

令和7年度東北大学大学院理学研究科化学専攻

博士課程前期2年の課程入学試験

化 学

令和6年8月20日（火） 13:00 ～ 15:30

注意事項

1. 試験開始の合図まで問題冊子を開かないこと。
2. 本試験問題は次の各問題群よりなる。**4つの問題群のうちから3つを選択して解答せよ。**

4 (4 A、 4 B)

5 (5 A、 5 B)

6 (6 A、 6 B)

7 (7 A、 7 B)
3. 各問題の解答は、それぞれ指定した解答用紙に記入すること。
選択した問題の解答用紙のおもて左上の問題番号をそれぞれ○で囲むこと。
○印のない答案は採点しないことがあるので注意すること。また、別紙の選択届（黄色用紙）に選択した解答群を明記し、解答用紙とともに提出すること。
4. 試験開始後、全ての問題用紙が揃っているかどうかを確認すること。なお、本冊子に落丁、乱丁、印刷不鮮明の箇所などがある場合は申し出ること。
5. 問題冊子は持ち帰ってよい。

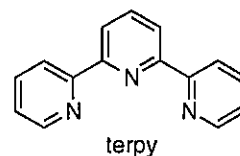
4 A (解答用紙 4 A に解答せよ)

I 金属錯体に関する以下の問 1 から問 4 に答えよ。

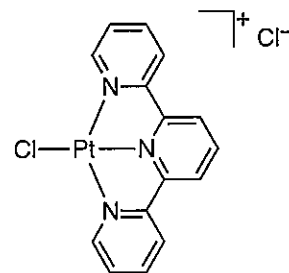
- 問1 $[\text{CrO}_4]^{2-}$ は、紫外可視吸収スペクトルにおいて 370 nm 付近に特徴的な吸収帯を有する。この吸収帯はどのような電子遷移に帰属されるか答えよ。
- 問2 赤外吸収スペクトルは配位子の配位状態を捉えるのに有効である。 H_4edta (H_4edta = エチレンジアミン四酢酸) は 1697 cm^{-1} にカルボキシ基の特性吸収を示す。 $\text{Ba}[\text{Co}(\text{edta})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($4\text{H}_2\text{O}$ は、共結晶溶媒として 4 つの水分子を含んでいることを意味する) では、 1638 cm^{-1} に吸収ピークを示す。一方、 $\text{Ba}[\text{CoBr}(\text{Hedta})]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ では、 1628 cm^{-1} の強いピークと 1723 cm^{-1} の弱いピークの 2 種類の吸収を示した。この 2 種類の吸収が現れた理由を答えよ。なお、両 Co 錯体とも六配位八面体構造をとっている。
- 問3 $[\text{NiI}_2(\text{py})_2]$ (py = ピリジン) の磁気測定を行ったところ、常磁性であった。(1) スピン量子数および (2) Ni 周りの配位構造を推察せよ。
- 問4 八面体錯体 $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^+$ の立体異性体のうち、エナンチオマーが存在する金属錯体の立体構造を書け。ただし、en はエチレンジアミンである。

II 次の文章を読み、以下の問 5 から問 8 に答えよ。

右図の terpy 配位子を用いて Co(II) 六配位八面体錯体 $[\text{Co}(\text{terpy})_2]\text{I}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を合成した。固体の磁気測定を 295 K と 120 K で行ったところ、それぞれ $3.66\text{ }\mu_{\text{B}}$ と $2.20\text{ }\mu_{\text{B}}$ の有効磁気モーメントを示した。



- 問5 この錯体では、295 K から 120 K の温度領域では分子間の磁氣的相互作用がほとんど無視できる。それにもかかわらず、温度低下によりこのような大きな磁気モーメントの減少が起こる理由を説明せよ。
- 問6 この錯体の配位構造が正八面体構造だと仮定して、295 K における、(1) スピン量子数および (2) 結晶場安定化エネルギー (CFSE) を Dq または Δ_0 単位で答えよ。
- 問7 上記 Co(II) 錯体と同構造の $[\text{Ni}(\text{terpy})_2]^{2+}$ 錯体を作ることができる。(1) この錯体の d 軌道結晶場分裂について軌道を明確にして図示せよ。また、(2) 電子状態について結晶場安定化エネルギー (CFSE) を Dq または Δ_0 単位で答えよ。
- 問8 K_2PtCl_4 と terpy 配位子を 1:2 のモル比で反応させたところ、右図の平面錯体が単離された。上記の Co(II) や Ni(II) 錯体とは異なる組成および配位幾何構造が得られた理由を以下の 2 つの語句を使って説明せよ。



$5d^8$ 電子状態 キレート効果

4 B (解答用紙 4 B に解答せよ)

I 次の問 1 および問 2 に答えよ。

問 1 格子定数が a の立方晶 (単純立方格子) を考える。ミラー指数で表される次の格子面の面間隔をそれぞれ求めよ。

① (1 0 0) 面 ② (1 1 0) 面 ③ (1 1 1) 面

問 2 最密充填構造である面心立方格子を考える。次の格子面における原子の占有密度をそれぞれ有効数字 2 桁で求めよ。ただし, $\sqrt{2} = 1.41$, $\sqrt{3} = 1.73$, $\pi = 3.14$ とせよ。

① (1 0 0) 面 ② (1 1 0) 面 ③ (1 1 1) 面

II 二酸化スズ SnO_2 を考える。次の問 3 から問 5 に答えよ。

問 3 SnO_2 の結晶構造の名称を記せ。ただし, Sn は 14 族元素である。

問 4 SnO_2 における, ①Sn イオンの価数, および②4d 電子数を記せ。

問 5 SnO_2 はバンドギャップが約 3.6 eV と大きい透明酸化物で, 電気伝導性は低い。しかし, SnO_2 の O を F で置換すると, 電気伝導性が著しく増加する。このときの伝導キャリアの種類を記せ。

III 次の問 6 および問 7 に答えよ。

問 6 金属では, 温度が低くなるにつれ電気伝導が増加する。この理由を簡潔に説明せよ。

問 7 発光ダイオードに用いられる半導体の光学遷移は, 間接遷移でなく直接遷移である。光学遷移として直接遷移が必要である理由を簡潔に説明せよ。

IV 原子質量と原子の安定性に関する次の文章を読み、問 8 から問 11 に答えよ。計算問題では、次の数値を必要に応じて用い、有効数字の四則演算のルールを考慮して意味のある最大桁数で解答せよ。

質量 ^1_0n (中性子) : 1.009 u, ^2_1H : 2.014 u, ^4_2He : 4.003 u, 1 u の静止エネルギー : 9.3×10^2 MeV
アボガドロ定数 $6 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, $\ln 2 = 0.7$ ($\ln$ は自然対数)

原子番号と質量数で規定される原子種を核種とよぶ。原子番号が同一で質量数が異なる核種群を (①) とよび、原子番号が異なり質量数が同一の核種群を (②) と呼ぶ。また、原子番号と質量数がそれぞれ同一であるが質量が異なる核種を (③) と呼ぶ。放射性核種の質量は、放射壊変により放出される放射線のエネルギー測定と壊変後の安定核種の質量から求められる。不安定な核種はベータ壊変により、(②) の中で遷移し安定な核種となる。ベータ壊変には、ベータマイナス壊変、ベータプラス壊変、(④) の 3 種類がある。

問 8 文中の空欄①から④に適切な語句を記せ。

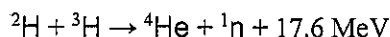
問 9 下記の表に記載した核種について、次の 1) から 5) に答えよ。

表 質量数が 91 の核種の原子質量

原子番号	37	38	39	40	41	42	43
核種	^{91}Rb	^{91}Sr	^{91}Y	^{91}Zr	^{91}Nb	^{91}Mo	^{91}Tc
原子質量/u	90.9165	90.9102	90.9073	90.9056	90.9070	90.9117	90.9184

- 安定な核種をすべて記せ。
- ベータマイナス壊変する核種をすべて記せ。
- $^{90}\text{Y} + ^1_0\text{n}$, $^{90}\text{Sr} + ^1_1\text{H}$ の質量は、それぞれ 90.9158 u, 90.9156 u である。 ^{91}Y の壊変について、次の(A)から(D)のうち正しいものを選べ。
 (A) $^{91}\text{Y} \rightarrow ^{90}\text{Y} + ^1_0\text{n}$, $^{91}\text{Y} \rightarrow ^{90}\text{Sr} + ^1_1\text{H}$ はともに起こる。
 (B) $^{91}\text{Y} \rightarrow ^{90}\text{Y} + ^1_0\text{n}$ は起こるが、 $^{91}\text{Y} \rightarrow ^{90}\text{Sr} + ^1_1\text{H}$ は起こらない。
 (C) $^{91}\text{Y} \rightarrow ^{90}\text{Y} + ^1_0\text{n}$ は起こらないが、 $^{91}\text{Y} \rightarrow ^{90}\text{Sr} + ^1_1\text{H}$ は起こる。
 (D) $^{91}\text{Y} \rightarrow ^{90}\text{Y} + ^1_0\text{n}$, $^{91}\text{Y} \rightarrow ^{90}\text{Sr} + ^1_1\text{H}$ はともに起こらない。
- ベータ壊変のエネルギーが最大となる核種を記せ。
- 4) の最大のベータ壊変のエネルギーを MeV の単位で記せ。

問 10 放射性核種の質量は、原子核反応によって求めることもできる。重水素 (^2_1H) と三重水素 (トリチウム, ^3_1H) の原子核反応により、0.0188 u に相当するエネルギー (17.6 MeV) が放出される。



^3_1H の質量を u の単位で記せ。

問 11 ^3_1H は、半減期 12 年 (4×10^8 s) の放射性核種である。トリチウム水 ($^3_1\text{H}^1_6\text{O}$) 1 mol の放射能を Bq の単位で記せ。

5 A (解答用紙 5 A に解答せよ)

酸素分子 O_2 の基底状態は三重項で、近接した一重項の励起状態（一重項活性酸素）も存在する。これらの状態の波動関数について、以下の問1から問7に答えよ。

[I] 一般に電子状態の波動関数は、次の3つの性質 (i) から (iii) をもつ。

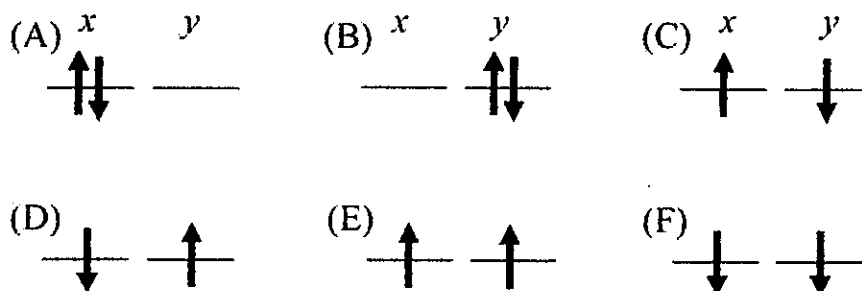
(i) スピン部分： スピンの固有関数となる。

(ii) 軌道部分： 分子の属する点群の (ア) の基底となる。

(iii) 同種粒子性： 電子の番号の交換に対して (イ) となる。

そこで分子の電子状態は、(ア) の記号とスピン多重度で表す。(左肩にスピン多重度をかく。たとえば、 ${}^1B_{1u}$, ${}^3\Pi$ など。)

この3つの性質に基づいて、酸素分子の波動関数を理解できる。酸素分子の最高占有軌道は、縮退した π 軌道 (π_x^* , π_y^*) で、電子が2つ入る。したがって下の6つの配置が考えられ、普通の閉殻分子とは異なる波動関数になる。以下、 π_x^* , π_y^* の分子軌道を x , y とかき、最高占有軌道より下の閉殻部分は考えない。



問1 上の (ア), (イ) に当てはまる言葉を答えよ。

問2 この電子配置 (A)から(F)は、それぞれスレーター行列式で表される。たとえば (A) は、

$$\Psi(A) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} x(1)\alpha(1) & x(1)\beta(1) \\ x(2)\alpha(2) & x(2)\beta(2) \end{vmatrix} = x(1)x(2) \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2))$$

で、1, 2 は2つの電子の番号、 α , β はスピン関数を示す。これにならって、残りの配置 (B)から(F) に対する波動関数 $\Psi(B)$ から $\Psi(F)$ を書け。

[II] 上の $\Psi(A)$ から $\Psi(F)$ は、上記の(i)から(iii)の3条件を必ずしも満たさない。そのため、 $\Psi(A)$ から $\Psi(F)$ はそのままで酸素分子の電子状態を表さない。

そこで(i)から(iii)の条件をすべて満たす波動関数 $\Psi = \Phi \cdot \Theta$ を、軌道部分 Φ とスピン部分 Θ の直積として表してみる。それは、 $\Psi(A)$ から $\Psi(F)$ の適当な線形結合になることがわかる。

問3 スピン部分 Θ として, (i)を満たす関数は下のいずれかである。

① $\alpha(1)\alpha(2)$, ② $\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(1)\beta(2)+\beta(1)\alpha(2))$, ③ $\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(1)\beta(2)-\beta(1)\alpha(2))$, ④ $\beta(1)\beta(2)$

①から④ は, それぞれ一重項または三重項のどちらに対応するか答えよ。

問4 以下の空欄 (ウ), (エ), (オ) に当てはまる記号を答えよ。

酸素分子の軌道部分 Φ は, 直線分子 $C_{\infty v}$ の対称性をもつ。 π 軌道に2電子が入るので,

$$\{x(1)x(2), x(1)y(2), y(1)x(2), y(1)y(2)\}$$

の4通りが考えられ, $\Pi \times \Pi$ の直積をなす。

右の $C_{\infty v}$ の指標表で, $\Pi \times \Pi$ の指標は

$$\Pi \times \Pi = \boxed{\text{(ウ)}} + \boxed{\text{(エ)}} + \boxed{\text{(オ)}}$$

と分解される。したがって, 軌道部分 Φ はこの3つの形をとる。

$C_{\infty v}$	E	$2C(\phi)$	$\infty\sigma_v$
Σ^+	1	1	1
Σ^-	1	1	-1
Π	2	$2\cos\phi$	0
Δ	2	$2\cos 2\phi$	0
:	:	:	:
$\Pi \times \Pi$	4	$4\cos^2\phi$ $= 2\cos 2\phi + 2$	0

問5 上の $\Pi \times \Pi$ を簡約すると,

(a) $\frac{1}{\sqrt{2}}(x(1)x(2)+y(1)y(2))$

(b) $\frac{1}{\sqrt{2}}(x(1)y(2)-y(1)x(2))$

(c) $\frac{1}{\sqrt{2}}(x(1)x(2)-y(1)y(2)), \frac{1}{\sqrt{2}}(x(1)y(2)+y(1)x(2))$

となり, (ii)の条件を満たす Φ を得る。それぞれ (a), (b), (c) は, 問4のウ～オのどの記号に対応するか答えよ。(ウ～オは順不同なので, 中身の記号を答えること。)

問6 酸素分子の波動関数 Ψ は, 問4と問5で求めた Φ と Θ の適当な直積で与えられ, それぞれ電子状態の記号で同定できる。直積の波動関数は (iii)の条件を満たすことに注意して, 取りうるすべての電子状態の記号を以下の例の中から選んで答えよ。

例: $^1\Sigma^+, ^3\Sigma^+, ^1\Sigma^-, ^3\Sigma^-, ^1\Pi, ^3\Pi, ^1\Delta, ^3\Delta$

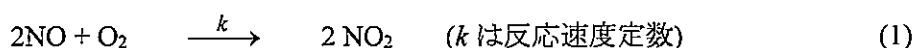
問7 上の波動関数 $\Psi = \Phi \cdot \Theta$ は, 以下の(A')から(F')となる。それぞれに対応する電子状態の記号を答えよ。(縮退した状態は, 2つ以上の波動関数と対応する。)

(A') $\frac{\Psi(A)+\Psi(B)}{\sqrt{2}}$, (B') $\frac{\Psi(A)-\Psi(B)}{\sqrt{2}}$, (C') $\frac{\Psi(C)+\Psi(D)}{\sqrt{2}}$, (D') $\frac{\Psi(C)-\Psi(D)}{\sqrt{2}}$, (E') $\Psi(E)$, (F') $\Psi(F)$

5 B (解答用紙 **5 B** に解答せよ)

次の文章を読み、問1から問6に答えよ。ただし、以下の反応式では、複合反応を通常の矢印 $\rightarrow$ で表し、素反応を二重矢印 $\rightleftharpoons$ で表す。また、本来平衡定数は無次元量となるように計算するが、本問題ではその部分を省略しているので平衡定数の次元を考慮する必要はない。

三次の速度式に従う気相反応は極めてまれであるが、その一例が NO の酸化反応である。この反応



では、 NO_2 濃度 $[\text{NO}_2]$ の増加する速度 v が

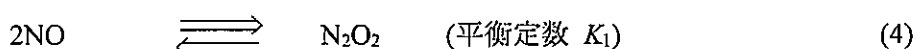
$$v = \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = 2k[\text{NO}]^2[\text{O}_2] \quad (2)$$

の形で与えられることが実験的にわかっている。この化学反応の機構として、まず以下の2つの可能性を考えてみる。

(i) 三体衝突反応 (三分子素反応)



(ii) NO 二量体 N_2O_2 を中間体とする前駆平衡反応



問1 反応機構(ii)において全体の反応速度定数 k を、 K_1 、 k_2 と各気体の濃度を用いて表し、この反応機構が反応速度式(2)を満たすことを示せ。導出過程も示すこと。

問2 上の2つの反応機構の他に、以下の反応機構を考えてみる。

(iii) NO_3 を中間体とする二段階反応



この反応機構 (iii) について、以下の問いに答えよ。

(a) 中間体に関して定常状態近似を適用して、 k_3 、 k_{-3} 、 k_4 と各気体の濃度を用いて $v = d[\text{NO}_2]/dt$ を表せ。導出過程も示すこと。

- (b) (a) で得られた v が三次の速度式 (2) に近似できるためには、素反応過程 (6) と (7) の反応の速度についてどのような大小関係が必要か。理由も含めて簡単に答えよ。

問 3 反応機構が (i), (ii), (iii) のどれによるのかを調べるうえで有効な情報を与える実験を以下の選択肢から全て選び、解答欄の記号を○で囲め。

- (ア) N_2O_2 が検出されるかどうかを調べる。
(イ) 反応容器を加熱して反応速度の変化を調べる。
(ウ) NO の濃度を変化させて反応速度の変化を調べる。
(エ) NO_3 と反応して分析可能な生成物を与える試薬を反応物に混合して、その生成物が生じるかどうかを調べる。

問 4 この酸化反応(1)の反応速度 v は、温度の上昇とともにわずかに減少することが知られている。このとき、以下の問いに答えよ。

- (a) 反応機構 (i) は (オ) ふさわしいといえるか (カ) いえないか、解答欄の記号を○で囲め。

- (b) (a) のように判断した理由を以下の用語を用いて簡単に答えよ。

「温度上昇」「平均速度」「衝突頻度」

問 5 問 4 に記したように反応(1)の反応速度 v は、温度上昇につれて減少する。また、反応(4)の標準反応ギブズエネルギー $\Delta_r G^\circ$ は負の値をもつとする。このとき、反応機構 (ii) がふさわしいといえるための条件を考えよう。

反応(4)のギブズ自由エネルギー変化 $\Delta_r G$ は、 $\Delta_r G^\circ$ 、気体定数 R 、温度 T 、平衡定数 K_1 を用いて $\Delta_r G =$ (キ) と書ける。ここで、平衡状態では $\Delta_r G = 0$ であるので $K_1 = \exp($ (ク) $)$ と表せる。この式を見ると、 $\Delta_r G^\circ < 0$ の場合、 K_1 の式の右辺の $\exp$ の中は (ケ) の値となり、 T の増加とともに (コ) 関数となる。すなわち、温度が上昇すると平衡定数 K_1 は (サ) なる。一方、一般に反応(5)は温度上昇とともに速度は増加する。したがって、 k_2 の温度上昇に伴う増加に比べて K_1 の減少が大きければ、反応速度定数 k は温度とともに減少して実験結果を説明できる。

このとき、以下の問いに答えよ。

- (a) (キ)、(ク) にあてはまる数式を解答欄に記せ。
(b) (ケ)、(コ)、(サ) にあてはまる語句を下から選んで解答欄に記せ。

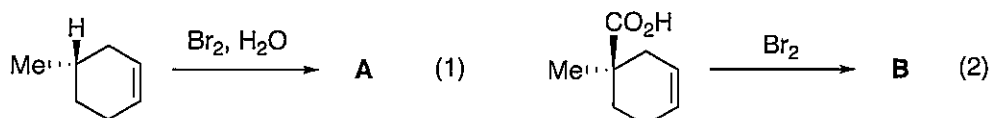
正 負 減少する 増加する 大きく 小さく

問 6 反応(1)の速度 v が温度上昇につれて減少するとき、反応機構(iii)がふさわしいといえるためには、反応(6), (7)の速度定数などの温度依存性に対してどのような条件が必要か、簡単に述べよ。ただし、反応機構(iii) はこの温度範囲で速度式(2)に近似できるものとし、反応(6)の標準反応ギブズエネルギー $\Delta_r G^\circ$ は負の値をもつとする。

6A (解答用紙 6A に解答せよ)

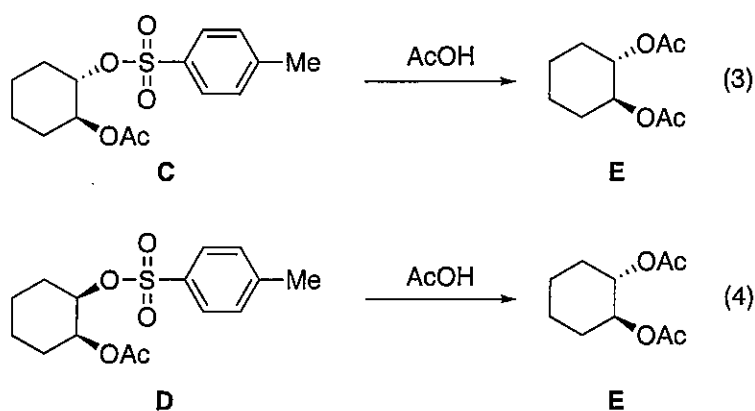
次の問1と問2に答えよ。

問1 式(1)では分子式 $C_7H_{13}OBr$ の複数の異性体 **A** が得られるのに対し、式(2)では分子式 $C_8H_{11}O_2Br$ を有するラクトンが単一の異性体 **B** として得られる。以下の問(a)から(f)に答えよ。



- A** として考えられる化合物を立体がわかるように全て記せ。
- A** のそれぞれに水酸化ナトリウム水溶液を作用させた。得られる化合物を立体がわかるように全て記せ
- B** として考えられる化合物を立体がわかるように記せ。
- 式(1)で得られる異性体が複数であるのに対し、式(2)では1つである。その理由を記せ。
- B** に *t*-BuOK を作用させた時に主に得られる化合物を、反応機構とともに記せ。
- B** に NaOMe を作用させた時に主に得られる化合物を、反応機構とともに記せ。

問2 式(3), (4)において、**C**, **D** に酢酸を作用させると、**C** は **D** より 600 倍早く反応し、**E** が得られた。光学活性体の **C**, **D** を用いたところ、一方から得られた **E** はラセミ体であったのに対し、他方から得られた **E** は光学活性体であった。以下の問(a)から(c)に答えよ。



- C**, **D**, **E** の安定配座をイス型で記せ。
- C**, **D** から **E** が生成するそれぞれの反応機構を記せ。
- E** がラセミ体として得られるのは、出発原料が **C**, **D** のいずれの場合かを、理由とともに記せ。

6B (解答用紙 **6B** に解答せよ)

有機化合物の生合成反応と構造に関する、以下の問 1 および問 2 に答えよ。

問 1 ファルネシル二リン酸 **1** は多くのテルペノイド化合物の生合成原料となる。有機化合物 **2** の生合成反応では、**1** は環化酵素によって中間体 **A** および **B** へと変換された後に、**2** へと変換される (図 1)。以下の問 (a) および (b) に答えよ。なお、-OPP は二リン酸エステル (-O-P(O)OH-O-P(O)OH-OH) である。

- (a) ファルネシル二リン酸 **1** から中間体 **A** への変換反応の反応機構を矢印で書け。
 (b) 中間体 **B** から **2** への変換反応の反応機構を矢印で書け。

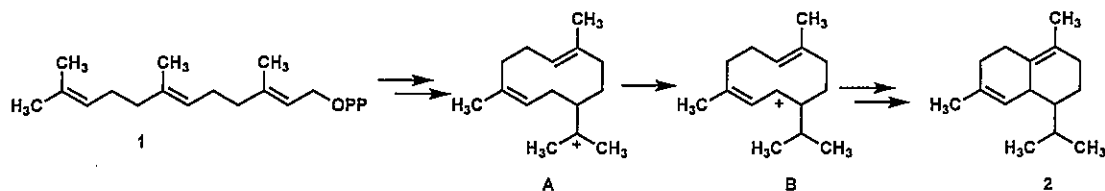


図 1 ファルネシル二リン酸 **1** から有機化合物 **2** への変換

問 2 有機化合物 **2** は、さらに酵素による変換反応を経て有機化合物 **3**, **4**, 次いで **5** へと変換される (図 2)。有機化合物 **3**, **4**, **5** は、共通する部分構造 **6** をもつ。次ページの表 1 は、有機化合物 **4** および **5** の ^1H および ^{13}C NMR データの一部である。次の問 (a) および (b) に答えよ。なお、**3**~**6** は炭素、水素、酸素から成る有機化合物である。

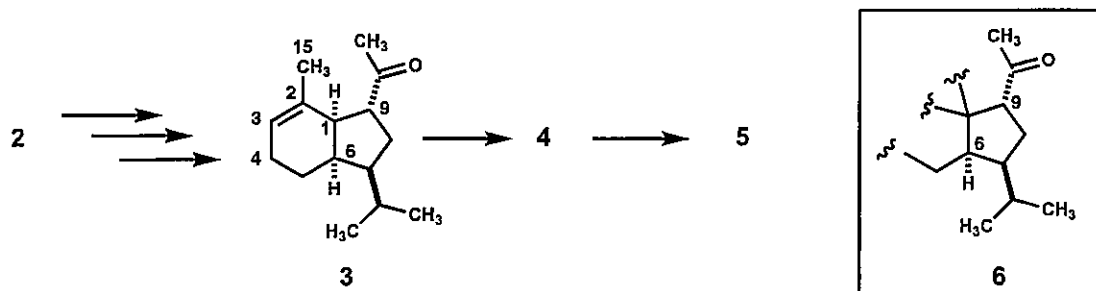


図 2 有機化合物 **2** から **3**, **4**, **5** への変換

- (a) 有機化合物 **4** において、表 1 の No.1 と No.15 の水素原子間 (番号は化合物 **3** に準じる) に NOE が観測された。有機化合物 **4** の構造を立体化学を含めて推定せよ。構造推定の

根拠についても述べよ。

(b) 有機化合物 5 の構造を立体化学を含めて推定せよ。構造推定の根拠についても述べよ。

表 1 有機化合物 4, 5 の ^1H NMR (400 MHz) および ^{13}C NMR (100 MHz) データの抜粋

No.	4 (^1H NMR)	4 (^{13}C NMR)	5 (^1H NMR)	5 (^{13}C NMR)
1	2.47, dd ($J = 10.5, 5.3$)	53.2	2.74, dd ($J = 10.3, 5.5$)	52.7
2	-	71.5	-	148.9
3	1.49, dd ($J = 9.7, 3.5$)	34.4	2.21, m	31.3
	1.49, dd ($J = 9.7, 3.5$)		2.13, m	
4	1.69, m	23.0	1.85, dt ($J = 12.9, 3.4$)	27.0
	1.28, m		1.25, m	
6	2.01, dq ($J = 12.6, 5.3$)	41.7	2.05, m	45.5
9	3.07, ddd ($J = 12.6, 10.5, 5.1$)	50.3	3.04, ddd ($J = 10.3, 4.4, 4.4$)	53.2
15	1.32, s	29.9	4.71, brs	109.9
			4.67, brs	

注) m は multiplet を, brs は broad singlet を示す。

7 A (解答用紙 7 A に解答せよ)

I 次の文章を読み、問 1 から問 3 に答えよ。

質量分析法はペプチドやタンパク質の同定のための強力な手法である。質量分析で重要な段階は、分析対象物質の気相イオンへの転換であるが、1985 年ごろまでは揮発しにくいペプチドやタンパク質などの生体高分子の分析は困難であった。しかし、マトリックス支援レーザー脱離イオン化(MALDI)法や **ア** 法といったイオン化技術が開発されたことで生体高分子の解析が可能となった。近年、生体高分子の質量分析は、細胞で発現している全タンパク質を定量解析する **イ** の研究に大きく貢献している。

タンパク質をペプチドへと断片化して質量分析を行うことで、タンパク質のアミノ酸配列が決定できる。ペプチドへの断片化には、塩基性アミノ酸である **ウ** や **エ** の C 端側を特異的に加水分解する酵素である **オ** がよく用いられる。ただし、**カ** と **キ** は構造異性体のアミノ酸同士であるため質量では区別できない。最終的にペプチド断片の質量分析により得られた情報をもとに、データベース検索によりタンパク質を同定する。

タンパク質混合物に含まれる特定のタンパク質の質量分析をするためには、界面活性剤 SDS でタンパク質を変性させた後に **ク** ゲルを用いて電気泳動する^(a) SDS-PAGE を行う。電気泳動により分離されたタンパク質をゲルから切り出し、質量分析を行うことで分子の同定を行う。

問 1 空欄 **ア** から **ク** に当てはまる語句をそれぞれ答えよ。

問 2 下線部(a)に関して、以下の問(i)から(ii)に答えよ。

- (i) SDS-PAGE の説明として正しいものを全て選択せよ。
 - A) タンパク質の大きさで分離する手法であり、分子量の大きいものが早く泳動される。
 - B) ゲルとの親和性の差でタンパク質を分離する手法である。
 - C) タンパク質は陰極から陽極に泳動される。
 - D) タンパク質の移動度は、その質量に対して直線的な関係性を示す。
- (ii) SDS-PAGE では 2-メルカプトエタノールを添加することがよくある。タンパク質混合物の SDS-PAGE を行ったら、2-メルカプトエタノールの添加の有無により泳動結果が異なった。結果の解釈として、どのようなことが考えられるか、理由とともに説明せよ。

問 3 タンパク質混合物をより高分解能で分離する方法として、SDS-PAGE ともう 1 種類の電気泳動を組み合わせた二次元ゲル電気泳動法がある。これに関する以下の問(i)から(ii)に答えよ。

- (i) タンパク質のどのような性質を利用して分離する方法が組み合わせられるか答えよ。
- (ii) (i) で解答した電気泳動は SDS-PAGE の前後どちらに実施するのが好ましいか、理由とともに述べよ。

II 次の文章を読み、問4から問8に答えよ。

細胞膜上のある種の受容体にアゴニストが結合すると、ホスホイノシチド経路と呼ばれるシグナル伝達経路が活性化される。この経路の初期段階では、活性化されたホスホリパーゼCにより[ケ]が加水分解され、(a) 第二メッセンジャーであるイノシトール1,4,5-トリスリン酸と1,2-ジアシルグリセロール(DAG)が生成する。DAGの加水分解生成物であるアラキドン酸も第二メッセンジャーである。水溶性のイノシトール1,4,5-トリスリン酸は、細胞内の Ca^{2+} 貯蔵庫である[コ]の膜上に存在する Ca^{2+} チャネルに結合することで、[サ]への急激な Ca^{2+} 放出を促す。(b) この Ca^{2+} 応答はイノシトール1,4,5-トリスリン酸から酵素反応により生じる生成物によって抑制される。一方で疎水性のDAGは細胞膜に留まり、 Ca^{2+} と共同してプロテインキナーゼC(PKC)を活性化する。(c) 活性化されたPKCは標的タンパク質の特定のアミノ酸残基をリン酸化する。これにより下流のシグナル伝達が活性化される。

問4 空欄[ケ]から[サ]に当てはまる語句をそれぞれ答えよ。

問5 下線部(a)に関して、次の(i)および(ii)に該当する第二メッセンジャーを、上述の文中に出てきた物質以外で1つずつ答えよ。

(i) 水溶性分子

(ii) ガス状分子

問6 下線部(b)に関して、この反応を行う酵素の名称として正しいものを以下から全て選択せよ。

- A) イソメラーゼ B) ATP合成酵素 C) キナーゼ
D) ヌクレアーゼ E) ホスファターゼ

問7 下線部(c)に関して、タンパク質のリン酸化や、タンパク質分解におけるユビキチン化などのような反応を総称して何と呼ぶか答えよ。

問8 アラキドン酸は、酵素Xによるシクロオキシゲナーゼ反応とペルオキシダーゼ反応の2段階の触媒反応を経て、炎症促進や胃酸分泌を調整する物質へと変換される。これに関する以下の問(i)から(ii)に答えよ。

(i) 生成する物質名を答えよ。

(ii) この酵素Xのシクロオキシゲナーゼ活性は、鎮痛剤であるアスピリン(図1)の作用によって抑制される。作用機構を説明せよ。

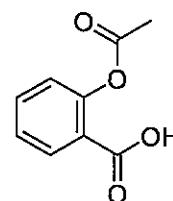


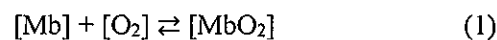
図1 アスピリンの分子構造

7B (解答用紙7B に解答せよ)

I. 次の文章を読み、問1から問6に答えよ。

ミオグロビンとヘモグロビンは、どちらも分子状酸素(O_2)と可逆的に結合することにより、酸素を輸送、貯蔵するタンパク質である。ミオグロビンは脊椎動物の筋肉細胞に単量体として存在するタンパク質であり、補欠分子族である^(a)ヘムが1分子に1個結合している。ヘムは1個のプロトポルフィリンに、1個の鉄原子が2価鉄(Fe^{2+})の状態で結合している。2価鉄(Fe^{2+})は6つの配位結合を有し、4つは平面状のプロトポルフィリンの窒素原子との結合である。残りの2つの配位結合はプロトポルフィリンに対して垂直になっており、1つの配位部位にはミオグロビンの[ア]残基が位置し、最後の配位部位に酸素分子が可逆的に結合する。

ミオグロビン(Mb)と酸素の可逆的な結合は以下の平衡式により記述できる。



この反応における解離定数 K_d は以下の式で定義される。

$$K_d = [Mb] [O_2] / [MbO_2] \quad (2)$$

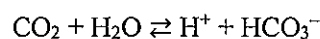
ここでミオグロビンにおいて酸素と結合しているミオグロビンの割合 Y (酸素飽和度) は

$$Y = [MbO_2] / ([MbO_2] + [Mb]) \quad (3)$$

となり、 Y は0から1の値をとる。また溶液中の酸素濃度 $[O_2]$ は、溶液に接している気相の酸素分圧(pO_2)に比例する(ヘンリーの法則)ことから、 $[O_2]$ を pO_2 で表すことができる。すると Y と pO_2 の関係は図1のようなグラフとなる。

ヘモグロビンは脊椎動物では赤血球内に存在し、哺乳動物ではそれぞれ2本の α 鎖と β 鎖から成る $\alpha_2\beta_2$ の4量体で構成され、それぞれにヘムが結合している。ヘモグロビンにおける Y と pO_2 の関係は図2の曲線3のようなS字形([イ]型)となっている。このような酸素結合曲線となる理由は、4つの各サブユニットに O_2 がそれぞれ結合すると、サブユニットのコンフォメーションが変化し、他のサブユニットの O_2 との結合親和性が上昇することによる。このような性質を持つタンパク質を[ウ]タンパク質とよぶ。図中の酸素結合曲線から、ヘモグロビンは高い pO_2 の肺で酸素と結合し、低い pO_2 の組織で酸素を放出することになり、酸素の運搬に適した機能を持つことがわかる。

ヘモグロビンは細胞が必要とする酸素を肺から組織へ運ぶのに加えて、呼吸の最終生成物である H^+ と CO_2 の運搬にも関与している。ミトコンドリアで生じる CO_2 の一部は、赤血球に存在する[エ]という酵素により、以下の反応式のように炭酸水素イオンに変換される。



H^+ や CO_2 はヘモグロビンの酸素と結合する部位(ヘム)とは異なる部位に結合し、酸素との結合親和性を変化させる。この H^+ と CO_2 濃度の酸素の結合親和性に及ぼす影響は オ とよばれる。他にも赤血球には高濃度の 2,3-ビスホスホグリセリン酸(BPG)が含まれている。BPG はヘモグロビン 4 量体の中央の穴にはまることにより、ヘモグロビンの O_2 に対する結合親和性を変化させる。

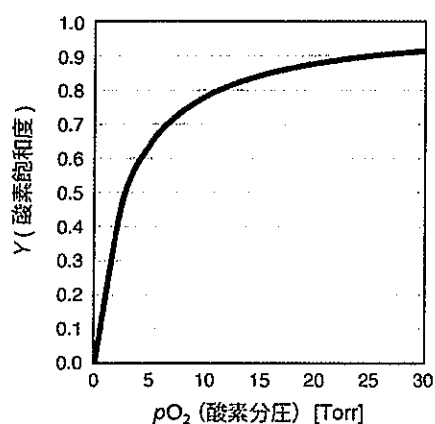


図1 ミオグロビンの酸素結合曲線

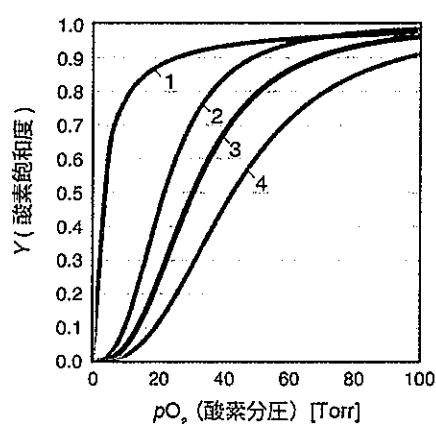


図2 ヘモグロビンの酸素結合曲線

問1 空欄 ア から オ に当てはまる語句をそれぞれ答えよ。

問2 下線(a)に関して、ヘム合成の第一段階で生成する δ -アミノレブリン酸の元となる 2 つの分子を以下の(i)と(ii)からそれぞれ 1 つ選べ。

- (i) グリシン, アラニン, フェニルアラニン, トリプトファン
- (ii) アセチル CoA, (R)-メチルマロニル CoA, スクシニル CoA, プロピオニル CoA

問3 ヘモグロビンに対して、 O_2 より結合親和性が強いので、毒性を示すガス状分子を 2 つ答えよ。

問4 式(2)と(3)から Y と $[O_2]$ の関係式を導出し答えよ。

問5 ミオグロビンが 50%飽和する酸素分圧は 2.8 Torr である。ミオグロビンの酸素飽和度 Y が 0.60 になる酸素分圧を、有効数字 2 桁で答えよ。

問6 図2の曲線3は標準的な生理環境における赤血球内ヘモグロビンの酸素結合曲線である。以下のような環境に変化した場合の曲線はそれぞれの曲線になるか、番号で答えよ。

- (i) pHが上昇した場合
- (ii) BPGの濃度が上昇した場合
- (iii) CO₂の濃度が低下した場合
- (iv) ヘモグロビンの四次構造が失われた場合

II. 次の文章を読み、問7から問9に答えよ。

モデル生物である大腸菌におけるDNAの複製過程では、から生じる^(b)複製バブルの両端に複製フォークが形成され、複製の進行により互いに遠ざかる。DNAを複製するDNAポリメラーゼは、鋳型鎖と塩基対合したポリヌクレオチドの、遊離3'-OHに相補的な塩基を付加するため、DNA鎖は5'→3'方向にだけ伸長する。そのため、複製フォークが移動する方向に向かって、5'→3'方向に連続合成される娘鎖(鎖)と、5'→3'方向だが不連続に合成される娘鎖(ラギング鎖)の合成が協調して、複製が進行する。ラギング鎖の合成過程において、不連続に合成される短い断片であるは、最終的ににより共有結合でつながり、連続した相補鎖が形成される。

問7 空欄からに当てはまる語句をそれぞれ答えよ。

問8 次の記述の正誤を判断し、誤っている場合はその理由を述べよ。

- (i) 下線(b)における複製過程で、DNAの複製にはATP以外のヌクレオチド(GTP, CTP, UTP)は必要ではない。
- (ii) 大腸菌の複製フォークにおいて、それぞれの娘鎖の合成には異なるDNAポリメラーゼタンパク質が働いているため、複製フォークは非対称である。
- (iii) 大腸菌のDNAポリメラーゼI (Pol I)が持つ3'→5'エキソヌクレアーゼ活性は、不正対合ヌクレオチドを除去することで、複製の忠実度を上げている。

問9 Pol Iにはポリメラーゼ活性、3'→5'エキソヌクレアーゼ活性に加えて5'→3'エキソヌクレアーゼ活性がある。複製における5'→3'エキソヌクレアーゼ活性の役割を答えよ。