令 和 8 年 度
薬学研究科博士前期課程一般入試問題

物理・情報系［1］
化学系［2］
生物系［3］
から１つの系を選択し、解答すること。

解答は、問題の番号と同じ番号の解答用紙に記入すること。

最終頁の下書き用紙は、適時、利用ください。

［１］次の文章を読み、以下の問に答え、解答欄に記せ。

問１　水素の輝線スペクトルに関する以下の問 (1)～(2) に答えよ。有効数字は２桁とし、計算過程も記せ。

気体水素が放電されると、水素分子は解離して、生成したエネルギー的に励起された水素原子は飛び飛びの振動数の光を放出し、一連のスペクトルを生じる。このスペクトル線の波数 $\tilde{\nu}$ $(=\nu/c)$ は、次式で表される。

$$\tilde{\nu} = \tilde{R}_H\left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}\right)$$

n, m は正の整数とし、$n > m$ である。なお、ν は振動数であり、水素原子のリュードベリ定数 $\tilde{R}_H$ = 1.1×10^{7} m^{-1}、プランク定数 h = 6.6×10^{-34} J s、光の速度 c = 3.0×10^{8} m s^{-1}、アボガドロ定数 N_A = 6.0×10^{23} mol^{-1} である。

(1) 水素イオンを $n = \infty$ の状態であると仮定し、基底状態の水素原子のイオン化エネルギーを求めよ。ただし、1 mol あたりのエネルギー (kJ mol^{-1}) として計算せよ。

(2) (1)のイオン化エネルギーに相当する電磁波の波長 (nm) を求めよ。

問２　八面体錯体 $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ に関する以下の問に答えよ。

(1) 次の文章の空欄［ア］～［ケ］に適切な語句を記入せよ。なお、［オ］～［ケ］は図１に記した軌道の名称から選ぶこと。［オ］～［カ］及び［キ］～［ケ］は順不同である。

電磁場の影響のない原子では、ある殻の d 軌道は［ ア ］つすべてが縮退している。しかし、d 金属錯体では、d 軌道のすべてが縮退しているわけではない。八面体錯体 $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ では、3d 軌道は、三重に縮退した［ イ ］軌道と、二重に縮退した［ ウ ］軌道に分裂し、［ エ ］遷移を引き起こす。なぜこのように 3d 軌道のエネルギー準位が分裂するのか説明する。

八面体の d 金属錯体においては、6 個の同種の配位子は八面体の頂点にあり、金属イオンはその中心にある。配位子を負の点電荷とみなすと、これは中心の金属イオンの d 電子と反発する。金属イオンの［ オ ］、［ カ ］軌道は配位子の位置の方向に直接向いており、反発を受けている。一方、［ キ ］、［ ク ］、［ ケ ］軌道は配位子と配位子の間の方向を向いているため、反発は弱くなる。このため、［ オ ］、［ カ ］のグループの軌道を電子が占有するときのポテンシャルエネルギーは、電子が他のグループである［ キ ］、［ ク ］、［ ケ ］の三つの軌道のどれかを占めるときのポテンシャルエネルギーよりも不安定

である。したがって、[ア]個の 3d 軌道は、[イ] 軌道と [ウ] 軌道に分裂し、そのエネルギー差 Δ_O を配位子場分裂パラメーターという。

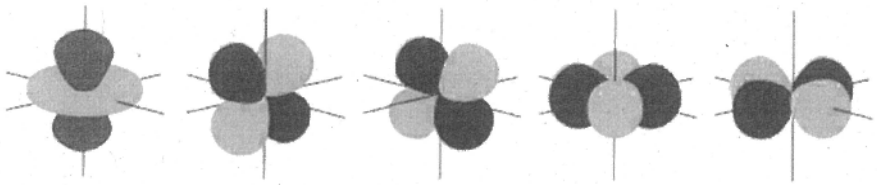


図 1 原子の 3d 軌道

(2) 水溶液中の $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ は黄色を呈し、その電子吸収スペクトルは、図 2 のように波長 479 nm 付近に吸収極大を示す。この極大波長と上述の Δ_O との関係を、配位子場分裂の模式図を作成して説明せよ。

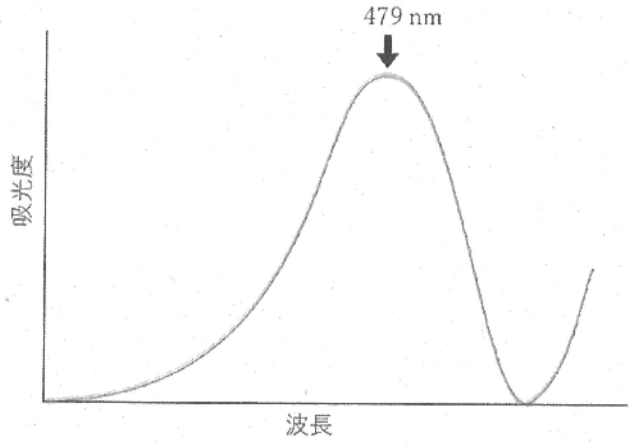


図 2 水溶液中の $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ の電子吸収スペクトル（概念図）

問3　反応速度論に関する、以下の問 (1)～(3) に答えよ。

ある物質 A は、溶液中、式①に従って物質 P に変換される。

$$\mathrm{A} \rightarrow \mathrm{P} \qquad ①$$

この反応に関して、A の初濃度 a (mmol dm^{-3}) と半減期 τ (s) の関係を示すデータが、下表のように得られた。

実験番号	初濃度 a	半減期 τ
1	0.05	37.03
2	0.10	19.15
3	0.20	9.45
⋮	⋮	⋮

一般に、この反応の速度 v (mmol dm^{-3} s^{-1}) は式②のように表される。

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_r[A]^n \qquad ②$$

ここで、$[A]$ は反応物 A の濃度、k_r は速度定数、n は反応次数とする。なお、本問題の濃度範囲では n は一定とする。

(1) この反応の実験番号 i と j における初濃度の比と半減期の比の間に、$\frac{\tau_j}{\tau_i} \propto \left(\frac{a_j}{a_i}\right)^m$ という関係があると仮定したとき、指数 m の値を整数値として概算せよ。また、初濃度 a を 3 倍にすると半減期 τ はどのように変化するか予測せよ。

(2) $n \neq 1$ のとき、半減期 τ と反応次数 n の関係は、$\tau \propto a^{(1-n)}$ で示される。指数 m と反応次数 n の関係式を記せ。

(3) この反応の反応次数 n を推定せよ。また、式②に従い、初濃度 a を 5 倍にしたとき、反応速度 v は何倍になるか記せ。さらに、この反応速度 v の変化に対して半減期 τ の変化が少ない理由を、簡潔に説明せよ。

［2］

問1

1．D-グルコースに関する（1）～（3）の問に答えなさい。

（1）D-グルコースをFischer投影式で示しなさい。また、各不斉中心の絶対配置（立体配置（*R*, *S*））を答えなさい。

（2）D-グルコースを水に溶解した際に変旋光を示した。その理由を説明しなさい。

（3）β-D-グルコースをエタノールおよびHClと反応させたときに生成する2種のアセタール（グリコシド）のうち、主生成物の化学構造をイス型立体配座で示しなさい。また、それが主生成物となる理由を電子の局在の観点から説明しなさい。

2．分子式$C_8H_9NO_2$の化合物Aは、IRスペクトルの測定で1700 cm^{-1}と3200～3400 cm^{-1}に強い吸収が観測された。また、プロトンNMRスペクトルを測定した結果、以下のシグナルが観測された。（1）～（3）の問に答えなさい。

化合物Aのプロトン NMR スペクトル：
δ9.66（1H, 一重線）, δ9.14（1H, 一重線）, δ7.35（2H, 二重線）, δ6.69（2H, 二重線）, δ1.99（3H, 一重線）.

（1） IRスペクトルの3200～3400 cm^{-1}の吸収に由来する部分構造を答えなさい。

（2） 化合物Aは二置換ベンゼンである。置換基の位置およびその根拠となるプロトンNMRのシグナルを答えなさい。

（3） 化合物Aの化学構造を書きなさい。

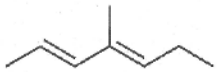
3．2-ペンタノンをEI法でイオン化させた際に生じるフラグメントイオンピークのうち、*m/z*値43、58および71に対応する化学構造を示しなさい。

（次のページに続く）

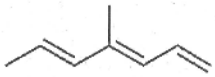
4．以下に示す各組の化合物は、紫外（UV）分光法によってどのように区別できるか。その理由とともに説明しなさい。

（1）

a

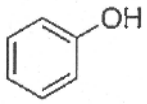


b

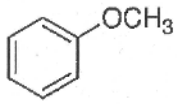


（2）

c



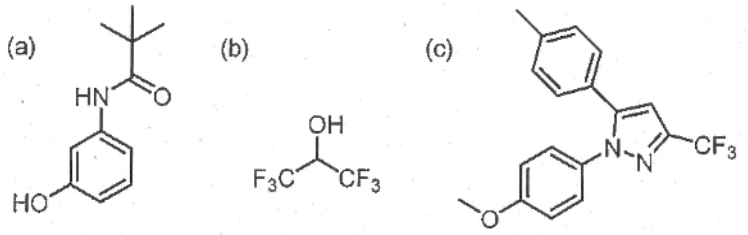
d



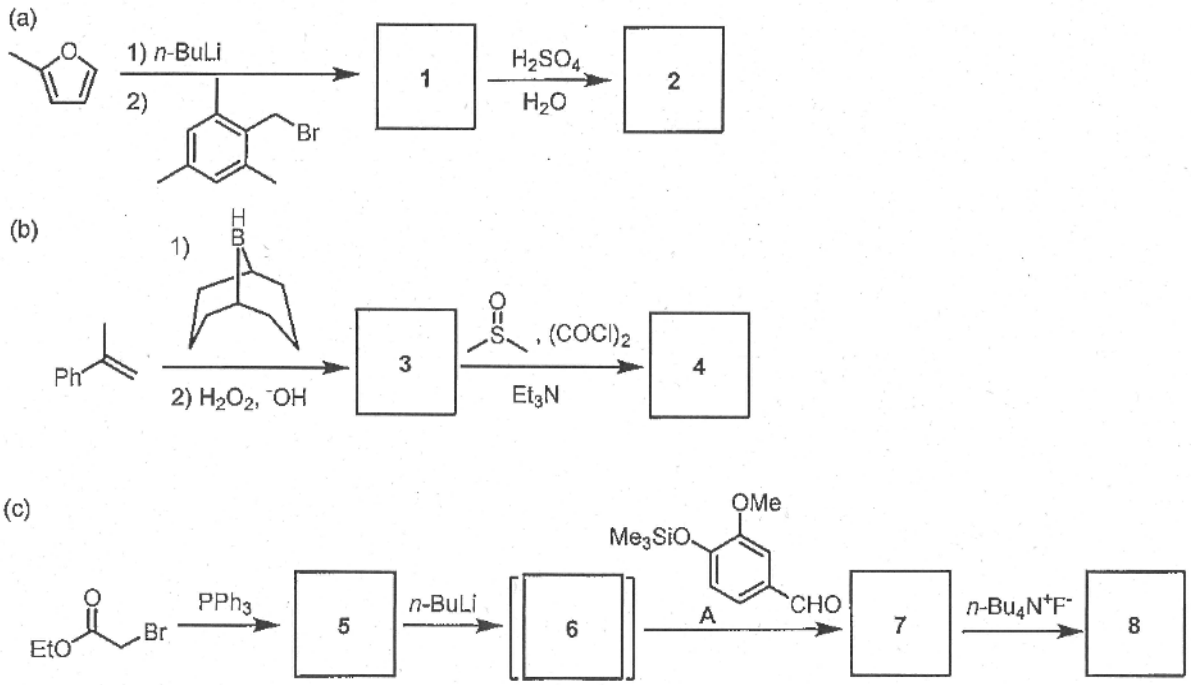
［2］

問２　次の問に答えなさい。

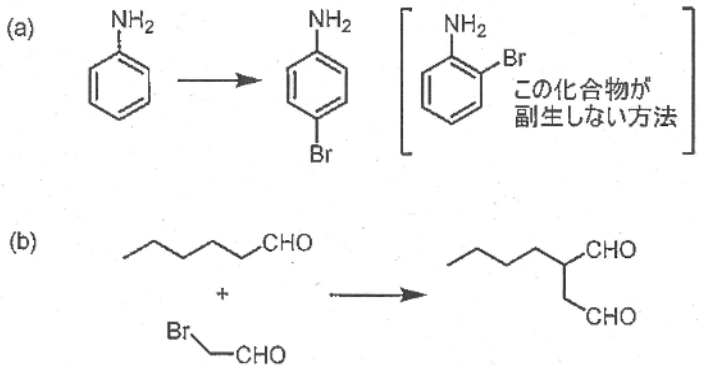
１．次の化学構造に含まれる官能基の中で、酸性もしくは塩基性を示す官能基はどれか。各化学構造を書いて、該当する官能基に酸性もしくは塩基性を明記するとともに理由を説明しなさい。該当する官能基が無いときは、その旨を示しなさい。



２．次の反応式に最も適切な化合物 **1**-**8** の化学構造を示しなさい。なお、**6** は単離せずに、試薬 **A** を加えることで **7** が生成する。また、**1** から **2** を合成する段階、**3** から **4** を合成する段階、ならびに **6** から **7** を合成する段階の反応機構を電子の流れを示す曲がった矢印を用いて説明しなさい。



３．与えられた出発物質から目的物を合成する方法を反応式で示しなさい。１工程とは限らない。



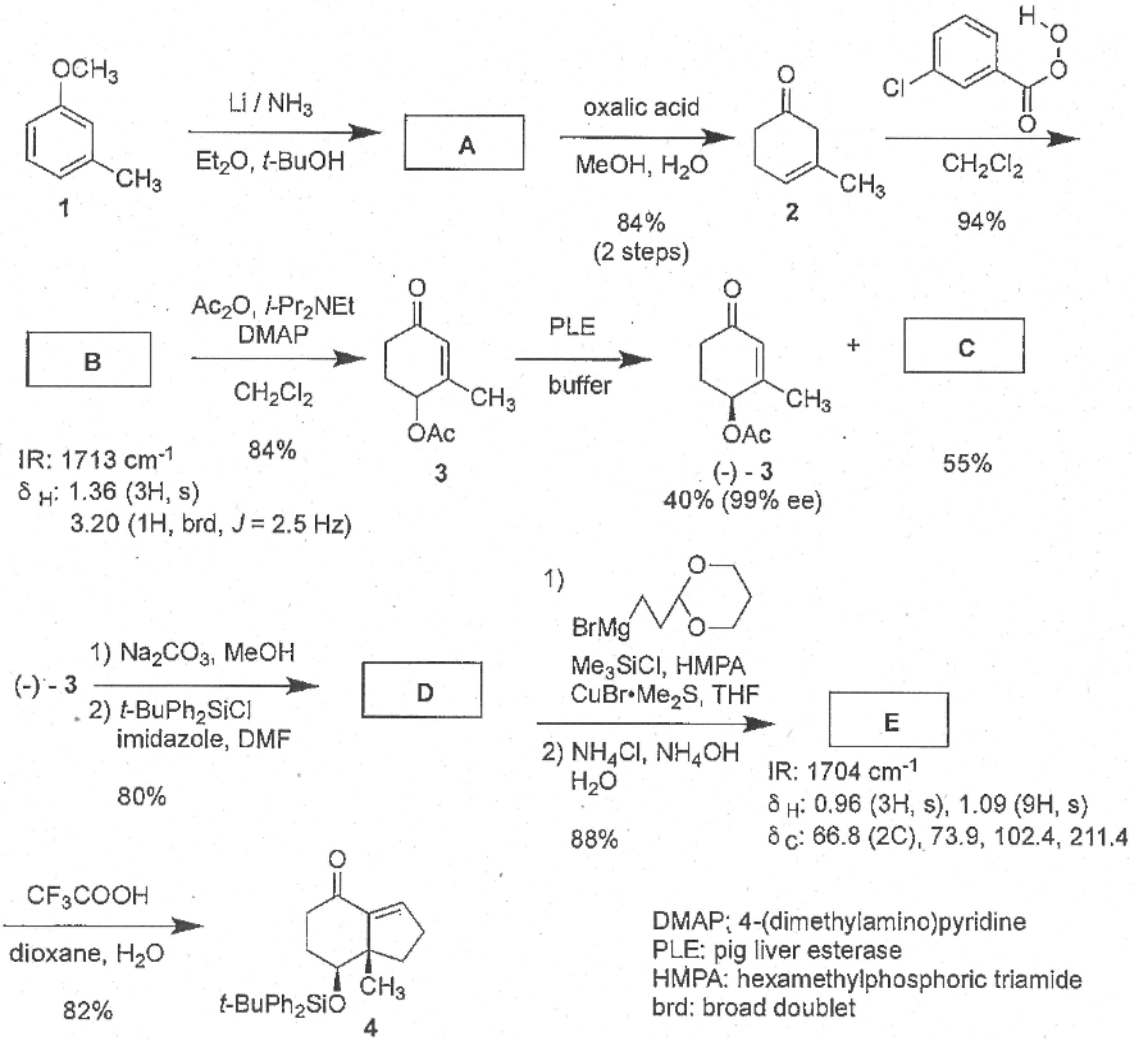
［2］

問３　以下に天然有機化合物の合成研究の一部分を示した。次の問に答えなさい。

１．　与えられたスペクトルデータを参考にして、化合物 A ～ E の空欄に当てはまる化学構造を書きなさい。

２．　化合物 **B** から **3** が生成する反応機構について、電子の流れを示す曲がった矢印を用いて示しなさい。

３．　化合物 **E** から **4** が生成する反応機構について、電子の流れを示す曲がった矢印を用いて示しなさい。



［3］

問１　次の文章を読んで、問（１）～（３）に答えなさい。

脂質二重層は細胞の膜の基本構造であり、膜がもつ障壁としての機能もこの構造に基づいている。膜の脂質分子は、疎水性領域と親水性領域との両方をもつ（　A　）である。膜の脂質分子のおもなものは、リン脂質、ステロール、（　B　）の３種類である。動植物の細胞の膜で最も豊富なリン脂質の１つであるホスファチジルコリンは、コリン、リン酸基、（　C　）、２本の（　D　）から構成される。

脂質二重層は柔軟な二次元の流動体であり、脂質二重層の流動性はその構成成分によって決まる。すなわち、リン脂質を構成する（　D　）の（　E　）と（　F　）や①コレステロールなどによって膜の流動性は調節されている。

（引用：Essential 細胞生物学　原書第５版　一部改変）

（１）文章中の（　A　）～（　F　）に当てはまる最も適した語句を答えなさい。
なお、（　E　）と（　F　）は順不同である。

（２）下線部①について、コレステロールは膜の流動性をどのように調節しているか、２行以内で説明しなさい。

（３）バターやラードなどの動物性油脂は室温で固体であるが、多くの植物油は室温でも液体である。この理由について、５行以内で説明しなさい。

［3］

問２　次の文章を読んで、問（１）～（３）に答えなさい。

真核細胞は、エンドサイトーシス（飲食作用）によって、液体とともに巨大分子や小型分子も常時取り込んでいる。一部の特殊化した細胞は、大型粒子やほかの細胞まで取り込む。取り込まれた物質には膜の成分も含まれ、エンドソームに送られ、さらに細胞膜に送られて再利用されるか、あるいはリソソームに送られて消化される。消化によって生じた代謝産物はリソソームから直接サイトゾルに運び出され、そこで使用される。

（引用：Essential 細胞生物学　原書第５版　一部改変）

（１）エンドサイトーシスは形成されるエンドサイトーシス小胞の大きさによって２種類に大別される。それら２つの過程について３行以内で説明しなさい。

（２）動物細胞で新しい膜をつくる際に必要となるコレステロールの取り込み・分解機構について６行以内で説明しなさい。

（３）リソソーム内腔の pH はどのようにして酸性に保たれているか、３行以内で説明しなさい。

［3］

問３　次の文章を読んで、問（１）～（３）に答えなさい。

神経細胞は、刺激を情報として受け取って興奮し、その興奮を遠方まで伝えるはたらきをもつ。神経細胞と他の神経細胞等との間の興奮の伝達はシナプスで行われる。情報が伝達される方向に基づき、シナプスの前側にある細胞をシナプス前細胞、後側にある細胞をシナプス後細胞とよぶ。①シナプス前細胞で発生した活動電位は、軸索を伝わって、その終末に到達する。②軸索終末に活動電位が到達すると、神経伝達物質がシナプス間隙に放出される。シナプス後細胞に興奮を伝えるシナプスを興奮性シナプス、③抑制を伝えるシナプスを抑制性シナプスという。

（１）下線部①について、シナプス前細胞において活動電位はどのようにして発生するか、５行以内で説明しなさい。

（２）下線部②について、軸索終末に活動電位が到達すると、神経伝達物質がシナプス間隙に放出される過程の名称を答えなさい。またこの過程を６行以内で説明しなさい。

（３）下線部③について、抑制性シナプスがシナプス後細胞にどのようにして抑制を伝えるか、５行以内で説明しなさい。

［3］

問４　問（1）～（4）に答えなさい。

（1）細胞傷害性 T 細胞が標的細胞を認識する機序について、３行以内で説明しなさい。ただし、次の２つの語句を必ず説明に用いることとする。

【語句】T 細胞抗原受容体、MHC クラス I

補足事項:MHC クラス I は、主要組織適合遺伝子複合体クラス I のことを指す。

（2）細胞傷害性 T 細胞が標的細胞を攻撃し、除去する機序について、６行以内で説明しなさい。ただし、次の４つの語句を必ず説明に用いることとする。

【語句】パーフォリン、グランザイム、Fas、Fas リガンド

（3）次の文の（　A　）に当てはまる適切な語句を答えなさい。
免疫系は過剰な活性化や正常細胞への不必要な攻撃を抑制する制御機構を備えており、これを（　A　）という。T 細胞の（　A　）においては、CTLA-4 や PD-1 が重要な役割を果たしている。

（4）ヒト型抗ヒト PD-1 モノクローナル抗体であるニボルマブは、PD-1 とそのリガンド（PD-L1）との結合を妨げることで抗腫瘍効果を発揮する。免疫系を介するがん細胞の排除をニボルマブが促進する機序について、６行以内で説明しなさい。ただし、次の４つの語句を必ず説明に用いることとする。

【語句】細胞傷害性 T 細胞、がん細胞、PD-1、PD-L1

下書き用紙

25字×32行＝800字