

京都大学大学院工学研究科

化学系（創成化学専攻群）修士課程

平成24年度入学資格試験問題

(平成23年8月22日)

専門科目

<<200点>>

注意：問題は全部で5題あります。計2題を選択しなさい。この問題冊子の本文は15ページあります。解答はすべて解答冊子の指定された箇所に記入しなさい。

(試験時間 16:00~17:30)

問題 I (100点) (無機化学・選択問題)

問1 次の文章を読んで下記の問い合わせに答えよ。

地球の地殻において最も多い元素はOであり、次に多い元素はSiである。これらの元素の多くは、地殻において二酸化ケイ素(SiO_2)として存在する。 SiO_2 には、圧電材料である_(a) SiO_2 や光ファイバーの主成分である_(b) SiO_2 が知られている。 SiO_2 は、常温・常圧ではSi原子を中心とする四面体構造がO原子を介して連なる構造をしているが、_(c)温度や圧力等の条件により多様な結晶相が存在する。 SiO_2 は絶縁体であるが、太陽電池材料として知られているSiはアであり、ダイヤモンド型構造の結晶Siやアモルファス状態のSiが広く利用されている。固体中で多数の原子軌道が重なり合うと、エネルギー準位が接近した多くの分子軌道ができ、事実上連続したエネルギー帯が形成される。例えば、Siの基底状態での最外殻の電子配置はイで、結晶Siでは4つのウ軌道を形成している。正四面体の中心に位置するSiは、正四面体の各頂点に位置するSiと結合することで、8個の電子で満たされた4つの結合性軌道と電子の存在しない4つの反結合性軌道を形成し、Si原子が多数になるとそれぞれの軌道は帯を形成する。この結合性軌道の帯をエと呼び、反結合性軌道の帯をオと呼ぶ。エとオとの間にはカと呼ばれる電子がとどまることができない領域が存在する。

地殻で三番目に多い元素はAlである。Alの代表的な酸化物には酸化アルミニウム(Al_2O_3)がある。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ は、キ型構造をとり、 O^{2-} の六方最密充填配列で八面体隙間の2/3を Al^{3+} が占める。_(d) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ （無色）と少量の Cr_2O_3 （暗緑色）とが固溶体をつくるとルビーと呼ばれる赤色の結晶ができる。この結晶は、1960年にはじめてクが確認された結晶として有名である。また、_(e) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中の Al^{3+} を少量の Ti^{3+} で置換した結晶でもルビーと同様にクが確認されている。

(1) 文中の空欄ア～クに当てはまる語句または電子配置を答えよ。

(2) 下線部(a)と(b)のX線回折測定を行った結果、得られた回折線に明らかな違いが観測された。得られた回折線にどのような違いが認められるかを簡潔に説明せよ。

(3) 下線部(c)を意味する適切な化学用語を記せ。

(4) 結晶Siの室温における格子定数は0.543 nmであり、Siの原子量は28.1である。結晶Siの密度を有効数字3桁で求めよ。計算過程も示せ。

(次頁へ続く)

(5) 下線部 (d) において, Cr_2O_3 は暗緑色であるにもかかわらず, ルビーが赤色に見える理由を述べよ。

(6) 右図は下線部 (e) の八面体結晶場における $e_g \leftarrow t_{2g}$ 遷移に起因する吸収スペクトルである。この結晶の配位子場（結晶場）安定化エネルギーを kJ mol^{-1} を単位とし, 有効数字 3 術で求めよ。計算過程も示せ。ただし, プランク定数は $6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}$, 光速度は $3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ である。

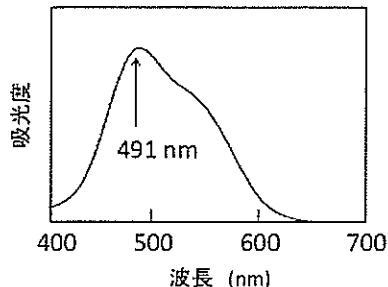


図 吸収スペクトル

問2 次の文章を読んで下記の問い合わせに答えよ。

ペロブスカイト型構造は, ABX_3 組成の代表的な結晶構造の一つである。この構造は ア 個の X イオン（陰イオン）で囲まれた A イオン（陽イオン）と イ 個の X イオンで囲まれた B イオン（陽イオン）とをもつ立方晶系の構造である。A イオンの単純立方格子の体心に B イオン, また, 面心に X イオンが配置する。格子定数を a とし, 陽イオン A, B, および陰イオン X のイオン半径をそれぞれ r_A , r_B , r_X とすると, 理想的な立方晶ペロブスカイト型構造では, 次の関係式が導かれる。

$$r_A + r_X = \frac{a}{\boxed{\text{ウ}}}, \quad r_B + r_X = \frac{a}{\boxed{\text{エ}}}$$

ペロブスカイト型構造のひずみを示す指標としてトランスファクター (t) が使用され, 以下のように定義される。

$$t = \frac{r_A + r_X}{\boxed{\text{ウ}} (r_B + r_X)}$$

$0.9 < t < 1.1$ では立方晶ペロブスカイト型構造, $0.7 < t < 0.9$ では正方晶（または斜方晶）ペロブスカイト型構造, $t < 0.7$ ではイルメナイト型構造がそれぞれ安定であると経験的に知られている。これまでに多くのペロブスカイト系酸化物が圧電性, 強誘電性, 高温超伝導性などの興味深い機能を示すことが報告されている。なかでも, チタン酸バリウム (BaTiO_3) は, (a) 約 120°C を境に高温で常誘電相, 低温で強誘電相に転移することが知られており, 室温において自発分極を有するため, コンデンサーやサーミスターなどの電子部品に利用されている。

(次頁へ続く)

スピネル型構造の酸化物は、一般に $A^{2+}B_2^{3+}O_4$ で表され、酸化物イオンが立方最密充填配列をとり、その [オ] 面体間隙を A^{2+} が占め、かつ [カ] 面体間隙を B^{3+} が占有するものを正スピネル、 B^{3+} の半分が [オ] 面体間隙を占め、残りの半分の B^{3+} と A^{2+} が [カ] 面体間隙を占有するものを逆スピネルと呼ぶ。 Fe_3O_4 は逆スピネル構造をとり、酸化物イオンを介した [キ] と呼ばれる機構によってフェリ磁性を示すと考えられている。

- (1) 文中の空欄 [ア] ~ [キ] に当てはまる適切な数値または語句を記入せよ。
- (2) $BaTiO_3$ が室温において自発分極を示す理由を簡潔に説明せよ。
- (3) 下線部 (a) の温度を意味する適切な化学用語を記せ。
- (4) 以下に示すイオン半径の表を用いて、 $SrTiO_3$ の結晶構造を推定せよ。計算過程も示せ。

イオン	配位数	イオン半径 (pm)	イオン	配位数	イオン半径 (pm)
Sr^{2+}	6	118	Ti^{4+}	4	42
Sr^{2+}	8	126	Ti^{4+}	6	61
Sr^{2+}	12	144	Ti^{4+}	8	74
Ti^{2+}	6	86	O^{2-}	—	140
Ti^{3+}	6	67			

- (5) Fe_3O_4 が比較的高い電気伝導度を示す理由を簡潔に説明せよ。
- (6) Fe_3O_4 がフェリ磁性を示す理由について、構成する磁性イオンの磁気モーメントの配列の観点から簡潔に説明せよ。

問題 II (100点) (分析化学・選択問題)

以下の問題において、 $[X]$ は化学種 X のモル濃度を、単位 M は mol dm^{-3} を、単位 L は dm^3 を表す。また、すべての溶質の活量係数は 1 とみなせるものとする。

問 1 次の文章を読んで、それに続く問い合わせに答えよ。なお、必要があれば気体定数 $R = 8.31 \text{ V C K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、ファラデー定数 $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ を用いること。また、実験温度は全て 25.0°C とする。

ある金属錯体 $\text{ML(}\text{Red}\text{)}$ が水溶液中で一電子酸化されると、安定な酸化体 ML(Ox) を生成し、その標準酸化還元電位は 0.264 V である。また、 $\text{ML(}\text{Red}\text{)}$ の水溶液のモル吸光係数は、波長 480 nm 及び 644 nm においてそれぞれ $9.82 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 及び $2.42 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ である。

0.100 mM の $\text{ML(}\text{Red}\text{)}$ の水溶液を、(A) 3 電極方式の定電位電解法により電位 0.500 V で定量的に電解したのち、電解された溶液を光路長 1.00 cm の (B) 光学セルに移して吸光測定を行った。その結果、波長 480 nm 及び 644 nm でそれぞれ 0.462 及び 0.894 の吸光度が観測された。

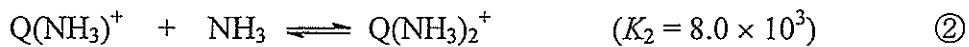
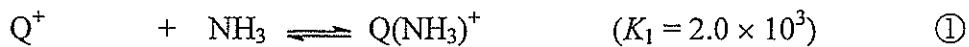
- (1) 下線部(A)について、定量的に電解が完了したことを確認するための一般的な方法を簡潔に述べよ。
- (2) 下線部(A)について、電位 0.500 V で定電位電解を行うと $\text{ML(}\text{Red}\text{)}$ がほぼ完全に ML(Ox) に酸化される。このときの $\text{ML(}\text{Red}\text{)}$ と ML(Ox) の濃度比を計算せよ。
- (3) ML(Ox) の 波長 480 nm 及び 644 nm におけるモル吸光係数をそれぞれ計算せよ。

(次頁へ続く)

- (4) 0.100 mM の ML(Red) の溶液を 0.264 V で定量的に電解したのち吸光測定を行うと、波長 480 nm 及び 644 nm で観測される吸光度はそれぞれいくらか計算せよ。
- (5) 0.100 mM の ML(Red) の溶液を一定電位で定量的に電解した結果、波長 644 nm における吸光度は 0.620 になった。このときの電解電位を計算せよ。また、電解に要した電気量は何 C か計算せよ。
- (6) 0.100 mM の ML(Red) の溶液を標準酸化還元電位に近いいくつかの異なる電位で電解する。その結果得られる吸収スペクトルを重ね書きすると、波長 480 ~644 nm の間に等吸收点が観測される。その理由を説明せよ。
- (7) 下線部(B)の光学セルに関して、吸光測定と蛍光測定においては通常異なったものが用いられる。それぞれのセルの特徴を簡潔に述べよ。

(次頁へ続く)

問2 水溶液中での1価の金属イオン (Q^+) とアンモニアとの錯生成反応が次のような2段階反応で表されるとする。ただし、水和は無視する。



ここで、 K_1, K_2 はそれぞれ次式で定義される逐次生成定数である。

$$K_1 = \frac{[Q(NH_3)^+]}{[Q^+][NH_3]}, \quad K_2 = \frac{[Q(NH_3)_2^+]}{[Q(NH_3)^+][NH_3]}$$

以下の問い合わせよ。

- (1) 式 ① 及び ② をまとめた全反応を表す式を書き、全生成定数 K を求めよ。
- (2) 0.160 M NH_3 と 0.020 M $Q(NH_3)_2^+$ とを含む水溶液 50.0 mL に、 4.0×10^{-6} M KI 水溶液 50.0 mL を混合した。このとき、 QI が沈殿するかどうか根拠（計算過程）を明示して述べよ。ただし、 QI の溶解度積定数 $K_{sp} = 5.0 \times 10^{-16}$ とする。
- (3) 0.500 M NH_3 水溶液 50.0 mL に、 5.0×10^{-3} M QNO_3 水溶液 50.0 mL を混合した。混合溶液中に存在する Q を含む3種の化学種（イオン）の濃度をそれぞれ計算せよ。なお、 QNO_3 は水溶液中で Q^+ と NO_3^- とに完全解離する。

問題III (100点) (高分子合成・選択問題)

問1 次の文を読み、以下の問(1)～(5)に答えよ。

合成高分子の多くは、ナフサから得られるモノマーを重合して合成されている。ナフサから最も多量に生産されるビニルモノマーはエチレンである。(A)エチレンの主な重合法は2種類あり、それぞれから得られるポリマーはその特性や用途が異なる。また、エチレンからエチルベンゼンを経て合成されるアは、(B)様々な重合法で重合可能なビニルモノマーであり、そのポリマーは食品容器や家電製品などに利用されている。イも、エチレンを原料として合成されるビニルモノマーであり、このモノマーは(C)水を媒体とする不均一系で重合されることが多い。このポリマーの主な用途は水道管などであるが、可塑剤を混ぜることで、軟質性樹脂として用いられることもある。

また、エチレンに次いでナフサから多く生産されるビニルモノマーはウである。ウのポリマーは、エ重合で合成され、立体規則性がオタクチックであるために、高耐熱性や高剛性が要求される生活用品や自動車部品などに用いられている。興味深いことに、ウより炭素数が一つ多いモノマーであるカは、ウとは全く異なる重合性を示し、AlCl₃などの酸性触媒を用いるキ重合でポリマーになり、合成ゴムとして利用されている。

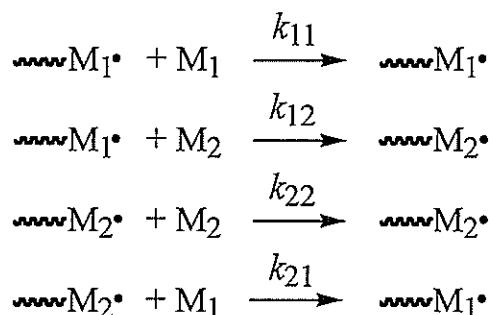
一方で、原油の枯渇問題やCO₂増加問題が深刻になるにつれ、ナフサを原料としないポリマー合成が注目されている。中でも、とうもろこしなどの植物を原料として得られるク(分子式 C₃H₆O₃)のポリマーは、クの(D)環状二量体を用いた開環重合で合成されることが多く、植物由来樹脂として実用化されつつある。

- (1) 空欄ア～クにあてはまる適切な語句を記せ。
- (2) 下線部(A)の2種類の重合法を、ポリマー構造や特性と関連させて説明せよ。
- (3) 下線部(B)について、アをアニオン重合する場合の代表的な開始剤を示し、開始反応、生長反応を式で表せ。
- (4) 下線部(C)の代表的な重合法を二つ挙げ、両重合法における開始剤の溶解性の違いを述べよ。
- (5) 下線部(D)の開環重合で合成されることが多い理由について、クを直接重合する方法との違いから説明せよ。

(次頁へ続く)

問2 ラジカル共重合について、次の文を読み、以下の問（1）～（3）に答えよ。

2種のモノマー M_1 と M_2 のラジカル共重合において、各モノマーに由来するラジカルを末端に持つ生長種をそれぞれ $\sim\sim M_1^\bullet$ と $\sim\sim M_2^\bullet$ と表すと、生長反応は4種類あって下記のように表される。



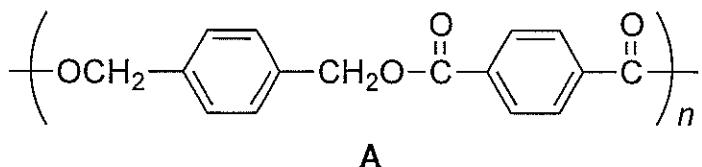
ここで、 k_{ij} ($i, j = 1, 2$) は各生長反応の速度定数であり、添字 i は生長種の種類を、添字 j はこれと反応するモノマーの種類を表す。

- (1) M_1 および M_2 に関する「モノマー反応性比」 r_1 および r_2 を数式で記せ。
- (2) M_1 がメタクリル酸メチル (MMA), M_2 がスチレンのとき、 $r_1 \sim 0.5$ および $r_2 \sim 0.5$ となった。この場合、 $\sim\sim M_1^\bullet$ および $\sim\sim M_2^\bullet$ との生長反応における、スチレンに対する MMA の相対反応性はどのようになるかを示し、その理由を各モノマーの構造と関連させて簡潔に述べよ。
- (3) MMA とスチレンとは異なるモノマーの組み合わせについて、 $r_1 \sim 0$ および $r_2 \sim 0$ となった。一般に高分子の主鎖に沿う繰返し単位 (モノマー単位) の配列順序を「連鎖配列」(シークエンス) と呼ぶが、この共重合における共重合体の連鎖配列はどのようになるか、理由を付して簡潔に述べよ。

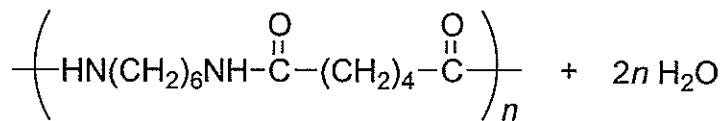
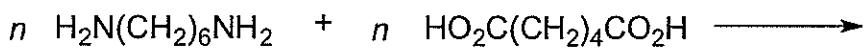
(次頁へ続く)

問3 以下の問（1）～（4）に答えよ。

- (1) 有機化合物 $C_8H_{10}O_2$ と、ハロゲンを含まない中性の有機化合物 **1** との重縮合により、ポリエステル **A** を合成する反応式を例にならって記せ。



例

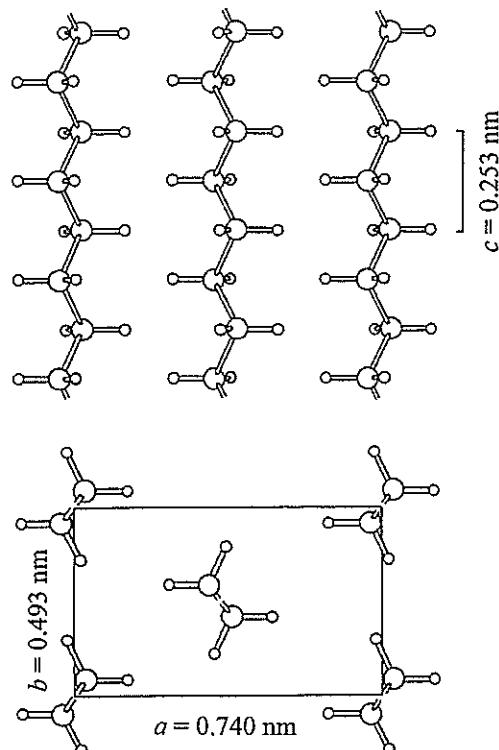


- (2) (1)の重縮合で、高分子量の **A** を収率良く得るための方策を二つ記せ。なお、 $C_8H_{10}O_2$ と **1** の純度は十分に高く、両化合物は等モル量を用いるものとする。
- (3) 有機化合物 $C_8H_8Br_2$ と、有機化合物の塩 **2** との重縮合により、**A** を合成する反応式を上記の例にならって記せ。
- (4) 有機溶媒中の (3) の重縮合は、**2** が難溶性のため、効率的には進行しない。高分子量の **A** を収率良く得るための方策を一つ記せ。

問題IV (100点) (高分子物性・選択問題)

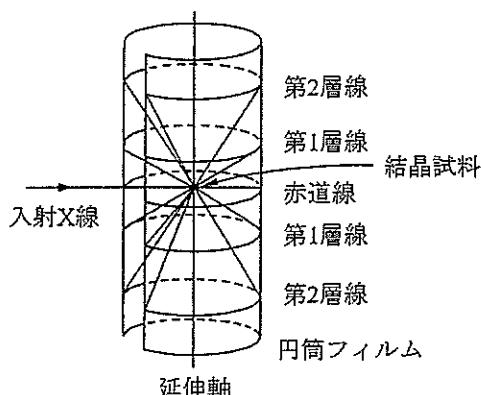
問 1 次の文章(a), (b)を読んで、それに続く問(1)～(6)に答えよ。解答はそれぞれ所定の解答欄に記入せよ。ただし、原子量は、C=12.0, H=1.00とし、アボガドロ定数は $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ とする。

(a) ポリエチレンは結晶性高分子であり、希薄溶液から徐冷することにより単結晶を得ることができる。室温でのポリエチレンの結晶構造は、右図に示すように、 a 軸が0.740 nm, b 軸が0.493 nm, ① c 軸が0.253 nmの格子定数をもつ斜方晶であることがX線回折により明らかにされている。単位格子内には、分子鎖が (ア) 本存在し、CH₂単位は (イ) 個含まれている。したがって、結晶の密度 ρ_c は (ウ) g cm⁻³と計算される。一般に結晶性高分子の固体試料は結晶部分と非晶部分から構成されるため、その密度 ρ は、 ρ_c よりも小さく、非晶部分の密度 ρ_a より大きい。すなわち②結晶化度は一般に100%未満の値をとる。



(1) (ア)～(ウ)の空欄に適切な数値を入れよ。

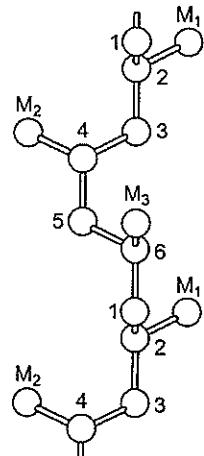
(2) 下線部①に関して、 c 軸方向の高分子鎖の繰り返し周期（纖維周期）は、延伸配向した試料の延伸軸に垂直にX線を入射して得られる纖維図形から評価することができる。測定には右図のような円筒フィルムが用いられ、層線上に回折点が観測される。X線の波長を λ 、円筒フィルムの半径を r 、第1層線と赤道線の間隔を S として、纖維周期を表す式を記せ。



(3) 下線部②に関して、結晶性高分子固体試料の結晶化度は、 ρ , ρ_c , ρ_a を用いて表せる。次の(i), (ii)に答えよ。

(次頁へ続く)

- (i) 結晶部分の体積分率 x_v として定義した結晶化度を導出せよ。導出の過程も記せ。
- (ii) 結晶部分の体積分率 x_v として定義した結晶化度と重量分率 x_m として定義した結晶化度との関係を式で示せ。
- (b) ポリプロピレンは、立体規則性の違いによって三種類に分類することができる。このうち (エ) ポリプロピレンと (オ) ポリプロピレンは結晶性高分子であり、(カ) ポリプロピレンは非晶性高分子である。
- ポリエチレンとポリプロピレンの主鎖のコンホメーションの違いについて、モデル化合物に着目して考える。ポリエチレンのモデル化合物としてブタンを考えると、③ ブタン中央の C-C 結合周りの回転角に対して回転異性体が存在するが、そのうち二面角が 180 度の (キ) が最も安定である。 したがって、主鎖のコンホメーションがすべて (キ) 構造のときに最小のエネルギーであり、(a) で述べた結晶構造に一致する。一方、(エ) ポリプロピレンのモデル化合物である 2,4-ジメチルペンタンのメソ体では、2,3 位および 3,4 位の C-C 結合周りのコンホメーションがともに (キ) の構造では 2,4 位のメチル基の立体障害により不安定であり、(キ) と (ク) が隣り合ったコンホメーションが最も安定である。したがって、(エ) ポリプロピレンでは、(キ) と (ク) の繰り返しの結果、右図のように、④ 繊維周期あたりモノマーユニットを 3 個含む 1 回巻きのらせん構造をとる。



- (4) (エ) ~ (ク) の空欄に適切な語句を答えよ。
- (5) 下線部③に関して、ブタン中央の C-C 結合周りの回転角を横軸 (0~360 度) に、回転ポテンシャルエネルギーを縦軸 (任意の単位) にとった概略図を、ポテンシャルのすべての極小値に相当する回転異性体のニューマン投影図とともに図示せよ。
- (6) 下線部④に関して、らせんの軸方向からみた分子構造を、上図の表式にならい図中の記号と対応づけて図示せよ。ただし、図中の 1~6 は繊維周期に含まれる主鎖炭素を、M₁~M₃ は側鎖メチル基を表している。

(次頁へ続く)

問2 溶液中の高分子の拡がり、固有粘度に関する以下の問い合わせよ。

図1は溶液中の屈曲性高分子の平均二乗回転半径 $\langle S^2 \rangle$ の分子量 M に対する両対数(常用対数)プロットを示す。AとBは同じ高分子に対し、異なる溶媒を用いたときのデータを示す。定数 K 、 α を用いて

$$\langle S^2 \rangle = KM^\alpha$$

と表したとき、Aにおいては $\alpha = \boxed{\text{(ア)}}$ であり $\boxed{\text{(イ)}}$ 溶媒に溶解した場合、Bにおいては $\alpha = \boxed{\text{(ウ)}}$ であり $\boxed{\text{(エ)}}$ 溶媒に溶解した場合であることが分かる。

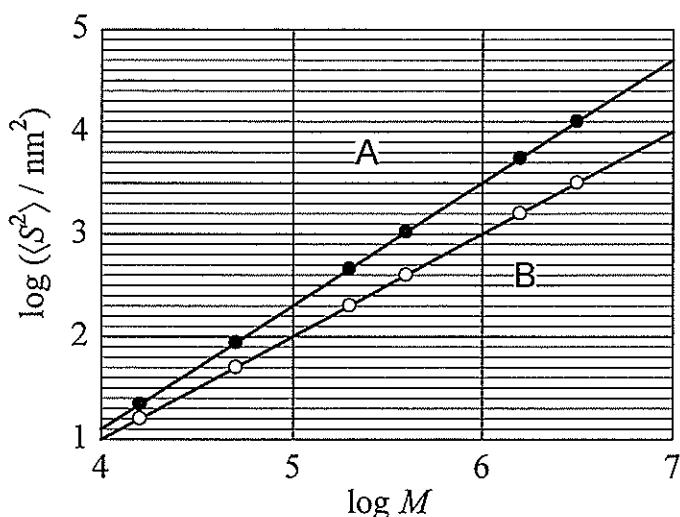


図1

Aの溶液中では高分子鎖を構成する要素(セグメント)間に $\boxed{\text{(オ)}}$ がはたらき、Bの溶液中に比べて鎖は $\boxed{\text{(カ)}}$ ている。これを $\boxed{\text{(キ)}}$ 効果とよぶ。一方、①Bの溶液中ではセグメント間に見かけ上 $\boxed{\text{(オ)}}$ も $\boxed{\text{(ク)}}$ もはたらかない。

上の高分子-溶媒系の固有粘度 $[\eta]$ を M に対して両対数プロットしたときも直線関係が得られ、定数 K' 、 β を用いて次式のように表すことができる。

$$[\eta] = K'M^\beta$$

一方、分子量 M 、体積 V の球状粒子の $[\eta]$ は次式で表されることが知られている。

$$[\eta] = \frac{5N_A}{2} \frac{V}{M}$$

式中の N_A はアボガドロ定数を表す。よって、屈曲性高分子の $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ が球状粒子の半径と等価であると考えると、屈曲性高分子の $[\eta]$ を $\langle S^2 \rangle$ を用いて

(次頁へ続く)

$$[\eta] = \boxed{\quad} (\text{ケ})$$

と表すことができる。これより、Aの系に対しては $\beta = \boxed{\quad} (\text{コ})$ 、Bの系に対しては $\beta = \boxed{\quad} (\text{サ})$ となることが予想される。

- (1) 上の文中の(ア)～(サ)の空欄に適切な語句(数値、式を含む)を入れよ。
- (2) 下線部①の状態を実現するためには、溶媒の種類だけでなく、温度も規定する必要がある。この温度を決める方法として (a)浸透圧実験による方法、(b)雲点測定による方法、がある。それぞれの方法について簡潔に説明せよ。ただし、この系は上限臨界共溶温度を持つものとする。

問題V (100点) (生化学・選択問題)

問1 次の文章を読み、それに続く問いに答えよ。

生体膜の基本成分は、脂質とタンパク質である。SingerとNicolsonは、生体膜は脂質二分子膜中に種々のタンパク質が埋め込まれた構造をしているというアモデルを提案した。脂質の一種である脂肪酸は親水性部と疎水性部をあわせもつ。このような分子をイ分子と呼ぶ。イ分子を水中に分散させると、分子形状や親水性-疎水性バランスにしたがって種々の集合体が形成される。代表的なものとして、一本の疎水性鎖を有する脂肪酸ナトリウム塩などから形成される(a)ミセルや、二本の疎水性鎖を有するリン脂質から形成される(b)リポソームが挙げられる。リポソームは生体膜モデルとしてよく研究されている。(c)脂質二分子膜には相転移があり、相転移温度以上では流動性のあるウ状態だが、それ以下の温度では流動性の失われたエ状態となる。流動性のある状態で、二分子膜の同じ面での脂質分子の拡散をオといい、一方、二分子膜の反対面へ脂質分子が移動することをカという。

- (1) ア～カの空欄に適當な語句を入れよ。
- (2) 下線部(a)と(b)の構造をそれらの違いがわかるように図示して説明せよ。
- (3) 下線部(c)について、脂質分子の炭化水素鎖の長さおよび飽和度と相転移温度との関係をそれぞれ説明せよ。

(次頁へ続く)

問2 次の問い合わせに答えよ。

- (1) タンパク質はアミノ酸を構成要素として階層的に構築された三次元構造を有する機能性高分子である。タンパク質本来の構造が変化しその機能を失うことをタンパク質の変性と呼ぶ。このタンパク質の変性につながる要因を二つ挙げ、それらの作用機構を簡潔に説明せよ。
- (2) デオキシリボ核酸(DNA)は遺伝情報の貯蔵の主役であり、様々な要因によりDNAが損傷されれば、遺伝情報が変化する場合がある。このようなDNAの損傷を引き起こす要因を二つ挙げ、それらの変異の様式を簡潔に説明せよ。

問3 次の文章を読み、それに続く問い合わせに答えよ。

マクロファージは血液中の白血球の一種であり、生体内に侵入した細菌、ウイルス、死んだ細胞などの異物を貪食し、消化する。このように細胞内へ物質を取り込む仕組みを総称してアというが、取り込む物質の性質やその機構の違いから、様々な経路が見つかっている。マクロファージに取り込まれた異物を含む小胞をファゴソームといい、細胞質内でこの小胞はイと融合する。イ内では、ウ条件下で働くカテプシンDなどの(a)加水分解酵素が作用して、取り込んだ異物は分解される。

マクロファージは、抗原提示や炎症性サイトカイン産生能をもち、免疫を活性化することにより、異物の排除を促進する。その一つとして、炎症性サイトカインに遊走され炎症部に集まつた(b)白血球の一種である好中球は、酸素をエして、オを产生する。この反応には、細胞内の酸化還元反応が関わっている。ミトコンドリアでは、ニコチンアミドアデニジヌクレオチド(NADH)から電子伝達系を介して電子が酸素へ受け渡され、カ濃度勾配が形成される。この結果、キによりクが合成される。一方、ニコチンアミドアデニジヌクレオチドリン酸(NADPH)は、エ的生合成による脂肪酸などの產生に必要である。

- (1) ア～クの空欄に適切な語句を入れよ。
- (2) 下線部(a)について、加水分解酵素が細胞質内で作用しない理由を50字程度で説明せよ。
- (3) 下線部(b)について、活性化された好中球では、ペントースリン酸経路への代謝流量が増加する。この理由を150字程度で説明せよ。