

2027 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

2026 年 8 月 18 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)

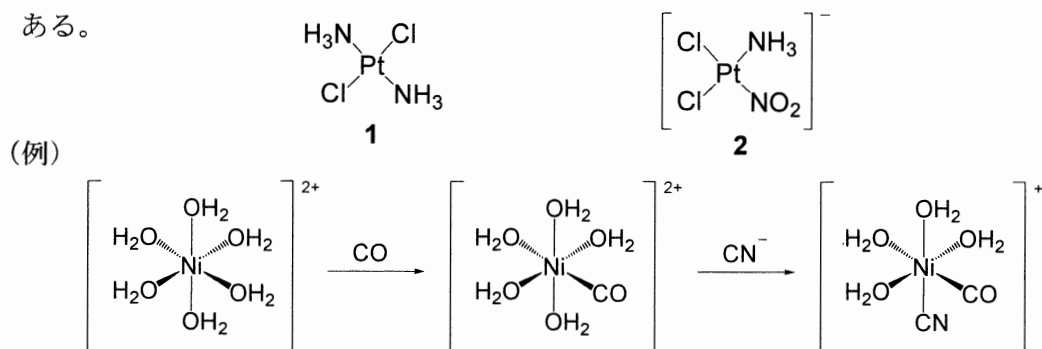
7 (☐ 7 A、 ☐ 7 B)
3. 各問題の解答は、それぞれ指定した解答用紙に記入すること。選択した問題の解答用紙のおもて左上の問題番号をそれぞれ○で囲むこと。○印のない答案は採点しないことがあるので注意すること。また、別紙の選択届(黄色用紙)に選択した解答群を明記し、解答用紙とともに提出すること。
4. 試験開始後、全ての問題用紙が揃っているかどうかを確認すること。なお、本冊子に落丁、乱丁、印刷不鮮明の箇所などがある場合は申し出ること。
5. 問題冊子は持ち帰ってよい。

余 白（メモ用紙）

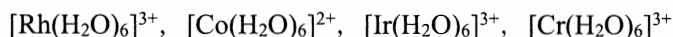
4 A (解答用紙 4 A に解答せよ)

金属錯体について、以下の問1から問5に答えよ。

- 問1 四角形錯体 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ または $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ を出発原料として、 NO_2^- 、 Cl^- 、あるいは NH_3 との配位子置換反応により四角形錯体 **1** および **2** を合成する。四角形錯体 **1** および **2** の合成経路を、例にしたがって示せ。なお、トランス効果の強さは $\text{NO}_2^- > \text{Cl}^- > \text{NH}_3$ の順である。



- 問2 以下の 4 つの八面体錯体について、アクア配位子交換反応速度定数が大きい順に並べよ。



- 問3 八面体錯体の d 電子数、d 電子配置、結晶場分裂パラメータ Δ_o (> 0) およびスピン対生成エネルギー P (> 0) を考慮した結晶場安定化エネルギー (CFSE)、全スピン量子数について、以下の表の空欄①から⑧に当てはまる適切な語句または数値を例にならって解答せよ。ただし、CFSE については、球対称結晶場中の金属イオンを基準とすること。

	d 電子数	d 電子配置	CFSE	全スピン量子数
(例) $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	d^8	$t_{2g}^6 e_g^2$	$-1.2\Delta_o$	1
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	①	②	③	④
$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	⑤	⑥	⑦	⑧

- 問4 分光化学系列の序列は、 $\text{Cl}^- < \text{NH}_3 < \text{CN}^-$ であることが知られている。この序列となる理由を簡潔に説明せよ。

- 問5 溶液状態において、 $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ に対する PPh_3 による熱的な配位子置換反応は極めて遅いが、紫外光照射を行うことで $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)]$ が迅速に得られる。紫外光照射により配位子置換反応が加速される理由を簡潔に説明せよ。

4 B (解答用紙 4 B に解答せよ)

- I 図 1 に原子 A, B からなる岩塩構造の物質の単位格子を示す。これについて以下の問 1 から問 6 に答えよ。

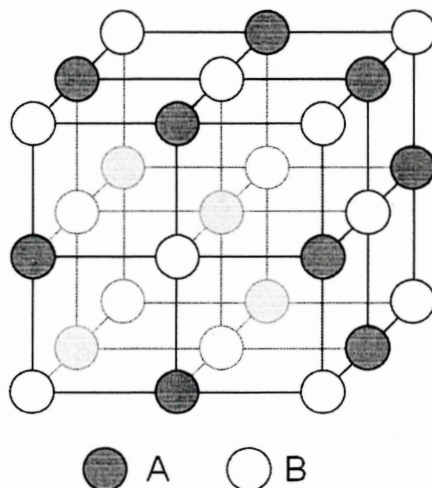


図 1 岩塩構造の単位格子

- 問 1 原子 A の配位数を記せ。
- 問 2 単位格子中のそれぞれの原子数から、この物質の化学式を A と B を用いて記せ。
- 問 3 岩塩構造をもつ金属酸化物に関して、陰イオンが最近接の陽イオンおよび陰イオンと密に接しているときのイオン半径の比, R_+/R_- , を数字で記せ (R_+ : 陽イオン半径; R_- : 陰イオン半径)。ただし、陰イオンは陽イオンより大きなイオン半径をもつとする。また、無理数はそのまま記してよい。
- 問 4 岩塩構造をもつ酸化マンガンに関して、結合角が 180 度の Mn-O-Mn 結合におけるマンガンイオンの間には超交換相互作用が働く。酸化マンガンのもつ磁性の種類を記せ。
- 問 5 岩塩構造をもつ酸化ランタンは準安定相として知られているが、この酸化ランタンにおけるランタンイオンの電子配置を例にならって記せ (例: $[\text{He}]2s^2$)。ただし、ランタンは第 6 周期に属する元素である。
- 問 6 酸化ランタンの安定相は La_2O_3 で絶縁体として知られている。一方、問 5 に述べた酸化ランタンの準安定相は金属なみの電気伝導を示す。後者が金属の性質を示す理由を、ランタンイオンの電子配置の観点から説明せよ。

II 次の文章を読み、問 7 から問 10 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。

中性子の質量:	1.008 665 u	陽子の質量:	1.007 276 u
電子の質量:	0.000 549 u	^1H 原子の質量:	1.007 825 u
^{14}C 原子の質量:	14.003 242 u	^{14}N 原子の質量:	14.003 074 u
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)
1.0 年 =	$3.2 \times 10^7 \text{ s}$	1 u の質量エネルギー:	$9.3 \times 10^2 \text{ MeV}$

高エネルギーの宇宙線と高層大気との(①)反応により生成した_(A)中性子(^1_0n)が、大気中の窒素原子核($^{14}_7\text{N}$)と反応すると、炭素の放射性同位体である $^{14}_6\text{C}$ が生成する。 $^{14}_6\text{C}$ は天然に存在する(②)放射性核種であり、(③)壊変して(④)となる。 $^{14}_6\text{C}$ の半減期は 5.7×10^3 年であるが、_(B)生成量と壊変量が釣り合うことで、長期間にわたり大気中の $^{14}_6\text{C}$ 存在量は一定となる。このことを利用して、_(C)放射性炭素年代測定が行われている。

問 7 文中の空欄①から④にあてはまる適切な語句を記せ。

問 8 下線部(A)について、この生成反応の Q 値を求めよ。

問 9 下線部(B)について、地上に存在する $^{14}_6\text{C}$ の総放射エネルギーが $1.0 \times 10^{19} \text{ Bq}$ であるとする、年間の $^{14}_6\text{C}$ の生成量は何 g か。

問 10 下線部(C)について、以下の(a)と(b)に答えよ。

- (a) 大気中の $^{14}_6\text{C}$ の比放射能 ($^{12}_6\text{C}$ 1 g あたりの放射能) は $2.4 \times 10^{-1} \text{ Bq g}^{-1}$ である。地中から発見された植物試料の $^{14}_6\text{C}$ の比放射能は $6.0 \times 10^{-2} \text{ Bq g}^{-1}$ であった。この植物が枯死したのは何年前か。ただし、この間、大気中の $^{14}_6\text{C}$ 濃度は一定であり、この試料は大気との接触はなかったとする。
- (b) (a)の試料から放出される $^{14}_6\text{C}$ の放射線を $1.0 \times 10^5 \text{ s}$ 測定したところ、400 カウントの計数値を得た。放射線の検出効率を 100%とし、バックグラウンドは無視できるものとする。この試料の放射能を、放射線計測に伴う統計誤差付きで求めよ。

5A (解答用紙 **5A** に解答せよ)

以下の文章を読み、問 1 から問 5 に答えよ。

熱力学では、系の状態のみによって値が定まる量を状態関数と呼ぶ。内部エネルギー U は基本的な状態関数の一つである。系が外部から受け取る微小な熱を δQ 、系が外部にする微小な仕事を δW とすると、 U の微小変化 dU は熱力学第一法則

$$dU = (\text{ア})$$

によって記述される。

まず、系が外部にする仕事 δW として体積変化による膨張仕事のみを考える。定容条件では、 U の変化は系が外部と交換する熱に等しくなる。しかし、定圧条件では体積変化に伴う膨張仕事が生じるため、 U の変化だけでは系が外部から受け取る熱を直接表すことができない。そこで、系の圧力 P 、体積 V のとき、新たな状態関数としてエンタルピー H を

$$H = U + (\text{イ})$$

と定義する。(A)膨張仕事のみを考える定圧条件では、エンタルピー H の変化は系が外部と交換する熱に等しくなる。

さらに、自発変化の方向を決めるためには、熱力学第二法則に基づく状態関数、エントロピー S を導入する必要がある。可逆過程において系が外部から受け取る微小な熱 δQ_{rev} (添字 rev は可逆過程を表す) と絶対温度 T を用いると、 S の微小変化 dS は

$$dS = (\text{ウ})$$

と定義される。孤立系では、自発変化においてエントロピー変化 ΔS は (エ)、可逆変化において ΔS は (オ) となる。しかしながら、実験室では外部とのエネルギーの交換を伴う定温・定圧条件下で反応を扱うことが多い。そこで、新たな状態関数としてギブズエネルギー G を

$$G = H - (\text{カ})$$

と定義する。定温・定圧条件における自発変化の方向および駆動力は、終状態と始状態のギブズエネルギー G の変化量 ΔG の符号および大きさによって決まり、

$$\Delta G (\text{キ}) < 0 : \text{自発過程}$$

$$\Delta G (\text{ク}) = 0 : \text{可逆過程 (平衡)}$$

となる。

次に、電気仕事などの非膨張仕事 $\delta W'$ も含まれる場合を考える。(B)非膨張仕事 $\delta W'$ が存在する場合、自発過程において系が外部に対して行いうる最大非膨張仕事の大きさ W'_{max} 、および非自発過程を引き起こすために外部から系に加える必要のある最小非膨張仕事の大きさ W'_{min} は、それぞれの過程における系のギブズエネルギー変化 ΔG の絶対値 $|\Delta G|$ に等

しい。

非膨張仕事の代表的な例として、電池における電気仕事が挙げられる。電池では、自発的な酸化還元反応の進行に伴い、外部回路を通じて電子が負極から正極へ移動し、電気エネルギーが外部に取り出される。電子 1 モルあたりの電荷はファラデー定数 $F (= 9.65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1})$ で表され、電池の起電力を E 、この反応において移動する電子のモル数 (物質質量) を n とすると、反応のギブズエネルギー変化 ΔG は

$$\Delta G = (\text{ケ})$$

と表される。特に、すべての反応物および生成物が標準状態にあるときの起電力を標準起電力 E° と呼び、標準ギブズエネルギー変化 ΔG° は E° を用いて

$$\Delta G^\circ = (\text{コ})$$

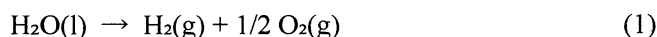
と表される。標準状態以外の条件では、起電力 E は Nernst の式によって与えられる。電池反応が平衡状態に達したときには、平衡定数 K と標準起電力 E° の間に

$$\ln K = (\text{サ})$$

の関係が得られる。

問 1 (ア) から (サ) にあてはまる適切な語句、式または記号を、解答欄に記入せよ。

問 2 水の電気分解反応は



と表される。この反応において移動する電子のモル数は $n=2$ である。この反応は自発的には起こらないため、外部から電気仕事などの非膨張仕事を加える必要がある。気体定数 $R=8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 、温度 $T=300 \text{ K}$ とし、以下の表のデータを用いて、反応(1)に関する以下の(a)から(d)に有効数字 3 桁で答えよ。計算過程も簡単に示せ。

- (a) 標準エンタルピー変化 ΔH° を求めよ。
- (b) 標準エントロピー変化 ΔS° を求めよ。
- (c) 標準ギブズエネルギー変化 ΔG° を求めよ。
- (d) 水の電気分解に必要な最小の外部電圧 $E_{\min}$ を計算せよ。ただし、過電圧は考えなくてよい。

表 1 各物質の標準生成エンタルピー ΔH_f° および標準エントロピー S° ($T=300\text{ K}$)

物質	$\Delta H_f^\circ/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$S^\circ/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-286	70
$\text{H}_2(\text{g})$	0	131
$\text{O}_2(\text{g})$	0	205

問 3 下線部 (A) に関して, 膨張仕事のみを考える場合, かつ定圧条件において,

$$dH = \delta Q$$

となることを示せ。

問 4 膨張仕事のみを考える場合の G の全微分

$$dG = -SdT + VdP$$

を用いて, 以下の(a), (b)に答えよ。

(a) 次に示す Gibbs-Helmholtz の式

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_P = -\frac{H}{T^2}$$

を導出せよ。

(b) ある化学反応の標準状態に Gibbs-Helmholtz の式を適用すると,

$$\left(\frac{\partial(\Delta G^\circ/T)}{\partial T}\right)_P = -\frac{\Delta H^\circ}{T^2}$$

が成り立つ。ここで, ΔG° および ΔH° は, それぞれ反応の標準ギブズエネルギー変化および標準エンタルピー変化である。さらに, 標準状態の温度を T° とし, ΔH° が温度によらず一定とみなす。温度 T におけるギブズエネルギー $\Delta G(T)$ を, ΔG° , ΔH° , T° および T を用いて表せ。

問 5 下線部 (B) に関して, 定温・定圧条件において

$$dG = dU + PdV - TdS$$

が成り立つことを用いて, 自発過程における最大非膨張仕事の大きさ

$$W'_{\max} = -\Delta G$$

および非自発過程における最小非膨張仕事の大きさ

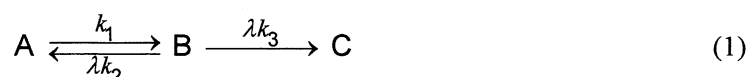
$$W'_{\min} = \Delta G$$

を導出せよ。

5 B (解答用紙 **5 B** に解答せよ)

反応速度の定常状態近似に関して、以下の文章を読んで問 1 から問 6 に答えよ。

化学反応の濃度変化を表す反応速度式において、反応性が高い中間化学種は、濃度を一定とみなす近似（定常状態近似）が用いられる。その近似の意味を、反応物 A から生成物 C となる以下の反応機構を例にとって考察してみよう。



(1) の各過程は素反応であるとし、中間種 B の反応の速度定数 λk_2 , λk_3 は、反応物 A の反応の速度定数 k_1 よりも十分に大きいとする ($k_1 \ll \lambda k_2, \lambda k_3$)。その違いを明示するため、 k_2 , k_3 に形式的なスケール因子 λ を付けた。 λ は大きい量を示すため、各数式に含まれる λ の次数から大きさの違いが明らかになる。以下、各数式中の λ の次数に注意せよ。

問 1 反応 (1) における A, B, C の濃度 $[A]$, $[B]$, $[C]$ は、次の反応速度式を満たす。

$$\frac{d[A]}{dt} = \boxed{\text{(ア)}} [A] + \boxed{\text{(イ)}} [B] \quad (2)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = \boxed{\text{(ウ)}} [A] + \boxed{\text{(エ)}} [B] \quad (3)$$

$$\frac{d[C]}{dt} = \boxed{\text{(オ)}} [B] \quad (4)$$

(ア) から (オ) に当てはまる数式を答えよ。

問 2 定常状態近似では、中間体 $[B]$ の濃度を一定とみなす。その近似のもとで得られる B の濃度 $[B]^{ss}$ を、(3) 式より $[A]$ を用いて表せ。

問 3 $[B]^{ss}$ は $[A]$ に比べて非常に小さい。

$$\frac{[B]^{ss}}{[A]} \ll 1 \quad (5)$$

(5) 式をスケール因子 λ の次数をもとに示せ。

問 4 B の濃度 $[B]$ は、問 2 で得た定常状態近似の値 $[B]^{ss}$ と、そこからのずれ x という形で一般に表すことができる。

$$[B] = [B]^{ss} + x \quad (6)$$

すると、(3) 式は

$$\left(\frac{d[B]}{dt} = \right) \frac{d[B]^{ss}}{dt} + \frac{dx}{dt} = \boxed{\text{(力)}} x \quad (7)$$

と与えられる。右辺の (力) に当てはまる数式を答えよ。

問 5 (7) 式より、 $[B]^{ss}$ からのずれ x について、もし大きなずれ x を与えても速やかに戻ることがわかる。これが定常状態近似が成り立つ理由となる。

ある時刻 $t = 0$ で $\frac{dx}{dt} \gg \frac{d[B]^{ss}}{dt}$ となる大きなずれ x を与えると、 x はそれ以降

($t > 0$) どのように時間変化するか。(7)式より時間変化の時定数を答えよ。

問 6 定常状態近似を用いて、反応 (1) の正味の速度定数 k

$$\frac{d[C]}{dt} = k[A] \quad (8)$$

を $k_1, \lambda k_2, \lambda k_3$ を用いて表せ。得られた k に含まれる λ の次数も答えよ。

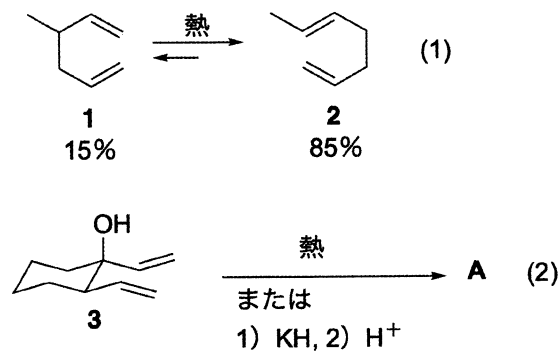
6A (解答用紙 6A に解答せよ)

次の問1と問2に答えよ。

問1 式(1)は[3,3]シグマトロピー転位の一種で、人名反応である。

式(2)に示すように、**3**は加熱、またはKHを作用させたのち酸を加えると、**A**に変換される。

式(1)と式(2)について、以下の(a)から(c)に答えよ。

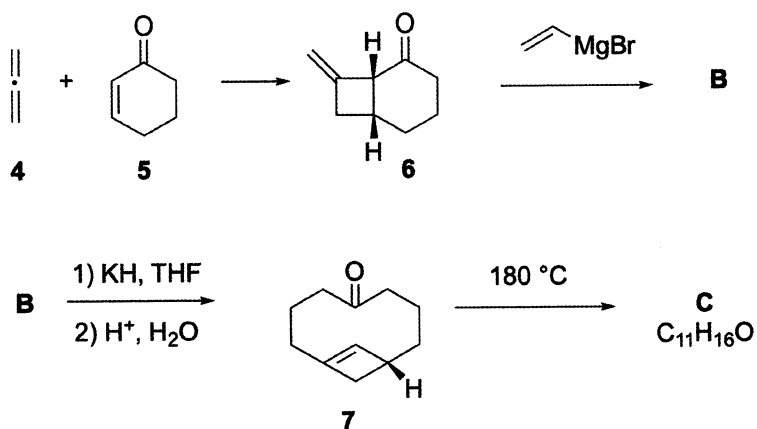


(a) 式(1)の反応の名前を記せ。

(b) 式(1)で**2**が**1**よりも安定である理由を記せ。

(c) 式(2)について**A**の構造式と、**3**を加熱した時の**A**が生成する反応機構を記せ。

問2 次のスキームに関して、以下の(a)から(d)に答えよ。



(a) **4**と**5**から**6**が生成する反応は、熱または光のいずれかによる活性化が必要である。どちらの活性化が必要かを記せ。

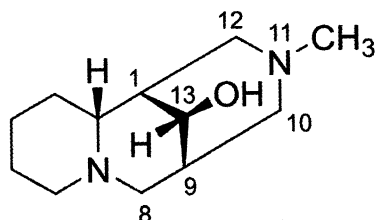
(b) **B**の構造式を立体化学がわかるように記せ。

(c) **B**から**7**が生成する反応機構を記せ。

(d) **C**には2つの異性体がある。それらの構造式を記せ。

6 B (解答用紙 6 B に解答せよ)

三つの環を持つ化合物 **1** に関する以下の問 1 から問 4 に答えよ。



化合物 **1**

問 1 化合物 **1** について、最も安定な立体配座を描け。

問 2 問 1 で描いた配座について、C10 から C9 の方向を見た Newman 投影図を描け。C10 を手前、C9 を奥として描き、H-9, H-10ax (axial), H-10eq (equatorial), および残りの原子 (C8, C13, N11) を明示せよ。

問 3 次ページの図 1 に、CD₃OD を溶媒として測定した化合物 **1** の¹H NMR スペクトルの一部分、H-1, H-9, H-10, H-12 位のシグナルを示した。これらのうち、H-10ax, H-10eq 位のプロトンに対応するシグナルを帰属せよ。解答用紙に各シグナルを描き、H-1, H-12 位の例に倣って帰属と多重度を記せ。ただし、図 1 中の*が付いたシグナルは、ロングレンジカップリングによりブロード化している。

問 4 化合物 **1** の¹H NMR を、CDCl₃を溶媒として測定した (図 2)。次ページの図 2 を図 1 と比較すると、H-1, H-9, H-10, H-12 位のシグナルが大きく変化した。次の (a) および (b) に答えよ。

- (a) これらのうち、H-10ax, H-10eq 位のプロトンに対応するシグナルを帰属せよ。また、解答用紙に各シグナルを描き、H-1, H-12 位の例に倣って帰属と多重度を記せ。
- (b) この変化の原因を、構造式および Newman 投影図を用いて説明せよ。

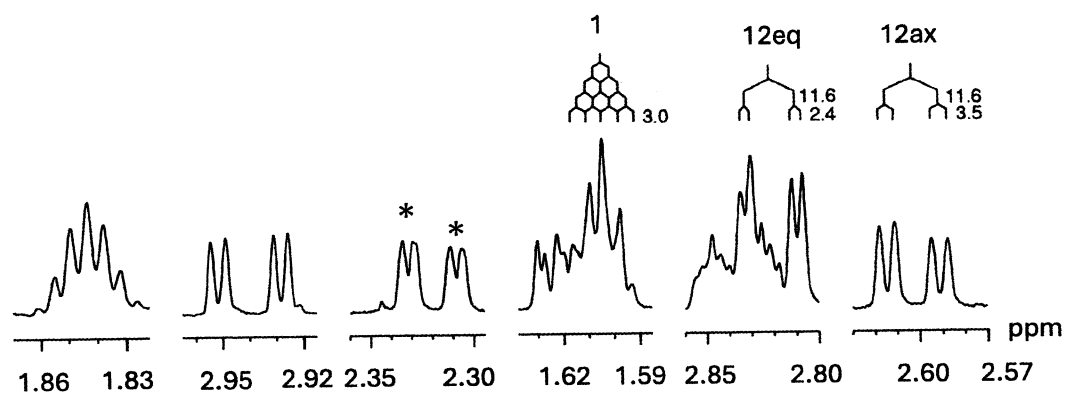


図1 化合物 **1** の ^1H NMR スペクトル (溶媒: CD_3OD) の一部

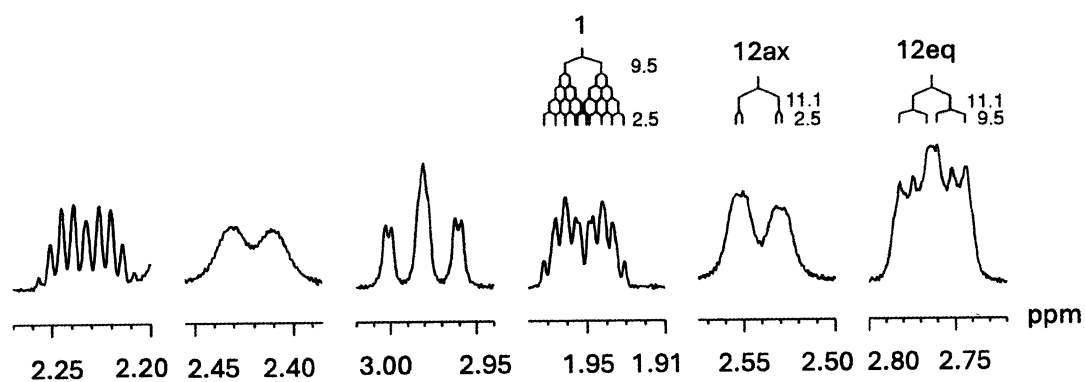


図2 化合物 **1** の ^1H NMR スペクトル (溶媒: CDCl_3) の一部

7A (解答用紙 7A に解答せよ)

I タンパク質に関して、問 1 から問 7 に答えよ。

問 1 ペプチド結合($-\text{CO}-\text{NH}-$)は基本的に平面構造をとる。その理由を簡潔に説明せよ。

問 2 タンパク質中において、ペプチド結合はトランス形をとるが、プロリン残基のペプチド結合の約 10%はシス形をとる。プロリン残基のペプチド結合がシス形をとりやすい理由を簡潔に説明せよ。

問 3 タンパク質の二次構造のひとつである α ヘリックスが 1 回転するのに必要な残基数を 1 つ選び、数字で答えよ。

- ① 2.4 ② 3.6 ③ 4.8 ④ 6.0

問 4 タンパク質を変性させるために高濃度 (5~10 M) で用いられるカオトロピック試薬のうち、電氣的に中性である分子の名称を 1 つ答えよ。

問 5 天然変性タンパク質は、タンパク質全体あるいはタンパク質中の 30 残基以上の領域が特定の二次構造をとらない。このタンパク質について、以下の (a) および (b) に答えよ。

(a) 特定の二次構造をとらない天然変性領域に多く含まれるアミノ酸を以下から選択し、数字で答えよ。

- ① 極性アミノ酸および電荷をもつアミノ酸
② 疎水性アミノ酸

(b) 天然変性領域において、(a) で選択したアミノ酸が多く含まれる理由を簡潔に説明せよ。

問 6 真核生物の分泌タンパク質は、N 末端にシグナルペプチドが付いた形で合成される。シグナルペプチドの役割を簡潔に説明せよ。

問 7 多くの可溶性の小胞体タンパク質は、C 末端に特徴的な配列を有している。タンパク質の小胞体局在化に機能する、この配列の名称を答えよ。

II 次の文章を読み、問 8 から問 13 に答えよ。

カルボニックアンヒドラーゼは二酸化炭素の水和反応、および炭酸水素イオンの脱水反応の両方を触媒する酵素である。(A)酵素活性部位には亜鉛イオンが結合しており、近傍に存在する 3 つのヒスチジン残基中のイミダゾール基が亜鉛イオンに配位している。亜鉛イオンのもう 1 つの配位部位は、水分子によって占められている。この亜鉛複合体の形成により、(B)二酸化炭素の水和反応はカルボニッ

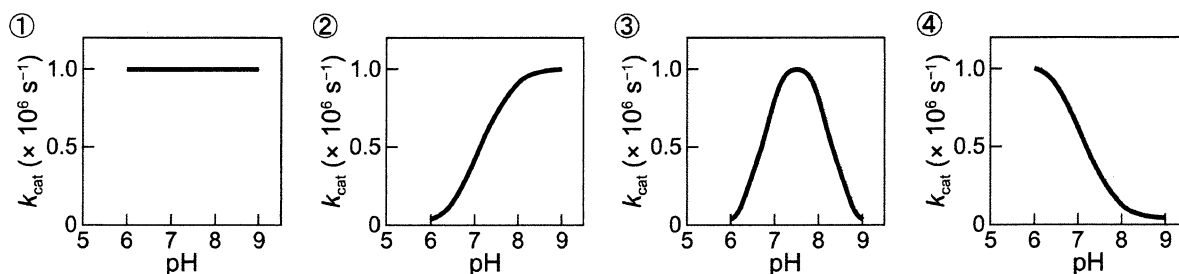
クアンヒドラーゼによって、37 °C、中性 pH 付近で約 100 万倍加速される。

一方、キモトリプシンは酵素活性部位にセリン残基 (Ser195) を有するセリンプロテアーゼであり、
(c) 基質中の大きく疎水性の側鎖をもつ残基のカルボニル基側のペプチド結合を切断する。基質結合
部位の近傍では、加水分解反応の求核剤である Ser195 が、アスパラギン酸残基 (Asp102) と 57 番目の
残基との間で (d) 触媒基トリオとよばれる水素結合ネットワークを形成することで、その求核性が高め
られている。

問 8 下線部(A)に関して、亜鉛イオンの電荷を符号とともに答えよ。

問 9 下線部(B)に関して、中性 pH 付近でも二酸化炭素の水和反応が円滑に進行する理由を説明せよ。

問 10 典型的なカルボニックアンヒドラーゼによる二酸化炭素の水和反応において、触媒定数 (k_{cat}) と pH の関係として適切なものを以下から 1 つ選び、番号で答えよ。



問 11 下線部(C)に関して、キモトリプシンの特異性ポケットに収まる基質中のアミノ酸残基として考えられるもののうち 1 つを答えよ。

問 12 下線部(D)に関して、図1に示したキモトリプシンの触媒基トリオにおける、57番目の残基(X57)の名称を答えよ。

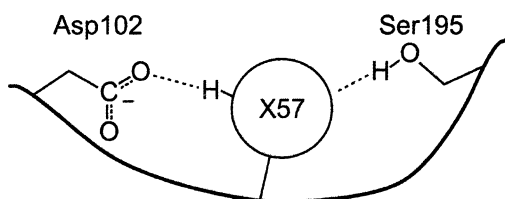


図1 キモトリプシンの触媒基トリオ

問 13 カルボニックアンヒドラーゼ (a) およびキモトリプシン (b) の阻害剤として最も有効なものを以下から 1 つ選び、それぞれ番号で答えよ。

- ① ペニシリン
- ② アンチマイシン A
- ③ ジイソプロピルホスホフルオリデート (DIPF)
- ④ エチレンジアミン四酢酸 (EDTA)

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 8 に答えよ。

マメ科植物の根粒菌などによる^(A)窒素固定は、安定で反応性の低い大気中の窒素分子を、反応性の高い窒素化合物(アンモニア、硝酸塩など)に変換するプロセスである。植物や微生物において、アンモニアはグルタミンシンターゼによりグルタミン酸に取り込まれ、^(B)グルタミンが合成される。その後、グルタミンのアミノ基窒素はグルタミン酸シンターゼにより2-オキシグルタル酸に取り込まれ、グルタミン酸が生成する。ただし、グルタミン酸シンターゼを持たない脊椎動物は、主に食事やグルタミンからの変換によりグルタミン酸を得ている。グルタミン酸はタンパク質を構成するほかに、^(C)細胞内の様々な代謝経路に関与している。

グルタミン酸の関与する代謝経路の一つの例として、グルコースーアラニンサイクルが挙げられる。運動の初期段階では、筋細胞に貯蔵されている ATP、^(D)ホスホクレアチン、グリコーゲンがエネルギー産生のために最優先で消費される。さらに運動が続くと、ロイシン、イソロイシン、バリンといった分枝アミノ酸(BCAA)のアミノ基が 2-オキシグルタル酸に転移し、グルタミン酸と分枝 α -ケト酸(2-オキシ酸)が生成する。分枝 α -ケト酸は ア などに変換され、TCA サイクルでエネルギー産生に消費される。一方、グルタミン酸はピルビン酸と反応しアラニンと 2-オキシグルタル酸を生成する。アラニンは血液を介して筋肉から肝臓へと移動し、筋細胞での反応とは逆の反応によりピルビン酸に戻り、^(E)糖新生によるグルコースの生成に消費される。同時に生成するグルタミン酸から、^(F)酸化的脱アミノ反応により生成するアンモニアは尿素として排出される。最終的にグルコースは血液を介して筋肉に戻り、エネルギー産生に使われる。このサイクルはコリ回路と同様に、肝臓と筋肉による血液循環を介した代謝サイクルであり、BCAA の消費により放出されるアミノ基を安全に肝臓へ輸送する機構と、運動に必要なグルコースを筋肉に再提供する機構が組み合わされた合理的なシステムである。グルタミン酸は BCAA の代謝により放出されるアミノ基を、最終的に尿素サイクルへと受け渡す、重要な役割を担っている。

問1 下線部(A)について、工業的に窒素からアンモニアを合成する方法の名称を記せ。

問2 下線部(B)について、グルタミンの構造式を記せ。

問3 下線部(C)について, グルタミン酸が直接関与している代謝経路を以下からすべて選び, 番号で答えよ。

- ① グルタチオンの合成
- ② γ -アミノ酪酸 (GABA)の合成
- ③ グリコーゲンの合成
- ④ プリンヌクレオチドの合成

問4 下線部(D)について, ホスホクレアチンが運動している筋組織において, どのようにATPの補給に関与しているのか, 簡潔に記せ。

問5 空欄 にあてはまる化合物を以下からすべて選び, 番号で答えよ。

- ① スクシニル CoA
- ② イソクエン酸
- ③ ユビキノン
- ④ アセチル CoA

問6 下線部(E)について, 糖新生の最初の段階の, ピルビン酸からホスホエノールピルビン酸への変換過程で合成される中間体分子を記せ。

問7 下線部(F)について, この酸化的脱アミノ反応を行う酵素の名称を記せ。

問8 グルコース-アラニンサイクルで, 筋肉から肝臓へ移行するアミノ酸にアラニンが適している理由について簡潔に記せ。

II 次の文章を読み, 問 9 から問 12 に答えよ。

下村脩博士が 1962 年に報告したオワンクラゲ (*Aequorea victoria*)の緑色蛍光タンパク質, Green Fluorescent Protein (GFP), は生細胞におけるタンパク質の動態を観察するための(G)ツールとして広く使われている。図 1 は最初に報告されたオワンクラゲの GFP, およびヒトやマウスの細胞で発現させるために改良され, 広く使われている Enhanced GFP (EGFP) の mRNA の部分配列の比較である。翻訳開始に使われるメチオニンをコードする AUG を中心に, 5'側 10 塩基と, 各タンパク質の N 末端側 10 アミノ酸をコードする塩基配列, および対応するアミノ酸を 1 文字表記で示している。

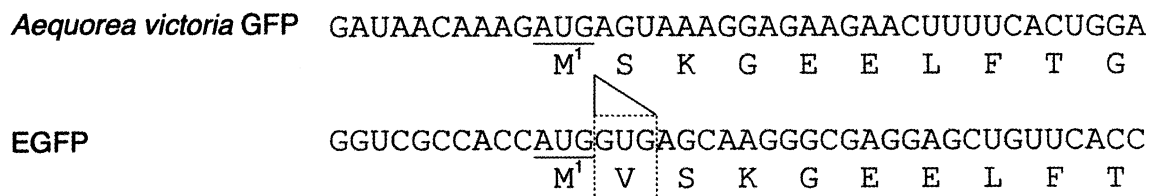


図 1 オワンクラゲの GFP と EGFP の mRNA 配列比較

- 問9 下線部(G)について, GFP が蛍光を発する性質そのものを除き, GFP を生細胞内で利用する際の利点を二つ, 簡潔に記述せよ。
- 問10 GFP は蛍光タンパク質として機能するために, 成熟する過程で発色団を形成する。発色団の形成の際に必要な分子を以下から一つ選び, 番号で答えよ。
- ① ATP
 - ② O₂
 - ③ NADH
 - ④ アスコルビン酸(ビタミン C)
- 問11 図 1 において, EGFP の 2 番目のアミノ酸には, オワンクラゲにはない V(バリン)をコードする配列が挿入されている。その理由を真核細胞の翻訳開始機構とともに簡潔に記せ。
- 問12 図 1 において, 例えばオワンクラゲの 5 番目と 6 番目のアミノ酸である E(グルタミン酸)をコードする塩基配列 (GAAGAA)が, EGFP では対応する 6 番目と 7 番目の E において GAGGAG へと変更されている。ほかにもヒトやマウスの細胞において高いレベルで発現させるために, EGFP ではアミノ酸配列は同じでも塩基配列は多数変更されている。その理由を簡潔に記せ。