

平成14年度

九州大学大学院理学府化学系専攻  
入学試験問題

化 学

(14:00 ~ 17:00)

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) 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、などとする。  
記入もれがある場合、採点できず0点になることがある。
- 3) 整理番号欄には何も記入しないこと。
- 4) 無機化学、有機化学、構造化学、物理化学、分析化学の解答用紙は3枚である。  
問題1～3をそれぞれ別の用紙に解答すること。ただし、物理化学の問題2と3の解答には指定の解答用紙を使用すること。  
生物化学の解答用紙は3枚である。ただし、問題2の解答には普通の解答用紙1枚と指定の解答用紙1枚の合計2枚を使用すること。
- 5) 配布された解答用紙18枚は、白紙も含めてすべて提出すること。
- 6) 解答用紙の裏には何も書かないこと。
- 7) 無機化学、有機化学、物理化学、および分析化学の問題用紙は2枚、構造化学の問題用紙は3枚、生物化学の問題用紙は5枚である。

# 無機化学

1. (a) 次の元素について以下の問いに答えよ。

Li O P Si Cl

- (1) 電気陰性度の大きい順序にならべよ。
- (2) Si の電子配置を例にならって示せ。 (例) N:  $1s^2 2s^2 2p^3$
- (3) P の最も安定なフッ化物イオンの化学式を示せ。
- (4) 塩素のオキソ酸イオン 3 つを挙げてその化学式と名称を示せ。

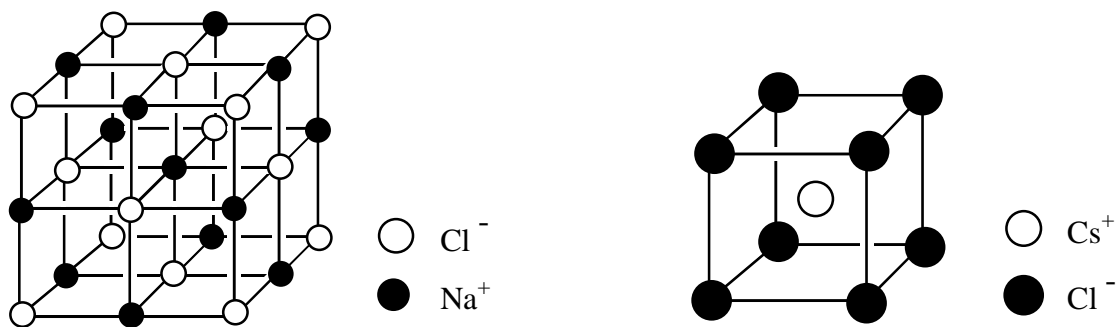
(b) 以下の反応の化学反応式を書け。

- (1) 亜硫酸に過酸化水素水を加える。
- (2) 過マンガン酸カリウムの硫酸酸性水溶液に過酸化水素水を加える。
- (3) 水素化カルシウムと水を反応させる。
- (4) 炭化カルシウムと水を反応させる。

2. 以下の問いに答えよ。

(a) 第 2 周期元素 (ベリリウムとネオンを除く) と水素の代表的な 2 成分化合物の化学結合性は、原子番号が増大するにしたがってどのように変化するかを述べよ。

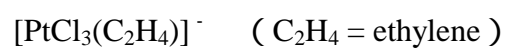
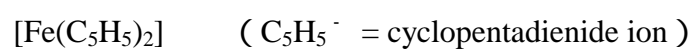
(b) 図は塩化ナトリウムと塩化セシウムの結晶構造 (単位格子) を示している。これらの構造が異なる理由を述べよ。



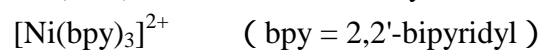
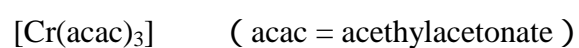
3 . 以下の問いに答えよ。

(a)  $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^+$  ( en = ethylenediamine ) の可能な異性体を図示せよ。

(b) 次の錯体又は錯イオンの構造をわかりやすく図示せよ。

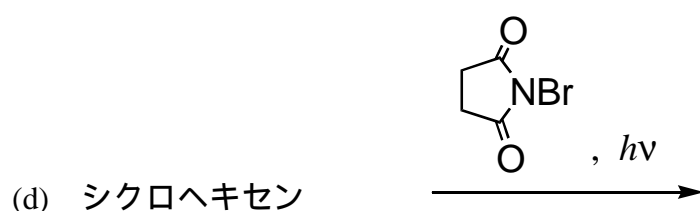
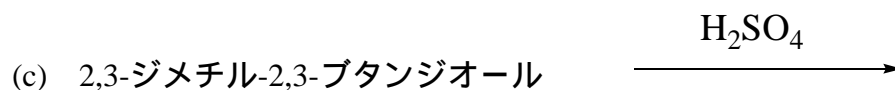
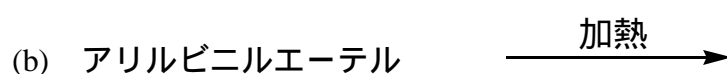
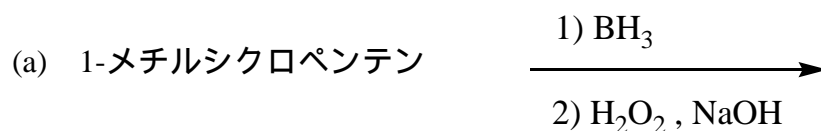


(c) 次の錯体分子又は錯イオンの不対電子の数を書け。



## 有機化学

1. 次の各反応の出発物質および主生成物の構造式を書け。ただし、立体化学が問題となる場合は立体構造がわかるように記せ。



2. (*R*)-2-ヨードブタンと水酸化カリウムとの反応により、2-ブタノールの合成を行ったところ、次の実験事実が明らかとなった。下の問い (a) ~ (c) に答えよ。

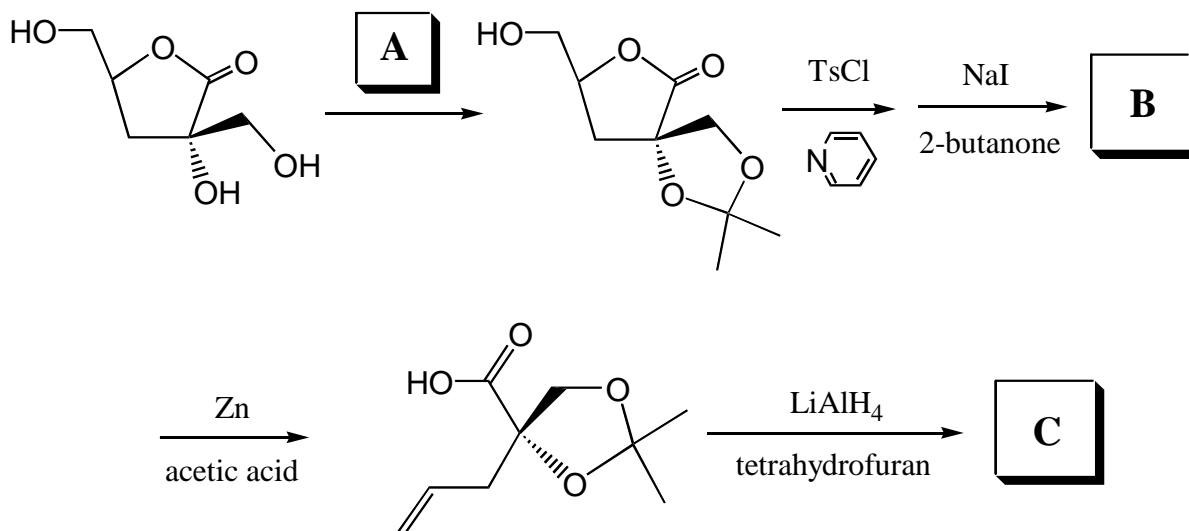
実験A：アセトン - 水 (95 : 5) 混合溶媒中での反応からは、比旋光度 [ ]<sub>D</sub> が +13.0 (neat) の 2-ブタノールが得られた。

実験B：アセトン - 水 (30 : 70) 混合溶媒中での反応からは、比旋光度 [ ]<sub>D</sub> が +2.6 (neat) の 2-ブタノールが得られた。

ただし、(*R*)- および (*S*)-2-ブタノールの比旋光度 [ ]<sub>D</sub> は、それぞれ、- 13.0 (neat) および + 13.0 (neat) である。

- (a) 実験Aにおいて得られた 2-ブタノールの構造を、その立体配置がよくわかるように記せ。
- (b) 実験Bにおいて得られた 2-ブタノールの、(*R*)-体と(*S*)-体の比はいくらか。
- (c) 実験Aと実験B、それぞれにおける 2-ブタノールの生成機構の違いについて説明せよ。

3. 次の有機合成経路に関して、下の問い (a) ~ (d) に答えよ。



- (a) 空欄 **A** に必要な反応条件 (反応試薬) を記せ。
- (b) 空欄 **B** と **C** に該当する化合物の構造式を記せ。
- (c) この反応経路中の  $\text{TsCl}$  (*p*-Toluenesulfonyl chloride) を反応させる段階は、化合物 **B** を得るためになぜ必要か、分かりやすく説明せよ。
- (d) 上記反応経路は、ある化合物を合成する反応経路の一部である。この反応経路を例として使い、保護基について概説せよ。

## 構造化学

1. 下表は、 $N_2$ 、 $F_2$ 、および  $P_2$  分子の基底状態の分子軌道エネルギーを示す。ただし、単位は、原子単位 ( 1 原子単位 = 27.20976 電子ボルト ) である。この表を参考にして、以下の問いに答えよ。

(a) 表 1 からわかるように  $N_2$ 、 $F_2$ 、 $P_2$  の最高被占分子軌道は、それぞれ、 $3\sigma_g$ 、 $1\pi_g$ 、 $2\pi_u$  である。 $O_2$ 、 $S_2$  および  $Cl_2$  の最高被占分子軌道を推定せよ。

(b)  $O_2$ 、 $S_2$  および  $Cl_2$  分子の中で、磁性を示すと思われる分子を書け。理由も必ず書け。

(c)  $P_2^+$  および  $P_2^-$  の分子軌道エネルギーの順序は、 $P_2$  と同じであると仮定して、 $P_2$ 、 $P_2^+$  および  $P_2^-$  の電子配置を書け。また、結合次数 [= (結合性電子数 - 反結合性電子数) / 2 ] を計算し、これらの分子およびイオンの結合の強さについて述べよ。

表 1  $N_2$ 、 $F_2$ 、および  $P_2$  の分子軌道エネルギー

|             | $N_2$     | $F_2$                 | $P_2$                 |
|-------------|-----------|-----------------------|-----------------------|
| $1\pi_g$    | + 0.1433  | $3\sigma_g$ + 0.0635  | $5\sigma_u$ + 0.2659  |
| $2\pi_u$    | + 0.5990  | $1\pi_g$ - 0.6770     | $2\pi_g$ + 0.0263     |
| $4\sigma_g$ | + 0.5799  | $3\sigma_g$ - 0.7411  | $2\pi_u$ - 0.3920     |
| $3\sigma_u$ | + 0.4121  | $1\pi_u$ - 0.8164     | $5\sigma_g$ - 0.4243  |
| $3\sigma_g$ | - 0.6247  | $2\sigma_u$ - 1.5055  | $4\sigma_u$ - 0.5761  |
| $1\pi_u$    | - 0.6251  | $2\sigma_g$ - 1.7768  | $4\sigma_g$ - 0.8769  |
| $2\sigma_u$ | - 0.7738  | $1\sigma_u$ - 26.4287 | $3\sigma_u$ - 5.2668  |
| $2\sigma_g$ | - 1.5262  | $1\sigma_g$ - 26.4289 | $3\sigma_g$ - 5.2687  |
| $1\sigma_u$ | - 15.7156 |                       | $1\pi_u$ - 5.2691     |
| $1\sigma_g$ | - 15.7190 |                       | $1\pi_g$ - 5.2734     |
|             |           |                       | $2\sigma_u$ - 7.3172  |
|             |           |                       | $2\sigma_g$ - 7.3175  |
|             |           |                       | $1\sigma_u$ - 79.8191 |
|             |           |                       | $1\sigma_g$ - 79.8191 |

2. 酸素原子の  $1s$ 、 $2s$ 、 $2p_x$ 、 $2p_y$ 、 $2p_z$  原子軌道(AO)、水素原子の  $1s$ AO [ $1s(H)$ 、 $1s(H')$ ]から構成される擬 AO ( $s_h$ 、 $s'_h$ ) を用い、これらの AO  $\chi_j$  の線形結合(LCAO)により、水分子の分子軌道(MO)  $\psi_i = \sum_j C_{ji} \chi_j$  と MO エネルギーを求めた結果を表 2 に示した。A ~ E は MO を表し、I ~ VII は AO を表す。水分子の座標軸は図 1 のようにとるものとする。以下の問いに答えよ。

- 規格化された擬 AO、 $s_h$  と  $s'_h$  を水素原子の AO、 $1s(H)$ 、 $1s(H')$  を用いて表せ。
- $s_h$ 、 $s'_h$  と強く相互作用する酸素原子の AO の名称を書け。
- AO I ~ VII は、それぞれ酸素原子と水素原子のどの AO か記せ。
- MO B、C、D の概形を図示せよ。
- MO B から、光イオン化によって電子が失われると水の結合角  $\text{HOH}$  はどのように変化するか。

表 2 MO エネルギーおよび LCAO 係数

| MO<br>$\psi_i$ | MO エネルギー(eV) | LCAO 係数 $C_{ji}$ |         |         |       |       |       |       |
|----------------|--------------|------------------|---------|---------|-------|-------|-------|-------|
|                |              | I                | II      | III     | IV    | V     | VI    | VII   |
| A              | - 11.8       |                  |         |         |       | 1.000 |       |       |
| B              | - 13.2       | - 0.026          | 0.827   | - 0.461 |       |       | 0.393 |       |
| C              | - 18.6       |                  |         |         | 0.543 |       |       | 0.613 |
| D              | - 36.2       | - 0.029          | 0.133   | 0.845   |       |       | 0.208 |       |
| E              | - 557.3      | - 1.000          | - 0.002 | - 0.016 |       |       | 0.004 |       |

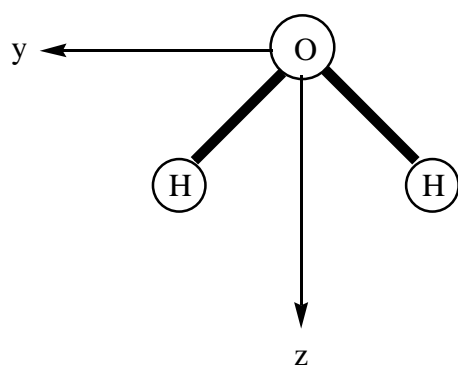


図 1

3. *trans*-glyoxal (図2)の分子軌道と振動モードの対称性に関する以下の問いに答えよ。表3はこの分子が属する  $C_{2h}$  点群の指標表である。

- (a)  $2p_z(C_1) + 2p_z(C_2)$  および  $1s(H_1) - 1s(H_2)$  で表される分子軌道はそれぞれ対称種 (既約表現)  $A_g, A_u, B_g, B_u$  のいずれに属するか。ただし、 $2p_z(C_1)$ は  $C_1$ 原子の  $2p_z$ 原子軌道を表す(他も同様)。ここで、元素記号への添字、1あるいは2、は二つの同種原子を区別するためのものである。また  $z$  軸は分子面に垂直であるとする。
- (b)  $A_g$  に属する分子軌道の一列を挙げよ。
- (c) 図3および図4に示される振動モードはそれぞれどの対称種に属するか。ただし、図4において、+符号は紙面から浮き上がる向きの変位を、また -符号は紙面から沈みこむ向きの変位を表すものとする。
- (d)  $B_u$  に属する振動モードの一列を挙げよ。(図3および図4の例にならって図示せよ)。

表3  $C_{2h}$  群の指標表

|       | $E$ | $C_2$ | $i$ | $\sigma$ |
|-------|-----|-------|-----|----------|
| $A_g$ | 1   | 1     | 1   | 1        |
| $A_u$ | 1   | 1     | -1  | -1       |
| $B_g$ | 1   | -1    | 1   | -1       |
| $B_u$ | 1   | -1    | -1  | 1        |

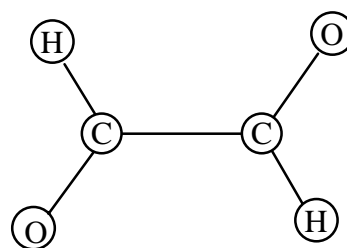


図2

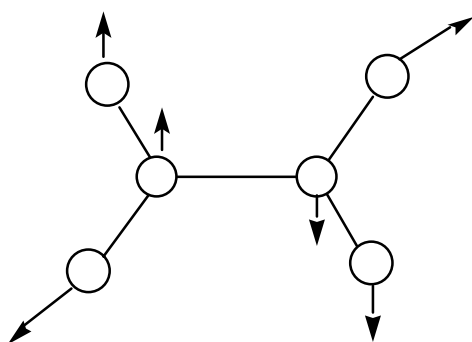


図3

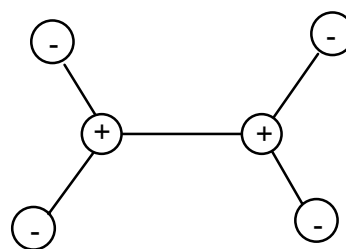
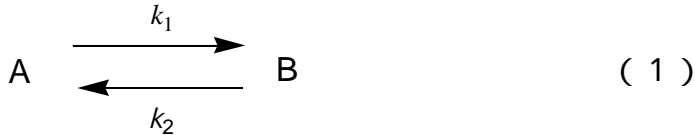


図4



# 物理化学

1. A、Bふたつの異なる形態をとりうる分子の異性化反応(1)を考える。



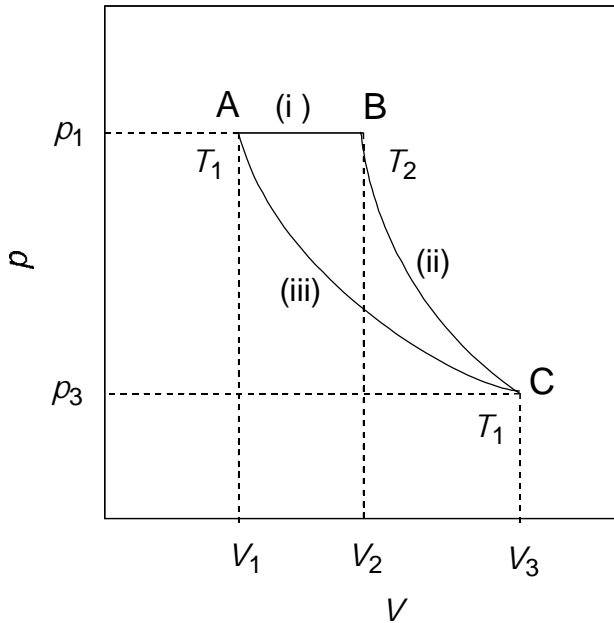
速度定数を  $k_1$ 、 $k_2$  とする。時刻  $t$  における A、B それぞれの濃度を、 $C_A(t)$ 、 $C_B(t)$  とする。全濃度を  $C_T$  とする。次の問いに答えよ。

- A の濃度変化、 $dC_A(t)/dt$ 、を  $C_A(t)$  および  $C_T$  を用いて記せ。
- 反応(1)の平衡定数  $K=C_B(t=\infty)/(C_A(t=\infty))$  を速度定数を用いて表せ。
- A、B それぞれの平衡濃度  $C_A(t=\infty)$ 、 $C_B(t=\infty)$  を求めよ。
- 今、時刻  $t=0$  においてすべての分子が A 形態であるとする。問い(a)で求めた速度式を積分して任意の時刻における A の濃度  $C_A(t)$  を求めよ。また、 $C_A(t)$  を縦軸に、 $t$  を横軸にとり、その結果の概略を図示せよ。
- 反応速度の目安として、緩和時間  $\tau$  を導入する。問い(d)の場合の反応の緩和時間  $\tau$  を、 $[C_A(t=\tau) - C_A(t=\infty)] / [C_A(t=0) - C_A(t=\infty)] = 1/e$  により定義する。ただし  $e$  は自然対数の底である。このとき  $\tau$  を速度定数を用いて表せ。
- 異なる時刻における A の濃度  $C_A(t)$  を測定した。この実験結果から、平衡濃度  $C_A(t=\infty)$  を見積もることが出来た。実験結果から緩和時間を求める方法を示せ。
- 緩和時間  $\tau$  と平衡定数  $K$  を用いて速度定数  $k_1$ 、 $k_2$  を求めよ。

2. 以下の問いに答えよ。ただし、熱力学量の記号として、体積に  $V$ 、温度に  $T$ 、圧力に  $p$ 、内部エネルギーに  $U$ 、エンタルピーに  $H$ 、Helmholtz(自由)エネルギーに  $A$ 、Gibbs(自由)エネルギーに  $G$ 、エントロピーに  $S$  を用いることにする。また、気体定数を  $R$  とする。

- 閉鎖系の可逆過程について、熱力学変数を(ア)  $S$  と  $V$ 、(イ)  $T$  と  $V$ 、(ウ)  $T$  と  $p$  としたとき、(ア)~(ウ)のそれぞれの変数の組について、系の自発的变化の方向の判定に最も適切で便利な関数(熱力学ポテンシャル)の名称を各々記せ。また、対応する変数の組の関数として熱力学ポテンシャルの全微分の式、および、それぞれの式から得られる Maxwell の関係式を記せ。解答は解答欄に記せ。
- 定圧熱容量  $C_p$  と定積熱容量  $C_v$  の定義式を解答欄に記せ。
- 1 mol の理想気体について Mayer の関係式  $C_p - C_v = R$  が成立することを以下の(1)と(2)の二つの方法で示せ。
  - 問い(b)で答えた  $C_p$  と  $C_v$  の定義式から出発し、熱力学的関係式を用いて  $C_p - C_v = R$  を導出せよ。
  - 次のページの図に示されるような可逆サイクル、(i) 定圧膨張  $A(T_1, p_1, V_1) \rightarrow B(T_2, p_1, V_2)$ 、(ii) 断熱膨張  $B(T_2, p_1, V_2) \rightarrow C(T_1, p_3, V_3)$ 、(iii) 等温圧縮  $C(T_1, p_3, V_3) \rightarrow A(T_1, p_1, V_1)$  を考える。仕事は、体積変化の仕事のみとする。過程(i)、(ii)、(iii)における内部エネルギー変化

$\Delta U(i)$ 、 $\Delta U(ii)$ 、 $\Delta U(iii)$ を各々記述せよ。次に、これらを用いて、この可逆サイクルについて  $C_p - C_v = R$  が成立することを示せ。



3. 強さ  $H$  の磁場中に置かれたスピン  $1/2$  の粒子 (電子、陽子) のエネルギー準位は  $+\mu H$  と  $-\mu H$  ( $\mu$  は磁気モーメント) にわかれるが、このような系を単純化して考える。  $+\varepsilon_0$  と  $-\varepsilon_0$  の 2 つのエネルギー状態しか取り得ない独立な粒子  $N$  個があるとして、次の問いに答えよ。  
(ただし、Boltzmann 定数は  $k$  とする。また、 $\cosh x = (e^x + e^{-x})/2$  である。)

(a) この  $N$  粒子系のエネルギーが  $E$  であるとする。

(1) この時、エネルギー状態が  $+\varepsilon_0$  である粒子の数  $N_+$  を  $\varepsilon_0$ 、 $N$ 、 $E$  を用いて記せ。

(2) この  $N$  粒子系のエネルギーが  $E$  である状態の数  $\Omega$  を  $\varepsilon_0$ 、 $N$ 、 $E$  を用いて記せ。

(b) この粒子  $N$  個が温度  $T$  の熱浴と平衡状態にあるとする。

(1) この系における 1 粒子の分配関数  $Z_1$  を  $\varepsilon_0$ 、 $T$  を用いて記せ。

(2) この  $N$  粒子系の分配関数  $Z_N$  を与える式を下記の (ア) ~ (エ) から選び、その記号を記せ。

$$(ア) \quad N \left( 2 \cosh \frac{\varepsilon_0}{kT} \right) \quad (イ) \quad 2 \cosh \frac{\varepsilon_0}{kT} \quad (ウ) \quad \left( 2 \cosh \frac{\varepsilon_0}{kT} \right)^N \quad (エ) \quad 2 \cosh \frac{N\varepsilon_0}{kT}$$

(3) この  $N$  粒子系の Helmholtz (自由) エネルギー  $A$  と  $Z_N$  の関係式を示し、 $A$  を  $\varepsilon_0$ 、 $T$ 、 $N$  を用いて記せ。

(4) この  $N$  粒子系のエントロピー  $S$  と  $A$  の間の関係式を示し、 $S$  を  $\varepsilon_0$ 、 $T$ 、 $N$  を用いて記せ。

(c) 問(a)、問(b)で扱った各々の統計集団の名称を下記の (ア) ~ (ウ) から選び、その記号を記せ。

(ア) ミクロカノニカル (小正準) 集団

(イ) カノニカル (正準) 集団

(ウ) グランドカノニカル (大正準) 集団

# 分析化学

注意：すべての溶存種の活量係数は1とする。 $[X]$  は化学種 X の容量モル濃度を表す。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) 吸光光度法により弱酸 HL の酸解離反応を調べた。弱酸 HL は酸解離して  $L^-$  を生成する。その酸解離定数  $K_a$  は  $K_a = [H^+][L^-] / [HL]$  で与えられる。HL と  $L^-$  の全濃度 ( $C_L$ ) は  $1.10 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  である。光路長 1 cm のセルを用いて、 $L^-$  の吸収極大波長における吸光度  $A$  を測定してところ、pH 3.0 および 4.0 における吸光度はそれぞれ 0.10 と 0.55 であった。ただし、 $L^-$  の吸収極大波長において、HL は光を吸収しないものとする。

(1)  $[L^-]$  を  $[H^+]$  の関数として表せ。

(2) HL の酸解離定数を求めよ。

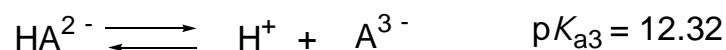
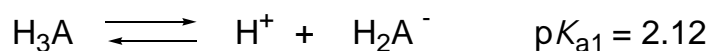
(3) 吸収極大波長における  $L^-$  のモル吸光係数を求めよ。

- (b) 水溶液中の塩化物イオンの濃度を求めるために、 $0.10 \text{ mol dm}^{-3}$  の  $\text{AgNO}_3$  溶液を用いて沈澱滴定を行なった。ただし、 $\text{AgCl}$  の溶解度積  $K_{sp}$  は  $1.0 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$  とする。

(1) 当量点において溶存する塩化物イオンの濃度を求めよ。

(2) 指示薬として  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  溶液を用い、 $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  ( $K_{sp} = 2.0 \times 10^{-12} \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9}$ ) の赤色沈澱の生成を利用して滴定の終点を求めたい。当量点と終点が一致するのに必要な  $\text{CrO}_4^{2-}$  の濃度を求めよ。

2. 多塩基酸  $H_3A$  は水溶液中で次のように酸解離する。この酸解離反応に関連して、以下の問いに答えよ。



- (a) 水溶液中で3段階解離するこの無機酸  $H_3A$  の化合物名を記せ。
- (b) pH 4.7 において、上記の反応に関与する化学種のうちほぼ同じ濃度の化学種を示せ。
- (c)  $0.10 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaH}_2\text{A}$   $25.0 \text{ cm}^3$  の溶液に  $0.050 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}$  溶液  $25.0 \text{ cm}^3$  を加えて十分に混合した時の溶液の pH を求めよ。
- (d) 反応  $HA^{2-} + OH^- \rightleftharpoons A^{3-} + H_2O$  の平衡定数  $K$  を、酸解離定数および水の自己解離定数 (イオン積)  $K_w$  を用いて表せ。
- (e) フェノールフタレインを指示薬として、ある濃度の  $H_3A$  を含む溶液 (I)  $10.0 \text{ cm}^3$  を  $0.010 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}$  溶液で滴定したところ、 $15.0 \text{ cm}^3$  加えたら溶液が変色した。溶液 (I) 中の  $H_3A$  濃度を求めよ。
- (f)  $HB (\text{無色}) \rightleftharpoons H^+ + B^- (\text{赤})$  のように酸解離する指示薬  $HB$  の酸解離定数を  $K_{\text{ind}}$  とする。この指示薬は酸  $H_3A$  の第一当量点付近において変色した。濃度比  $[B^-] / [HB]$  を酸  $H_3A$  の第一当量点の酸解離に関する化学種の濃度を用いて表せ。

3. 次の(a)~(d)から3項目を選び、それぞれ100~200字にまとめて説明せよ。

- (a) 陰イオン交換樹脂を用いて  $Mg^{2+}$  と  $Fe^{3+}$  を相互に分離する方法。
- (b) 原子吸光分析法の原理、装置および特徴
- (c) 約  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  の  $CaCl_2$  溶液がある。 $0.0100 \text{ mol dm}^{-3}$  EDTA 標準溶液を使ってキレート滴定によりカルシウムイオンの濃度を有効数字3桁の正確さで求めたい。使用する測容器具の具体的条件
- (d) 放射化学的分離における担体の役割

# 生物化学

1. 次の文章を読んで、下の設問に答えよ。

酵母の転写活性化因子である GCN4 は、281 個のアミノ酸残基よりなるタンパク質である。この GCN4 の二本鎖 DNA への特異的な結合には図 1 に示す C 末端領域が必要である。DNA との結合において、この C 末端領域は ヘリックス構造をとり、二量体として DNA と複合体を形成することが知られている。

全長の GCN4 (1~281 位) と図 1 に示した C 末端領域のフラグメント A (225~281 位) について、 $^{32}\text{P}$  で放射ラベルした二本鎖 DNA との結合を測定した。図 2 は、その結果を模式図で表わしたものである。GCN4 またはフラグメントを放射ラベルした二本鎖 DNA と混合し、1 時間放置した後、ポリアクリルアミド電気泳動を行った。この条件では、タンパク質が DNA と結合すると分子量のより大きな DNA-タンパク質複合体としてゲルの上部にバンドが見られる。GCN4 ではバンド 1、フラグメント A ではバンド 3 が見られたが、GCN4 とフラグメント A との混合物では、バンド 1、3 に加え、あらたにバンド 2 が観察された。

さらにフラグメント A を BrCN で処理し 2 種のフラグメントを得、分子量の小さい方をフラグメント B、大きい方をフラグメント C とした。これらのフラグメントを精製し、DNA 結合実験を行ない以下の結果を得た。 フラグメント B、フラグメント C とともに DNA とは結合しなかった。 過剰のフラグメント C をあらかじめフラグメント A と混合させた後、DNA 結合実験を行ったところ、DNA-タンパク質複合体のバンドは見られなかった。一方、過剰のフラグメント B をあらかじめフラグメント A と混合させた実験ではバンド 3 が見られた。

- 図 1 のアミノ酸配列より酸性アミノ酸、塩基性アミノ酸、芳香族アミノ酸をそれぞれ 1 個ずつ選び、それらの構造を Fischer の投影式で示せ。
- ヘリックスの構造について述べよ。それをもとに図 1 の二重下線を引いた 4 個の Leu (253、260、267、274 位) は立体構造中でお互いにどのような位置関係にあるか説明せよ。
- 図 2 レーン 4 (GCN4 + フラグメント A) において見られたバンド 2 はどのようなものであるか説明せよ。



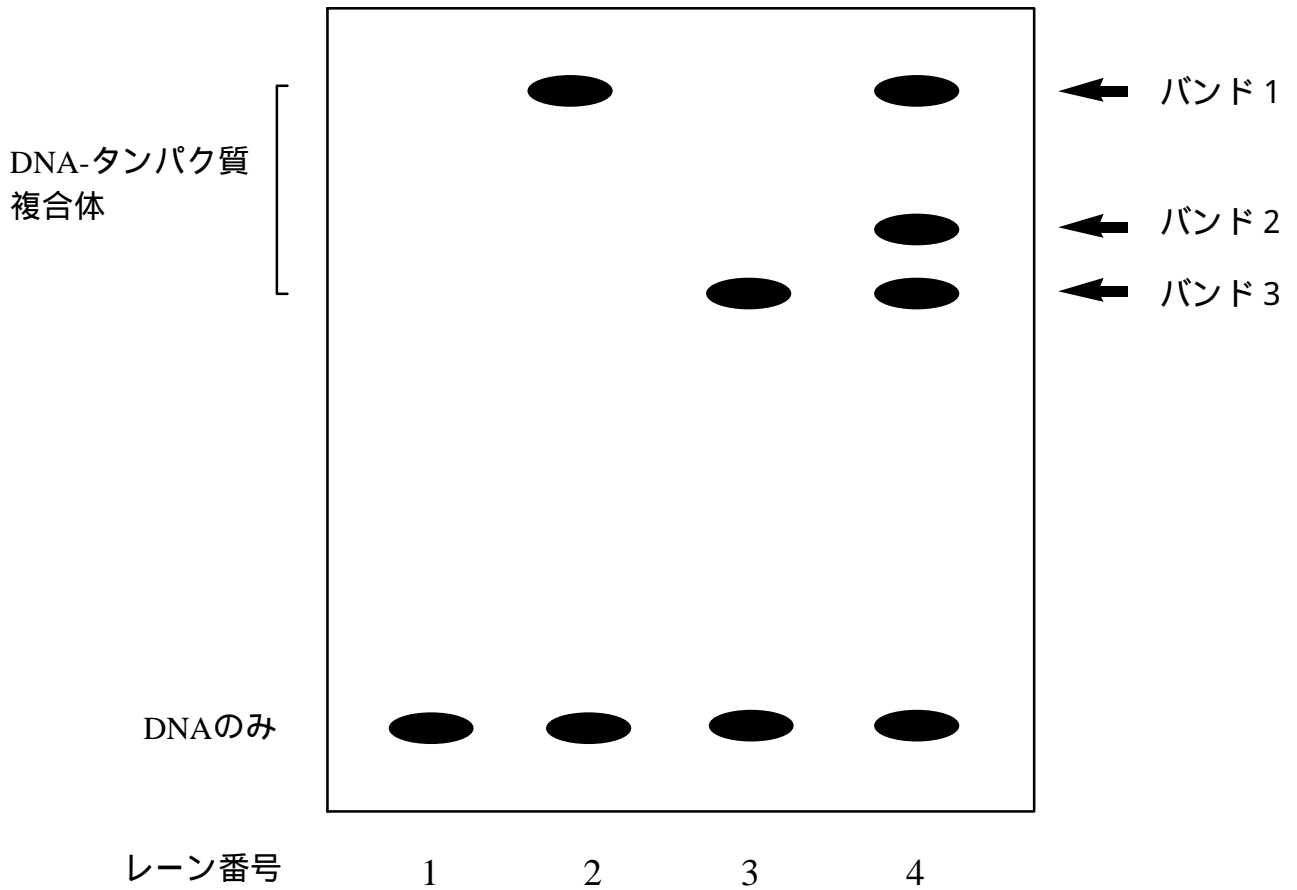


図2 GCN4 およびフラグメント A と DNA の結合

- 1: なし    2: GCN4    3: フラグメント A  
4: GCN4 + フラグメント A

2. 次の文章を読んで、下の設問に答えよ。

ある種のバクテリア (*Pseudomonas* 等) では、グルコース分解の初期過程において哺乳動物等で行なわれているのとは異った系が働いていることが知られている ( 図 3 )。この系の特徴的な代謝中間体は 2-keto-3-deoxy-6-phosphogluconate ( KDPG、図・代謝中間体 E ) である。このものは、特異的な aldolase により fructose 1,6-diphosphate aldolase と同様な反応を経て 3 炭素化合物に分解される。以後、通常の解糖系と同様な過程により ethanol と CO<sub>2</sub> を生成する。

これらのバクテリアの抽出液における関連酵素の存在を調べたところ、KDPG aldolase の他に、glucokinase、glucose 6-phosphate dehydrogenase、6-phosphogluconate dehydratase および glyceraldehyde 3-phosphate dehydrogenase 以下の解糖系の酵素の存在が確認された。一方、fructose 1,6-diphosphate aldolase、glucose dehydrogenase、gluconate dehydrogenase、6-phosphofructokinase 等は存在しないことが示された (*Arch. Microbiol.* 1975 )。

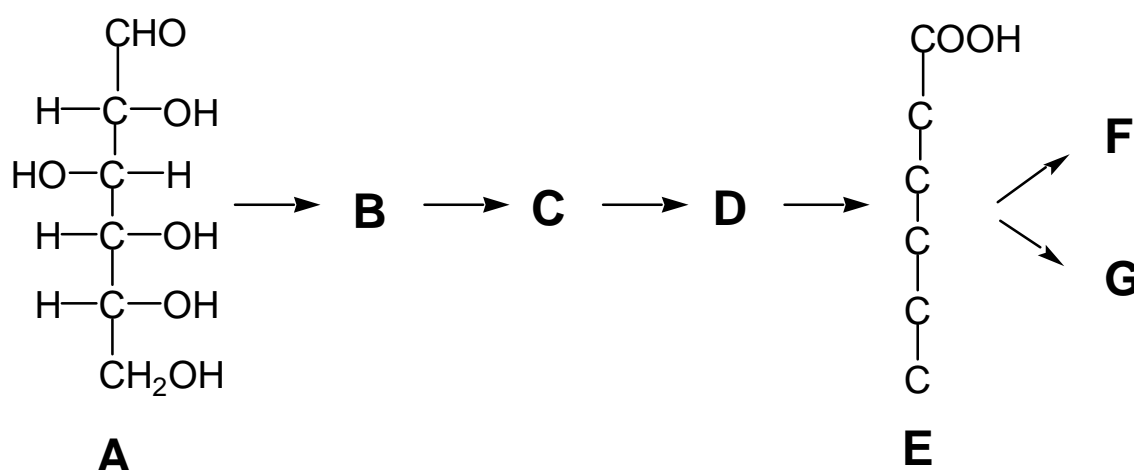


図 3 *Pseudomonas* におけるグルコース分解の初期過程

- KDPG (代謝中間体 E) の構造式を完成させよ。
- KDPG aldolase 反応による 2 つの 3 炭素化合物 (代謝中間体 F、G) を推察し、それらの構造式および名称を答えよ。
- 1-<sup>14</sup>C-glucose がこの系で代謝されたとき、この系での発酵の最終産物である ethanol と CO<sub>2</sub> のどちらに放射性炭素は現れるか、理由を付けて答えよ。  
また、通常の解糖系の場合にはどちらに現れるか、理由を付けて答えよ。



- (d) この発酵系で1分子の glucose が ethanol と  $\text{CO}_2$  に変換されたとき、正味何分子の ATP が生成されるか、理由を付けて答えよ。  
また、通常 of 解糖系の場合には何分子生成されるか、理由を付けて答えよ。
- (e) Glucose からの KDPG の生成には3つの中間体 (代謝中間体 B、C、D) を経る4つの反応が関与している。バクテリア抽出液における酵素組成を参考にこれらの中間体を推察し、その構造式を書け。また、関与すると考えられる糖以外の反応物と生成物および補酵素等を書き入れ、図3の代謝マップを完成させよ。(この問いの解答は、指定の解答用紙に記入すること)