

2023年度 総合化学院修士課程

入学試験問題

専門科目 A 群 (時間 13:30~16:00)

注意

科目記号	試験科目
A2-1	物理化学 1
A2-2	物理化学 2
A2-3	有機化学 1
A2-4	有機化学 2
A2-5	無機化学
A2-6	分析化学
A2-7	生物化学
A2-8	分子生物学

- (1) 上記の試験科目の中から4科目を選択して解答しなさい。
5科目以上解答した場合、全科目無効となる。
- (2) 配点は1科目50点、合計200点である。
- (3) 解答は各試験科目につき1枚の答案用紙に書きなさい。
また、各答案用紙には科目記号、試験科目および受験番号を必ず記入しなさい。解答を用紙の表面に書ききれない場合は、同じ答案用紙の裏面に記入してもよい。ただしその場合は、裏面に記入があることを明記すること。
- (4) 答案用紙は全部で4枚ある。4枚ともすべて提出しなさい。
- (5) 草案用紙は全部で2枚あり、1枚にはマス目が印刷されている。
草案用紙は提出する必要はない。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 2-1 (1/2)	試験科目	物理化学 1
------	-------------	------	--------

(注) 解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

設問 以下の問 (1) ~ (11) に答えなさい。

初めに, $A + B \xrightarrow{k_1} C$ という二次反応を考える。

(1) A, B の濃度をそれぞれ [A], [B], 速度定数を k_1 とすると [A] の時間変化は

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A][B] \quad (i)$$

と書くことができる。A, B の初濃度をそれぞれ $[A]_0, [B]_0$, 反応時刻 t において, C が $x \text{ mol L}^{-1}$ 生成したとして, 式 (i) を $[A]_0, [B]_0, k_1, x$ を用いて表しなさい。

(2) 問 (1) で得られた式を時間 $0 \sim t$ の範囲で積分しなさい。ただし, $[A] = [A]_0 - x$ であることから,

$$\frac{d[A]}{dt} = -\frac{dx}{dt} = -k_1[A][B] \quad \text{である。}$$

また, 次の部分分数による積分を利用してもよい。

$$\int \frac{1}{(a-x)(b-x)} dx = \frac{1}{b-a} \left(\ln \frac{1}{a-x} - \ln \frac{1}{b-x} \right) + \text{定数}$$

(3) $[A]_0 = 1.0 \text{ mol L}^{-1}, [B]_0 = 10.0 \text{ mol L}^{-1}$ で, $t = 0.71 \text{ s}$ のとき, $x = 0.50 \text{ mol L}^{-1}$ とする。
このとき, k_1 の値を答えなさい。

(4) $[A] \ll [B]$ という擬一次反応の条件を満たすとす。 $k_1[B] = k_1'$ とするとき, [A] を $k_1', [A]_0, t$ を用いて表しなさい。

次に, $C \xrightarrow{k_2} D$ という一次反応を考える。

(5) C が半減するのに 13.9 s 必要とした。このとき, この一次反応の速度定数 k_2 の値を求めなさい。

(6) D の濃度 [D] を k_2 と C の初濃度 $[C]_0, t$ を用いて表しなさい。ただし, D の初濃度は 0 である。

(つづく)

総合化学院 総合化学専攻

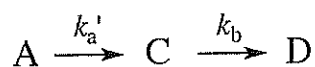
科目記号	A 2-1 (2/2)	試験科目	物理化学 1
------	-------------	------	--------

(注) 解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

最後に、次のような逐次素反応を考える。



ただし、問(4)と同様に擬一次反応の条件を満たすとして、次のように考える。



(7) Cの濃度[C]の時間変化 $d[C]/dt$ を $k'_a, k_b, [A]_0, [C]$ を用いて表しなさい。

(8) 問(7)の微分方程式を解くと次の式になる。

$$[C] = \frac{k'_a}{k_b - k'_a} (e^{-k'_a t} - e^{-k_b t}) [A]_0 \quad (\text{ii})$$

[C]が最大となる時刻 t_{\max} を k'_a, k_b を使って表しなさい。ただし、導出過程も記述すること。

(9) k'_a は問(3)で得られた k_1 と $[B]_0 = 10.0 \text{ mol L}^{-1}$ という条件を用いて表わせるとする($k'_a = k_1 [B]_0$)。 k_b は問(5)で得られた k_2 と等しい($k_b = k_2$)として、 t_{\max} を求めなさい。

(10) $[A] + [C] + [D] = [A]_0$ の関係式から[D]を $k'_a, k_b, [A]_0, t$ を用いて表しなさい。ただし、[C]は式(ii)を利用してよい。

(11) 問(10)で求めた式から $k_a \gg k_b$ のとき、[D]は k_b の値のみに依存して、増加するとみなせることを示しなさい。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A2-2 (1/2)	試験科目	物理化学2
------	------------	------	-------

(注) 解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

設問 水分子について以下の問 (1) ~ (3) に答えなさい。

(1) 以下の文章を読み、問1) ~ 3) に答えなさい。

水分子は3個の原子核と10個の電子から構成される。ア 近似により原子核の位置を固定し、電子が関係している項からなる電子ハミルトニアンに対するシュレディンガー方程式を解くことにより、水分子の内部座標 (OH 原子間距離: r_{OH1}, r_{OH2} ; HOH 結合角: α_{HOH}) に依存した電子基底状態の電子波動関数 Ψ_1 と電子エネルギー V_1^e が得られる。

$$\left(\sum_{i=1}^{10} \frac{-1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^{10} \sum_{A=1}^3 \frac{-Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i>j}^{10} \frac{1}{r_{ij}} \right) \Psi_1(x_1, x_2, \dots, x_{10}) = V_1^e \Psi_1(x_1, x_2, \dots, x_{10})$$

ここで Z_A は原子核 A の原子番号, r_{iA} は電子 i と原子核 A の距離, r_{ij} は電子 i, j 間の距離, x_i は電子 i の座標を表す。電子エネルギーと原子核間クーロン反発エネルギーを加えたエネルギー

$$V(r_{OH1}, r_{OH2}, \alpha_{HOH}) = V_1^e(r_{OH1}, r_{OH2}, \alpha_{HOH}) + \sum_{A>B}^3 \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}}$$

は、原子核の運動を支配するポテンシャルエネルギーの役割を果たし、ポテンシャルエネルギー曲面とよばれる。

- 1) 空欄 ア に当てはまる語句を答えなさい。また、ア 近似が成り立つ根拠について簡潔に説明しなさい。
- 2) ポテンシャルエネルギー曲面 $V(r_{OH1}, r_{OH2}, \alpha_{HOH})$ に関して、水分子の平衡構造 (安定構造) で成立する式を答えなさい。
- 3) 水分子の平衡構造は C_{2v} 点群に属する。水分子の3つの基準振動モードおよび3つの回転モードそれぞれについて、原子の動き方がわかるように図を描き、各モードの既約表現 (A_1, A_2, B_1, B_2) を答えなさい。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A2-2 (2/2)	試験科目	物理化学2
------	------------	------	-------

(注) 解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

(2) 以下の文章を読み、問1)～4)に答えなさい。

水分子の電子基底状態に対し、シュレディンガー方程式を厳密に解くことは難しいため、軌道近似のもと、近似波動関数として 原理を満たすスレーター行列式が仮定される。水分子の10個の電子は、5つの分子軌道にスピンを変えて2個ずつ占有する。

- 1) 空欄 に当てはまる語句を答えなさい。スレーター行列式が 原理を満たしていることを簡潔に説明しなさい。
- 2) 電子が占有された分子軌道のうち、OH結合性軌道に対応する2つの分子軌道とO原子の孤立電子対に対応する分子軌道の図を描きなさい。波動関数の位相がわかるように+と-を明記すること。また、これら3つの分子軌道についてそれぞれ既約表現を答えなさい。
- 3) 問2)で描いた分子軌道に基づき、水分子が直線形ではなく屈曲形になる理由を簡潔に説明しなさい。
- 4) 分子軌道に基づき、イオン化エネルギーおよび電子親和力を見積もる方法について簡潔に説明しなさい。

(3) 以下の文章を読み、問1)～3)に答えなさい。

水分子が2つ集まると、分子間力としては比較的強い 結合により二量体を形成し、一方の水分子のプロトンが他方の水分子の酸素の孤立電子対に配位した構造を取る。前者の水分子をプロトンドナー、後者の水分子をプロトンアクセプターと呼ぶことにする。

- 1) 空欄 に当てはまる語句を答えなさい。 結合の様子がわかるように水分子二量体の構造を図示しなさい。
- 2) プロトンドナーの水分子とプロトンアクセプターの水分子が入れ替わる構造変化を考えたとき、どのような遷移状態構造を経由すると考えられるか予測し、図示しなさい。
- 3) 水分子二量体の構造から類推して水分子三量体の安定構造を予測し、図示しなさい。

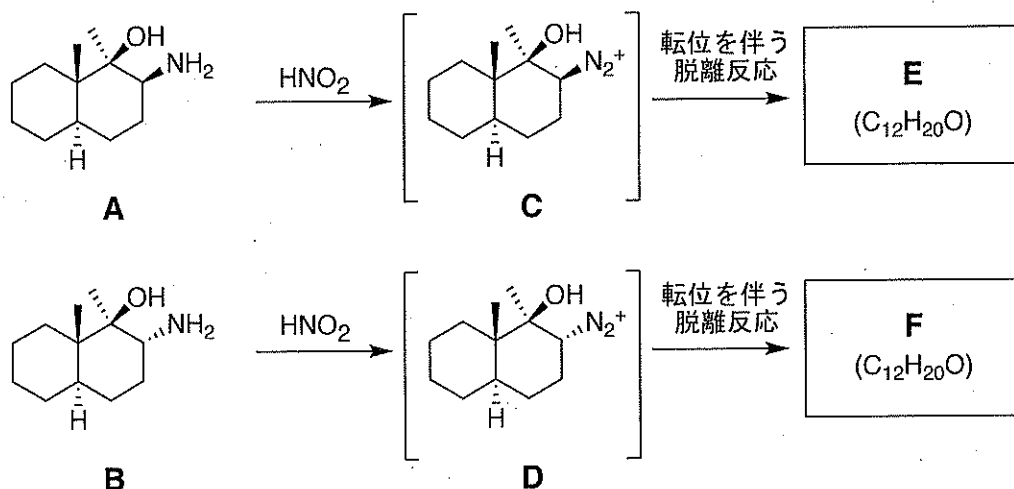
総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 2-3 (1/2)	試験科目	有機化学 1
------	-------------	------	--------

(注) 解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

設問 以下の問 (1), (2) に答えなさい。

- (1) シクロヘキサン誘導体の立体配座に関する以下の問 1) ~ 3) に答えなさい。
- シクロヘキサンの主要な立体配座として、いす型立体配座と舟形立体配座が知られている。それぞれの立体配座の構造を、すべての炭素原子と水素原子を省略せずに記しなさい。
 - 1,2-ジメチルシクロヘキサンには、2つのメチル基の相対立体配置が異なる cis 異性体と trans 異性体が存在する。これらの立体異性体のうち、光学活性体が存在しない (アキラルな) ものはどちらか答えなさい。
 - 1,2-ジメチルシクロヘキサンの trans 異性体について、最安定立体配座の構造をニューマン投影式で記しなさい。
- (2) 2つのシクロヘキサンが縮環した化合物 **A** を亜硝酸と反応させると、ジアゾニウム中間体 **C** を経由して転位を伴う脱離反応が進行し、ケトン **E** が生成する。一方、**A** の立体異性体 **B** に同様な反応条件を適用すると、**E** の構造異性体であるケトン **F** が生成する。以下の問 1) ~ 4) に答えなさい。



(つづく)

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 2-3 (2/2)	試験科目	有機化学1
------	-------------	------	-------

(注) 解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

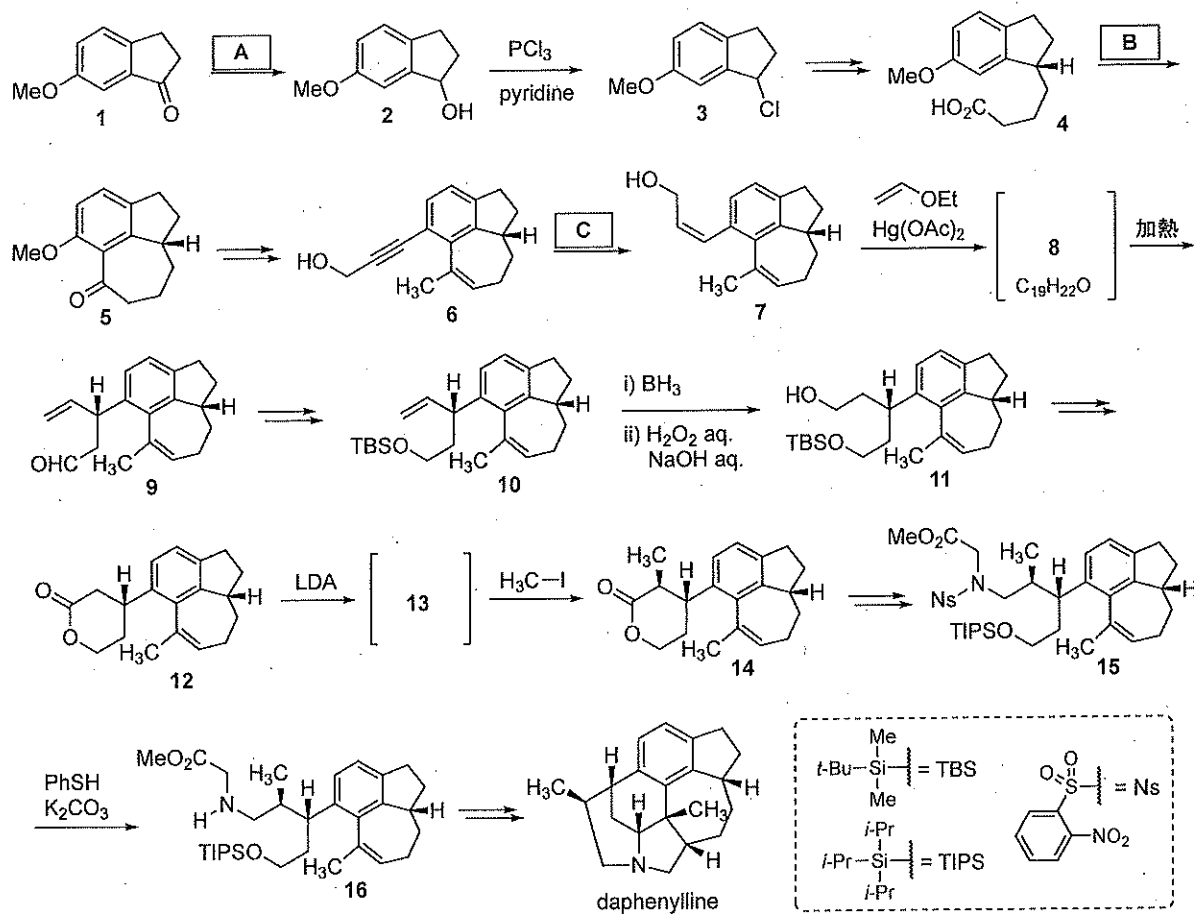
- 1) 化合物 **A** の最安定立体配座において、2つのシクロヘキサンは共にいす型立体配座をとる。その構造を記しなさい。
- 2) 酸性条件下で、第一級アミン ($R-NH_2$) と HNO_2 からジアゾニウムイオン ($R-N_2^+$) が生成する反応の機構を、曲がった矢印を用いて記しなさい。
- 3) ケトン **E**, **F** の構造をそれぞれ記しなさい。すべての不斉中心について、立体化学を明記すること。
- 4) 立体異性体 **A** および **B** から、異なるケトン **E** および **F** が生成する理由を説明しなさい。なお、転位するアルキル基と脱離基との立体的な位置関係を明記すること。必要であれば、ニューマン投影式を用いてもよい。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 2-4 (1/2)	試験科目	有機化学 2
------	-------------	------	--------

(注) 解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

設問 次の daphenylline の合成スキームについて、以下の問 (1) ~ (7) に答えなさい。



- (1) 空欄 A ~ C にあてはまる試薬または試薬の組み合わせを記しなさい。
- (2) 化合物 2 から 3 が生成する反応の機構を、曲がった矢印を用いて記しなさい。
- (3) 中間体 8 の構造式を記し、化合物 7 から 9 が生成するまで、一連の反応の機構を曲がった矢印を用いて記しなさい。
- (4) 化合物 10 からの 11 の合成では、アルケン的一方のみが反応している。その理由を簡潔に説明しなさい。

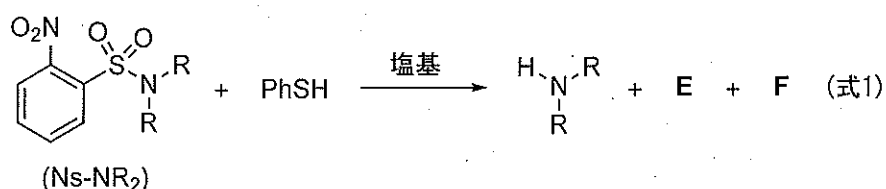
(つづく)

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 2-4 (2/2)	試験科目	有機化学 2
------	-------------	------	--------

(注) 解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

- (5) 化合物 **10** に対して、酸性条件下での水和反応 (dil. H₂SO₄) をおこなったところ、化合物 **11** の構造異性体 **D** が主生成物として得られた。化合物 **D** の構造式を記し、**D** が優先して得られる理由を簡潔に説明しなさい。ただし、**D** はエピマーの混合物とする。
- (6) 化合物 **14** が生成する反応は立体選択的に進行している。その理由をイオン性中間体 **13** の構造を用いて簡潔に説明しなさい。ただし、反応に関与しない部分は省略してよい。
- (7) 上記の合成で用いられている Ns 基は、アミンの保護基・活性化基として知られている。化合物 **15** から **16** の反応に相当する Ns 基の除去は、硫黄化合物を求核剤として用いる方法が一般的であり、式 1 のように表せる。この脱 Ns 化反応において副生する化合物 **E**, **F** の構造式を示しなさい。なお、**E**, **F** は電氣的に中性の化合物とする。



総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 2-5 (1/2)	試験科目	無機化学
------	-------------	------	------

(注) 解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

設問 以下の問 (1), (2) に答えなさい。

(1) スピネル構造に関する以下の文章を読み、問1) ~ 5) に答えなさい

スピネル (尖晶石) は $MgAl_2O_4$ の化学組成を持ち、その結晶系は立方晶で空間群 $Fd\bar{3}m$ に属している。スピネル構造を持つ酸化物は一般式 AB_2O_4 で表され、酸素の立方最密充填構造の間隙を金属イオンが占有している。金属イオン A が ア 間隙の a を占有し、B が イ 間隙の b を占有する正スピネル構造、B の半分が ア 間隙を占有し、残りの B と A が イ 間隙を占有する構造を逆スピネル構造と呼ぶ。

- 文章中の空欄 ア , イ に入る用語を下記から選んで答えなさい。
選択肢: 体心, 面心, 底心, 側心, 平面四角, 四面体, 六面体, 八面体, 十二面体
- 文章中の空欄 a , b それぞれに入る数値を答えなさい。
- 立方晶を特徴づける対称要素とその数を答えなさい。
- $MgAl_2O_4$ が正スピネル構造をとる理由について、 Mg^{2+} イオンと Al^{3+} イオンそれぞれの静電結合力 (結合1本あたりの形式電荷) を計算し、その結果を用いて説明しなさい。なお、正スピネル構造中の酸素は、1個の Mg^{2+} イオンと、3個の Al^{3+} イオンに接している。
- $MgAl_2O_4$ の粉末 X 線回折測定の結果を表1に示す。必要に応じて下記に示す立方晶系における (hkl) 面の格子面間隔 d_{hkl} と結晶構造因子 $F(hkl)$ の式を用いて、1~4の各ピークの反射指数を答えなさい。

表1. $MgAl_2O_4$ の粉末 X 線回折測定結果

CuK α : $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$

ピーク番号	1	2	3	4
$2\theta(\text{deg})$	19.00	31.30	36.90	38.60
相対強度	18.01	29.02	100.0	1.863

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j \exp\{2\pi i(hu_j + kv_j + lw_j)\}$$

(つづく)

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 2-5 (2/2)	試験科目	無機化学
------	-------------	------	------

(注) 解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

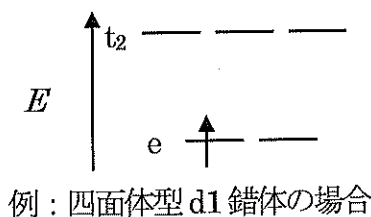
(2) 以下の文章を読み、問1)～5)に答えなさい。

d軌道が部分的に占有された金属化合物は、中心金属イオンの配位構造に応じて多様な性質を示すことで知られている。例えば、①塩化クロム(III)6水和物は固体状態では緑色を呈するが、水に溶解するとゆっくり紫色へ変化するが、②硫酸鉄(II)を水に溶解して1,10-フェナントロリンを加えた場合には、速やかに青緑色から濃赤色へ変化する。一方、f軌道が一部充填された金属化合物の化学的性質は互いに類似し、各元素の単離・精製が難しいことで知られる。その理由としては、ランタノイド元素の4f軌道は方位量子数 l が であり、原子価軌道となる 軌道や 軌道よりも原子核に 軌道であるため、ここに充填された電子は 電子として振る舞い、化学結合に関与しないからである。

1) 下線部 (a) について、生成した紫色溶液中においてクロム(III)イオンはどのような配位構造を有すると考えられるか、結合している配位子を含めて図示しなさい。

2) 下線部 (a) について、この色変化が水溶液中でゆっくり進行する理由を、クロム(III)イオンの電子配置と配位子場安定化エネルギーの観点から簡潔に説明しなさい。

3) 下線部 (b) について、この水溶液中における反応により鉄(II)イオンの配位子場分裂はどのように変化するか。反応前後の二つの状態について、例にならってそれぞれ図示しなさい。



4) 下線部 (b) の反応が速やかに進行する一因として、1,10-フェナントロリンが二座キレート配位子として働くことが挙げられる。このキレート効果を反応エントロピーの観点から簡潔に説明しなさい。

5) 空欄 ～ に入る適切な数値、語句を以下の選択肢から選び、答えなさい。

選択肢：0, 1, 2, 3, 4, 4s, 4p, 4d, 5s, 5p, 5d, 5f, 6s, 6p, 6d, 6f, 7s, 7p, 原子価, 内殻, 励起, 結合, 反結合, 近い, 遠い

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A-2-6 (1/2)	試験科目	分析化学
------	-------------	------	------

(注) 全設問に解答すること。解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

設問1 重量分析に関する以下の問(1)～(5)に答えなさい。

- (1) 次の文章を読んで空欄 [ア], [イ] に当てはまる適切な語句をそれぞれ答えなさい。

重量分析では、溶液に沈殿剤を加えて目的成分と選択的に反応させ沈殿を生成する。沈殿剤と反応する干渉物質はあらかじめ分離するか、または [ア] 剤を加えて干渉反応が起こらないようにする。[ア] とは、化学反応において目的の反応を妨害する物質が共存するとき、他の物質を加えるなどしてその妨害を取り除くこと示す。沈殿生成後に沈殿を [イ] させ、ろ過して沈殿を洗浄・乾燥後に秤量する。[イ] とは、小さい結晶は比表面積が大きいので、大きい結晶より溶解しやすく、沈殿を生成溶液中に放置すると小さい結晶がなくなり、大きい結晶が成長する過程のことを示す。

- (2) 相対過飽和度は $(Q-S)/S$ で表される。ここで、 Q は初濃度、 S は沈殿の溶解度である。沈殿の生成に関して以下のウ)～カ) から正しいものを一つ選び、記号で答えなさい。

ウ) 相対過飽和度が低いときには、多くの小さい結晶が生成する。

エ) 純度の高い沈殿を得るためには Q も S も小さくする。

オ) 純度の高い沈殿を得るためには Q を小さく S を大きくする。

カ) 沈殿を生成する際の沈殿粒子の大きさは、溶液の相対過飽和度に比例する。

- (3) 多くの沈殿は、最初は直径がナノメートル～サブマイクロメートル程度のコロイド粒子で、比表面積が大きいいため吸着を起こしやすい。主に吸着はどのようにして誘起されるか答えなさい。

- (4) 表面への強い吸着や結晶内部への吸蔵は、ある物質を沈殿させるとき、単独であれば沈殿しない他の物質が同時に沈殿する現象の原因となる。その現象の名称を答えなさい。

- (5) ニッケル(Ni)と銅(Cu)の混合金属を0.123 g 溶解したアンモニア溶液にジメチルグリオキシム溶液を加え、ビス(ジメチルグリオキシマト)ニッケル(II) ($\text{Ni}(\text{Hdmg})_2$) を定量的に沈殿させた。沈殿をろ過して洗浄・乾燥後に秤量したところ、0.356 g であった。この混合金属中のNiの重量パーセントを有効数字三桁で答えなさい。ただし、Niの原子量は58.7、 $\text{Ni}(\text{Hdmg})_2$ の分子量は288.9である。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 2-6 (2/2)	試験科目	分析化学
------	-------------	------	------

(注) 全設問に解答すること。解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

設問2 酸の存在比に関して以下の問(1), (2)に答えなさい。

(1) ある酸(HA)が溶液中で H_3O^+ と A^- に酸解離する。以下の問1)~3)に答えなさい。ただし, HA の酸解離定数を K_a , 全濃度を C_{HA} とする。

1) C_{HA} , $[\text{HA}]$, および $[\text{A}^-]$ を用いて, 物質収支の式を答えなさい。

2) $[\text{HA}]$, $[\text{A}^-]$, および $[\text{H}_3\text{O}^+]$ を用いて K_a の式を答えなさい。

3) $[\text{HA}]$ の存在比 ($[\text{HA}]/C_{\text{HA}}$) を K_a と $[\text{H}_3\text{O}^+]$ を用いて答えなさい。

(2) リン酸は三段階で酸解離する。 K_{a1} , K_{a2} , および K_{a3} は, それぞれ第一酸解離定数, 第二酸解離定数, および第三酸解離定数である。以下の問1)~3)に答えなさい。

1) K_{a2} を $[\text{H}_3\text{O}^+]$, $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$, および $[\text{HPO}_4^{2-}]$ を用いた式で答えなさい。

2) リン酸の全濃度を $C_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ とすると H_2PO_4^- の分率 ($[\text{H}_2\text{PO}_4^-]/C_{\text{H}_3\text{PO}_4}$) を $[\text{H}_3\text{O}^+]$, K_{a1} , K_{a2} , および K_{a3} を用いて答えなさい。

3) pH6.0 における H_2PO_4^- の平衡濃度を有効数字二桁で答えなさい。ただし, $C_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ は $0.030 \text{ mol dm}^{-3}$, 各イオンの活量係数は 1.0 とする。なお, K_{a1} は $7.6 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, K_{a2} は $6.2 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$, および K_{a3} は $4.8 \times 10^{-13} \text{ mol dm}^{-3}$ である。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A2-7 (1/2)	試験科目	生物化学
------	------------	------	------

(注) 解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

設問 以下の文章を読み、問 (1) ~ (5) に答えなさい。

動物では、過剰のグルコースは に変換されて貯蔵される。グルコースは図1に示すように、エネルギー産生経路である解糖によってピルビン酸に変換される。酸素の非存在下 (嫌气的条件) ではピルビン酸は されて乳酸に変換される。酸素の存在下 (好气的条件) では、ピルビン酸はグルコース、脂肪酸、アミノ酸代謝の共通の分解産物である を経てクエン酸サイクルと酸化的リン酸化により代謝され、大量のエネルギーが供給される。代謝経路は細胞内の特定のオルガネラで進行し、解糖や脂肪酸合成は で、クエン酸サイクルと酸化的リン酸化は で起こる。

がん細胞は、正常細胞と比較して代謝が変化していることが知られている。がん細胞では、好气的条件下においても解糖系の亢進が見られることがある。この現象をワールブルグ効果という。

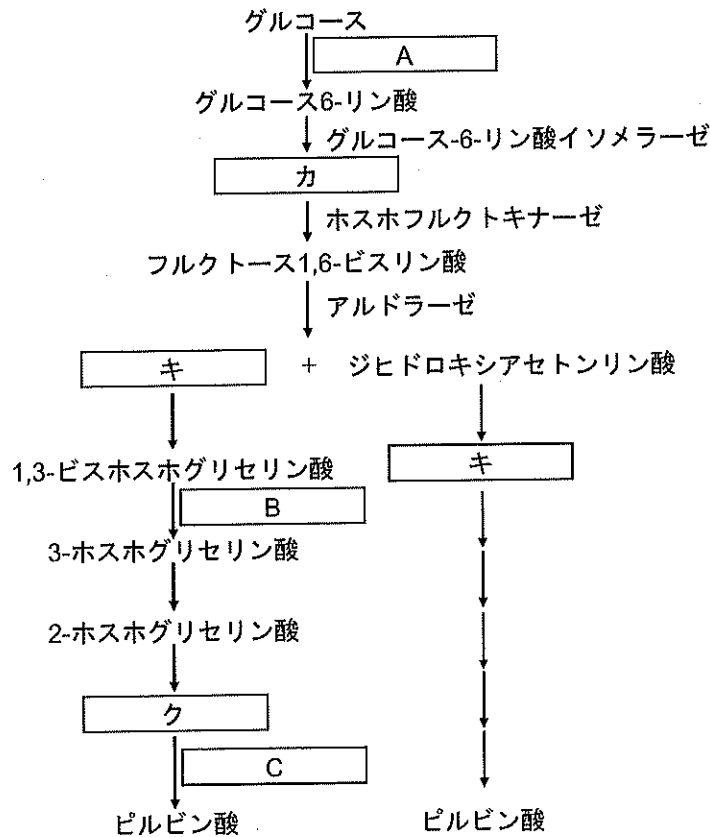


図1 解糖系におけるグルコース代謝経路

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A2-7 (2/2)	試験科目	生物化学
------	------------	------	------

(注) 解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

(1) 文章中の空欄 ~ に入る最も適切な語句を答えなさい。

(2) 図1はグルコース代謝の過程を示している。これについて、以下の問1)~3)に答えなさい。

1) 図1の空欄 ~ に入る最も適切な語句,
 ~ に入る最も適切な酵素名をそれぞれ答えなさい。

2) ピルビン酸の構造式を書きなさい。

3) 1分子のグルコースから解糖により生成される ATP の分子数を答えなさい。また、2分子のピルビン酸からクエン酸サイクル、酸化リン酸化により生成される ATP の分子数を答えなさい。ただし、NADH, FADH₂, GTP それぞれ1分子から ATP 2.5 分子, ATP 1.5 分子, ATP 1 分子が生成されるとする。計算の過程も示すこと。

(3) からフルクトース 1,6-ビスリン酸が生じる反応は解糖の律速段階の一つであり、解糖の調節において中心的役割を果たす。この反応を触媒する酵素であるホスホフルクトキナーゼは四量体を形成する酵素であり、R 状態と T 状態の二つのコンホメーションをとる。(a) 活性部位とは別にリガンド結合部位を持っており、活性化因子および阻害因子の結合により R 状態と T 状態がそれぞれ安定化され、機能調節を受ける。(b) ホスホフルクトキナーゼの活性は ATP やクエン酸によって阻害される一方、AMP により活性化される。これについて、以下の問1), 2)に答えなさい。

1) 下線部 (a)について、このような調節機構の名前を答えなさい。

2) 下線部 (b)の現象について、この酵素の性質は解糖の制御においてどのような役割を担っているかについて、100 字程度で説明しなさい。なお、図を用いてもよい。

(4) がん組織周辺の細胞外 pH は酸性側にシフトしている傾向にある。この現象について、がん細胞で見られる代謝変化の観点から 100 字程度で説明しなさい。なお、図を用いてもよい。

(5) がんをイメージングする手法として、図2に示す化合物の放射ラベルしたものをを用いた PET 検査が利用されている。この手法の原理について、150 字程度で説明しなさい。なお、図を用いてもよい。

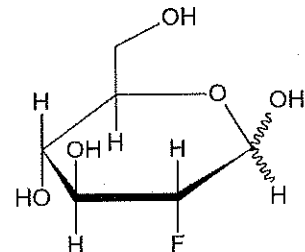


図2

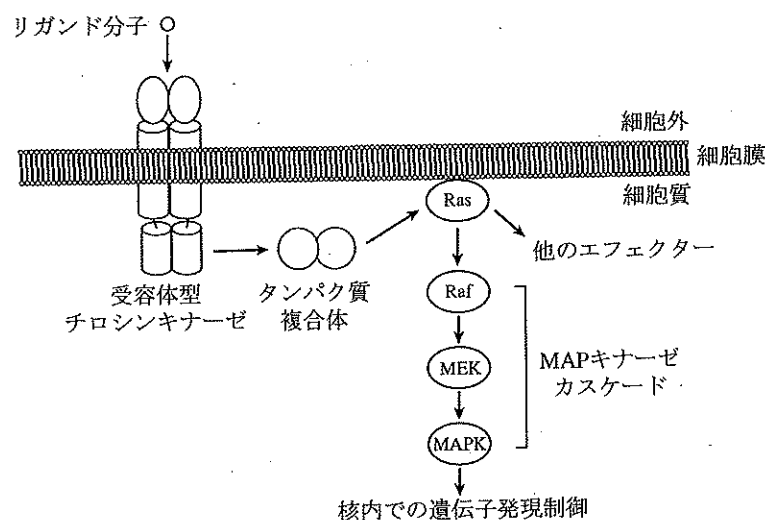
総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A2-8 (1/2)	試験科目	分子生物学
------	------------	------	-------

(注) 解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

設問 以下の文章と図について、次の問 (1) ~ (6) に答えなさい。

生体組織の機能は、細胞内外における様々な化学シグナルとその伝達によって制御される。化学シグナル伝達に関わる代表的な分子には、細胞膜貫通型の受容体型チロシンキナーゼがある。この分子は、細胞外からのシグナル分子 (リガンド) を受容して二量体を形成し「活性化状態」となることで、リガンドの刺激を細胞質側へと伝達する。細胞質側におけるシグナル伝達では、受容体型チロシンキナーゼのリン酸化チロシン近傍に、などの相互作用ドメインを有するタンパク質を含む複合体が集合する。この分子複合体の下流では、低分子量 GTPase である Ras や、PI(4,5)P₂ を加水分解するや、PI(3,4,5)P₃ を作るなどのエフェクターが働く。Ras の下流には MAP キナーゼカスケードがあり、様々な標的タンパク質の残基と残基をリン酸化して、核内での遺伝子発現などを調節する。



- (1) 空欄 ~ に当てはまる適切な語句を答えなさい。
- (2) 細胞膜貫通型の受容体型チロシンキナーゼには、複数の種類が存在する。そのうち一つの名称を答えなさい。
- (3) リガンドによって受容体型チロシンキナーゼが活性化状態になる分子機構を、チロシンリン酸化の寄与を含めて、100 字程度で説明しなさい。ただし図を用いてもよい。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A2-8 (2/2)	試験科目	分子生物学
------	------------	------	-------

注) 解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

- (4) 活性化した受容体型チロシンキナーゼが, Ras の GTPase 活性を制御する分子機構を, 100 字程度で説明しなさい。
- (5) 低分子量 GTPase である Ras が, MAP キナーゼカスケードを介して核内で遺伝子発現の制御をする分子機構を, 100 字程度で説明しなさい。
- (6) 受容体型チロシンキナーゼが関わるシグナル伝達経路を過剰に活性化したときに, MAP キナーゼカスケードが受ける影響を実験で証明したい。実験を計画し, その概要を 100 字程度で説明しなさい。