

2025 年度 高知大学大学院総合人間自然科学研究科
理工学専攻(修士課程)第1次募集入学試験

< 一般選抜 >
理工学専攻 化学生命理工学コース

専門科目

問題冊子

試験時間 120分

問題冊子… 全 13 枚(表紙を含む)

次の7科目から3科目を選択解答すること。

試験科目	問題用紙の枚数
分析化学	1 枚
無機化学	1 枚
物理化学	1 枚
有機化学	2 枚
分子生物学	2 枚
生化学	3 枚
細胞機能学	2 枚

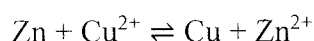
注 意 事 項

1. 試験開始の合図まで、この問題冊子を開かないこと。
2. 試験開始直後、問題冊子、解答冊子を確認すること。
3. 試験中に、問題冊子・解答冊子の印刷不鮮明、ページの落丁・乱丁等に気付いた場合、手を挙げて監督者に知らせること。
4. 解答した科目について、解答冊子の表紙の選択した科目欄に○印を記入すること。
5. 解答用紙の所定の受験番号欄のすべてに受験番号を記入すること。なお、解答用紙には、必要事項以外は記入しないこと。
6. 解答は、必ず解答用紙の指定された箇所に記入すること。
7. 解答冊子の各ページは、切り離さないこと。
8. 配付された解答冊子は、持ち帰らないこと。
9. 試験終了後、問題冊子は持ち帰ること。
10. 試験終了後、指示があるまでは退室しないこと。

(全 13 枚のうち 1 枚目)

1 イオン強度 0.25 の KH_2PO_4 及び Na_2HPO_4 の混合水溶液があるとする。そのとき、 KH_2PO_4 の濃度を x M, Na_2HPO_4 の濃度を y M とする。イオン強度 (0.25) の関係式を x 及び y を用いて示せ。(20点)

2 亜鉛イオン (Zn^{2+}) を含む水溶液に亜鉛極 (Zn) を、銅イオン (Cu^{2+}) を含む水溶液に銅極 (Cu) を浸し、両水溶液を塩橋で連結した。その後、亜鉛極と銅極を導線で接続することで電池が構成され、その電池反応は以下に示す通りである。この電池反応に関する以下の各問いに答えよ。(40点)



- (1) この電池の名称を答えよ。
- (2) 亜鉛極及び銅極での反応を半反応式で示せ。
- (3) この電池の電池式を示せ。
- (4) 亜鉛極における標準電極電位 (E_{Zn}) は -0.76 V, 銅極における標準電極電位 (E_{Cu}) は 0.34 V である。この電池の起電力 (E) を E_{Zn} および E_{Cu} で示せ。
- (5) Cu^{2+} の濃度を増やした場合、電池の E はどのようなになるかを答えよ。
- (6) Zn^{2+} の濃度を増やした場合、電池の E はどのようなになるかを答えよ。

3 0.55×10^{-4} M NaCl, 1.48×10^{-4} M MgCl_2 及び 2.5×10^{-4} M CaCl_2 を含む混合水溶液の処理に関する以下の各問いに答えよ。(40点)

- (1) H^+ 型の強酸性陽イオン交換樹脂を充填したカラムに、下線部の試料 150 mL を通液し、その後、超純水により内部を洗浄した。得られた溶出液を中和するために必要な水酸化ナトリウム水溶液 (1.00×10^{-2} M) の体積を計算過程とともに有効数字 3 桁で算出せよ。
- (2) OH^- 型の塩基性陰イオン交換樹脂を充填したカラムに、下線部の試料 150 mL を通液し、その後、超純水により内部を洗浄した。溶出液を中和するのに必要な硫酸 (1.00×10^{-2} M) の体積を計算過程とともに有効数字 3 桁で算出せよ。
- (3) 交換容量が 1.9 meq/g である H^+ 型のイオン交換樹脂と交換容量が 1.4 meq/g である OH^- 型のイオン交換樹脂を 20 g ずつ混合し、計 40 g をカラムに充填した。このカラムに下線部の試料を通液して得られる脱イオン水の体積を計算過程とともに有効数字 3 桁で算出せよ。

- 1 次の分子の立体的な構造を解答欄の例にならって非共有電子対を含めて図示し、両者の構造の違いを説明せよ。ただし、I の電子配置は、 $[\text{Kr}](4d)^{10}(5s)^2(5p)^5$ 、Xe の電子配置は、 $[\text{Kr}](4d)^{10}(5s)^2(5p)^6$ である。（30点）

(1) PF_5 と IF_5

(2) SF_4 と XeF_4

- 2 ヘリウムは単原子分子として存在するのに対し、水素は二原子分子を形成する。分子軌道エネルギー準位図を描き、その図をもとに両者の違いを説明せよ。（20点）

- 3 マンガンに関する以下の各問いに答えよ。（30点）

- (1) マンガンの取り得る酸化数を4つ挙げ、それぞれの化合物の例を答えよ。
- (2) $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ の電子状態と磁性について説明せよ。
- (3) $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ の水溶液の色の特徴とそのような色を示す理由について説明せよ。

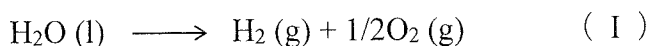
- 4 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ と $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ を水中で混合したときの反応について、以下の各問いに答えよ。（20点）

- (1) 反応生成物を答えよ。
- (2) この反応の機構の名称として最も相応しいものを以下から1つ選び、その反応の特徴について説明せよ。

D 機構 ・ A 機構 ・ I 機構 ・ $\text{S}_{\text{N}}1\text{CB}$ 機構 ・ 内圏機構 ・ 外圏機構

- (3) Cl^- が Br^- や I^- になると反応速度はどのように変化するかについて理由も含めて説明せよ。

- 1 水の分解反応は式 (I) で表すことができる。気体定数を $8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ として、以下の各問いに有効数字 3 桁で答えよ。計算過程も記せ。必要であれば表の値を用いてもよい。(60点)



物質	$\Delta H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S^\circ / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	- 285.83	69.91
$\text{H}_2(\text{g})$	0	130.684
$\text{O}_2(\text{g})$	0	205.138

- (1) 標準エンタルピー変化 (ΔH°) を求めよ。
- (2) 標準エントロピー変化 (ΔS°) を求めよ。
- (3) 標準ギブスエネルギー変化 (ΔG°) を求めよ。
- (4) 標準状態での圧平衡定数 (K_p) を求めよ。

- 2 標準状態における氷の融解熱が 5.98 kJ mol^{-1} であるなら、 1.00 mol の氷が融解したときのエントロピー変化を有効数字 3 桁で答えよ。計算過程も記せ。(20点)

- 3 反応速度定数 (k) とみかけの活性化エネルギー (E_a) の関係は、 A を定数としたアレニウスの式 (II) で表される。 E_a を実験的に求めるために必要な式変形を記述せよ。(20点)

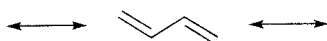
$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{II})$$

1 次の化合物の構造を描け。(20点)

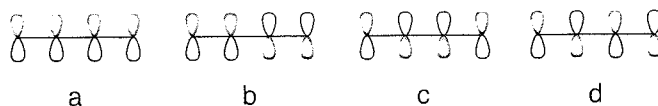
- | | |
|--|-----------------------------------|
| (a) <i>m</i> -chlorobenzoic acid | (b) methyl 3-oxobutanoate |
| (c) 4-cycloheptenol | (d) <i>N,N</i> -dimethylformamide |
| (e) (2 <i>S</i> ,3 <i>R</i>)-3-bromo-2-pentanol | |

2 1,3-ブタジエンに関して、以下の各問いに答えよ。(10点)

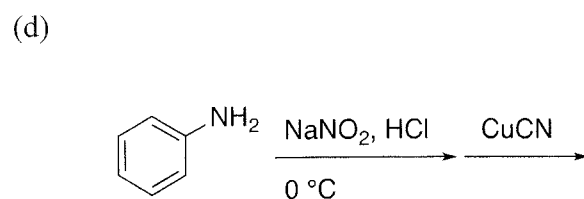
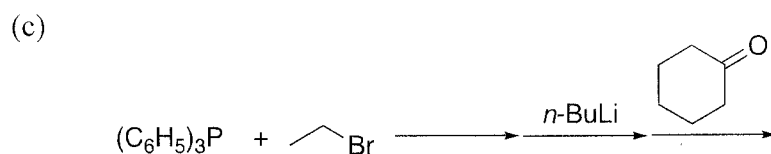
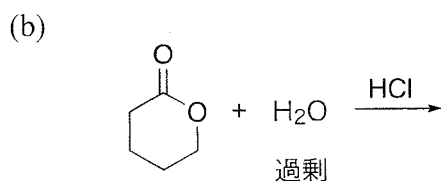
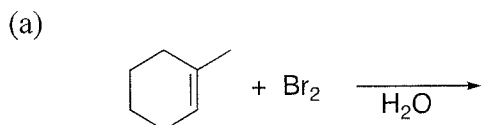
(1) 共鳴構造を描け。



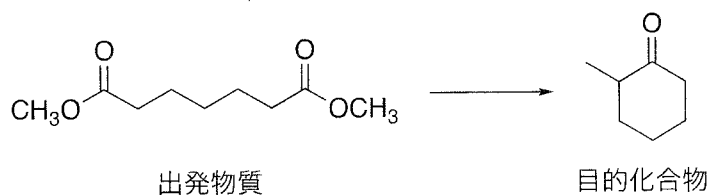
(2) HOMO と LUMO を以下の軌道から選び記号で示せ。



3 次の反応で得られる主生成物の構造を描け。ただし、立体化学が決まるものについては、その立体化学がわかるようにすること。ラセミ体得られる場合はエナントオマーの片方のみを描くだけで良い。(20点)

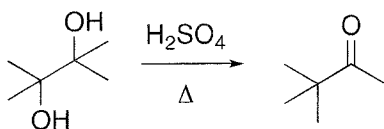


- 4 出発物質から目的化合物を得るための合成経路を、各段階で用いる試薬を含めて示せ。(10点)

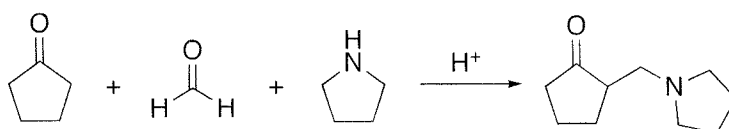


- 5 次の反応の機構を示せ。(40点)

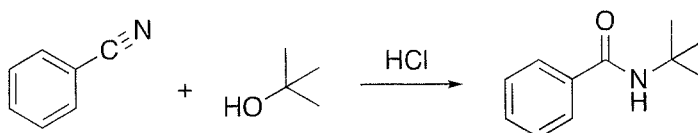
(a)



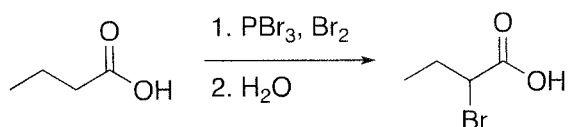
(b)



(c)



(d)



1 下記の (1) ～ (5) の実験計画は適切ではない。問題点を具体的に指摘せよ。対策までは考えなくてよい。(50 点)

- (1) ヒトのある遺伝子の調節領域におけるヒストン K9 のメチル化状態を調べたい。そのため、細胞から DNA を抽出・精製して、メチル化された配列を切ることのできない制限酵素で切断し、アガロースゲル電気泳動をした後サザンハイブリダイゼーションを行って、バンドの長さを調べることを計画した。
- (2) 大腸菌の cDNA ライブラリーを作りたい。そのため、細胞から RNA を抽出した後、ポリ (A) 配列を含む mRNA のみを精製し、二本鎖 cDNA を合成した後にプラスミドに組み込むことを計画した。
- (3) 大腸菌細胞を用いて、ヒトのタンパク質を合成したい。そのため、ヒトゲノムからコアプロモーターを含む完全長の遺伝子を単離して、これをプラスミドに組み込み、大腸菌細胞に導入することを計画した。
- (4) ショウジョウバエの神経母細胞の細胞分裂において、特定の遺伝子の mRNA が娘細胞に非対称的に (不均等に) 分配される仕組みを知りたい。そのため、この遺伝子の調節領域 (エンハンサーとコアプロモーターのみを含み、翻訳領域を含まない) に *LacZ* 遺伝子の翻訳領域を連結したレポーター遺伝子を作製し、ショウジョウバエ胚に導入して神経母細胞で発現させることを計画した。
- (5) 両生類の卵母細胞中の母性 mRNA は、受精前には翻訳されていないが、受精によって卵が活性化すると翻訳されてタンパク質となり、胚発生において重要な機能をもつ。そこで、受精とともに翻訳されるタンパク質を網羅的に同定したい。そのため、受精の前後のサンプルで DNA マイクロアレイ解析を行うことを計画した。

2 核酸の性質や機能に関する以下の問いに答えよ。(50 点)

(1) 生体内の DNA を構成する糖と 4 つの塩基, RNA を構成する糖と 4 つの塩基の名称を全て答えよ。

(2) DNA と DNA, RNA と RNA の二重らせん構造において, 対合する塩基の組み合わせを 3 つ答えよ。またそれぞれの対合で形成される水素結合の数を答えよ。

(3) 以下の[A]と[B]の 2 本鎖 DNA のうち, どちらが高い T_m (溶解温度) を持つと考えられるか記号で答えよ。またそう考える理由を答えよ。

[A]

CAACTGCAATCAATAGGCAC
GTTGACGTTAGTTATCCGTG

[B]

GGACAAGGTGGTGGCGACCA
CCTGTTCCACCACCGCTGGT

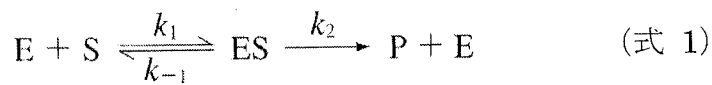
(4) アガロースゲル電気泳動で, DNA は陽極側と陰極側のどちらに移動するか答えよ。またその理由も答えよ。

(5) 核酸の濃度は 260 nm での吸光度で測定することができる。 T_m 値が 74°C 付近にある二重らせん DNA の水溶液の温度を 50°C から 90°C まで徐々に上げながら測定した吸光度の変化を, 50°C のときの相対的な吸光度を 1.0 として描け。またなぜそのような吸光度の変化が起きるのか答えよ。

(6) 生体内には, 翻訳されずに分子内二次構造を形成して役割を果たす RNA がある。そのような RNA の名称を 2 種類答え, それぞれがどのような役割をもつか答えよ。

1 ミカエリス・メンテン式の導出に関する以下の文章を読み、各問に答えよ。(50 点)

単純な 1 基質の酵素反応は次式で表すことができる。



ここで E は酵素, S は基質, ES は酵素-基質複合体, P は生成物を表し ($[E]$, $[S]$, $[ES]$, $[P]$ は各々のモル濃度を示す), k_1 , k_{-1} , k_2 は各々の反応における速度定数である。また, 反応の第一段階において, (k_{-1}/k_1) は「解離定数」とよばれ, 通常 K_s と示される。酵素反応速度 v は P の生じる速度であり, k_2 と $[ES]$ の積として表される。

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_2[ES] \quad (\text{式 } 2)$$

一方、ES ができる速度は、ES を生じる素反応と、ES が減る素反応の速度の差となる。

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1[E][S] - k_{-1}[ES] - k_2[ES] \quad (\text{式 } 3)$$

(式 3) はこのままでは解けないので、簡素化の仮定をおく。① $[S] \gg [E]$ の条件下では、反応のごく初期 (通常数ミリ秒) を除けば、基質が枯渇するまでは ES は定常状態にある、即ち $[ES]$ はほぼ一定値を保つ。

$$\frac{d[ES]}{dt} = 0 \quad (\text{式 4})$$

この仮定を応用するためには、速度論の式を実験的に測れる量で表す必要がある。通常、 $[E]$ や $[ES]$ を直接測ることはできないが、酵素の全濃度 $[E]_T$ なら測定できる。

$$[E]_T = [E] + [ES] \quad (\text{式 } 5)$$

これで反応速度式が計算できる。先ず (式 3) と (式 4) から,

$$k_1[\text{E}][\text{S}] = k_{-1}[\text{ES}] + k_2[\text{ES}] \quad (\text{式 } 6)$$

次いで (式 5) を変形し, $[E] = [E]_T - [ES]$ として (式 6) に代入すると,

$$\frac{([E]_T - [ES])[S]}{[ES]} = \boxed{} \quad (\text{式 } 7)$$

ここで (式 7) の右辺を K_M (ミカエリス定数) と定義すると, (式 7) は次式のようになる。

$$K_M [ES] = ([E]_T - [ES])[S] \quad (\text{式 8})$$

(式 8) を $[ES]$ について解くと, (式 9) が得られる。

$$[ES] = \frac{[E]_T [S]}{K_M + [S]} \quad (\text{式 9})$$

反応の初速度 v_0 は, (式 2) の $t=0$ のときなので,

$$v_0 = \left(\frac{d[P]}{dt} \right)_{t=0} = k_2 [ES] = \frac{k_2 [E]_T [S]}{K_M + [S]} \quad (\text{式 10})$$

また, 最大反応速度 $V_{\max}$ は ② $V_{\max} = k_2 [E]_T$ なので,

$$v_0 = \frac{V_{\max} [S]}{K_M + [S]} \quad (\text{式 11})$$

こうして酵素反応速度論の基本式, ミカエリス・メンテン式 (式 11) が得られる。

- (1) (式 1) の反応の第一段階 ($E + S$ と ES との平衡反応) において, $[S] = 0.25 K_M$ のとき, 酵素 $[E]$ の何%が基質を結合した状態で平衡化するか。尚, 計算の際, 反応の第二段階は考慮しないこととする。
- (2) (式 7) の右辺 (ミカエリス定数: K_M) を速度定数の関数で記せ。また, K_M は「最大反応速度の 1/2 の速度を与える基質濃度」と見なせるが, その理由を説明せよ。
- (3) 下線部①において, $[S] \gg [E]$ の条件下では, 反応中 $[ES]$ が一定であることを証明するには, どのような実験を行い, どのような結果が得られれば良いかを, 理由を示しつつ説明せよ。
- (4) 下線部②について, 最大反応速度が「 $k_2 [E]_T$ 」である理由を説明せよ。

2 以下の各問に答えよ。(50 点)

(1) 生物がタンパク質の合成に用いる α -アミノ酸は、基本的に 20 種類である。このうち、グルタミン酸 (Glu, E) とアスパラギン酸 (Asp, D) は酸性アミノ酸として知られている。

(ア) 20 種類の α -アミノ酸のうち、塩基性アミノ酸であるものを全て挙げ、それらの名称・3 文字記号・1 文字記号を例にならって答えよ。

(イ) グルタミン酸とアスパラギン酸の等電点 (pI) は各々 3.1 と 2.9 であり、他のアミノ酸、例えばグリシン ($pI = 6.1$) と比較して低い値となる。その理由を説明せよ。

(2) 大腸菌で発現させたヒト IDO1 を単離精製した (これを原液とよぶ)。原液 50 μL に水を 950 μL 加えて希釈した溶液の 404 nm における吸光度 (光路長 1cm) を測定したところ、0.301 であった。原液のヒト IDO1 のモル濃度を計算せよ。尚、ヒト IDO1 の吸光係数は $\epsilon_{404} = 172 \text{ (mM}^{-1}\text{cm}^{-1})$ である。

(3) 酵素 E1 と E2 は同じ反応を触媒するミカエリス・メンテン型の酵素である。酵素 E1 の k_{cat} は「4 min^{-1} 」、 K_{M} 値は「50 μM 」である。また、酵素 E2 の k_{cat} は「10 min^{-1} 」、 K_{M} 値は「0.5 mM」である。酵素 E1 と酵素 E2 の反応速度が等しくなるのは、基質濃度が幾つのときか (0 M は除く)。単位まで添えて解答せよ。尚、そのような基質濃度が無い場合は「なし」と記せ。

1 以下の問いに答えよ。(50点)

- (1) 生体高分子の精製には、分子間の相互作用を利用するカラムクロマトグラフィーが多用される。この方法は主に4種類に分類することができる。これら4種類のクロマトグラフィーの名称と原理をそれぞれ説明せよ。
- (2) 次の文章はタンパク質の立体構造について述べている。以下の文章中の空欄に適切な語句を入れよ。

タンパク質はアミノ酸の配列からできている。このアミノ酸の配列順序を【 ① 】構造と呼び、アミノ酸の鎖がつくる【 ② 】や β シートと呼ばれる規則的な構造を【 ③ 】構造、またアミノ酸鎖が折りたたまれてつくられた立体構造を【 ④ 】構造と呼ぶ。さらに、複数の立体構造が寄り集まってつくられる大きな複合体構造を【 ⑤ 】構造と呼ぶ。タンパク質の立体構造の形成や安定化に重要な役割をもつ相互作用には、【 ⑥ 】，【 ⑦ 】，【 ⑧ 】，【 ⑨ 】，ジスルフィド結合などがある。通常、タンパク質分子内のジスルフィド結合を切断する方法として【 ⑩ 】やDTTなどの還元剤を用いる。

2 以下の問いに答えよ。(50 点)

- (1) 次にあげる物質が単純拡散により脂質二重層を透過するとき、最も透過しやすい物質と、最も透過しにくい物質をそれぞれ 1 つずつ選べ。なお、脂質二重層は、タンパク質を含まない人工脂質二重層として考えること。

O₂ グリセロール グルコース Na⁺ エタノール H₂O

- (2) 細胞骨格を構成する繊維状タンパク質を 3 種類あげ、それぞれの名称を答えよ。
また、それぞれの繊維状タンパク質の機能について、3 種類の違いが分かるように簡潔に説明せよ。

- (3) あなたが以前、呼気として吐き出した二酸化炭素 (CO₂) を構成する炭素原子 (C) が、今、あなたの筋原繊維の成分であるタンパク質 X に含まれていることが分かった。この炭素原子が呼気 (CO₂) からタンパク質 X に至るまでにたどった過程を考えて説明せよ。なお、解答には、この炭素原子が構成要素として使われた化合物の名称を 3 つ以上含めること。また、タンパク質 X の具体的な名称を示す必要はない。