

京都大学大学院工学研究科

先端化学専攻群 修士課程

(物質エネルギー化学専攻, 分子工学専攻, 合成・生物化学専攻)

2025年度入学資格試験問題

第1日 (2024年8月7日)

化学 I

《300点》

注意 : (1) 問題は, 融合化学・分析化学・生化学・化学工学の合計4科目あり, このうち2科目を選んで解答しなさい。

解答を選択した2題の科目名を, 解答冊子表紙の選択科目欄に○印で囲みなさい。

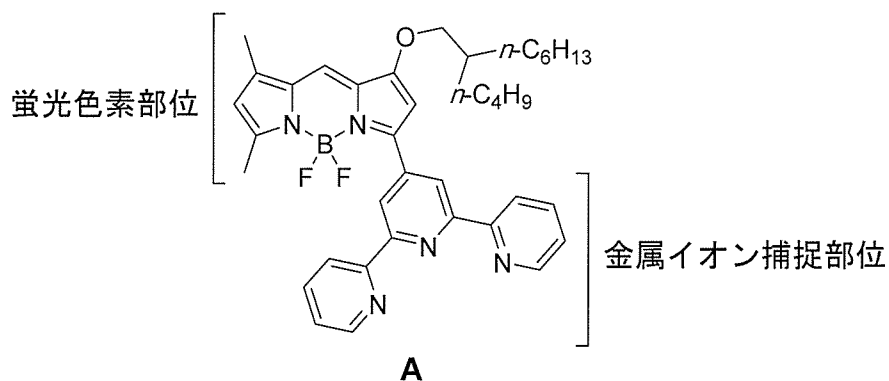
(2) この問題冊子の本文は17ページあります。落丁・乱丁がある場合は試験監督に申し出てください。解答は解答冊子の指定された箇所に記入しなさい。

(試験時間 10 : 45 ~ 12 : 15)

【下書き用紙】

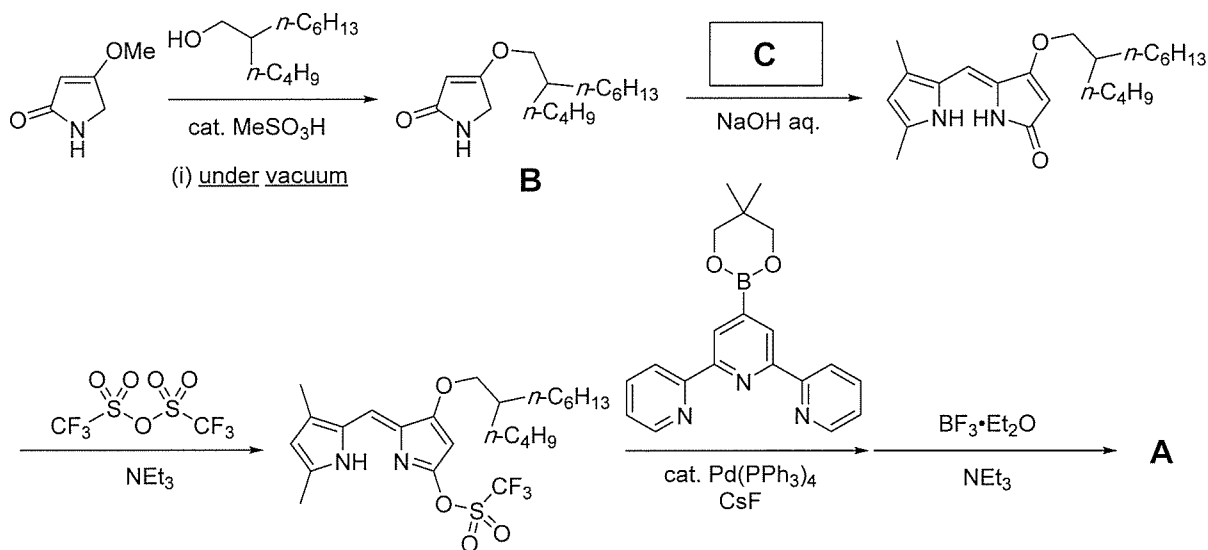
融合化学（150点）（選択問題）

以下の文章を読んで、問1～問3に答えよ。



上に示す化合物 **A** は、蛍光分光法により金属イオンの定量を行うために設計されたイオン認識蛍光色素であり、蛍光色素部位と金属イオン捕捉部位で構成される。金属イオンと錯形成すると蛍光極大波長が変化することを用いて、溶液中の金属イオンを定量することができる。

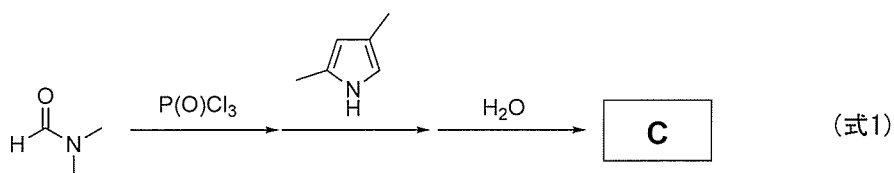
問1 下に示すスキーム1は化合物 **A** の合成経路である。以下の（1）～（5）の問いに答えよ。



スキーム1

（次頁へ続く）

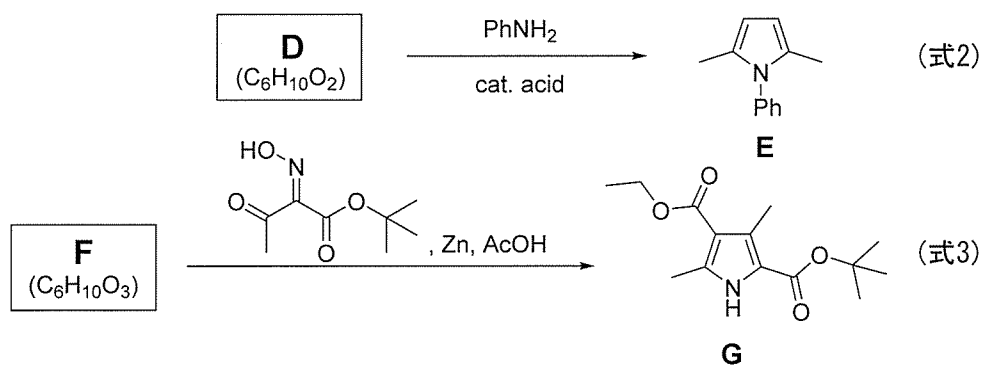
- (1) 化合物 **B** が生成する機構を、電子の流れを表す曲がった矢印を用いて記せ。
- (2) 化合物 **B** は、下線(i)に示すように減圧下で合成される。その理由を説明せよ。
- (3) ピロール誘導体 **C** は下に示す (式 1) に従って合成される。反応式の下に示した化合物 **C** の ^1H NMR スペクトルも参考にして化合物 **C** の構造式を記せ。



化合物 **C** の ^1H NMR スペクトル

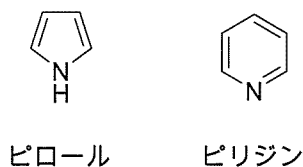
^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ 10.14 (1H, br s), 9.49 (1H, s), 5.89 (1H, s), 2.32 (3H, s), 2.30 (3H, s).

- (4) 化合物 **A** は、ピロール骨格を有している。ピロールの合成について考えてみよう。例えば、化合物 **E** は下のスキーム 2 の (式 2) に従って化合物 **D** と PhNH_2 から合成することができる。また、化合物 **G** はスキーム 2 の (式 3) に従って合成することができる。化合物 **D** および **F** の構造式を記せ。



スキーム 2

- (5) 化合物 **A** は、ピロール骨格とピリジン骨格を有している。ピロールとピリジンの塩基性について、どちらが強いかをその理由とともに述べよ。



(次頁へ続く)

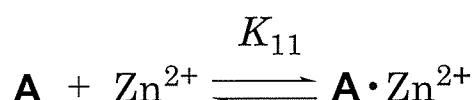
問2 化合物 **A** の溶液（水—アセトニトリル混合溶媒）は極大波長 λ_1 の緑色の蛍光を發し、充分な量の Zn^{2+} を加えると蛍光色が極大波長 λ_2 のオレンジ色に変化した。この現象について以下の（1）～（3）の問いに答えよ。実験で用いた溶媒の組成はすべて同じであり、実験中に沈殿は生じなかった。 Zn^{2+} が蛍光を發しないことは既知とし、分子間のエネルギー移動は考慮しないものとする。

（1）次の説明文の（i）～（iii）について適切な語句を選び、記号で答えよ。

Zn^{2+} の添加による蛍光色の変化は、 Zn^{2+} が化合物 **A** と錯形成する際の安定化の程度が、⁽ⁱ⁾ （ア）基底状態より最低励起状態・（イ）最低励起状態より基底状態 の方が大きく、錯形成することにより遷移のエネルギーが⁽ⁱⁱ⁾ （ア）大きく・（イ）小さく なり、蛍光が⁽ⁱⁱⁱ⁾ （ア）長波長・（イ）短波長 シフトしたためと説明できる。

（2）次の説明文の（い）～（は）にあてはまる適切な数式を書け。

まず、化合物 **A** と Zn^{2+} の錯形成の化学量論比を求める実験を行った。化合物 **A** と Zn^{2+} が 1:1 で錯形成すると仮定し、その会合定数を K_{11} とする。



同濃度 c の **A** と Zn^{2+} の溶液を $x:(1-x)$ の量比で混合し、 x を変化させてオレンジ色の波長 λ_2 の蛍光強度を測定した。系中に存在する錯形成した $\text{A} \cdot \text{Zn}^{2+}$ の濃度 $[\text{A} \cdot \text{Zn}^{2+}]$ が cy であったとすると、系中に存在する遊離した **A** と Zn^{2+} の濃度 $[\text{A}]$, $[\text{Zn}^{2+}]$ はそれぞれ $c(x-y)$, $c\{(1-x)-y\}$ となるので、 K_{11} を c, x, y で表すと、

$$K_{11} = \boxed{\text{（い）}} \quad \text{（式 4）}$$

が成り立つ。（式 4）を y について解き、適切な解を選ぶと、

$$y = \boxed{\text{（ろ）}} \quad \text{（式 5）}$$

となる。 cK_{11} が充分大きく、 $1/cK_{11} \approx 0$ とみなせるとき、（式 5）は、

$$y = \boxed{\text{（は）}} \quad \text{（式 6）}$$

となり $x = 1/2$ に最大値をもつ折れ線となる。

1:1 以外で錯形成する場合では $x = 1/2$ 以外に最大値をもつことが知られているため、蛍光強度の最大値が $x = 1/2$ にあるなら 1:1 で錯形成することが確認できる。しかし、 cK_{11} が小さい値となる場合には、プロットの最大値が明確でなくなり、化学量論比を求める手法としての精度が極端に悪くなるのが近年指摘されている。

（次頁へ続く）

(3) 次の説明文の (に) ～ (ち) にあてはまる適切な数式を書け。

前項(2)の実験により化合物 **A** と Zn^{2+} は 1:1 で錯形成することがわかったので、次に会合定数 K_{11} を求める実験を行った。

ここでは濃度一定の **A** の溶液に、同量の異なる濃度の Zn^{2+} の溶液を加え、混合後錯形成する前の **A** の濃度が C 、 Zn^{2+} の濃度が X となるように溶液を調製し、 X を変化させてオレンジ色の波長 λ_2 の蛍光強度を測定した。系中に存在する錯形成した $\text{A} \cdot \text{Zn}^{2+}$ の濃度 $[\text{A} \cdot \text{Zn}^{2+}]$ を Y とすると、系中に存在する遊離した **A** と Zn^{2+} の濃度 $[\text{A}]$, $[\text{Zn}^{2+}]$ はそれぞれ $C - Y$, $X - Y$ となるので、 K_{11} を C , X , Y で表すと

$$K_{11} = \boxed{\text{(に)}} \quad (\text{式 7})$$

となる。

一方で、加えた Zn^{2+} の濃度が 0 のときの蛍光強度を F_0 、加えた Zn^{2+} の濃度が充分高いときの蛍光強度を $F_{\max}$ とする。 Zn^{2+} の濃度が充分高いとき $[\text{A} \cdot \text{Zn}^{2+}] = C$ となるので、蛍光強度 F のときの $[\text{A}]$ と $[\text{A} \cdot \text{Zn}^{2+}]$ の比は、蛍光強度の増加が $[\text{A} \cdot \text{Zn}^{2+}]$ に比例すると考えて、 F , F_0 , $F_{\max}$ を用いて (式 8) のように表される。

$$\frac{[\text{A}]}{[\text{A} \cdot \text{Zn}^{2+}]} = \frac{C - Y}{Y} = \boxed{\text{(ほ)}} \quad (\text{式 8})$$

(式 7) と (式 8) より、 $\frac{1}{F - F_0}$ は、傾きと切片を F_0 , $F_{\max}$, K_{11} で表した (式 9) に示す $\frac{1}{X - Y}$ を変数とする一次関数で表すことができる。

$$\frac{1}{F - F_0} = \frac{1}{X - Y} \cdot \boxed{\text{(へ)}} + \boxed{\text{(と)}} \quad (\text{式 9})$$

加えた Zn^{2+} の濃度が高く、錯形成に使われた割合が無視でき、 $X - Y \approx X$ と仮定できる領域では、 $\frac{1}{X}$ に対して $\frac{1}{F - F_0}$ をプロットすると直線となる。傾きを a 、切片を b とすると、会合定数 K_{11} は、 K_{11} と a , b との関係式

$$K_{11} = \boxed{\text{(ち)}} \quad (\text{式 10})$$

により求めることができる。

(次頁へ続く)

問3 化合物 **A** は図1に示す平面配位子である 2,2':6',2''-terpyridine 骨格（以下，terpy と略す）を有し，terpy はさまざまな金属イオンと配位化合物を形成することが知られている。また，同様に平面配位子である 2,2'-bipyridine（以下，bpy と略す）も配位化合物を作る。これらの配位化合物に関して，以下の（1）～（4）の問いに答えよ。

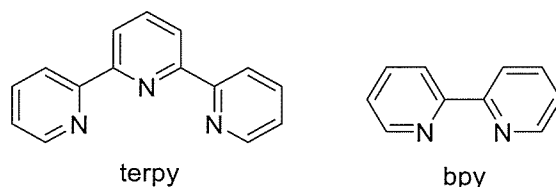


図1 terpy および bpy の構造式

（1）以下の文章を読んで，次の空欄 ア ～ カ に入る最も適切な語句または数字を答えよ。ただし，空欄 ア ～ エ については，下に示した（い）～（ち）からそれぞれ選び，記号で答えよ。ただし配座異性体は考えないものとする。

配位子 terpy は3つの窒素が配位原子として機能し，ア 配位子と呼ばれる。また，配位子 bpy は2つの窒素が配位原子として機能し，イ 配位子と呼ばれる。それぞれ Fe^{II} と八面体錯体をつくる。一方，ニトリト配位子は窒素もしくは酸素が配位原子として機能し，ウ 配位子と呼ばれる。ウ 配位子をもつ錯体を命名する場合は，エ 異性があるので配位原子を明示する必要がある。例えば，化学式 $[\text{Fe}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$ の錯体では，エ 異性体を含めて，オ 個の異性体が存在する。配位原子を下線で明示した $[\text{Fe}(\underline{\text{NO}_2})_6]^{4-}$ は日本語名でカ と命名される。

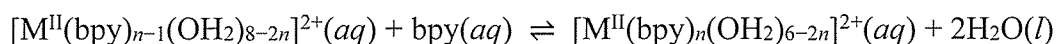
（い）単座	（ろ）二座	（は）三座	（に）両座
（ほ）幾何	（へ）鏡像	（と）結合	（ち）イオン化

（次頁へ続く）

- (2) (a) $[\text{Fe}(\text{terpy})_2]^{2+}$ と (b) $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ それぞれの錯体について, (i) 点群を書き, (ii) すべての対称操作を下に示した対称操作から選んで答えよ。ただし, 錯体中のすべての Fe-N の距離は同じであるとする。

E	C_2	C_3	C_4	S_3	S_4	i	σ_v	σ_d	σ_h
-----	-------	-------	-------	-------	-------	-----	------------	------------	------------

- (3) $[\text{Fe}(\text{terpy})_2]^{2+}$ と $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ のうち, キラルな錯体の鏡像異性体の立体構造を Δ および Λ 体を明示して描け。ただし, terpy は $\text{N} \curvearrowright \text{N} \curvearrowright \text{N}$, bpy は $\text{N} \curvearrowright \text{N}$, と簡略化して描け。
- (4) 二価金属イオン M^{II} と配位子 bpy の錯体の逐次生成定数 K_{fn} ($n = 1 \sim 3$) は, 次のように表される。また, Fe^{II} と Ni^{II} の場合の逐次生成定数を表 1 に示した。これに関して (a), (b) の問いに答えよ。



$$K_{\text{fn}} = \frac{[\text{M}^{\text{II}}(\text{bpy})_n(\text{OH}_2)_{6-2n}]^{2+}}{[\text{M}^{\text{II}}(\text{bpy})_{n-1}(\text{OH}_2)_{8-2n}]^{2+}[\text{bpy}]}$$

表 1 bpy 錯体の逐次生成定数

金属イオン	$K_{\text{f1}} / (\text{mol dm}^{-3})^{-1}$	$K_{\text{f2}} / (\text{mol dm}^{-3})^{-1}$	$K_{\text{f3}} / (\text{mol dm}^{-3})^{-1}$
Fe^{II}	1.6×10^4	5.0×10^3	7.9×10^7
Ni^{II}	1.2×10^7	7.2×10^6	1.6×10^6

(a) Ni^{II} の場合, $K_{\text{f1}} > K_{\text{f2}} > K_{\text{f3}}$ である理由を答えよ。

(b) Fe^{II} の場合, K_{f2} と比べて K_{f3} が非常に大きな値を示したことから, $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{OH}_2)_2]^{2+}$ と比べて, $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ が非常に安定であることがわかる。この理由を, 配位子の分光化学系列の観点から答えよ。

分析化学（150点）（選択問題）

問1 pH緩衝液に関する以下の文章を読み、(1)～(4)の問いに答えよ。ただし、活量係数は全て1とせよ。

pH緩衝液は、pH変化に対して緩衝作用のある溶液のことであり、弱酸HAとその共役塩基A⁻を同時に含む。それらの濃度が多少変化したり、外乱として少量の酸や塩基が加えられたりしても、pH緩衝液のpH変化は小さい。

溶液の緩衝作用の強さは、緩衝能 β として以下の式iで定量化される。

$$\beta = \frac{dC_b}{d(\text{pH})} = -\frac{dC_a}{d(\text{pH})} \quad (\text{i})$$

ここで dC_b (dC_a) は仮想的に加える強塩基 (強酸) の濃度増分である。ある緩衝液中にHAとA⁻が存在するとして、 β を求めてみよう。緩衝液に微量のOH⁻を加えると、以下の式iiの平衡反応による緩衝が起こる。



この平衡反応の平衡定数 K は、酸解離定数 K_a と水の自己プロトリシス定数 K_w を用いて ア と書けるため、とても大きいことがわかる。このこととルシャトリエの原理から、外部から加えられた微量OH⁻は定量的に消費されるとみなせる。つまり、

$$dC_b = -d[\text{HA}] \quad (\text{iii})$$

したがって式i, iiiより

$$\beta = -\frac{d[\text{HA}]}{d(\text{pH})} \quad (\text{iv})$$

となる。この式ivより、[HA]を[H⁺]の関数として書き表せられれば、 β が求められることがわかる。

(次頁へ続く)

HAについての酸解離定数の式とマスバランスの式を使えば、 $[HA]$ は、 K_a 、 $[H^+]$ 、およびHA関連種の全濃度 F を用いて

$$[HA] = \boxed{\text{イ}} \quad (\text{v})$$

と表すことができる。式 v を $[H^+]$ で微分して $d[HA]/d[H^+]$ を求めると、

$$\boxed{\text{ウ}} \text{ となる。さらに, } \frac{d(\text{pH})}{d[H^+]} = -\frac{1}{(\ln 10)[H^+]} \text{ であるので,}$$

$$\beta = -\left\{ \frac{d[HA]}{d[H^+]} \right\} / \left\{ \frac{d(\text{pH})}{d[H^+]} \right\} = \boxed{\text{エ}} \quad (\text{vi})$$

と表される。この β は、 α_{HA} 、 α_{A^-} 、および F を用いて

$$\beta = \boxed{\text{オ}} \quad (\text{vii})$$

と表すことができる。ここで α_{HA} (α_{A^-}) は $[HA]$ ($[A^-]$) の F に対する分率である。緩衝液に微量の OH^- ではなく微量の H^+ を加えた場合でも、同様の導出から同じ式 vii が得られる。式 vii より、緩衝能 β は、弱酸HAとその共役塩基 A^- が液中で共存するpH領域で高くなり、 $\text{pH} = \boxed{\text{カ}}$ で極大を示すことがわかる。また、式 ii で記した作用原理から、液中に複数種の共役酸塩基対が存在するとき、それらの緩衝能 β への寄与には加性があることがわかる。

緩衝溶液を作るにはいくつか方法があり、たとえば

- X) 弱酸とその共役塩基を溶解させて水溶液とする
- Y) 弱酸（弱塩基）の水溶液に強塩基（強酸）を添加する
- Z) 単一化合物を溶解させて水溶液とする

のような方法がある。方法 Y では、複数種の弱酸を用いることで、広いpH領域で緩衝能を持つ「万能」緩衝液が調製可能である。

(1) $\boxed{\text{ア}} \sim \boxed{\text{カ}}$ に当てはまる適切な式を答えよ。

(2) 方法 X の例として、リン酸二水素ナトリウム（式量 119.98）とリン酸水素二ナトリウム（式量 141.96）から、pHが7付近の緩衝液を作ることができる。pH = 7.00の緩衝液を作るには、これらの塩を重量比 1 : r で水に溶解すればよい。 r を求めよ。ただし、三塩基酸であるリン酸の酸解離定数は $\text{p}K_{a1} = 2.15$, $\text{p}K_{a2} = 7.20$, $\text{p}K_{a3} = 12.38$ である。

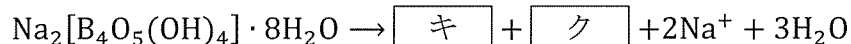
(次頁へ続く)

- (3) 方法 Y に関する下線部について、2~12 の広い pH 範囲で緩衝能を持つ Prideaux-Ward 緩衝液が知られている。この緩衝液を作るには、リン酸 ($pK_{a1} = 2.15$, $pK_{a2} = 7.20$, $pK_{a3} = 12.38$) とホウ酸 ($pK_{a1} = 9.24$, $pK_{a2} = 12.74$, $pK_{a3} = 13.80$) と、ある化合物 D を溶解した水溶液に強塩基を加えて目的の pH とする。この化合物 D としてふさわしいものを、以下の化合物から二つ選べ。

硫酸 塩酸 酢酸 クエン酸 炭酸
アンモニア 塩化エチルアンモニウム

- (4) 方法 Z の単一化合物の例として、ホウ砂 ($\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) やフタル酸水素カリウムがあり、これらの溶液はどちらも pH 一次標準液として用いられる。これらの化合物の溶液が緩衝能を示す理由に関する以下の(a), (b)の問いに答えよ。

- (a) ホウ砂を水に溶解させたときの反応式は、以下のように書くことができる。



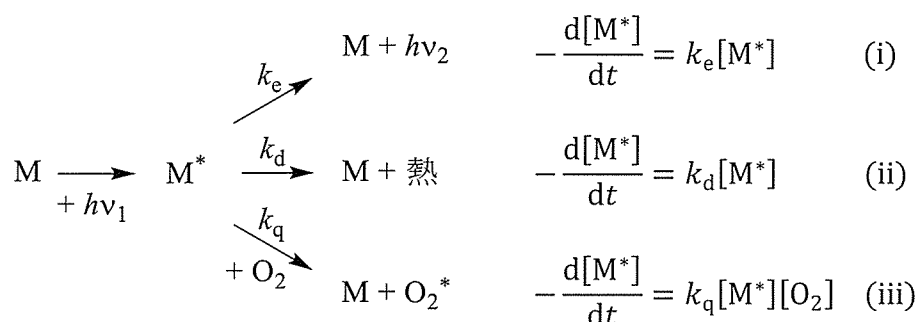
$\boxed{\text{キ}}$ および $\boxed{\text{ク}}$ に当てはまる適切な化学式を、係数を含めて答えよ。また、ホウ砂が単一化合物の溶解にもかかわらず緩衝能を示す理由を、反応式をもとに説明せよ。

- (b) フタル酸水素カリウムは二塩基酸 H_2A のカリウム塩であり、KHA と略記することができる。KHA を水に溶解させたときの pH を、 pK_{a1} と pK_{a2} を用いて式で表せ。また、この式と、フタル酸水素カリウムが高い緩衝能を示すことを合わせて、フタル酸の pK_{a1} と pK_{a2} にどのような関係があると推測できるか、説明せよ。

(次頁へ続く)

問2 酸素濃度測定に関する以下の文章を読み、(1)～(3)の問いに答えよ。文中の h はプランク定数、 ν は振動数とする。

初期状態において分子 M は基底状態にあり、また十分希釈されているとする。この M は、紫外・可視域相当のエネルギー $h\nu_1$ を持つ光子を吸収すると励起状態 M^* に遷移する。その後 M^* が再び基底状態に失活する過程を、励起状態の濃度 $[M^*]$ の時間変化を表す三つの微分方程式にまとめる。すなわちエネルギー $h\nu_2$ を持つ光子として放射する過程 (式 i)、熱として放出する一分子過程 (式 ii)、そして M^* が酸素分子 O_2 と衝突してエネルギーを O_2 に移動させる二分子過程 (式 iii) である。ただし速度定数はそれぞれ k_e, k_d, k_q でいずれも正とする。



M^* 由来の発光強度 I は、発光体中の分子 M がエネルギー $h\nu_1$ を持つ光子で励起されている場合、その励起光強度 I_1 を用いて以下のように表せる。

$$I \propto \frac{\boxed{\text{ア}}}{k_e[M^*] + k_d[M^*] + k_q[M^*][O_2]} I_1 \quad (\text{iv})$$

無酸素条件下での発光強度を I_0 とすると、 I_0/I は $[O_2]$ の関数として表され、

$$\frac{I_0}{I} = \boxed{\text{イ}} \quad (\text{v})$$

となる。ここから酸素存在下で発光強度は、

$\boxed{\text{ウ}}$ {増大する, 変わらない, 減少する} ことがわかる。

発光強度は電気信号に変換して検出される。市販の発光型酸素濃度計の検出部には、小型化や携帯性のためフォトダイオードがよく用いられる。その動作には、ダイオード内に光子が入射すると $\boxed{\text{エ}}$, $\boxed{\text{オ}}$ が生成することが利用されている。

(次頁へ続く)

水道水を室内に放置した後の溶存酸素濃度を、上述の発光強度変化の原理を用いて測定したところ、8.07, 8.08, 8.10 mg/L が得られた。平均値を $[O_2]_{av}$ とすると、不偏標準偏差 u は、

$$u = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n ([O_2]_i - [O_2]_{av})^2}{n-1}} \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (\text{vi})$$

より $u =$ と求められた。ただし n は測定回数である。さらに信頼区間 CI は、

$$CI = [O_2]_{av} \pm \frac{tu}{\sqrt{n}} \quad (\text{vii})$$

であるため 95%信頼区間として範囲 – が得られた。ただし t 値は表 1 より選ぶものとする。なお自由度 f は測定回数 n との間に $f = n - 1$ の関係がある。

表 1 信頼水準 95%の t 値

f	1	2	3	4	∞ (無限大)
t	12.71	4.303	3.182	2.776	1.960

- (1) ～ に当てはまる語句または式を答えよ。 には当てはまる語句を { } の中からひとつ選べ。
- (2) 空欄 に当てはまる値を答えよ。空欄 , には、範囲の下側および上側信頼限界として当てはまる値を答えよ。
- (3) (a)信頼区間 CI はどのような意味を持つか、母集団または標本との関係で説明せよ。
- (b)蒸留水中の溶存酸素濃度は、大気との平衡下、大気圧 (1013 hPa)、水温 25 °C において既知であり、8.11 mg/L とされている。今回の測定結果と既知の値との差異の有意性について述べよ。

生化学（150点）（選択問題）

問1 以下の文章を読み、(1)～(4)の問いに答えよ。

酸素貯蔵タンパク質であるミオグロ빈は、1本のポリペプチド鎖と1分子の〔ア〕からなる。〔ア〕の中心には〔イ〕イオンが配位しているが、このうち酸化状態が〔ウ〕価の〔イ〕イオンのみが1分子の酸素と結合する。赤血球に含まれるヘモグロ빈は、ミオグロ빈に似た4つのポリペプチド鎖（2本の α 鎖と2本の β 鎖）から構成される4量体タンパク質である。それぞれの鎖は1分子の〔ア〕を結合しているので、酸素を全部で4分子結合することができる。ヘモグロ빈の4量体の1つに酸素が結合するとヘモグロ빈の4次構造が変化し、他の残った非結合部位の酸素結合能が増加する。その結果、ヘモグロ빈の酸素結合曲線は〔エ〕字型を示す。

(a)赤血球内に豊富に存在する2,3-ビスホスホグリセリン酸(2,3-BPG)は、酸素解離型ヘモグロ빈の酸素結合部位とは異なる部位に強く結合して、ヘモグロ빈の酸素に対する親和性を下げるが、酸素結合型ヘモグロ빈とは結合しない。胎児ヘモグロ빈は成人ヘモグロ빈における2,3-BPGの結合サイト近傍のヒスチジンがセリンに置換されており、(b)この違いが母体から胎児への効率的な酸素供給を助けている。

鎌状赤血球貧血は、赤血球のヘモグロ빈に異常が見られる遺伝性疾患である。この疾患の患者では、(c)ヘモグロ빈遺伝子に1塩基置換が起きており、 β 鎖のアミノ酸残基の1つが変異している。

- (1) 空欄〔ア〕～〔エ〕にあてはまる最も適切な語句を答えよ。
- (2) 下線部(a)に関して、(i) 2,3-BPGのこのような効果を一般に何と呼ぶか、また、(ii) 2,3-BPGによるこの効果の生理学的な利点について説明せよ。
- (3) 下線部(b)に関して、このしくみを2,3-BPGとヘモグロ빈の親和性をふまえて説明せよ。
- (4) 下線部(c)に関して、(i)遺伝子配列および(ii)タンパク質の一次配列を決定する方法の名称をそれぞれ一つずつ挙げ、その原理を説明せよ。

(次頁へ続く)

問2 以下の文章を読み、(1)～(5)の問いに答えよ。

生物の基本単位である細胞は、生体膜と呼ばれる厚さ6～10nmの薄い膜で外部環境と区切られている。真核生物では、細胞の内部にも生体膜で囲まれた区画があり、 (ア) と呼ばれている。遺伝情報物質としてのDNAを貯蔵する核、細胞内外から取り込まれたさまざまな物質を分解する (イ) 、エネルギー産生に関わるミトコンドリア、分泌タンパク質を合成に共役して取り込んで糖鎖修飾などを行う (ウ) 、などのさまざまな (ア) が知られ、それぞれ異なる生物学的機能を果たしている。

真核生物の生体膜は主に脂質とタンパク質から構成されている。生体膜を構成する脂質の中で最も主要なリン脂質は、(a)脂肪酸、グリセロール、リン酸の3つが脱水縮合した化合物(ホスファチジン酸)を基本構造としている。リン脂質は、1分子の中に疎水性の尾部と親水性の頭部をあわせもった (エ) 性の物質であり、水中で自発的に集合して平面状の膜を形成する。(b)この膜は、リン脂質分子がゆるやかな分子間相互作用で集合した流動体であり、物質によって透過性が大きく異なっている。

生体膜のもう1つの主要成分であるタンパク質は、リン脂質で構成された膜に埋め込まれて存在しており、各種栄養成分の取り込みや、細胞外界からの刺激伝達など、生体膜固有の機能に関与する。タンパク質は、アミノ酸のアミノ基と (オ) 基がペプチド結合で連結されたポリペプチド鎖として合成される。膜を貫通する部分では、ポリペプチド鎖は (カ) や (キ) などの2次構造をとり、特に (カ) が最も一般的に見られる構造である。

- (1) 空欄 (ア) ～ (キ) にあてはまる最も適切な語句を答えよ。
- (2) 下線部(a)の化合物の構造式を描け。不斉炭素は「*」で図中に示して、結合の立体配置がわかるようにすること。脂肪酸の炭化水素部分は「R」と表記してよい。
- (3) 下線部(b)に関連して、リン脂質分子がどのように集合して膜を形成しているのかを示す模式的な図を描け。図では、リン脂質の頭部や尾部の配置がわかるようにすること。また、リン脂質分子が集合して膜を形成する理由について次の4個の語句を全て用いて説明せよ。

水、頭部、尾部、相互作用

(次頁へ続く)

- (4) 下線部(b)に関連して、次の5個の化学種を透過性の大きい順番に左側から並べよ。

グルコース，ナトリウムイオン，酸素，尿素，水

- (5) (キ)の構造の一般的特徴と、この構造で生体膜を貫通する場合にリン脂質分子とどのように相互作用するかについて説明せよ。

(次頁へ続く)

問3 以下の（１）と（２）の問いに答えよ。

- （１） エネルギー代謝における発酵について，次の７個の語句を全て用いて説明せよ。

ATP，NADH，エタノール，グルコース，解糖，酸素，乳酸

- （２） RNA スプライシングについて，次の４個の語句を全て用いて説明せよ。

イントロン，エキソン，スプライソソーム，転写

化学工学（150点）（選択問題）

問1 以下の文章を読み、(1)～(3)の問いに答えよ。解答に際しては導出過程を明記すること。

図1のように中心軸（ z 軸）が水平から角度 θ 傾いた円管型流路を粘度一定の非圧縮性の液体が定常状態で層流で流れている。円管の半径を R 、長さを L 、流路入口、出口の圧力をそれぞれ p_0 、 p_L とする。流体の粘度を μ 、密度を ρ 、重力加速度を g 、 z 方向の流体の速度を v_z とする。

- (1) z 軸を中心とした半径 $r \sim r + \Delta r$ 、 $z = 0 \sim L$ の薄い円筒形の領域における運動量の収支（力のつり合い）について考え、 r 方向に輸送される z 方向の運動量流束 τ_{rz} に関する次式を導出せよ。

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} (r \tau_{rz}) = \frac{p_0 - p_L}{L} - \rho g \sin \theta$$

- (2) τ_{rz} は次式のニュートンの法則に従う。これより流路内の流体の速度分布、および流体の体積流量 Q を表す式を導出せよ。

$$\tau_{rz} = -\mu \frac{dv_z}{dr}$$

- (3) 図2のように液面の高さが等しい2個の容器A、Bが傾斜のついた毛細管で連結されている。容器A、Bそれぞれの毛細管との連結点における圧力を p_A 、 p_B とする。(1)、(2)の結果に基づき、毛細管内の液体の流れについて説明せよ。

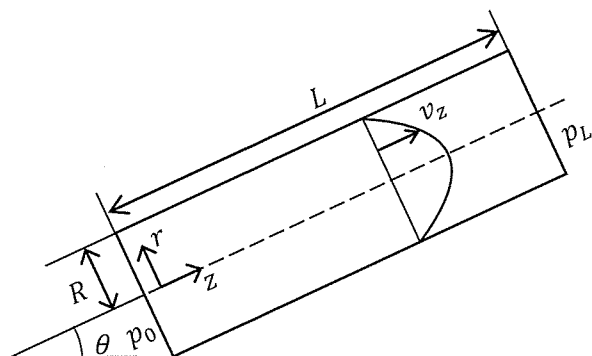


図1

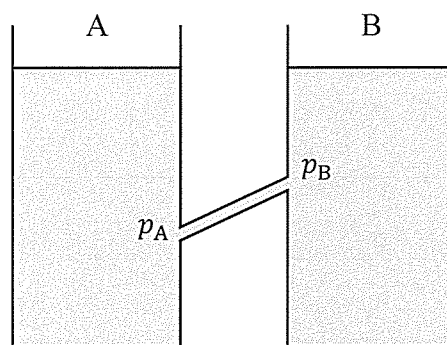


図2

(次頁へ続く)

問2 以下の文章を読み、(1)～(4)の問いに答えよ。解答に際しては導出過程を明記すること。

有害物 A を含む溶液を完全混合状態の連続槽型反応器を用いて浄化する。この反応器により A は無害な物質 C に転化される。反応式および反応速度式は以下のとおりである。



ここで r_A は成分 A の反応速度、 k は反応速度定数、 C_A は成分 A のモル濃度である。また反応は液相反応であり、反応による温度、反応溶液の密度の変化はないものとする。

- (1) 体積 V の反応溶液を含む反応器に、A と水のみを含む濃度 C_{A0} の溶液を体積流量 v_1 で供給した (図 1)。反応器が定常状態で運転されているとき、反応器からの排出溶液中の A の濃度 C_{A1} を表す式を導出せよ。
- (2) この反応器により、供給された A の 90% が C に転化された。このときの V を k , v_1 を用いて表せ。
- (3) (2) の状態で運転していたところ、時刻 $t = 0$ 以降において供給溶液の A の濃度が 1.1 倍に増大した。このとき、反応器からの排出溶液中の A の濃度 $C_A(t)$ の時間変化を表す式を導出せよ。
- (4) (3) の運転条件では、定常状態に達した後の排出溶液中の A の濃度が (2) に比べて増大する。他の運転条件を変えずに供給溶液の体積流量 v のみを調整して排出溶液中の A の濃度を (2) と同じにしたい。このときの v を v_1 を用いて表せ。

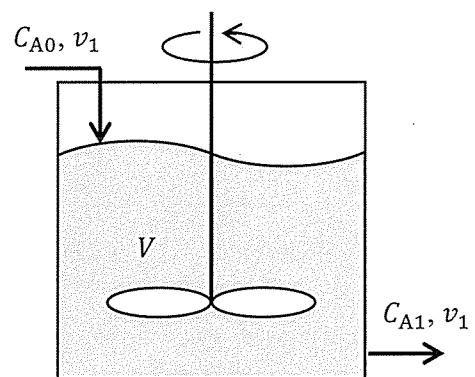


図 1