\text{p}K_{\text{a}}$ 、塩基性、分極率、カルボカチオン

参考データ：分極率 $\alpha(\text{HF}) = 2.5 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$, $\alpha(\text{HBr}) = 3.6 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$

酸性度： $\text{p}K_{\text{a}}(\text{HF}) = 3.5$, $\text{p}K_{\text{a}}(\text{HBr}) = -7.7$

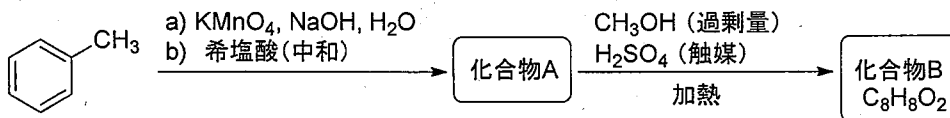
III. 反応 i, ii, iii, iv を説明するのに最も適切と思われるポテンシャルエネルギー図を次の a~d から選び、一行程度の理由とともに答えよ。ただし、エネルギー図の横軸は反応の進行、縦軸は相対的なエネルギーを表す。また、同じ図を複数回解答しても構わない。



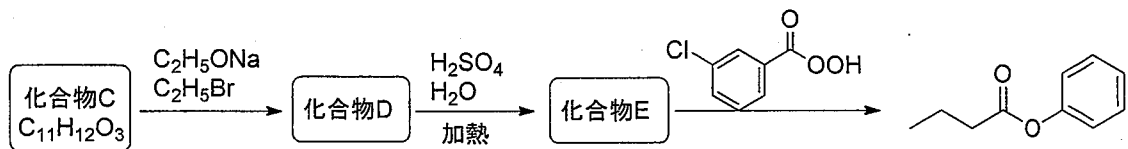
④ 以下の各問に答えよ。

I. 次の1) ~ 3) の各々について化合物A~Gに当てはまる適当な化合物を化学構造式で答えよ。ただし、化合物B、化合物C、化合物Fは各々、枠内に書かれた分子式をもつものとする。

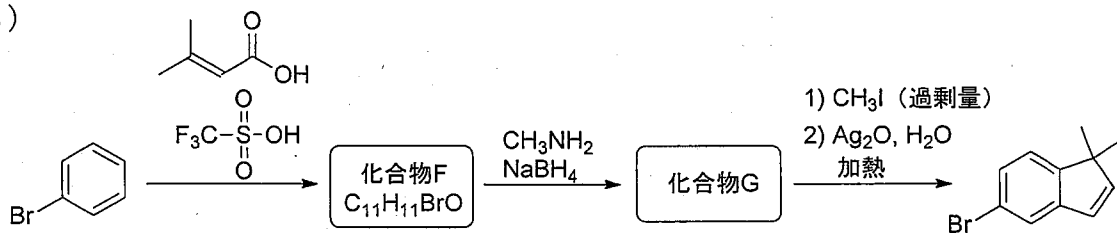
1)



2)

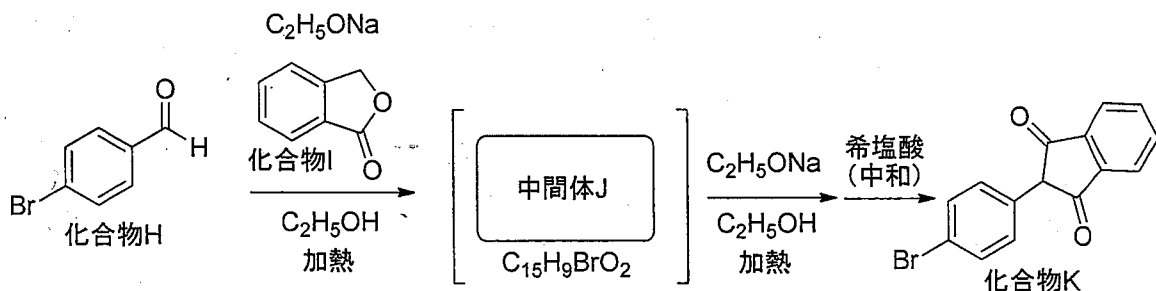


3)



II. ベンゼンから3-ブロモフェノールを合成するための合理的な合成経路を、用いる試薬とともに答えよ。

III. 下図に示すように、化合物Hと化合物IをC₂H₅ONaの存在下で反応させると、中間体Jを経由して化合物Kが生成する。以下の1)、2)に答えよ。



1) 中間体Jとして適当な化合物を化学構造式で答えよ。ただし中間体Jは分子式C₁₅H₉BrO₂で表される化合物である。

2) 中間体Jから化合物Kに到る反応の予想される反応機構を、化学構造式と電子の流れを表す矢印を用いて描け。

⑤ 次の文章を読み、以下の各問に答えよ。

インスリンは、摂食後に腸から糖（グルコース）が吸収され、血糖値が上昇すると膵臓から分泌される。インスリンは肝臓や骨格筋等に作用し、各組織へのグルコースの吸収を増加させ、肝臓でのグリコーゲンや脂肪の合成を促進する。一方、グルカゴンは血糖値が低下すると膵臓で産生され、グリコーゲンや脂肪の分解を促進するとともに、解糖系を促進して ATP 合成を増加させる。

I. 脳はエネルギー源として主にグルコースを利用するが、飢餓状態では肝臓のグリコーゲンが枯渇しグルコースを脳に供給できなくなる。その場合、タンパク質を分解して得られるアミノ酸と脂肪酸から合成された（あ）が脳に供給されるようになる。

（あ）に入る語句を示すとともに、アセチル CoA から（あ）が合成される代謝経路を説明せよ。

II. インスリンは細胞膜にあるインスリンレセプターに結合し、プロテインキナーゼ B（PKB）を活性化する。その活性化機構を 5 行程度で説明せよ。

III. グルカゴンがレセプターに結合すると、（い）が活性化され、cAMP が生成する。この cAMP により（う）が活性化され、ホスホリラーゼ b キナーゼを活性化し、それがグリコーゲンホスホリラーゼを活性化する。これにより、グリコーゲンの分解が促進される。

（い）と（う）に当てはまる酵素名を記せ。

IV. インスリンが膵臓から分泌される仕組みを次の 4 つの語句を使って 7 行程度で説明せよ。

解糖系、ATP 感受性 K^+ チャンネル、電位依存性 Ca^{2+} チャンネル、エキソサイトーシス

⑥ 以下の各問に答えよ。

I. 同一種に属する生物であっても、ゲノムの塩基配列は個体間で完全に同一ではない。一つの塩基が他の塩基に置き換わっている一塩基遺伝子多型 (SNP) が、ヒトゲノム上に 300 万箇所以上あるといわれている。

表現型に影響を与える SNP の場合、ゲノム上の SNP の存在する部位によってその影響は異なる。下記ア、イ、ウの場所に SNP が存在する場合に、その SNP がどのような機構で表現型に影響を与えていると考えられるか、それぞれ 2 行程度で説明せよ。

- (ア) 転写されて mRNA の翻訳領域となる部位の SNP
- (イ) 転写されて mRNA の 3' 非翻訳領域となる部位の SNP
- (ウ) 遺伝子のプロモータ領域に存在する SNP

II. 神経細胞に関する以下の問に答えよ。

1) 活動電位の発生から再び静止膜電位にもどるまでの膜電位の変化を図示せよ。横軸に時間、縦軸に膜電位をとり、おおよその数値と単位を必ず記載すること。

2) 活動電位が 1) のように変化するメカニズムを、関与するイオンチャネルの名称と、膜内外のイオンの動きを含めて 7-8 行程度で説明せよ。

3) ミエリン化されている軸索では跳躍伝導が起こることが知られている。跳躍伝導が起こることによる利点を説明せよ。

III. 生体にとって必要量は少ないが不可欠な金属元素を微量元素と呼ぶ。

- 1) ビタミン B₁₂ が、その構成成分として必要とする微量元素の名称を記せ。
- 2) モリブデンも微量元素の一つである。動物体内でモリブデンを必要とする酵素の名称を一つ記せ。