

2020年度 総合化学院修士(博士前期)課程

専門科目 B 群(工学系)

令和元年8月8日(木) 13:30~16:00

注意事項

- (1) 下表の6科目から2科目を選択して解答しなさい。
- (2) 配点は1科目100点である。
- (3) 解答は設問毎に別の答案用紙に記入しなさい。
- (4) 選択科目の答案用紙の所定欄に受験番号を必ず記入しなさい。
- (5) 選択した2科目の答案用紙のみ封筒に入れて提出しなさい。
3科目以上提出した場合には、全て採点しないので注意すること。
- (6) 草案紙は2枚ある。
- (7) 問題紙、選択しなかった科目の答案用紙、および草案紙は提出する必要はない。

科目記号	科目	問題紙の枚数	答案用紙の枚数
B2-1	化学工学	3	3
B2-2	有機合成化学	2	2
B2-3	量子化学	4	4
B2-4	高分子化学	3	5
B2-5	無機材料化学	3	4
B2-6	分子生物工学	5	5

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B 2-1 (1 / 3)	試験科目	化学工学
------	---------------	------	------

(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙3枚)。

設問1 以下の問 (1) ~ (4) に答えなさい。図1のように、密度 ρ 、粘度 μ のニュートン流体Aが入った容器からフィルムを水平面に対し θ の角度、一定速度 U で引きあげる。このとき、フィルム上の流体Aは重力によって流れ落ち、一方でフィルムの動きに伴い引き上げられる。流体Aの正味の流量がゼロの領域で、厚さ δ の液膜が形成されるものとする。ただし、流体Aの空気への蒸発などについては無視できるものとする。

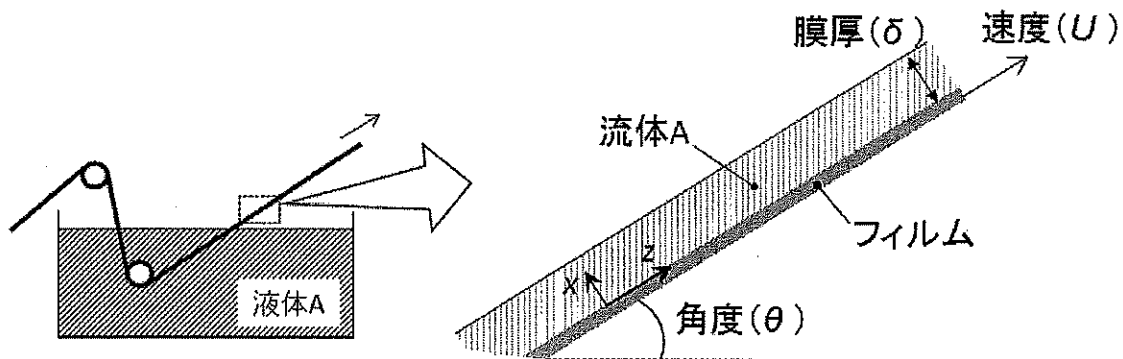


図1 フィルム上の液膜形成

- (1) 図1においてフィルムが動く方向を z 軸、それと垂直な軸を x 軸とする。フィルム上の流体A中に適当な微小領域を設定し、この微小領域に対して物質収支と運動量収支を取ること、流体の z 軸方向への速度 v_z に関する微分方程式が式(i)で表されることを示しなさい。ただし、せん断応力 τ_{xz} と速度勾配の間には、式(ii)が成り立ち、 g は重力加速度である。

$$\frac{d^2 v_z}{dx^2} = \frac{\rho g}{\mu} \sin \theta \quad (\text{i})$$

$$\tau_{xz} = -\mu \frac{dv_z}{dx} \quad (\text{ii})$$

- (2) 本系について適切な境界条件を示しなさい。
- (3) フィルム上の流体Aの単位幅あたり (幅は図1で紙面に垂直な方向) の体積流量 Q が式(iii)で表されることを示しなさい。

$$Q = U\delta - \frac{\rho g \delta^3}{3\mu} \sin \theta \quad (\text{iii})$$

- (4) フィルム上の流体Aの厚み δ を速度 U を用いて表しなさい。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B 2-1 (2/3)	試験科目	化学工学
------	-------------	------	------

(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙 3 枚)。

設問 2 次の文章を読み、以下の問 (1) ~ (7) に答えなさい。

回分式吸着装置を用い、濃度 C_0 [kg-色素 (m^3 -溶液) $^{-1}$] の微量有機色素を含む液 1.00 m^3 に活性炭を 2.00 kg 投入して脱色する。溶液の平衡色素濃度 C^* [kg-色素 (m^3 -溶液) $^{-1}$] と吸着量 q [kg-色素 (kg-活性炭) $^{-1}$] の間には $q = 2C^*$ の関係があり、吸着操作前の活性炭試料には有機色素は含まれていないとする。活性炭粒子の直径が $200 \mu\text{m}$ 、密度が 600 kg m^{-3} のとき、平衡吸着量の 95.0% に達するのに 1 h を要した。ただし、吸着プロセスにおける物質移動は外部境界膜抵抗支配である。また、温度は一定とし、吸着にともなう液の体積変化はないものとする。

- (1) 平衡吸着時の濃度 C_∞ [kg-色素 (m^3 -溶液) $^{-1}$] を、 C_0 を用いて答えなさい。
- (2) 色素を平衡吸着量の 95.0% 除去したときの濃度 C_{95} [kg-色素 (m^3 -溶液) $^{-1}$] を、 C_0 を用いて答えなさい。
- (3) 活性炭 1.00 kg あたりの粒子外表面積 S [m^2 (kg-活性炭) $^{-1}$] を求めなさい。
- (4) 平衡濃度 C^* と溶液濃度 C の関係を求めなさい。
- (5) 総括物質移動係数 K_F [m h^{-1}] を求めなさい。
- (6) 色素を平衡吸着量の 99.0% 除去するのに必要な時間 θ [h] を答えなさい。
- (7) 上記のように活性炭 2.00 kg を用いて 1 回吸着した場合と、この活性炭を 2 等分して 1.00 kg ずつ使って逐次的に 2 回吸着した場合の最終処理濃度の比を答えなさい。なお、各回における吸着操作は平衡状態まで行うものとする。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B 2-1 (3/3)	試験科目	化学工学
------	-------------	------	------

(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙3枚)。

設問3 反応物AからRを生成する液相自己触媒反応 ($A \rightarrow R$) では、生成物Rが反応を促進させるので、反応速度式にはRの濃度が含まれる。この速度式が $-r_A = -dC_A/dt = kC_A C_R$ で与えられる場合について考える。ここで、 C_A 、 C_R は反応物Aと生成物Rの濃度、 t は反応時間、 k は速度定数である。このような反応について、次の問 (1)、(2) に答えなさい。

- (1) 以下の (ア)、(イ) に当てはまる適切な式を求めなさい。

自己触媒反応では、反応物Aが消費されても、AとRの全モル数は一定であるので、AとRの初期濃度を C_{A0} 、 C_{R0} とすると $C_{T0} = C_{A0} + C_{R0} = C_A + C_R$ であり、 C_A と C_{T0} を用いた反応速度式は

$$-r_A = -dC_A/dt = \boxed{\text{(ア)}}$$

となる。そのため最大の反応速度 ($-r_{A,max}$) を与えるAの濃度 ($C_{A,max}$) が存在し、

$$C_{A,max} = \boxed{\text{(イ)}}$$

である。

- (2) 完全混合流れ反応器 (MFR) と押し流れ反応器 (PFR) あるいはこれらのいずれかを2台直列に連結したシステムで自己触媒反応を行うときには、反応器の種類を適切に選択すれば、図2のように最初の反応器出口でAの濃度が $C_{A,max}$ のときにシステム全体の反応器体積が最小になる。ただし、2番目の反応器出口のAの濃度を C_{Af} とすると、 $C_{Af} < C_{A,max}$ である。 C_{A0} 、 C_{R0} 、 C_{Af} がそれぞれ1.00、0.200、0.200 mol dm⁻³、 $k=0.250$ dm³ mol⁻¹ min⁻¹ の場合について、以下の問1) ~ 4) に答えなさい。

- 1) $C_{A,max}$ と $-r_{A,max}$ を求めなさい。
- 2) 最初にMFRあるいはPFRを1台用いて、出口濃度 $C_A = C_{A,max}$ となるように反応を行う。それぞれの反応器に必要な空間時間 τ_{MFR} と τ_{PFR} を求めなさい。
- 3) 次に、2)の出口溶液をさらに MFR あるいは PFR へ導入し、Aの出口濃度を C_{Af} としたい。それぞれの反応器に必要な空間時間 τ_{MFR} と τ_{PFR} を求めなさい。
- 4) 以上の結果からシステム全体の反応器容積が最小となる反応器の組み合わせ方とその時の全空間時間 τ_{total} を示しなさい。

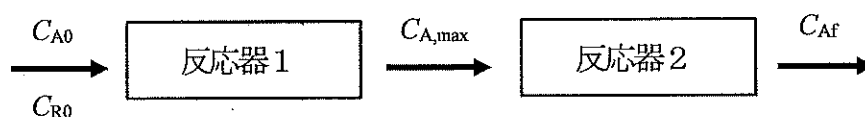


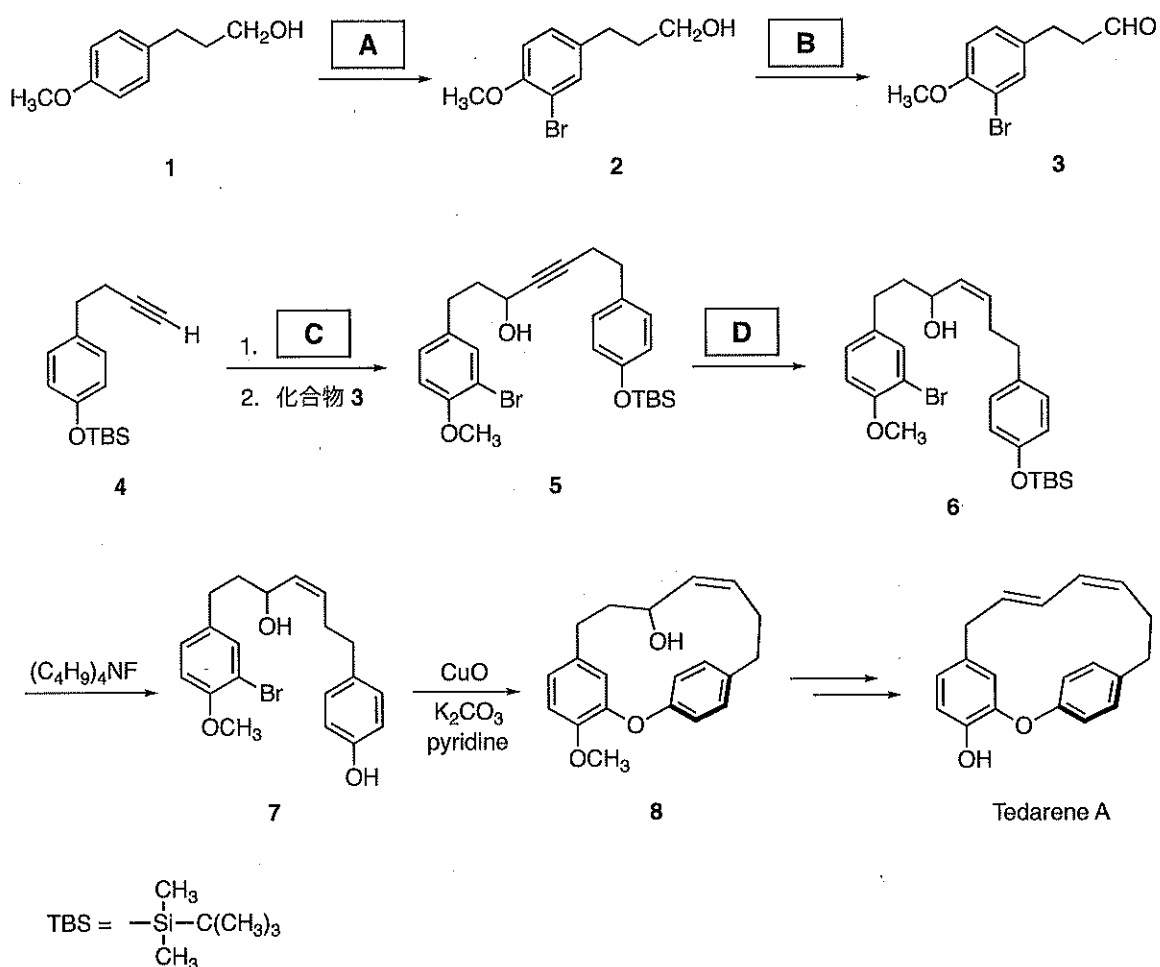
図2 2台の反応器を連結した反応システム

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B 2-2 (1/2)	試験科目	有機合成化学
------	-------------	------	--------

(注)全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること(答案用紙2枚)。

設問1 以下にTedarene Aの合成スキームを示す。問(1)～(5)に答えなさい。



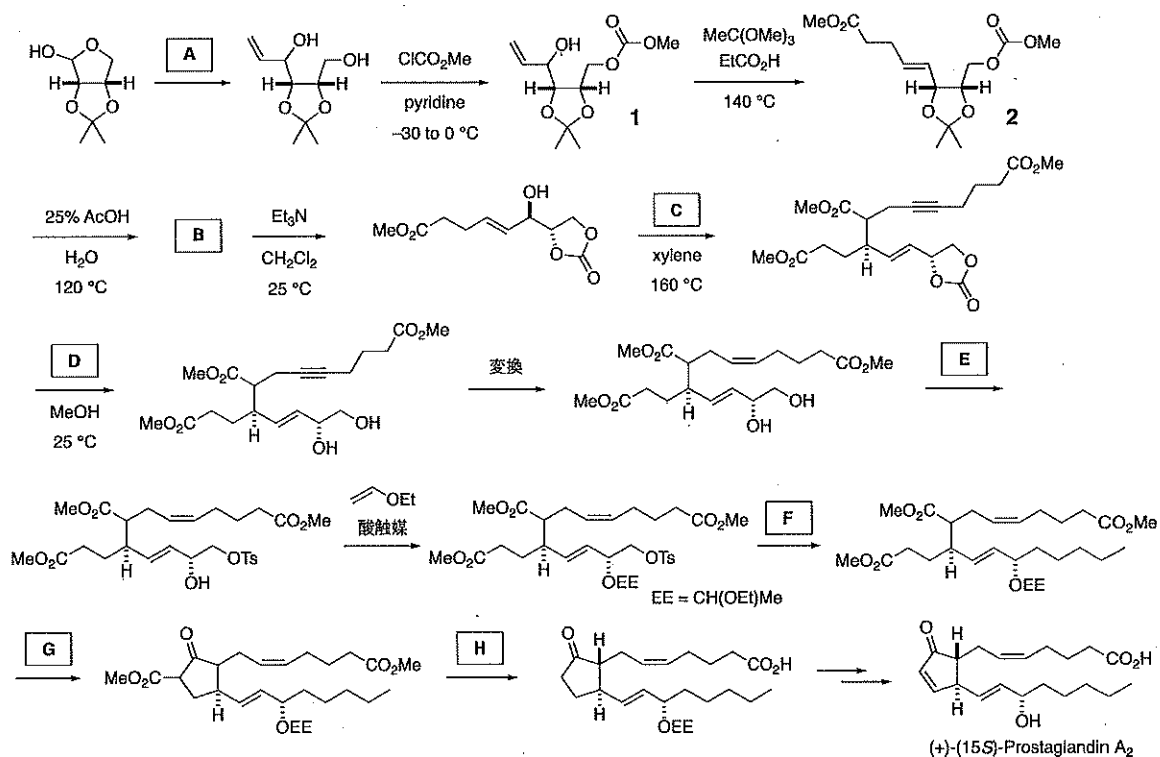
- 化合物 1 を命名しなさい。
- 変換 A～D に適した反応剤(1つとは限らない)を答えなさい。
- 変換 D において化合物 6 のトランス異性体を得るための方法を答えなさい。
- 化合物 7 に存在するフェノール性水酸基とアリル位の水酸基ではどちらの酸性度がより高いか。その理由とともに100字程度で答えなさい。
- Tedarene Aには共役ジエン構造が存在するが、無水マレイン酸との付加環化反応では、1,3-ブタジエンよりも反応性が低いと考えられる。その理由を120字程度で説明しなさい。

総合化学院 総合化学専攻

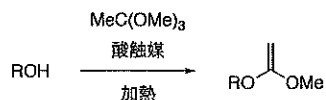
科目記号	B 2-2 (2/2)	試験科目	有機合成化学
------	-------------	------	--------

(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること(答案用紙2枚)。

設問2 以下の間(1)~(5)に答えなさい。



- (1) 変換A, D, E, F, G, Hに適した反応剤(1つとは限らない)を化学式または構造式で示しなさい。
- (2) 変換Gは人名反応である。その名称を答えなさい。
- (3) Bにあてはまる化合物の構造式を示しなさい。
- (4) アルコールROHとMeC(OMe)₃を酸触媒の共存下加熱すると以下に示す反応が起こることを踏まえて、化合物1から2への変換の機構を説明しなさい。



- (5) 変換Cでは化合物1から2への変換と同種の反応を用いている。プロパン酸とともに用いる反応剤の構造式を示しなさい。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B 2-3 (1/4)	試験科目	量子化学
------	-------------	------	------

(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙4枚)。

設問1 以下の問 (1) ~ (3) に答えなさい。

なお, 必要に応じて下記の物理定数を用いること。

プランク定数 6.626×10^{-34} Js, 光の速度 2.998×10^8 m,

電子質量 9.109×10^{-31} kg, 陽子質量 1.673×10^{-27} kg, 電気素量 1.602×10^{-19} C

- (1) 図1は一つの電子からなる水素型原子モデルの動径波動関数 $R(r)$ を示している。この動径波動関数のオービタル角運動量量子数 l と主量子数 n の値を記しなさい。 a_0 はボーア半径, Z は核電荷数, r は原子核からの距離を示す。

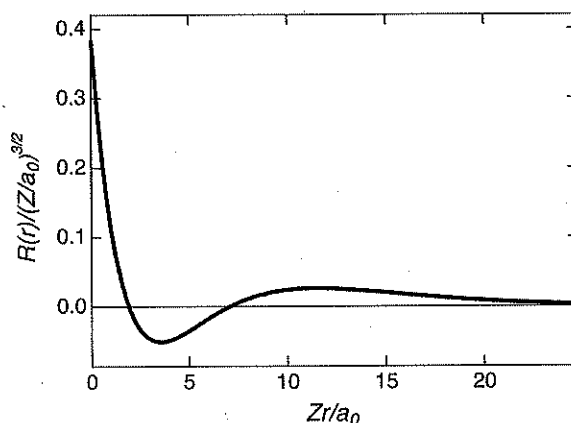


図1 水素型原子モデルの動径波動関数 $R(r)$

- (2) 水素型原子モデルでは2sオービタルと2pオービタルのエネルギーは縮退しているが, 多電子原子では縮退が解ける。その理由を100字以内で記しなさい。
- (3) 水素 H とある元素 X からなる二原子分子 HX の分子振動運動の電磁波による励起について, 以下の問1), 2)に答えなさい。計算の過程を書くこと。
- 1) この分子振動の励起により波長 $4.33 \mu\text{m}$ の電磁波が吸収されることがわかった。励起エネルギーをJ単位で有効数字3桁で求めなさい。
 - 2) 振動運動を調和振動子とし, この二原子分子の化学結合の力の定数 k [Nm^{-1}] を有効数字3桁で求めなさい。なお, Hは X にくらべて質量が十分に小さいため, X は動かずに H が振動すると仮定する。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B 2-3 (2/4)	試験科目	量子化学
------	-------------	------	------

(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙4枚)。

設問2 以下の問 (1) ~ (3) に答えなさい。

- (1) ブタジエン (1,3-butadiene) とアズレン (bicyclo[5.3.0]decapentaene) の分子構造を図2に示す。図中の数字は、炭素原子に付けた番号である。ヒュッケル法を適用し、 π 分子オービタルとエネルギーを求めよ。ブタジエンの場合、解くべき永年行列式は次のようになる。

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

E をエネルギー、 χ_i を i 番目の炭素の $2p$ オービタル、 \hat{H} をハミルトニアンとすると、 $\alpha = \int \chi_i \hat{H} \chi_i d\tau$ 、ヒュッケル近似の条件を満たす i, j について $\beta = \int \chi_i \hat{H} \chi_j d\tau$ である。 i, j は行列式の行および列にそれぞれ対応している。

アズレンについて同様に、解くべき永年行列式を示しなさい。

- (2) ヒュッケル法を用いて求めたアズレンの π 分子オービタルのエネルギーは、

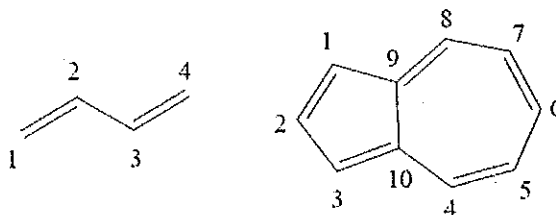
$$\alpha + 2.3103\beta, \alpha + 1.6516\beta, \alpha + 1.3557\beta, \alpha + 0.8870\beta, \alpha + 0.4773\beta,$$

$$\alpha - 0.4004\beta, \alpha - 0.7376\beta, \alpha - 1.5792\beta, \alpha - 1.8692\beta, \alpha - 2.0953\beta$$

である。また、 $\alpha, \beta < 0$ である。

π 分子オービタルに対応する準位を横線で、それらを占める電子を矢印を使って描きなさい。矢印の方向はスピンの向きを表すものとする。また、どのオービタルが最高被占オービタル (HOMO) で、どのオービタルが最低空オービタル (LUMO) か示しなさい。

- (3) アズレンのイオン化ポテンシャルの実測値は 7.42 eV、基底状態 (S_0) と最低励起状態 (S_1) 間のエネルギーは 1.77 eV である。これらの値を再現するようにヒュッケル法で求めたオービタルのエネルギーを表すパラメータ α および β の値を有効数字3桁で求めなさい。ただし、イオン化および電子遷移により分子オービタルは変化しないものとする。



ブタジエン

アズレン

図2 ブタジエンとアズレンの分子構造

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B 2-3 (3/4)	試験科目	量子化学
------	-------------	------	------

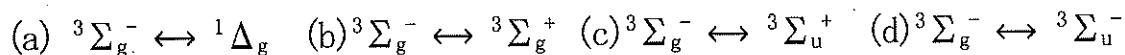
(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙4枚)。

設問3 次の文章を読み、以下の問(1)～(4)に答えなさい。

分子の全オービタル角運動量 $\Lambda\hbar$ の成分において、 $|\Lambda|=0, 1, 2$ に対して Σ , ア, Δ の記号で表し、原子の場合と同様に項のイを表すために、 $2S+1$ の値を項の左上に添字としてつける。項の右上の添字「+」および「-」は原子核を含む面での鏡映に対する分子波動関数の振る舞いを表す。項全体のウは項の右下に「g」または「u」を添字として表す。

分子の電子スペクトルにおいて、どの遷移が観測されるかを定めている選択律がある。この電子遷移において、原子核は電子よりもはるかに質量が大きいので、電子遷移は原子核がそれに応答するよりもずっと速くおこる。この原理はエと呼ばれる。電子遷移が許容なものは強い吸収バンドが観測される。

- (1) 上記の文章中の空欄アからエを埋めなさい。
- (2) 「g」と「u」に関わる電子遷移の選択律の名前を記入し、許容の条件を説明しなさい。
- (3) 酸素分子(O_2)における以下の(a)～(d)の電子遷移において、許容遷移なものはどれか、記号で答えなさい。



- (4) ある芳香族分子を $0.50 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ の濃度でヘキサンに溶かすと、電子遷移に関する吸収は280 nmから始まり、300 nmでピークとなり、320 nmで終わる。この溶液を光路長1.0 cmの石英セルに入れて吸収スペクトルを測定したところ、ピーク波長の吸光度は0.80であった。このピーク波長におけるモル吸光係数と、スペクトル線形を三角形と仮定した時の遷移の積分吸収係数を求めなさい。ただし、波長を波数に変換して計算し、有効数字2桁で答えなさい。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B 2-3 (4/4)	試験科目	量子化学
------	-------------	------	------

(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙4枚)。

設問4 角運動量に関する以下の問 (1), (2) に答えなさい。

- (1) 角運動演算子 $\hat{\mathbf{L}} = (\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z)$ は座標 $\mathbf{r} = (x, y, z)$ と運動量演算子 $\hat{\mathbf{p}} = (\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z)$ を用いて $\hat{\mathbf{L}} = \mathbf{r} \times \hat{\mathbf{p}}$ で定義され, その成分は $L_x = y\hat{p}_z - z\hat{p}_y$ 等と与えられる。ただし $\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ 等である。交換子 $[\hat{L}_x, \hat{L}_y]$ の値を求めなさい。導出過程も書きなさい。

- (2) 昇降演算子 $\hat{L}_{\pm} = \hat{L}_x \pm i\hat{L}_y$ を用いて $\hat{\mathbf{L}}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$ が

$$\hat{\mathbf{L}}^2 = \hat{L}_+ \hat{L}_- + \hat{L}_z^2 - \hbar \hat{L}_z$$

で表されることを証明しなさい。

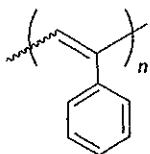
総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B 2-4 (1/3)	試験科目	高分子化学
------	-------------	------	-------

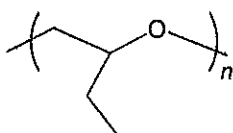
(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること(答案用紙5枚)。

設問1 以下の高分子 (1) ~ (5) の合成反応を例にならってそれぞれ答えなさい。

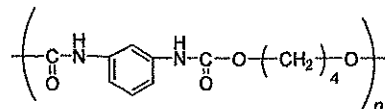
(1)



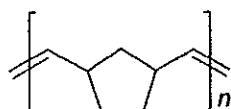
(2)



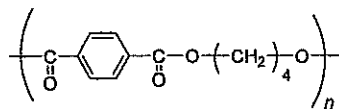
(3)



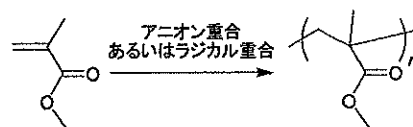
(4)



(5)



例:



設問2 以下の問 (1) ~ (5) に答えなさい。

- (1) リビング重合について「生長反応」と「停止反応」を用いて説明しなさい。
- (2) 低密度ポリエチレンの合成方法と構造的特徴を簡潔に説明しなさい。
- (3) オクチル酸スズ触媒を用いた L-ラクチド (M_1) とグリコリド (M_2) の共重合におけるモノマー反応性比は $r_1 = k_{11} / k_{12} = 0.2$, $r_2 = k_{22} / k_{21} = 2.8$ である。この共重合において、各モノマーの初期モル濃度が等しく、全モノマー転化率が 50% の時、どのような組成の共重合体が得られるかを定性的に答えなさい。ただし、 $k_{11}, k_{12}, k_{22}, k_{21}$ は M_1 と M_2 の共重合における各生長反応速度定数とする。
- (4) メチルビニルケトンの Q 値は 0.66, e 値は 1.05 である。メチルビニルケトンのラジカル重合性、アニオン重合性、カチオン重合性について説明しなさい。
- (5) 重縮合を用いたナイロンの工業的合成は界面重合法ではなく、ナイロン塩を用いた熔融重合法が用いられている。熔融重合法の長所を説明しなさい。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B 2-4 (2/3)	試験科目	高分子化学
------	-------------	------	-------

(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙5枚)。

設問3 高強度・高弾性率繊維や高耐熱性繊維を得る方法として、液晶高分子を利用し、成型時に高分子鎖を繊維軸方向に配向させる液晶紡糸法が広く用いられる。以下の問(1)～(3)に答えなさい。

- (1) 液晶高分子が形成する代表的な液晶相の名称を3つ答えなさい。
- (2) 液晶には、特定の温度領域で液晶相を形成するものと、特定の濃度領域で液晶相を形成するものが存在する。これらの液晶の名称を答えなさい。
- (3) 工業的に液晶高分子を紡糸する方法を3つ答えなさい。

設問4 以下の問(1)、(2)に答えなさい。

- (1) フォトレジストは半導体集積回路の作製に必要不可欠な高分子材料である。フォトレジストにはポジ型とネガ型が存在するが、それぞれの特徴を答えなさい。
- (2) 末端基定量法、光散乱法、粘度法およびマトリックス支援レーザー脱離イオン化質量分析法について、それぞれの方法から求められる平均分子量の種類を答えなさい。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B 2-4 (3/3)	試験科目	高分子化学
------	-------------	------	-------

(注)全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること(答案用紙5枚)。

設問5 植物の細胞壁は主に、セルロース、 , からなっており、高い機械的強度を有している。セルロースは、細胞膜に存在するセルロース合成酵素複合体によって合成され、繊維状で結晶構造を有している。 は多糖類で、その主な構成成分は であり、それらのグリコシド結合の様式はセルロースと同一である。以下の問(1)～(4)に答えなさい。

- (1) , , にあてはまる物質名を答えなさい。
- (2) セルロース合成酵素複合体は膜タンパク質で、細胞質中の基質を用いてセルロースを合成する。この重合反応名を答えなさい。また、この重合反応に用いられる基質の名称も答えなさい。
- (3) 植物中で作られるセルロースはI型と呼ばれる結晶構造を有している。この結晶に含まれているセルロース分子の配列の特徴を合成メカニズムを踏まえて答えなさい。
- (4) セルロースにはガラス転移点 (T_g) は存在するが、融点 (T_m) は存在しない。その理由を説明しなさい。また、セルロースの T_g 前後の変化は、セルロース中のどの領域のどのような物理現象に対応しているか説明しなさい。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B 2-5 (1/3)	試験科目	無機材料化学
------	-------------	------	--------

(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙4枚)。

設問1 以下の問 (1) ~ (3) に答えなさい。

(1) 以下の無機化合物について以下の問1) ~ 5) に答えなさい。

- ① SrTiO_3 ② MgAl_2O_4 ③ CaF_2 ④ GaN

- 1) それぞれの結晶構造の名称を答えなさい。
- 2) ①の結晶構造図を描きなさい。各イオンが明確に区別できるようにすること。
- 3) ③と同型構造をもつ化合物は酸化物イオン伝導体として知られている。その化合物を答えなさい。
- 4) ④の結晶構造中で、Gaを中心として形成する配位多面体をもつ対称要素をシェーンフリース記号を用いてすべて答えなさい。
- 5) ④のGa周りの配位多面体と同じ対称要素をもつ化合物を①~③の中からすべて選び、記号で答えなさい。

(2) セブつの結晶系に関する以下の表の空欄を埋めなさい。

結晶系	本質的な対称性
三斜晶	なし
[ア]	一つの2回回転軸あるいは一つの鏡映面
[イ]	三つの直交した2回回転軸あるいは複数の鏡映面
三方晶	一つの [ウ] 軸
正方晶	一つの [エ] 軸
六方晶	一つの [オ] 軸
立方晶	正四面体形に配列した四つの [カ] 軸

(3) 岩塩型 BaO の粉末X線回折パターンを測定すると、回折角度 $2\theta = 28.0^\circ$ に回折線を得た。ほかの回折線との関係から、この回折線は (1 1 1) 面による回折であると判明した。以下の問1) ~ 3) に答えなさい。ただし、測定に用いたX線の波長は 0.154 nm とし、アボガドロ定数は $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 、Ba および O の原子量はそれぞれ 137.3 と 16.0 である。

- 1) BaO の (1 1 1) 面の面間隔を求めなさい。
- 2) BaO の格子定数を求めなさい。
- 3) BaO の密度を求めなさい。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B 2-5 (2/3)	試験科目	無機材料化学
------	-------------	------	--------

(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙4枚)。

設問2 以下の問 (1), (2) に答えなさい。

(1) 図1はSiO₂のP-T状態図である。以下の問1)~3)に答えなさい。

- 1) A相およびB相の名称を答えなさい。
- 2) 高压相であるステイショバイトにおいてSiは6配位をとっている。ステイショバイトと同様の構造をとる他の金属酸化物を二つ答えなさい。
- 3) A相 ⇌ β-石英の転移は容易に起こるが、β-石英 ⇌ トリジマイトの転移は非常に遅い。これらの理由を説明しなさい。

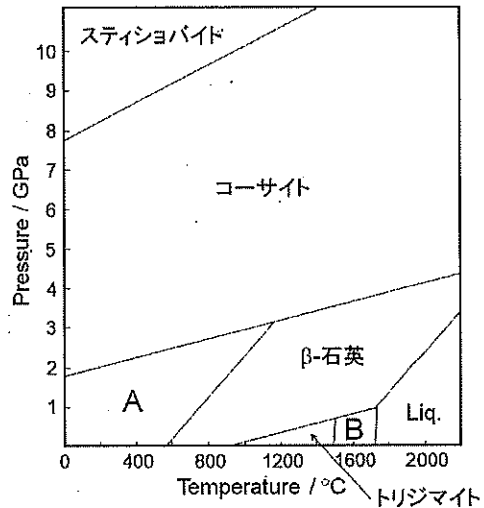


図1 SiO₂のP-T状態図

(2) 図2はAとBを端成分とする二元系状態図である。以下の問1)~4)に答えなさい。

- 1) 領域I~IIIのそれぞれに存在する相をすべて答えなさい。ただし、液相はL, AおよびBの固溶体は、それぞれ、αおよびβと表記すること。
- 2) 点Xの液体を冷却する過程で、温度T₁において起こる反応の名称を答えなさい。
- 3) 系の全量を100gとするとき、点pにおいて存在する固体および液体のそれぞれに含まれるBの質量を答えなさい。

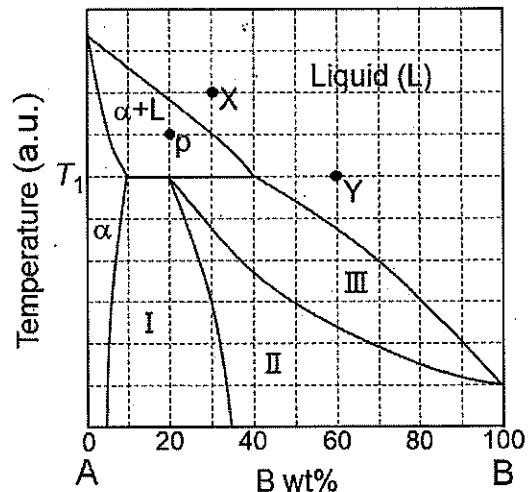


図2 A-B系状態図

- 4) 点Yの液体を細長い管中で一端から冷却して全長100mmの凝固体を作製し、凝固方向に沿って組成分析をおこなった。凝固開始点(0mm)から終点(100mm)までの各測定点における成分Aの濃度の凝固方向に沿った変化の様子を答案用紙の図中に描きなさい。ただし、凝固体中での各成分の拡散は無視できるものとする。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B 2-5 (3/3)	試験科目	無機材料化学
------	-------------	------	--------

(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙4枚)。

設問3 以下の問 (1), (2) に答えなさい。

(1) 以下の文章を読み, 問1) ~6) に答えなさい。

固体の誘電的性質は主に絶縁体で観察されることから, 絶縁体は誘電体とも呼ばれる。誘電体の中で, 応力を印加したときに分極が変化する物質は 体, 体の中で外部からの応力を印加しなくても自発的な分極を有しており, 微小な温度変化などによって分極が変化する物質は 体, 体の中でも外部からの電界によって分極を反転させることができる物質は 体と呼ばれる。図3には, 室温で 性を示す典型的な化合物である BaTiO_3 の格子定数の温度依存性を示している。 BaTiO_3 は温度によって結晶構造が から へ変化し, これに伴って誘電特性も変化する。

1) ~ に当てはまる適切な語句,

, に当てはまる適切な結晶系を書きなさい。

2) 絶縁体と金属のバンド構造の違いを説明するモデル図を, フェルミ準位および電子の占有状態がわかる様にして示しなさい。

3) 絶縁体では誘電挙動が観察されるが, 金属では誘電挙動が観察されない。その理由を簡単に説明しなさい。

4) 体が実用化されている例を二つ挙げなさい。

5) 図3において, から への変化に伴って観察される誘電特性の変化について説明しなさい。

6) 図3の の領域などにおいて, 格子定数は温度の上昇と共に増加している。この理由を, 2原子間の距離とポテンシャルの図を描いた上で簡単に説明しなさい。

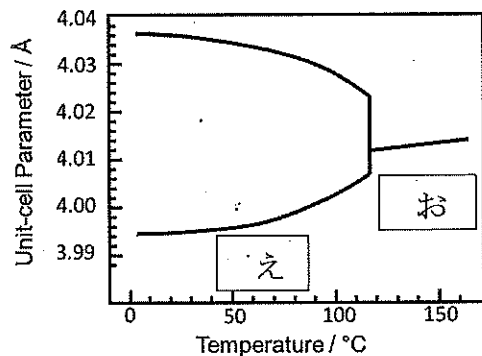


図3 BaTiO_3 の格子定数の温度依存性

(2) ニッケルフェライト (NiFe_2O_4) に関して, 以下の問1) ~3) に答えなさい。

1) NiFe_2O_4 結晶中においておける, NiイオンおよびFeイオンの価数および存在する位置 (四面体空隙, 八面体空隙) を答えなさい。

2) Niフェライトが自発磁化をもつ理由を, NiイオンおよびFeイオンの電子配列もふまえ, 説明しなさい。

3) 強磁性体においては, 「磁区」が観察されることが多い。磁区がどのようなものであるか簡単に説明しなさい。また, 磁性体に磁場を印加した場合の磁区構造の変化についても説明しなさい。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B 2-6 (1/5)	試験科目	分子生物学
------	-------------	------	-------

(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙5枚)。

設問1 以下の問 (1) ~ (3) に答えなさい。

- (1) 細胞内には、セントラルドグマを担う機能的に異なる3種類の RNA 分子が主に存在する。これら3種類の RNA 分子の名称と機能的な特徴を書きなさい。
- (2) 原核細胞と真核細胞では、一般的に転写単位に含まれる RNA 1分子中のオープンリーディングフレームの数が異なることが知られている。両細胞のそれぞれの遺伝情報の特徴を示す RNA の異なる構造を何というか、その名称を答えなさい。
- (3) 真核細胞のオープンリーディングフレームを含む RNA 分子は、いくつかのプロセッシング過程を経て、転写直後の前駆体 RNA から成熟した RNA に変化する。この RNA 分子の成熟過程の前後で起こる RNA の構造変化が分かるように模式的に図示し、各成熟過程に関与するタンパク質 (複合体を含む) の名称を答えなさい。

設問2 原核細胞の複製フォークで起こる DNA 合成反応において、核酸分子の合成方向、関与するタンパク質(酵素) など、必要な名称を加えて図示しなさい。

設問3 セントラルドグマの各段階に関与する分子の語句組の中から2つを選択し、それぞれの語句組がセントラルドグマのどの段階で必要であることを示すとともに、両語句の違いが分かるように対比して簡潔に説明しなさい。

リプレッサー/コリプレッサー

コドン/アンチコドン

開始因子/解離因子

プロモーター/ターミネーター

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B 2-6 (2/5)	試験科目	分子生物工学
------	-------------	------	--------

(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙5枚)。

設問4 以下のDNA配列は大腸菌以外のある細菌が有するDNAの一部であり、分子量約 14 kDa のタンパク質Aをコードする長さ約 0.4 kb の遺伝子Bのオープンリーディングフレームのセンス鎖が存在している。問題文の最後に記載したコドン表を参考にし、以下の問(1)～(6)に答えなさい。

5'

TGCCTGCCCA ACAGAGGAGG ACGCCGCATG AGCGCACAAT CCCTGGAAGT AGGCCAGAAG
 GCCCCTCTCA GCAAGCGGTT CGGGGCGGCG GAGGTAGCCG CCTTCGCCGC GCTCTCGGAG
 GACTTCAACC CCCTGCACCT GGACCCGGCC TTCGCCGCCA CCACGGCGTT CGAGCGGCCC
 ATAGTCCACG GCATGCTGCT CGCCAGCCTC TTCTCCGGGC TGCTGGGCCA GCAGTTGCCG
 GGCAAGGGGA GCATCTATCT GGGTCAAAGC CTCAGCTTCA AGCTGCCGGT CTTTGTCTGGG
 GACGAGGTGA CGGCCGAGGT GGAGGTGACC GCCCTTCGCG AGGACAAGCC CATCGCCACC
 CTGACCACCC GCATCTTCAC CCAAGGCGGC GCCCTCGCCG TGACGGGGGA AGCCGTGGTC
 AAGCTGCCTT AAGCACCGGC GGCACGCAGG -3'

- (1) 遺伝子Bのオープンリーディングフレームはどこからどこまでか。答案用紙の塩基配列中に[]記号で示しなさい。
- (2) 遺伝子Bのシャイン・ダルガーノ配列の一部と推定される5塩基対(どの部分を選んでよい)を答案用紙の塩基配列中に波線で記しなさい。また、シャイン・ダルガーノ配列の役割を簡潔に説明しなさい。
- (3) 遺伝子Bがコードするタンパク質Aのアミノ酸残基数は何残基か答えなさい。
- (4) 遺伝子Bを、大腸菌を宿主として発現させることを考える。大腸菌細胞内でのタンパク質Aの合成量を増やすためにどのような手段が有効か。2つ答えなさい。
- (5) DNA中のオープンリーディングフレームにランダムな塩基の変異を導入する実験を考える。スレオニンをコードするACCコドンに変異が導入された場合、スレオニン残基から変化する可能性のあるアミノ酸残基をすべて答えなさい。ただし、導入される変異は一塩基置換で、欠失や挿入は起こらないものとする。

(つづく)

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B 2-6 (3/5)	試験科目	分子生物学
------	-------------	------	-------

(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙5枚)。

(6) 遺伝子B全長を含むDNA断片を増幅させるために、以下のオリゴDNAをプライマーとして用いてPCRを行った。目的断片が増幅される可能性のあるプライマーの組み合わせを選び、番号で答えなさい。

プライマーの塩基配列

- No. 1: 5'-TGCCTGCCCA ACAGAGGAGG-3'
 No. 2: 5'-GGAGGAGACA ACCCGTCCGT-3'
 No. 3: 5'-CCTCCTCTGT TGGGCAGGCA-3'
 No. 4: 5'-AAGCACCGGC GGCACGCAGG-3'
 No. 5: 5'-GGACGCACGG CGGCCACGAA-3'
 No. 6: 5'-CCTGCGTGCC GCCGGTGCTT-3'

コドン表

UUU	フェニルアラニン	UCU	セリン	UAU	チロシン	UGU	システイン
UUC		UCC		UAC		UGC	
UUA	ロイシン	UCA		UAA	終止	UGA	終止
UUG		UCG		UAG	終止	UGG	トリプトファン
CUU	ロイシン	CCU	プロリン	CAU	ヒスチジン	CGU	アルギニン
CUC		CCC		CAC		CGC	
CUA		CCA		CAA	グルタミン	CGA	
CUG		CCG		CAG	CGG		
AUU	イソロイシン	ACU	スレオニン	AAU	アスパラギン	AGU	セリン
AUC		ACC		AAC		AGC	
AUA		ACA		AAA	リシン	AGA	アルギニン
AUG	メチオニン	ACG		AAG		AGG	
GUU	バリン	GCU	アラニン	GAU	アスパラギン酸	GGU	グリシン
GUC		GCC		GAC		GGC	
GUA		GCA		GAA	グルタミン酸	GGA	
GUG		GCG		GAG		GGG	

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B 2-6 (4/5)	試験科目	分子生物学
------	-------------	------	-------

(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙5枚)。

設問5 真核生物C由来の機能未知のタンパク質Dがある。タンパク質Dは未同定のタンパク質Xと細胞内で相互作用していることが、他の実験により強く示唆されるとする。タンパク質Xを同定するために、以下の実験を行った。

Xである可能性があると思われたC由来のタンパク質を20個(Y1~Y20)選定した。これらの候補の中に本当にXが含まれるかは未確認である。

転写を活性化する作用を有するGAL4と呼ばれるタンパク質をコードする遺伝子を用いて、以下の遺伝子①~⑦を構築した。GAL4は、DNA結合ドメイン(DBD)とアクチベータードメイン(AD)の二つのドメインから構成される。タンパク質Eとタンパク質Fは、互いに特異的に結合する性質を有するものとする。

- ① DBDとタンパク質Dが融合したタンパク質をコードする遺伝子
- ② ADとタンパク質Y1~Y20がそれぞれ融合したタンパク質をコードする20セットの遺伝子群
- ③ DBDとタンパク質Eが融合したタンパク質をコードする遺伝子
- ④ ADとタンパク質Fが融合したタンパク質をコードする遺伝子
- ⑤ GAL4全長をコードする遺伝子
- ⑥ DBDをコードする遺伝子
- ⑦ ADをコードする遺伝子

GAL4結合配列を有するプロモーターの下流にβ-ガラクトシダーゼ遺伝子を連結したDNAを導入した微生物宿主を用いて実験を行った。本宿主に、上記の遺伝子①~⑦を単独または組み合わせで導入した条件で、非導入条件と比較してβ-ガラクトシダーゼの活性が有意に上昇した場合に陽性と判断し、それ以外の場合を陰性と判断した。遺伝子⑤のみを導入した場合は陽性となった。一方、遺伝子⑥と遺伝子⑦を両方導入した条件では陰性となった。以下の問(1)~(4)に答えなさい。

(1) 活性のあるβ-ガラクトシダーゼを生産する細胞を通称X-galと呼ばれる化合物を含む培地で培養すると、ある特徴的な現象が観察される。それは何か答えなさい。

(X-gal: 5-プロモ-4-クロロ-3-インドリル-β-D-ガラクトピラノシド)

(つづく)

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B 2-6 (5 / 5)	試験科目	分子生物学
------	---------------	------	-------

(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙5枚)。

(2) 本宿主に遺伝子③と遺伝子④を両方導入した場合、陽性・陰性のどちらとなると予想されるか。理由とともに答えなさい。

(3) タンパク質EとFは、本実験で同定したいタンパク質Xではない。本実験に遺伝子③と遺伝子④を用いる必要がある理由を2つ説明しなさい。

(4) 本実験系を利用してタンパク質Xの候補を見つけるための手順を簡潔に説明しなさい。