

## 2026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) ~ (3) に答えなさい。

(1) 質量  $m$  の自由粒子が  $x$  軸に沿って正の方向に一次元で運動しているとき、波動関数  $\Psi(x)$  は平面波として  $\exp(ikx)$  のように書かれる。ただし  $k$  は波数である。

1)  $\Psi(x) = \exp(ikx)$  に運動量演算子  $(-i\hbar \frac{d}{dx})$  を作用させ、運動量固有値を答えなさい。  
ただし  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$  ( $h$  はプランク定数) である。

2) 平面波に対するシュレディンガー方程式は以下のように書かれる。

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \Psi(x) = E\Psi(x)$$

(a)  $\exp(ikx)$  に対するエネルギー固有値  $E$  を答えなさい。

(b) 平面波には運動量の大きさが同じで  $x$  の正の方向および負の方向に向かう独立した2つの状態が存在する。シュレディンガー方程式の固有関数の一般式は、これら2つの状態の平面波の線形結合の形で書かれる。 $\exp(ix)$  はオイラーの公式により三角関数  $\cos(x) + i \sin(x)$  に書き換えられることを用いて、シュレディンガー方程式の固有関数の一般式を、三角関数を用いて答えなさい。

(2)  $x$  軸上で  $x=0$  と  $x=L$  の間に閉じ込められた質量  $m$  の粒子の一次元の運動を考える。 $0 \leq x \leq L$  の範囲では、シュレディンガー方程式は前問で与えた自由粒子の場合の方程式と同じになる。ただしエネルギー固有値はとびとびの値を取り、量子数  $n$  が導入される。

1)  $x=0, L$  における波動関数の境界条件を考慮して、シュレディンガー方程式の固有関数を答えなさい。また、 $k$  が満たすべき条件を答えなさい。

2) 量子数  $n$  に対応するシュレディンガー方程式のエネルギー固有値を答えなさい。

(つづく)

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 2-1 (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)。

- 3) 量子数  $n$  の状態で、粒子を  $0$  と  $L/2$  の間に見出す確率を計算して答えなさい。計算する過程も示すこと。
  - 4) 量子数  $n$  の状態で、粒子の運動量を観測するとどのような値が観測されるか答えなさい。また、観測される運動量の期待値を答えなさい。
- (3) (2) を二次元に拡張し、 $x=0\sim L, y=0\sim L$  の間に閉じ込められた質量  $m$  の粒子の二次元の運動を考える。
- 1) エネルギーの最も低い状態の波動関数とエネルギー固有値を答えなさい。
  - 2) エネルギーが 2 番目に低い状態の縮退度を答えなさい。
  - 3) エネルギーが 2 番目に低い状態の波動関数の概形を、横軸に  $x$  軸、縦軸に  $y$  軸を取り、正方形を書いてその中に図示しなさい。ただし波動関数の位相 (正負) がわかるように符号を明記し、縮退した状態がある場合にはすべての状態に対して図を描くこととする。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 2-2 (1/1)	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 希薄溶液中で励起状態にある分子の失活過程を速度論から考える。放射遷移、無放射遷移、消光剤へのエネルギー移動の速度定数を  $k_r$ 、 $k_{nr}$ 、 $k_q$  とし、基底状態 M、励起状態  $M^*$ 、消光剤 Q の濃度をそれぞれ  $[M]$ 、 $[M^*]$ 、 $[Q]$  とする。放射遷移、無放射遷移、消光剤へのエネルギー移動の速度はそれぞれ  $v_r = k_r[M^*]$ 、 $v_{nr} = k_{nr}[M^*]$ 、 $v_q = k_q[M^*][Q]$  である。以下の問 (1) ~ (4) に答えなさい。

- (1) 励起状態  $M^*$  の消失過程に関して次の問に答えなさい。
  - 1) 放射遷移の速度における  $M^*$  に対する反応次数を示しなさい。
  - 2) 励起状態  $M^*$  の消失速度を速度定数および濃度を用いて示しなさい。
- (2) 定常的な光照射における  $[M^*]$ 、量子収率  $\phi$  を以下の手順で求める。
  - 1) 励起に伴う光子の吸収速度を  $I_{abs}$  とし、 $[M^*]$  を速度定数、濃度および、 $I_{abs}$  を用いて示しなさい。
  - 2)  $\phi = v_r/I_{abs}$  と定義できる。 $\phi$  を速度定数および濃度を用いて示しなさい。
  - 3)  $\phi$  は消光剤 Q の濃度の増大に伴い、増加するか、変化しないか、減少するか答えなさい。またその理由を述べなさい。
- (3) ある時間で励起光強度を 0 とすることにより、 $k_r$  を以下の手順で求める。
  - 1) 放射遷移の寿命  $\tau$  は初濃度に対する励起状態  $M^*$  の濃度比が  $1/e$  となる時間として定義される。 $\tau$  を速度定数および濃度を用いて示しなさい。導出過程も示しなさい。
  - 2) 消光剤が存在しない条件での  $\phi$ 、 $\tau$  が求まっている場合には、 $k_r$  が決定される。 $\phi$  および  $\tau$  の関係式を示し、 $k_r$  が決定される理由を述べなさい。
- (4) 励起光強度を急激に増大させ、光子の吸収速度を  $I'_{abs}$  とする。励起光強度を変化させる直前の励起状態  $M^*$  の濃度を  $[M^*]_{eq}$ 、 $t$  秒経過したときの励起状態  $M^*$  の濃度を  $[M^*]_t$  とすると、 $[M^*]_t$  は速度定数  $k'$  を用いて以下の式で示される。

$$[M^*]_t = [M^*]_{eq} \exp(-k't) + \frac{I'_{abs}}{k'} [1 - \exp(-k't)]$$

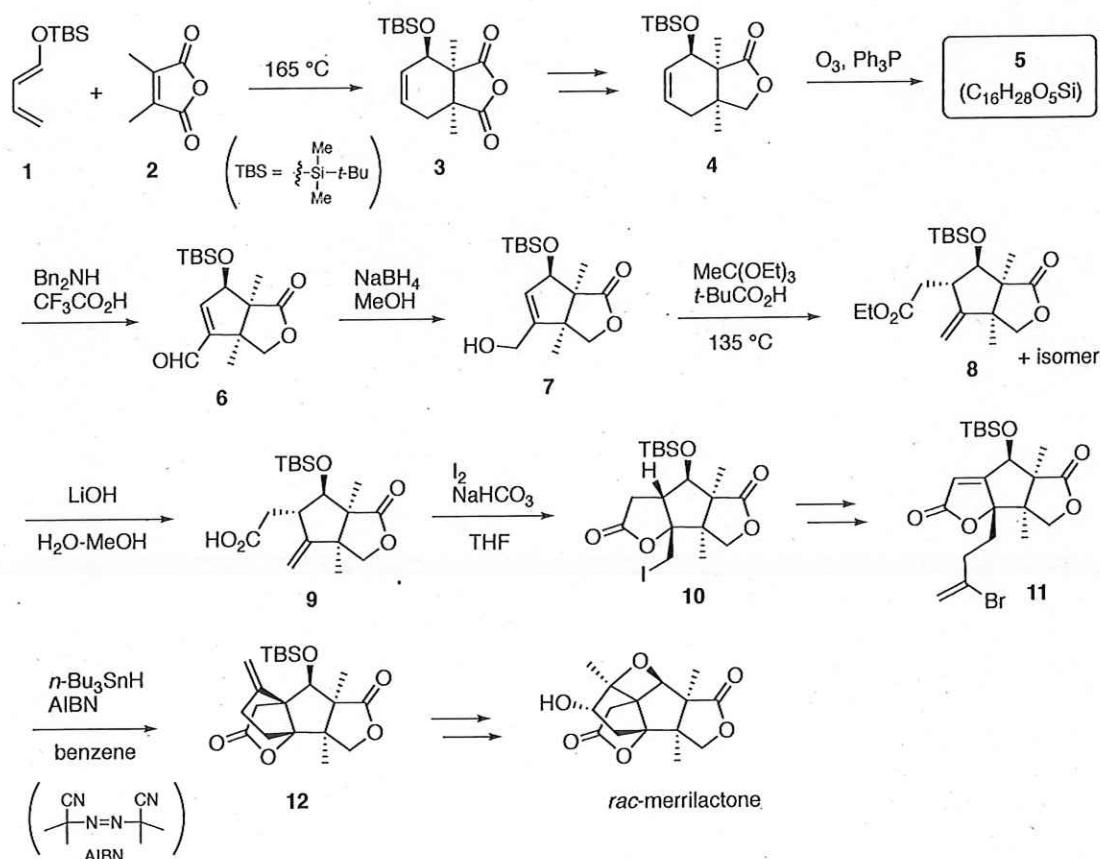
- 1) 励起状態  $M^*$  の濃度を縦軸、時間を横軸として図示しなさい。ただし、励起光強度を変化させる直前および十分に時間が経過したときのそれぞれの濃度を明示すること。
- 2)十分に時間が経過した場合には、新たな定常状態となる。 $k'$  を速度定数および濃度を用いて示しなさい。

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)。

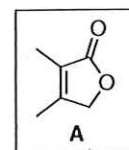
設問 次の合成スキームについて、以下の問 (1) ~ (8) に答えなさい。



(1) 化合物 1 と 2 の反応において、化合物 3 は立体選択的に生成している。これに関する以下の 1), 2) について、各々の原理を簡潔に説明しなさい。

- 1) 二つのメチル基の相対立体配置がシスの関係になる。
- 2) メチル基と TBSO 基の相対立体配置がトランスの関係になる。

(2) より短工程で化合物 4 を合成するための方法として、化合物 1 と化合物 A (右図) の反応が考えられる。その場合、新たに問題点となることが予想される事項を二つ挙げなさい。



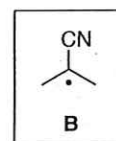
(つづく)

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)。

- (3) 化合物 4 から 6 を合成する際の間体である化合物 5 の構造式を記しなさい。
- (4) 化合物 6 から 7 を合成する反応では、6 の二つのカルボニル基のうち片方のみが反応している。その理由を簡潔に説明しなさい。
- (5) 化合物 7 から 8 が生成する反応の名称を記しなさい。
- (6) 化合物 7 から 8 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。分子中で反応に関与しない部分の構造は省略してもよい。
- (7) 化合物 9 から 10 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。分子中で反応に関与しない部分の構造は省略してもよい。
- (8) 化合物 11 から 12 が生成する反応は、AIBN の熱分解から始まる。AIBN の熱分解によって B (右図) 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。

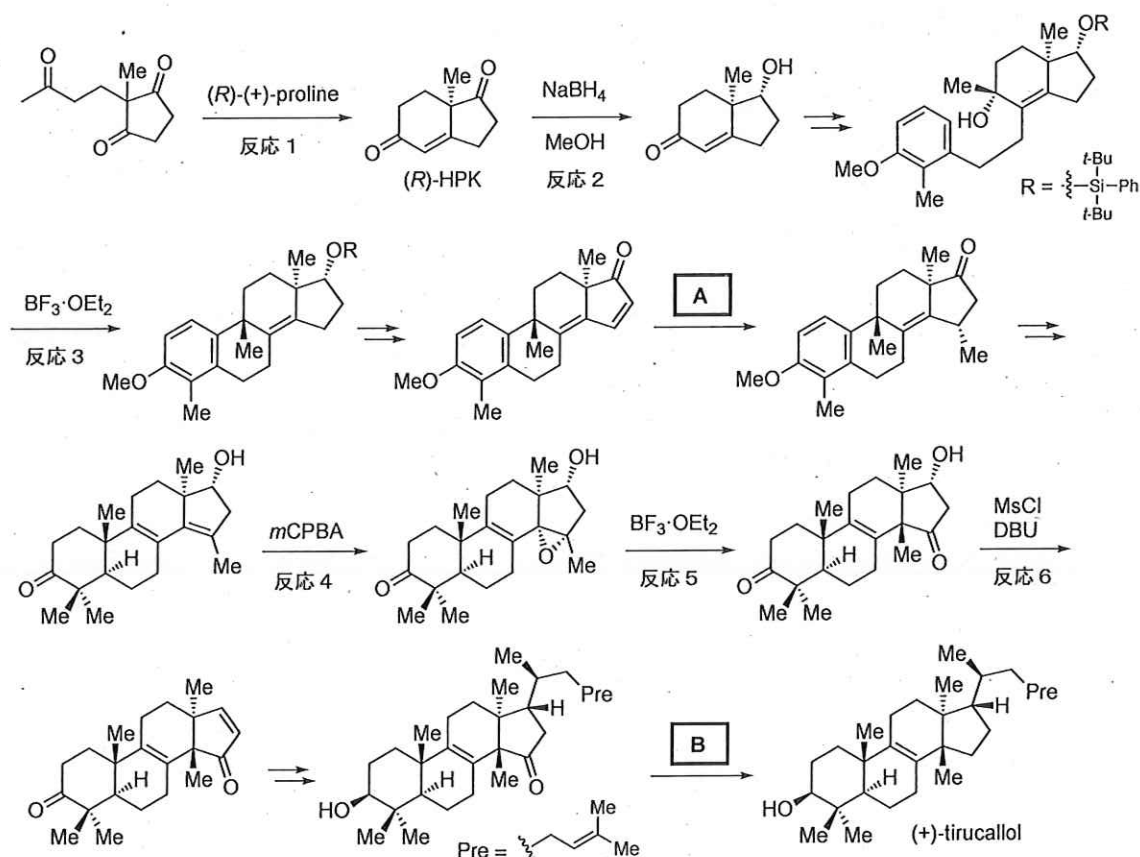


総合化学院 総合化学専攻

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 および B にあてはまる反応剤または反応剤の組み合わせを、それぞれ記しなさい。
- (2) 反応 1 は、 $\alpha$ -アミノ酸である proline を不斉有機触媒として用いた分子内アルドール反応である。不斉金属錯体触媒反応と比較して、不斉有機触媒反応は一般的にどのようなメリットがあるか、簡潔に説明しなさい。
- (3) 反応 2 では、ケトンの還元が位置および立体選択的に進行している。その理由について、それぞれ簡潔に説明しなさい。

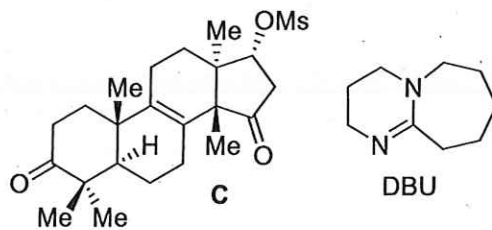
(つづく)

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)。

- (4) 反応3の反応機構を、曲がった矢印を用いて記しなさい。ただし、分子中で反応に関与しない部分の構造は省略してもよい。
- (5) 反応4では、アルケンのエポキシ化が位置および立体選択的に進行している。その理由について簡潔に説明しなさい。
- (6) 反応5の反応機構を、曲がった矢印を用いて記しなさい。ただし、分子中で反応に関与しない部分の構造は省略してもよい。
- (7) 反応6は、下記の間mediate C を経由する E1cb 機構での脱離反応である。intermediate C からの反応機構を、曲がった矢印を用いて記しなさい。ただし、分子中で反応に関与しない部分の構造は省略してもよい。



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) 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 スピネル構造に関する以下の文章を読み、問(1)～(6)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 (a) 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  $AB_2O_4$  で表されるが、カチオンの分布が変化し、両極端の構造として、(b) 正スピネル構造と逆スピネル構造の2種類が存在する。

- (1) 下線部 (a) に示す、立方晶に属する結晶構造を特徴づける対称要素とその数を答えなさい。
- (2) 下線部 (b) に示す  $AB_2O_4$  における、正スピネル構造と逆スピネル構造のカチオン配列の違いについて簡潔に説明しなさい。
- (3)  $CuK\alpha$  線を用いた  $MgAl_2O_4$  の粉末 X 線回折測定の結果を表1に示す。面間隔  $d$  を求める式 (I) を用いて、この  $MgAl_2O_4$  の格子定数  $a$  を求めるとともに、(ア)～(エ)に入る反射指数を答えなさい。

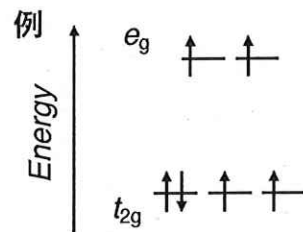
表1.  $MgAl_2O_4$  の粉末 X 線回折測定結果

$CuK\alpha$ :  $\lambda = 1.541 \text{ \AA}$

ピーク番号	1	2	3	4	5
反射指数 $hkl$	(ア)	(イ)	311	(ウ)	(エ)
$2\theta(\text{deg})$	18.99	31.25	36.82	38.52	44.78
相対強度	35.71	33.38	100.0	0.853	57.10

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

- (4)  $MgMn_2O_4$  は正スピネル構造を取るが、その結晶系は立方晶ではなく正方晶である。このような結晶系の変化をもたらす効果の名称を答えなさい。また、そのときの  $MgMn_2O_4$  中の  $Mn$  の  $3d$  軌道の電子配置を例にならって示しなさい。
- (5) 八面体結晶場、四面体結晶場の配位子場分裂パラメーターをそれぞれ  $\Delta_o$ 、 $\Delta_t$  とするとき、 $Cr^{3+}$  と  $Fe^{3+}$  の配位子場安定化エネルギー (LFSE) を求め、 $MgCr_2O_4$  と  $MgFe_2O_4$  のどちらが、正スピネル構造を取りやすいか、答えなさい。
- (6) 逆スピネル構造を持つ  $Fe_3O_4$  がフェリ磁性を示す理由を簡潔に説明しなさい。



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
------	-------------	------	------

設問2 不均一触媒の構造と基礎概念に関する以下の問(1)～(6)に答えなさい。

- (1) 固体触媒による不均一系触媒反応と均一系触媒反応について、触媒の形態や反応場の違いについて100字以内で説明しなさい。
- (2) 担体  $\text{SiO}_2$  上に  $\text{Ni}$  を担持した触媒において、 $\text{Ni}$  粒子の粒径が  $10 \text{ nm}$  から  $2 \text{ nm}$  に小さくなると、 $\text{CO}$  メタン化反応 ( $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ) の活性が上がる。この現象を、活性点密度の観点から説明しなさい。
- (3) エタンの脱水素反応 ( $\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$ ) に使われるアルミナ担持  $\text{Ni}$  触媒について、問1)、2)に答えなさい。
  - 1) この反応では、繰り返し使用することで触媒活性が低下することがある。活性低下の要因の一つとして  $\text{Ni}$  の焼結 (シンタリング) が知られているが、それ以外に考えられる代表的な失活要因を一つ挙げ、そのメカニズムを簡潔に説明しなさい。
  - 2) 1)で回答した失活を回避または回復するために用いられる処理方法と、その基本的な原理を説明しなさい。
- (4) 不均一系触媒において、担体が担う機能に関する記述として不適切なものを以下のA～Dより一つ選び、記号で答えなさい。
  - A. 金属粒子の高分散化を助ける
  - B. 反応物と相互作用して触媒活性を発現することがある
  - C. 担体は基本的に反応に関与しないため、化学的性質は重要でない
  - D. 担体によって金属粒子の電子状態が変化することがある
- (5) 以下のうち、金属ナノ粒子触媒において電子ドナー性の強い担体を用いることで誘起される現象として最も適切なものをE～Hより一つ選び、記号で答えなさい。
  - E. 金属ナノ粒子が電子を失い、酸化数が上昇する
  - F. 金属ナノ粒子が還元され、電子密度が高くなる
  - G. 金属ナノ粒子の粒径が増大し、比表面積が減少する
  - H. 金属ナノ粒子が酸化され、表面に酸化物被膜を形成する
- (6)  $\text{NO}_x$  還元反応における触媒特性に関して、以下の記述のうち正しいものをすべて選び、記号で答えなさい。正しいものがない場合は、「なし」と答えること。
  - I. 高温下で  $\text{NO}_x$  還元反応は  $\text{CO}_2$  の生成を促進し、 $\text{N}_2$  生成を抑制する。
  - J.  $\text{NO}_x$  還元反応において、 $\text{NO}$  の還元には  $\text{H}_2$  が必要であり、 $\text{CO}$  の存在は反応を阻害する。
  - K.  $\text{Cu}^{2+}$  イオン交換ゼオライト触媒では、 $\text{Cu}^{2+}$  が  $\text{NO}$  の還元に対して活性を示し、反応を促進する。
  - L. 触媒表面での酸化還元反応は  $\text{NO}_x$  還元反応において重要な役割を果たす。
  - M.  $\text{NO}_x$  還元反応における  $\text{O}_2$  の影響は、反応の進行に対して非常に重要であり、 $\text{O}_2$  の供給が制限されると反応が進まなくなる。

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 カリウムイオンと18-crown-6の錯生成の平衡反応に関する以下の問(1)～(5)に答えなさい。ただし、メタノール中におけるカリウムイオンと18-crown-6の錯体の生成定数(安定度定数)  $K_f = 1.00 \times 10^6 \text{ mol}^{-1} \text{ L}$ とする。

18-crown-6 (18C6) は、6個の  原子を含む環状化合物である。18C6は、特にカリウムイオンなどの  金属イオンを包接する能力が高いことが知られている。一般的にカリウムイオンでは18C6と形成した錯体の配位数は  であり、そのとき18C6は  座配位子として働く。

(1) 上記の文章内の  ～  にあてはまるもっとも適切な語句または数字を答えなさい。ただし、 は元素名、 は語句、 はアラビア数字である。

(2) カリウムイオンと18-crown-6の平衡反応の式を書くと以下のようになる。



平衡反応式 (i) に基づき平衡定数の式を答えなさい。ただし、錯体の生成定数(安定度定数)を  $K_f$  とし、それぞれの化学種の平衡濃度は  $[\ ]$  で表す。

(3) 初期濃度  $0.0100 \text{ mol L}^{-1}$  の  $\text{K}^+$  の95.0%を初期濃度未知の18C6と反応させて  $[\text{K}(18\text{C}6)]^+$  を生成する。以下の問1)～4)に答えなさい。ただし、溶液の体積は  $1.00 \text{ L}$  とする。

1) 平衡時の  $\text{K}^+$  の濃度  $[\text{K}^+]$ 、および  $[\text{K}(18\text{C}6)]^+$  の濃度  $[[\text{K}(18\text{C}6)]^+]$  ( $\text{mol L}^{-1}$ ) を有効数字3桁で答えなさい。

2) この錯生成に消費された18C6の物質質量 (mol) を有効数字3桁で答えなさい。

3) 溶液中に遊離している平衡時の18C6の濃度 ( $\text{mol L}^{-1}$ ) を有効数字3桁で答えなさい。

4) 錯生成に消費された18C6の物質質量と溶液中に遊離している18C6の物質質量から18C6の初期濃度を有効数字3桁で答えなさい。

(4)  $\text{K}^+$  と18C6の初期濃度を  $0.0100 \text{ mol L}^{-1}$  とし、  $[\text{K}(18\text{C}6)]^+$  を生成する。平衡時の  $[\text{K}(18\text{C}6)]^+$  の濃度  $[[\text{K}(18\text{C}6)]^+]$  ( $\text{mol L}^{-1}$ ) を有効数字3桁で答えなさい。

(5) 平衡時の  $\text{K}^+$ 、および  $[\text{K}(18\text{C}6)]^+$  の濃度がそれぞれ  $0.00500 \text{ mol L}^{-1}$ 、平衡時の18C6の濃度が  $1.00 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  の溶液に  $0.00100 \text{ mol}$  の18C6を加えた。再平衡後の溶液に遊離している18C6の濃度 ( $\text{mol L}^{-1}$ ) を有効数字3桁で答えなさい。ただし、溶液の体積は  $1.00 \text{ L}$  とし、18C6を加えたことによる溶液の体積変化は無いものとする。

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 以下の吸光光度法に関する文章を読んで、問(1)～(5)に答えなさい。

濃度が $C$ である溶液を光路長 $l$ のセルに入れ、光を透過させると、その透過光強度は光路長に伴って [ア] 的に減少する。入射光強度を $I_0$ 、透過光強度を $I$ とすると $I = I_0 e^{-k_1 l}$  (ただし、 $k_1$ は定数) と表される。これを [イ] 則という。一方、濃度を濃くしても光路長と同様に、透過光強度は [ア] 的に減少する。したがって、 $I = I_0 e^{-k_2 c}$  (ただし、 $k_2$ は定数) と表される。これを [ウ] 則という。したがって、この二つの法則をまとめると、 $I = I_0 e^{-k_3 cl}$  (ただし、 $k_3$ は定数) と表すことができる。両辺に $\log_{10}$ を取ると、 $[エ] = k_3 cl \log_{10} e$ となり、[エ] は吸光度 (Absorbance) となる。 $k_3 \log_{10} e$ は比例定数で、濃度を $1 \text{ mol L}^{-1}$ 、光路長を $1 \text{ cm}$ としたときの $k_3 \log_{10} e$ は [オ] と呼ばれ、 $\epsilon$ と表記される。

- (1) 上記の文章内の [ア] ～ [オ] にあてはまるもっとも適切な語句または数式を答えなさい。
- (2) 吸光光度計では、光源からの白色光を単色光に変換して測定に用いる。その際、表面に多数の微細な溝が等間隔で刻まれた光学素子を用いて光を波長ごとに分離している。この光学素子は何と呼ばれているか答えなさい。
- (3) 吸光光度計において、光の強度を高感度で検出するために用いられる検出器で、入射した光子を光電子に変換し、さらに電子を連続的に増幅して電気信号として出力する装置を何というか答えなさい。
- (4) 分子 $a$ と $b$ の2成分からなる混合溶液の吸収スペクトルを測定した。ある波長 $\lambda_1$ における吸光度 $A_1$ は0.40、別の波長 $\lambda_2$ における吸光度 $A_2$ は0.34であった。波長 $\lambda_1$ における分子 $a, b$ の $\epsilon$ はそれぞれ $12500 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ 、 $25000 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ 、波長 $\lambda_2$ における $\epsilon$ はそれぞれ $20000 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ 、 $10000 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ であった。分子 $a, b$ の濃度 ( $\text{mol L}^{-1}$ )をそれぞれ有効数字2桁で答えなさい。ただし、光路長 $l$ は $1.0 \text{ cm}$ とする。
- (5)  $\text{Fe}^{2+}$ と1,10-フェナントロリンからなるトリス錯体は濃い赤色を示す。この色は、どのような電子遷移 (吸収) によるものか、以下の(あ)～(え)から一つ選び、記号で答えなさい。
  - (あ) d-d遷移、(い) 金属から配位子への電荷移動 (MLCT) 遷移、(う) 配位子内遷移、(え) 配位子から金属への電荷移動 (LMCT) 遷移

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 2-7 (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) ~ (7) に答えなさい。

ある酵素 X を組換え体として大腸菌に過剰発現し、<sup>(ア)</sup> アフィニティークロマトグラフィー によって精製した後、陰イオン交換クロマトグラフィーによって二つのピーク (ピーク①、ピーク②) を得た (図1)。それぞれのピークを含む画分を <sup>(イ)</sup> ゲルろ過クロマトグラフィー によってさらに精製し、精製標品①と②を得た。どちらの精製標品も見かけの分子量 100 kDa 程度の位置に単一のピークを与えた。精製標品①と②に含まれる酵素 X の触媒活性を、基質 S を用いて検討したところ、それらの酵素反応初速度  $v_0$  と基質濃度  $[S]$  の関係は、ミカエリス・メンテン式 (i) に従うことがわかった。

$$v_0 = \frac{V_{\max}[S]}{K_M + [S]} \quad (i)$$

( $V_{\max}$  を最大速度,  $K_M$  をミカエリス定数とする)

- (1) 下線部 (ア) の精製法に関して例を一つ挙げ、その原理を説明しなさい。
- (2) 下線部 (イ) の精製法に関して、その原理を説明しなさい。

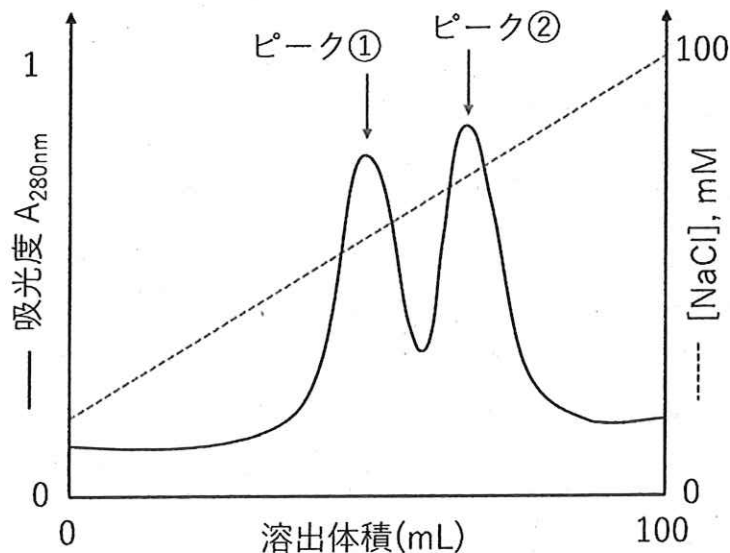


図1 陰イオン交換クロマトグラフィーによる酵素Xの分離

(つづく)

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 2-7 (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)。

- (3) 精製標品①に含まれる酵素 X の活性測定を行い、反応速度に対する基質 S の濃度依存性について両逆数プロットを得た (図 2)。この酵素の  $V_{\max}$  と  $K_M$  をそれぞれ答えなさい。
- (4) 精製標品①に対し、阻害剤 A を最終濃度が 0.3 mM になるように加えて問 (3) と同様の活性測定を行ったところ、見かけの  $V_{\max}$  は変化せず、見かけの  $K_M$  が 4 倍になった。以下の問 1), 2) に答えなさい。
- 1) この阻害剤 A の阻害様式を答えなさい。
  - 2) 阻害剤 A の阻害定数  $K_I$  の値を答えなさい。
- (5) 精製標品②を用いて問 (3) と同様の測定を行ったところ、 $K_M$  は同じであったが  $V_{\max}$  が 2 倍であった。このときの両逆数プロットはどのようなになるか、答案用紙に図 2 のグラフを書き写し、精製標品①と②の測定結果がわかるように記載しなさい。それぞれの直線の x 切片および y 切片の値を明示すること。
- (6) 分析の結果、精製標品②に含まれる酵素 X の特定のアミノ酸残基がリン酸化されていることがわかった。酵素 X がリン酸化されていることを確かめるための適切な実験を提案しなさい。
- (7) リン酸化によるタンパク質の活性調節は多くの代謝制御に関わっている。エネルギー代謝の中心的な役割を担うグリコーゲン代謝や解糖系の流量調節に関わる酵素のリン酸化による調節機構について、例を一つ挙げ説明しなさい。

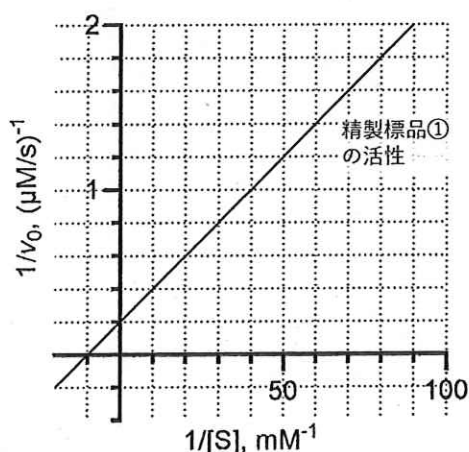


図2 両逆数プロット

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 2-8 (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 以下のシグナル伝達ならびにタンパク質検出法, 抗体についての文章を読んで, 問(1) ~ (6) に答えなさい。

シグナル伝達は, 細胞の増殖や分化, アポトーシス等の恒常性維持において重要な役割を果たしており, この異常はがん化に寄与することがよく知られている。その代表的なものとして, 細胞膜貫通型の受容体チロシンキナーゼがある。このタンパク質は, 細胞外からのシグナル分子であるリガンドを受容して, 二量体を形成することで活性化し, 下流の細胞質側へシグナルを伝達する。細胞質において, 受容体型チロシンキナーゼのリン酸化チロシンを含む領域には,  と呼ばれる相互作用ドメインや, プロリンに富んだ領域には,  と呼ばれる相互作用ドメインを有するタンパク質を含む複合体が結合する。がん遺伝子である低分子量 GTPase, Ras の下流には, Raf や, MEK1, ERK などといった MAP キナーゼカスケードがあり, 下流の標的タンパク質の  残基と  残基をリン酸化して, 核内での遺伝子発現を調節する。

上述した, 細胞膜貫通型の受容体チロシンキナーゼであるヒト上皮細胞増殖因子受容体 2 (HER2) に対する特異的抗体 (トラスツズマブなど) は, 分子標的薬として, 乳がん等の治療に用いられ, 抗腫瘍効果を発揮する。下記の図1は, HER2 のタンパク質発現が認められる乳がん細胞に対して, コントロール抗体または, HER2 に対する抗体, または, ERK の阻害剤を作用させた後の細胞抽出液を, SDS-PAGE により分離し,  という方法により, 抗 MEK1 抗体を使用して, MEK1 のタンパク質を検出した結果である。

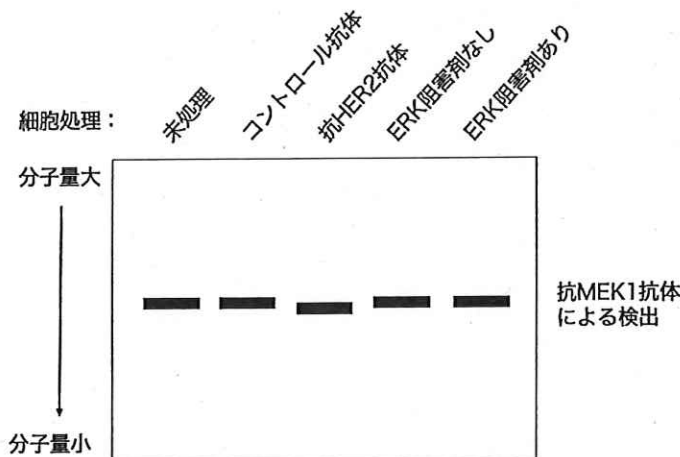


図1 : 各種処理を行なった乳がん細胞の細胞抽出液におけるMEK1の検出

乳がん細胞を未処理または, コントロール抗体, 抗HER2抗体, ERK阻害剤なし, ERK阻害剤ありで処理を行なった。その後, 細胞抽出液を作製し, 還元剤存在下にてSDS-PAGEを行い, 抗MEK1抗体で検出を行なった。

(つづく)

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 2-8 (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)。

- (1) 空欄  ~  に当てはまる適切な語句を答えなさい。
- (2) 図1の結果, 抗HER2抗体処理により, MEK1の見かけの分子量が低下した。その理由を50字以内で答えなさい。
- (3) ERK阻害剤の処理によってMEK1の見かけの分子量が低下しなかった理由を50字以内で答えなさい。
- (4) 抗体は, B細胞より産生され, 重鎖(53kDa)と, 軽鎖(23kDa)からなる。免疫グロブリンGの分子量を(a)還元剤存在下でのSDS-PAGE, (b)還元剤非存在下でのSDS-PAGEで求めると, どのくらいの見かけの分子量になると予想されるか答えなさい。
- (5) 図1で用いた抗MEK1抗体は, 固定した細胞においてMEK1の細胞内局在を検出できないことが判明した。その理由はなぜか, 50字程度で述べなさい。
- (6) 抗体は感染時には通常, 感染する細菌やウイルスなど病原体を認識する。一方でABO血液型における抗体の有無は輸血の際の重要な因子となる。下記の文章で, 誤りを含むものを全て選択して, 記号で答え, それぞれの下線部分を正しく直しなさい。
- (a) A型のヒトの血漿には, 抗A抗体がある。
- (b) B型のヒトの赤血球膜表面には, A抗原がある。
- (c) AB型のヒトの血漿には, 抗A抗体と抗B抗体がない。
- (d) O型のヒトの血漿には, 抗A抗体と抗B抗体がない。