

2026 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

2025 年 8 月 19 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。

余 白 (メモ用紙)

4 A (解答用紙 4 A に解答せよ)

I $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$, および $\text{K}_3[\text{CoF}_6]$ の 3 種の Co^{3+} 錯体について、以下の問 1 から問 3 に答えよ。

問1 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ および $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ の溶液状態における吸収スペクトルを測定すると、どちらの錯体も d-d 遷移に基づく吸収帯を示した。2 つの錯体の d-d 遷移に基づく吸収帯の波長の長短関係を不等号で示せ。また、その理由を配位子場理論に基づき説明せよ。

問2 磁化率測定を行ったところ、 $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ と $\text{K}_3[\text{CoF}_6]$ は互いに異なる磁性を示した。それぞれの錯体に対して予想される磁気モーメントのスピンのオンリー値を μ_B 単位の数値で書け。ただし、 μ_B はボーア磁子であり、必要があれば以下の値を用いよ。 $\sqrt{2} = 1.4, \sqrt{3} = 1.7, \sqrt{5} = 2.2, \sqrt{7} = 2.6$ 。

問3 $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ と $\text{K}_3[\text{CoF}_6]$ の結晶場安定化エネルギー (CFSE) を算出せよ。ただし、八面体結晶場における結晶場分裂パラメータを Δ_o (> 0)、スピン対生成エネルギーを P (> 0) とし、球対称結晶場中の Co^{3+} を基準とすること。

II 錯体 $[\text{M}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$; $\text{bpy} = 2,2'$ -ビピリジン) について、以下の問 4 および問 5 に答えよ。

問4 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ の溶液状態における吸収スペクトルを測定すると、可視領域に吸収帯が観測された。この吸収帯の吸収極大における波長とモル吸光係数はそれぞれ 450 nm, $15000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ であった。この吸収帯はどのような電子遷移に基づくかを記せ。

問5 $[\text{Os}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ の溶液状態における吸収スペクトルを測定すると、可視領域に吸収帯が観測された。この吸収帯の吸収極大における波長とモル吸光係数はそれぞれ 490 nm, $11000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ であった。この吸収帯は、問 4 で記した電子遷移に基づくものである。加えて、より長波長側にも別の吸収帯を示し、その吸収極大波長とモル吸光係数はそれぞれ 600 nm, $3000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ であった。この長波長側の吸収帯はどのような電子遷移に基づくかを記せ。また、この長波長側の吸収帯が Os 錯体で明確に観測された一方、Ru 錯体では強度が弱く明確に観測されなかった理由を説明せよ。

III アーヴィング・ウィリアムス系列 (Irving-Williams series) について、以下の問 6 および問 7 に答えよ。

問6 アーヴィング・ウィリアムス系列は、遷移金属二価カチオンの高スピンアクア錯体における、ある序列を示したものである。この序列は何に関するものかを記せ。

問7 アーヴィング・ウィリアムス系列が、 $\text{Mn}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ となる理由を簡潔に記せ。

4 B (解答用紙 4 B に解答せよ)

I 二酸化チタン TiO_2 の結晶構造を図 1 に示す。次の問 1 から問 4 に答えよ。

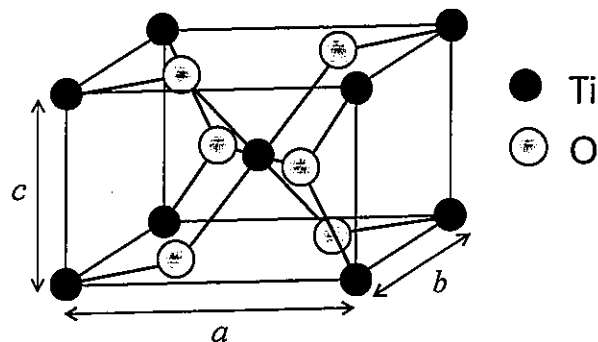


図 1 TiO_2 の単位格子

- 問 1 二酸化チタンの結晶構造はルチル型構造とよばれる正方晶である。格子定数を a, b, c とした場合、それらの大きさの関係を式で記せ。
- 問 2 二酸化チタンの結晶構造の対称要素に含まれるものを以下からすべて選べ。
{2 回回転軸, 3 回回転軸, 5 回回転軸, 鏡映面, 反転中心}
- 問 3 二酸化チタンにおけるチタンおよび酸素に対する配位数をそれぞれ記せ。
- 問 4 酸素欠損のない二酸化チタンでは、チタンの酸化数は 4 である。酸素欠損を含む二酸化チタンでは、チタンの酸化数はどのように変化するか、その結果、二酸化チタンはどのような性質を示すか、簡潔に説明せよ。

II 次の問 5 から問 7 に答えよ。

- 問 5 電子は、金属の電気伝導を担っているキャリア（担体）である。金属の熱伝導を担っている担体として最もふさわしいものを 2 つ記せ。
- 問 6 超伝導体の中の電子は、（常伝導状態の）金属の中の電子と異なるふるまいを示す。超伝導体の中の電子がどのような状態を形成しているか簡潔に記せ。
- 問 7 ペロブスカイト構造 LaMnO_3 では、最近接の Mn 間における O を介した超交換相互作用と電子間クーロン反発により、反強磁性かつ絶縁体の性質を示す。La の一部を Sr で置換した $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$ では磁性と電気伝導性はどのように変化するか、理由も含めて記せ。

III ウラン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 2 桁で解答せよ。

アボガドロ定数 $6.0 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, $\ln 2 = 0.69$ ($\ln$ は自然対数)

天然に存在するウランは、同位体である ^{234}U , ^{235}U , ^{238}U から構成されており、それぞれの半減期は 2.5×10^5 年, 7.0×10^8 年, 4.5×10^9 年である。 ^{234}U と ^{238}U は(①)系列に属する核種である。 ^{238}U は(②)壊変して ^{234}Th となる。 ^{234}Th は、2 回(③)壊変を経て ^{234}U となる。 ^{235}U は(④)系列に属する核種である。 ^{235}U は(⑤)中性子を吸収すると核分裂反応をおこすが、 ^{238}U は(⑤)中性子では核分裂反応を起こさない。原子炉において核分裂の連鎖反応をおこすためには ^{235}U と ^{238}U の同位体比 ($^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$) を高くする必要がある。半減期の違いにより、過去にさかのぼるほどこの同位体比は高くなる。
(A)同位体比が原子炉燃料に匹敵するほど高かった時代には、(B)ウラン鉱脈中で核分裂反応が自律的に進行する「天然の原子炉」が存在したとされており、その痕跡がガボン共和国のオクロ鉱山で発見されている。

問 8 文中の空欄①から⑤に適切な語句を記せ。

問 9 ウランを含む試料中の(1) ^{238}U に対する ^{234}U の放射能の比および、(2) ^{238}U に対する ^{234}U の同位体比を記せ。ただし、試料は 100 万年以上密閉された状態にあったとする。

問 10 下線部(A)について、 ^{235}U と ^{238}U の同位体比 ($^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$) が現在の同位体比より 4.0 倍高かったのは何年前か記せ。

問 11 下線部(B)について、天然原子炉が稼働するためには、いくつかの条件を満たす必要がある。そのうちの 2 つを、例に従って定性的に記せ。(例: ^{235}U の同位体存在度が原子炉燃料並みに高い。)

5 A (解答用紙 5 A に解答せよ)

溶液に関する以下の問1から問4に答えよ。

問1 ベンゼンとトルエンを混合した溶液に関する以下の(a)と(b)に答えよ。ただし、この溶液は理想溶液としてふるまい、気体はすべて理想気体としてふるまうものとする。

- (a) 20 °C ベンゼンとトルエンをモル比 1 : 1 で混合した溶液と平衡にある蒸気におけるベンゼンのモル分率を有効数字 2 桁で求めよ。ただし、20 °C におけるベンゼンとトルエンの蒸気圧はそれぞれ 10 kPa と 2.9 kPa である。
- (b) この溶液が蒸気と平衡にある時、蒸気中のベンゼンとトルエンの化学ポテンシャルをそれぞれ μ_B^g と μ_T^g 、溶液中のベンゼンとトルエンの化学ポテンシャルをそれぞれ μ_B^l と μ_T^l とする。これらの量の間にある関係式を書け。

問2 常温、常圧で液体である二つの成分 1 と 2 を混合して得られる理想溶液における成分 i の温度 T での化学ポテンシャル μ_i は、

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i \quad (1)$$

で与えられる。ここで、 x_i は成分 i のモル分率、 μ_i^* は純粋な成分 i における成分 i の化学ポテンシャル、 R は気体定数である。このことに関する以下の(a)から(c)に答えよ。

- (a) この溶液の混合によるギブズエネルギー変化 ΔG_{mix} が以下の(2)式で表されることを示せ。ただし、 n_i は成分 i の物質量を表す。

$$\Delta G_{\text{mix}} = RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \quad (2)$$

- (b) この溶液が理想溶液の場合、混合によるエントロピー変化 ΔS_{mix} が、以下の(3)式で表されることを示せ。

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \quad (3)$$

- (c) (2)式と(3)式は、理想溶液の混合前後でのエンタルピー変化 ΔH_{mix} が 0 であることを示している。このことが意味することを、分子間相互作用という語句を使って述べよ。

問3 常温、常圧で液体である二つの成分1と2を混合して得られる実在溶液における成分*i*の温度*T*での化学ポテンシャル μ_i は、

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln \gamma_i + RT \ln x_i \quad (4)$$

で与えられる。ここで、 γ_i は成分*i*の活量係数である。このことに関する以下の(a)と(b)に答えよ。

- (a) 成分1が十分希薄なら成分2の活量係数 γ_2 はある値に収束する。その値を答えよ。
- (b) アルコールと水を混合して得られる溶液におけるアルコールの蒸気圧は、ラウールの法則から予想される値よりも大きくなる。以下の(i)から(iii)の3種類の溶液のうち、アルコールの蒸気圧のラウール則からのずれが最も大きくなるものを記号で答えよ。また、その理由も述べよ。

(i) メタノール-水, (ii) エタノール-水, (iii) 1-プロパノール-水

問4 下図は、2種類の液体の混合を表すモデルである。成分1と成分2の分子はそれぞれ○と●の粒子として表され、各粒子はそれぞれ N_1 個と N_2 個ある。各粒子は、全部で $N_1 + N_2$ 個あるサイトの1つを占めており、1つのサイトには必ずどちらかの成分の粒子が1つ存在するものとする。このモデルを使い、ボルツマンの原理 $S = k_B \ln W$ から混合によるエントロピー変化の式を導出しよう。ここで k_B はボルツマン定数、 W は粒子の配置の仕方の数である。混合前には2つの成分は隔壁で隔てられ、また同種の粒子どうしは互いに区別できないため、粒子の配置の仕方は図の左に示したもののただ1つとなり、 $W = 1$ である。一方、混合後には多くの配置が可能となる(図右)。このモデルにより計算される混合前後のエントロピーの変化 ΔS_{mix} が、(3)式と同じになることを示せ。非常に大きな整数*N*に対して成り立つスターリングの近似式 $\ln N! \approx N \ln N - N$ を用いること。

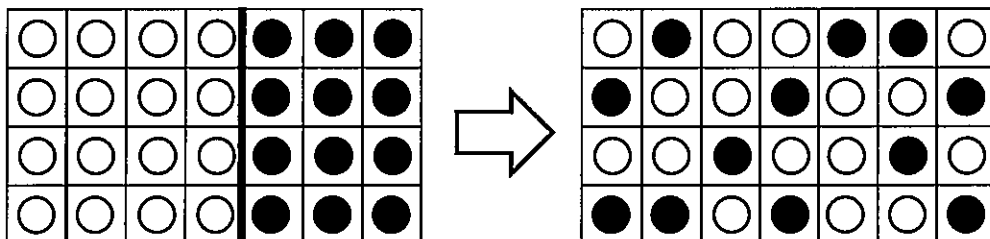


図1. 成分1(○)と2(●)の混合前の配置(左)と混合後の多くの配置の一例(右)

5 B (解答用紙 5 B に解答せよ)

以下の文章を読み、問 1 から問 6 に答えよ。

$\hat{I}_x$, $\hat{I}_y$, $\hat{I}_z$ は核スピン演算子の x , y および z 成分, α および β はプロトンの核スピン波動関数 ($\hat{I}_z$ の固有関数, 以下スピン関数と略記) である。 α と β は互いに直交しており, かつ規格化されている。 $\hbar = h/2\pi$ (h はプランク定数), i は虚数単位とすると以下の関係式が成り立つ。

$$\begin{aligned}\hat{I}_x\alpha &= \frac{\hbar}{2}\beta, & \hat{I}_y\alpha &= \frac{i\hbar}{2}\beta, & \hat{I}_z\alpha &= \frac{\hbar}{2}\alpha \\ \hat{I}_x\beta &= \frac{\hbar}{2}\alpha, & \hat{I}_y\beta &= -\frac{i\hbar}{2}\alpha, & \hat{I}_z\beta &= -\frac{\hbar}{2}\beta\end{aligned}$$

プロトンの核スピンと磁場の相互作用によりスピン波動関数 α および β 間にエネルギー差が生じる。プロトン NMR はそのエネルギー差に相当する電磁波による遷移を観測する。プロトン 1 つがある核スピン系のハミルトニアン $\hat{H}$ は z 方向に静磁場 B がある場合

$$\hat{H} = -\gamma B(1 - \sigma) \hat{I}_z$$

となる。ここで σ は遮蔽定数, γ はプロトンの磁気回転比である。このハミルトニアンの固有関数は α および β , α の固有値は かつ β の固有値は であり, NMR 遷移で観測される電磁波のエネルギーは である。

次にジクロロメタン(CH_2Cl_2)のプロトンのように, 等価なプロトンの NMR スペクトルは一重線として観測され, 2 つのプロトン間のスピン相互作用が NMR スペクトルに反映されない。この理由を以下のように説明する。

以下, 異なるプロトンのスピン関数を区別して表わす場合 $\alpha_1, \beta_1, \alpha_2, \beta_2$ とする。プロトンが 2 つある場合のスピン関数は $\alpha_1\alpha_2, \alpha_1\beta_2, \beta_1\alpha_2, \beta_1\beta_2$ と書く。

2 つの等価なプロトンがあるスピン系のハミルトニアンは z 方向に静磁場 B ($B > 0$) がある場合

$$\hat{H} = -\gamma B(1 - \sigma) \hat{I}_{1z} - \gamma B(1 - \sigma) \hat{I}_{2z} + \frac{\hbar J}{\hbar^2} (\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2x} + \hat{I}_{1y}\hat{I}_{2y} + \hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z})$$

である。ここで J は 2 つのプロトンのスピнкаップリング定数 ($J > 0$) である。

次に $\hat{H}$ の固有関数および固有値を求める。

まず $\alpha_1\alpha_2$ に $\hat{H}$ を作用させると

$$\begin{aligned}\hat{H}\alpha_1\alpha_2 &= -\frac{\hbar\gamma(1-\sigma)B}{2}\alpha_1\alpha_2 - \frac{\hbar\gamma(1-\sigma)B}{2}\alpha_1\alpha_2 + \frac{\hbar J}{\hbar^2}\left(\hbar^2\frac{\beta_1\beta_2}{4} - \hbar^2\frac{\beta_1\beta_2}{4} + \hbar^2\frac{\alpha_1\alpha_2}{4}\right) \\ &= \left(-\hbar\gamma(1-\sigma)B + \frac{\hbar J}{4}\right)\alpha_1\alpha_2\end{aligned}$$

となる。同様に $\alpha_1\beta_2$, $\beta_1\alpha_2$, $\beta_1\beta_2$ に $\hat{H}$ を作用させると

$$\begin{aligned}\hat{H}\alpha_1\beta_2 &= -\frac{\hbar J}{4}\alpha_1\beta_2 + \frac{\hbar J}{2}\alpha_2\beta_1 \\ \hat{H}\beta_1\alpha_2 &= \frac{\hbar J}{2}\alpha_1\beta_2 - \frac{\hbar J}{4}\beta_1\alpha_2 \\ \hat{H}\beta_1\beta_2 &= \boxed{\text{エ}}\end{aligned}$$

であり、4つのスピン関数 $\alpha_1\alpha_2$, $\alpha_1\beta_2$, $\beta_1\alpha_2$, $\beta_1\beta_2$ のうち2つは $\hat{H}$ の固有関数であるが2つは固有関数ではないことがわかる。(1)固有関数のうちエネルギーが低い方を ϕ_1 , 高い方を ϕ_4 とし、エネルギーを E_1 , E_4 とする。残りの固有関数は、固有関数になっていない2つのスピン関数の線形結合を作り、係数についての永年方程式を解くことで求めることができる。固有関数はエネルギーが低いものから $\phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2)$, $\phi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_1\beta_2 + \beta_1\alpha_2)$ である。これらのエネルギーを E_2 , E_3 とする。

次に固有関数を用いて NMR の遷移双極子モーメントを求める。(2)NMR の遷移双極子モーメント演算子は $-\gamma B_1(\hat{I}_{1x} + \hat{I}_{2x})$ と表される。ここで B_1 は NMR 観測のために照射する電磁波の磁場であり、静磁場 B とは別であることに注意せよ。遷移双極子モーメントが値を持つ $\phi_4 \leftrightarrow \phi_3$ および $\phi_3 \leftrightarrow \phi_1$ 間の遷移が NMR スペクトルの信号として観測される。しかし遷移エネルギーは $E_4 - E_3 = E_3 - E_1 = \boxed{\text{オ}}$ であるため、2つのプロトン間のスピン相互作用が NMR スペクトルに反映されない。

問1 空欄 , , に当てはまる適切な数式を答えよ。

問2 空欄 に当てはまる適切な数式を答えよ。

問3 下線部(1)について $\hat{H}$ の固有関数 ϕ_1 および ϕ_4 を $\alpha_1\alpha_2$, $\alpha_1\beta_2$, $\beta_1\alpha_2$, $\beta_1\beta_2$ の中からそれぞれ選び答えよ。

問4 E_2 , E_3 を求めよ。計算過程も示せ。

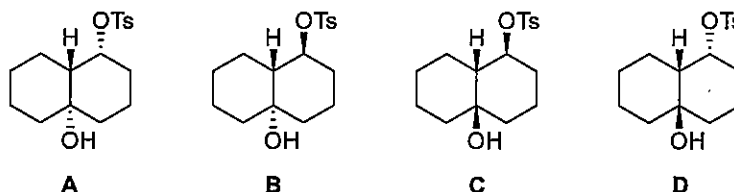
問5 下線部(2)について、 ϕ_1 から ϕ_3 へ遷移する遷移双極子モーメントを計算せよ。計算過程も示せ。

問6 空欄 に当てはまる適切な数式を答えよ。

6 A (解答用紙 6 A に解答せよ)

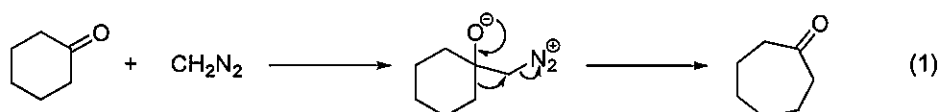
次の問 1 と問 2 に答えよ。

問1 化合物 A から D にそれぞれ *t*-BuOK を作用させた。①このうちの 1 つの化合物では、複雑な混合物を与えた。これに対し、②残りの 3 つの化合物では、分子式 $C_{10}H_{16}O$ の化合物が、主生成物（同じとは限らない）として得られた。以下の (a) から (c) に答えよ。なお Ts = *p*-toluenesulfonyl である。

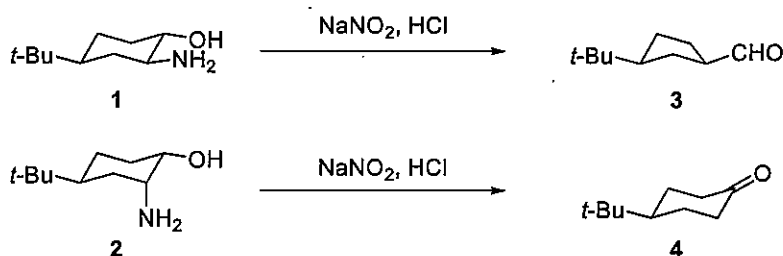


- (a) A から D の化合物について、それぞれの最安定配座を記せ。なお 6 員環はイス型配座とする。
- (b) 下線①に関して、複雑な混合物を与えた化合物を A ~ D のアルファベットで記せ。
- (c) 下線②に関して、3 つの化合物のアルファベットを記し、それぞれに対応する主生成物の構造式を、立体異性体がわかるように記せ。

問2 ジアゾメタンをシクロヘキサノンに作用させると、シクロヘプタノンが得られる (式 1)。また、第 1 級アミン ($R-NH_2$) に亜硝酸ナトリウム ($NaNO_2$) と塩酸を作用させると、ジアゾニウム塩が生じる。以下の (a) から (c) に答えよ。



- (a) ジアゾメタンはシクロヘキサノールとは反応しないが、フェノールとは反応する。ジアゾメタンがシクロヘキサノールと反応しない理由とともに、ジアゾメタンとフェノールとの反応の反応機構と生成物を記せ。
- (b) アニリン、亜硝酸ナトリウム、塩酸からジアゾニウム塩が生成する反応機構を記せ。
- (c) 第 1 級アミン ($R-NH_2$) の R がアルキル基の場合、生成するジアゾニウム塩は不安定で、窒素を放出する。化合物 1, 2 に亜硝酸ナトリウムと塩酸を作用させたところ、それぞれ 3, 4 が得られた。3, 4 が生成する反応機構を記せ。



6B (解答用紙 6B に解答せよ)

図1は、有機化合物EおよびFの生合成経路の一部を示している。有機化合物EおよびFは、酵素反応によって生成する生合成中間体A~Dを経由して生合成される。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。なお、KSはケト合成酵素、ACPはアシルキャリアタンパク質である。

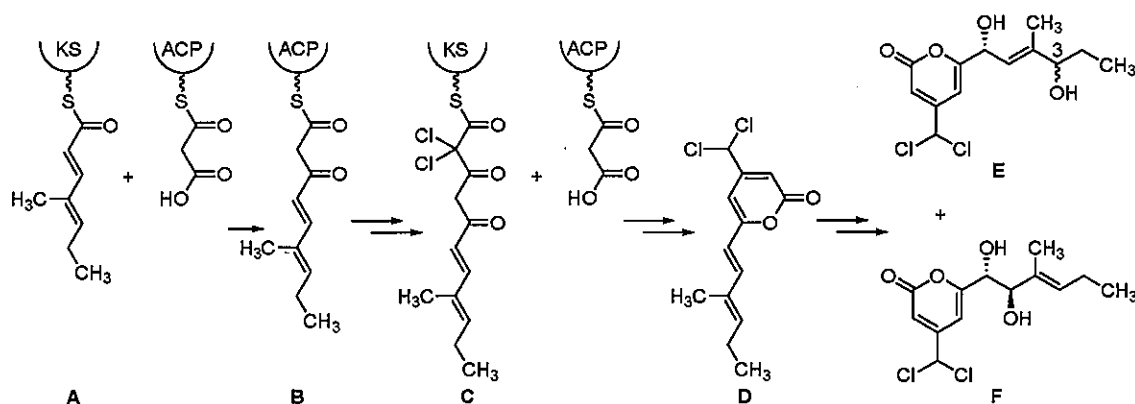


図1

問1 有機化合物EおよびFの生合成反応(図1)に関する以下の(a)から(c)に答えよ。

- 生合成中間体AからBへの生合成反応の反応機構を、矢印を用いて説明せよ。
- 生合成中間体CからDへの生合成反応の反応機構を、矢印を用いて説明せよ。
- 生合成中間体Dは、さらに酵素による変換反応を経て有機化合物EおよびFへと変換された。有機化合物Eは3位の立体異性体(3Rおよび3S)の混合物として得られた。この生合成反応の反応機構を推定し、矢印を用いて説明せよ。

問2 表1のデータセット1および2は、図1の有機化合物3S-E(有機化合物Eの3S体)あるいは有機化合物FのいずれかのNMRデータの一部である。以下の(a)ならびに(b)に答えよ。なお、有機化合物3S-Eと有機化合物Fのいずれにおいても、表1のiiiとivの水素原子間にNOEが観測された。

- データセット2は、有機化合物3S-Eあるいは有機化合物Fのいずれのものか。また、その根拠を述べよ。
- データセット1の ^1H NMRシグナルを帰属し、次ページの解答例に従って構造式とともに示せ。また、帰属の根拠を述べよ。

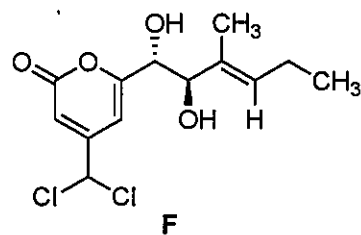
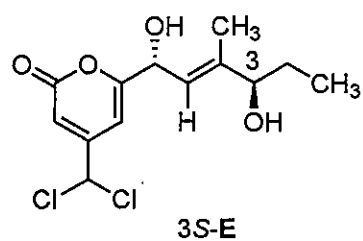
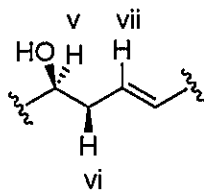


表 1 ^1H NMR (600 MHz) および ^{13}C NMR (150 MHz) のデータセット 1 および 2

No.	データセット 1		データセット 2	
	^{13}C NMR δ_{C} (ppm)	^1H NMR δ_{H} (ppm), (J in Hz)	^{13}C NMR δ_{C} (ppm)	^1H NMR δ_{H} (ppm), (J in Hz)
i	20.9, CH_2	2.07–1.96, m	27.8, CH_2	1.55, dqd (14.1, 7.5, 6.8) 1.65, dqd (14.1, 7.5, 5.3)
ii	72.3, CH	4.63, d (5.2)	67.3, CH	5.33, d (8.5)
iii	78.0, CH	4.40, d' (5.2)	77.4, CH	4.02, dd (6.8, 5.3)
iv	131.9, CH	5.49, t (6.6)	122.2, CH	5.57, d (8.5)

(注) d は doublet, t は triplet, q は quartet, m は multiplet を示す。

問 2 (b) 解答例 :



7A (解答用紙 7A に解答せよ)

I 動物細胞の脂質に関して、問 1 から問 7 に答えよ。

問 1 生理的な条件では分子全体として電氣的に中性であるグリセロリン脂質を 1 つ選び、その記号を答えよ。

- A) ホスファチジルイノシトール B) ホスファチジルコリン
- C) ホスファチジルグリセロール D) ホスファチジルセリン

問 2 哺乳動物細胞において、普段は細胞膜の内側面に存在するが、アポトーシスの際に外側面に露出するグリセロリン脂質を 1 つ選び、その記号を答えよ。

- A) ホスファチジルイノシトール B) ホスファチジルコリン
- C) ホスファチジルグリセロール D) ホスファチジルセリン

問 3 1-ステアロイル-2-オレオイル-3-ホスファチジルコリンがホスホリパーゼ A₂ により加水分解されたときの生成物を 1 つ選び、その記号を答えよ。

- A) コリン B) オレイン酸
- C) ステアリン酸 D) グリセロール

問 4 細胞膜の外側だけに局在している脂質結合タンパク質を 1 つ選び、その記号を答えよ。

- A) プレニル化タンパク質
- B) パルミトイル化タンパク質
- C) グリコシルホスファチジルイノシトール(GPI)結合タンパク質

問 5 炭素数が同じ場合、不飽和脂肪酸は飽和脂肪酸に比べて融点が低い。その理由を説明せよ。

問 6 コレステロールは動物細胞膜の主要成分の 1 つである。脂質二分子膜の転移温度以上において、コレステロールの量が増加したとき、膜の流動性はどのように変化するか、理由とともに説明せよ。

問 7 脂質分子が脂質二分子膜中を水平方向に動くラテラル拡散はきわめて速い。一方で、脂質分子が二分子膜の反対面に動くフリップフロップ(反転拡散)はめったに起きない。フリップフロップの速度が非常に遅い理由を答えよ。

II イオンチャネルによるイオンの輸送に関する次の文章を読み、問 8 から問 11 に答えよ。

神経細胞を通るシグナルはシナプスという特定の接続部位を介して、細胞から細胞へと伝達される

(図 1)。シナプス前細胞の神経刺激がシナプスに到達すると、**ア** がシナプス前膜に融合し、内部に蓄えられていた神経伝達物質を **イ** に放出する。例えば、(a) 神経伝達物質 の一種であるアセチルコリンは **イ** 内をすみやかに拡散し、シナプス後膜に存在する (b) アセチルコリン受容体 に結合する。アセチルコリン受容体は Na^+ と K^+ の両方に対してほぼ同じ透過性を示すイオンチャネルであり、アセチルコリンが結合すると 1 ミリ秒以内に両イオンを通すことができる開いた状態になる。すると、膜電位は細胞内外の両イオンの濃度差がなくなった時の値に近づこうとして、局所的に膜電位が上昇する。この局所的な膜の脱分極が近傍の電位依存イオンチャネルを開き、膜電位は急速にイオン X の平衡電位へと上昇する。(c) イオン X の細胞内への流入に少し遅れて、今度はイオン Y が自発的に細胞外に流出し、膜電位は急激にイオン Y の平衡電位へと降下する。イオン Y の細胞外への流出により、膜電位は一時的に **ウ** よりも低い **エ** の状態になる。最終的にイオンチャネルが閉じた状態に戻ったとしても、膜電位が **ウ** に戻るまでの 2~3 ミリ秒は再び脱分極できない。さらに、脱分極により隣接する電位依存イオンチャネルが次々と開いていくため、**オ** と呼ばれる膜電位の一時的な変化が波として神経細胞に沿って一方向に伝播する。

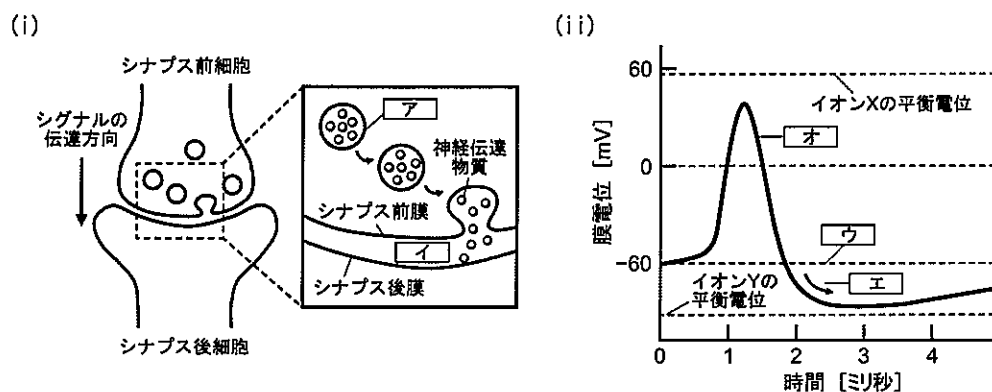


図 1 シナプスの概略図(i)と、イオンの流出入に伴う神経細胞の膜電位の時間変化(ii)

問 8 文章中ならびに図 1 中の空欄 **ア** から **オ** に当てはまる語句をそれぞれ答えよ。

問 9 下線部(a)に関して、アセチルコリン以外の神経伝達物質を 2 つ答えよ。

問 10 下線部(b)に関して、アセチルコリン受容体は以下の 3 種類のイオンチャネルのどれに該当するか、記号で答えよ。

- A) 機械刺激受容チャネル B) リガンド依存チャネル C) 電位依存チャネル

問 11 下線部(c)に関して、イオン X とイオン Y の組み合わせとして適切なものを選び、記号で答えよ。

- A) イオン X = Na^+ , イオン Y = K^+
B) イオン X = K^+ , イオン Y = Na^+

7 B (解答用紙 7 B に解答せよ)

I 次の文章を読み、問 1 から問 7 に答えよ。

遺伝情報を保存する分子である DNA は G, A, T, C の 4 種類の塩基で構成されるが、一部の塩基はメチル化修飾を受ける。大部分の真核生物では、(a)DNA のメチル化は遺伝子の発現抑制に関与している。ヒトでは、遺伝子の上流プロモーター領域中の CpG アイランドのシトシン塩基の 60 – 80%が、(b)DNA メチルトランスフェラーゼ (DNA MT アーゼ)によりメチル化されている。このメチル化の状態を検出するために使われる、制限酵素 HpaII は 5'- CCGG -3' という配列を切断するが、シトシンがメチル化されていると切断しない。一方、別の制限酵素 MspI は、同じ配列をメチル化の有無に関わらず切断する。

大腸菌を含めた多くの細菌では、特定配列中の特定ヌクレオチドが修飾メチラーゼによりメチル化される。このメチル化は、(c)ファージ (細菌に感染するウイルス) からの防御機構として働いている。

問1 下線部(a)について、DNA のメチル化は DNA の塩基配列の変化を伴わない、遺伝子の発現制御機構の一つであり、「エピジェネティックな制御」と呼ばれる。この制御には DNA のメチル化に加えて、あるタンパク質の翻訳後修飾が重要な役割を果たしている。このタンパク質の名称を答えよ。

問2 下線部(b)について、メチル化反応に使われるメチル基供与体を、以下から 1 つ選んで番号で答えよ。

- ① アセチル CoA
- ② S-アデノシルメチオニン (SAM)
- ③ ビオチン
- ④ テトラヒドロ葉酸 (THF)

問3 配列特異的な DNA のメチル化が、細胞分裂に伴って生成する娘細胞でも維持される機構を簡潔に記せ。

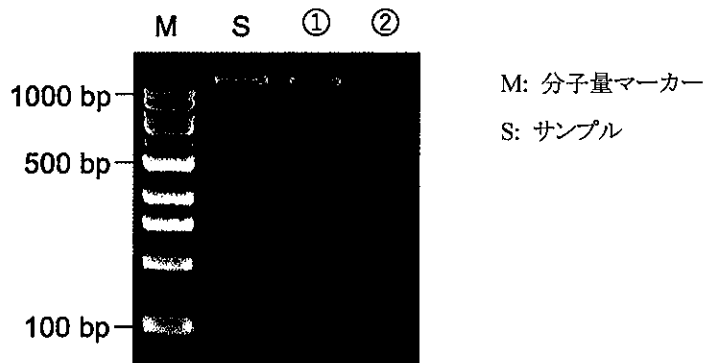


図1 電気泳動画像

- 問4 ヒトのゲノム DNA を調製し、アガロースゲル電気泳動を行ったところ、図1のSの泳動パターンであった。このゲノム DNA を、HpaII, MspI でそれぞれ消化した後の泳動パターンは、①と②のどちらになるかそれぞれ答えよ。
- 問5 ヒトのゲノム DNA を鋳型として、メチル化による発現抑制がかかっている100種の遺伝子上流領域から、それぞれ5 kb程度のDNA断片をPCRにより増幅し、1つにまとめた。増幅した断片を泳動すると図1のSのような泳動パターンを示し、また増幅した領域には、塩基組成に大きな偏りがないことがわかっている。このDNA断片をHpaII, MspIでそれぞれ消化した後の泳動パターンは、①と②のどちらになるかそれぞれ答えよ。
- 問6 下線部(c)の仕組みについて、制限酵素、修飾メチラーゼ、認識配列という語句を使用して説明せよ。
- 問7 細菌におけるファージからの感染防御機構として、メチル化以外の防御機構が存在する。2020年ノーベル化学賞につながった、その機構の名称を答えよ。

II 次の文章を読み、問 8 から問 12 に答えよ。

細胞の栄養源であるグルコースは、解糖系によりピルビン酸となる。酸素が十分な環境(好気条件)では、ピルビン酸はミトコンドリアにおいて、アセチル CoA に変換され、アセチル CoA はクエン酸回路と電子伝達系による ATP 産生に使われる。一方、運動中の筋組織のような酸素が不足する組織(嫌気条件)では、ピルビン酸は^(d)ホモ乳酸発酵により乳酸となり、^(e)この過程で NADH から NAD⁺ が生成する。筋組織でつくられる乳酸の大部分は血液で肝臓に運ばれ、糖新生によるグルコースの生成に用いられる。生成したグルコースは骨格筋に送り返される。こうして、^(f)肝臓と筋組織は血液循環を介した代謝サイクルを形成している。

問8 下線部(d)に働く酵素の名称を番号で答えよ。

- ① ピルビン酸デヒドロゲナーゼ
- ② 乳酸デヒドロゲナーゼ
- ③ ピルビン酸デカルボキシラーゼ

問9 下線部(e)について、ピルビン酸から乳酸への反応は酸化反応、還元反応のどちらであるか、番号で答えよ。

- ① 酸化反応
- ② 還元反応

問10 嫌気条件においてホモ乳酸発酵が進むのは、解糖系の一連の反応が進行するために NAD⁺ が必要だからである。NAD⁺ を必要とする反応における基質と生成物の 2 つの化合物の名称を番号で答えよ。

- ① フルクトース 6-リン酸
- ② グリセルアルデヒド 3-リン酸
- ③ 2-ホスホグリセリン酸
- ④ フルクトース 1,6-ビスリン酸
- ⑤ 1,3-ビスホスホグリセリン酸
- ⑥ 3-ホスホグリセリン酸

問11 解糖系において、反応に NAD⁺ を必要とする酵素の名称を答えよ。

問12 下線部(f)の代謝サイクルの名称を答えよ。