

**2021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2年8月20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	3
B2-6	分子生物工学	4	4

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 図1に示す流動層型装置を用いて廃棄物の焼却処理を行う。この装置では、粉末状の廃棄物を反応器側面から供給し、反応器下部から空気を吹き込んで加熱分解処理できる。反応器下部から導入された空気は、小さな穴が多数空いたガス分散板 (熱伝導率  $k_w$ ) を通り装置上部に向かって流れ、装置に投入された粉末状の廃棄物を流動層状態に保つ。試験運転の結果、廃棄物の焼却処理にともない、固体残渣がガス分散板上に、位置によらず、ほぼ均一な密度そして同じ厚みで堆積することがわかった (空気は残渣層の間隙を流通する)。固体残渣の特性により、装置壁に観察用の窓を設置するなどの方法で蓄積量を把握することができない。そこで、伝熱の知識を利用して残渣の蓄積量を求めることを考える。なお、固体残渣の蓄積速度は非常に遅く、装置内の現象は定常状態で進行するものとみなせる。

以下の問 (1) ~ (3) に答えなさい。

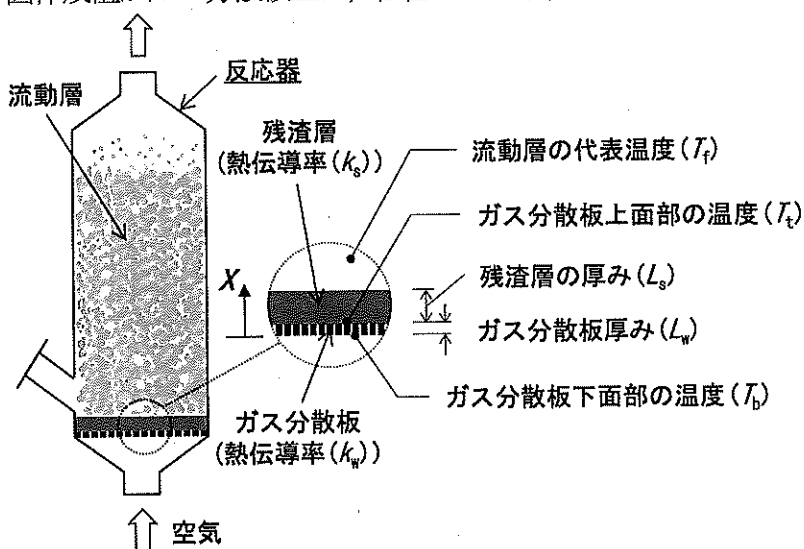


図1 流動床型処理装置と残渣堆積の概念図

- (1) ガス分散板の底部から任意の位置  $x$  における分散板温度  $T_w(x)$  を分散板下面部の温度  $T_b$ 、分散板上面部の温度  $T_t$ 、分散板の厚み  $L_w$  を用いて表しなさい。ただし、 $x$  軸方向以外の温度分布は無視できるものとする。なお、 $T_t > T_b$  とする。また、解答にあたって適当な熱収支式 (微分方程式) を導出し、境界条件を示すこと。
- (2) ある時間における残渣層の厚みを  $L_s$  とする。また、残渣層上部の流動層の温度は位置によらず温度  $T_f$  で表すことができるものとする。このとき、残渣層の任意の位置  $x$  における温度  $T_s(x)$  を  $T_t$ 、 $T_f$ 、残渣層の厚み  $L_s$  を用いて表しなさい。なお、残渣層の熱伝導率を  $k_s$ 、流動層側の熱伝達係数を  $h$  とする。また、 $T_f > T_t$  とする。そして、流動層側の境界内伝熱抵抗は、残渣層内の伝熱抵抗に比べ十分に小さいものとする。
- (3) 残渣層の厚み  $L_s$  が以下の式 (i) で表せることを示しなさい。

$$L_s = \left( \frac{T_f - T_t}{T_t - T_b} \right) \left( \frac{k_s L_w}{k_w} \right) \quad (i)$$

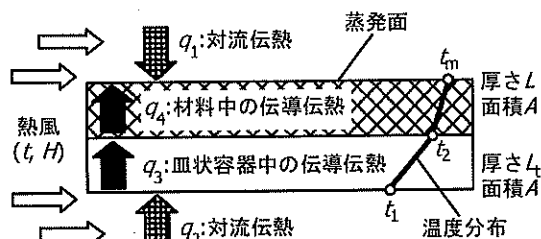
総合化学院 総合化学専攻

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)～(4)に答えなさい。

図2のように、板状材料を皿状容器に入れ、温度 $t$ [K]、湿度 $H$ [kg-水蒸気 (kg-乾き空気) $^{-1}$ ]の熱風を流すと、材料はその上下両面から受熱し、上の表面のみから乾燥する。熱風と材料間の熱伝達係数 $h$ [kJ h $^{-1}$  m $^{-2}$  K $^{-1}$ ]、物質移動係数 $k$ [kg-乾き空気 h $^{-1}$  m $^{-2}$ ]、材料層厚さ $L$ [m]、容器厚さ $L_t$ [m]、材料層の熱伝導率 $\lambda$ [kJ h $^{-1}$  m $^{-1}$  K $^{-1}$ ]、容器の熱伝導率 $\lambda_t$ [kJ h $^{-1}$  m $^{-1}$  K $^{-1}$ ]とし、側面からの伝熱が無視できる場合、定率乾燥速度 $R$ [kg-水 h $^{-1}$  (m $^2$ -乾燥面) $^{-1}$ ]は式(i)となる。



$$R = \left( h + \frac{1}{1/h + L/\lambda + L_t/\lambda_t} \right) \frac{t - t_m}{r} = k(H_m - H) \quad (i)$$

$t_m$  = 材料表面温度 [K]

$H_m = t_m$  での飽和湿度 [kg-水蒸気 (kg-乾き空気) $^{-1}$ ]

$r$  = 水の蒸発潜熱 [kJ kg $^{-1}$ ]

図2 皿状容器に入れた材料の乾燥

- (1) 式(i)の導出過程を示しなさい。
- (2)  $t = 338$  K,  $H = 0.0200$  kg-水蒸気 (kg-乾き空気) $^{-1}$ の熱風がある。この熱風の湿球温度 $t_w$  [K]と湿り比容 $v_H$  [m $^3$  (kg-乾き空気) $^{-1}$ ]を求めなさい。湿度図表を用いてもよい。
- (3) (2)の熱風速度が $u = 3.00$  m s $^{-1}$ のときの質量速度 $G$  [kg m $^{-2}$  h $^{-1}$ ]と $h$ を答えなさい。
- (4) 充分な広がりを持つ $L = 3.00$  cmの板状材料を $L_t = 2.00$  mmのステンレス鋼の皿に入れ、(2)と(3)と同じ条件の熱風を平行に流して乾燥する。このときの $t_m$ と $R$ を、湿度図表を用いる試行錯誤法により求めなさい。ただし、 $\lambda = 13$  kJ h $^{-1}$  m $^{-1}$  K $^{-1}$ 、 $\lambda_t = 90$  kJ h $^{-1}$  m $^{-1}$  K $^{-1}$ 、 $k = 60$  kg-乾き空気 h $^{-1}$  m $^{-2}$ で、 $r = 2400$  kJ kg $^{-1}$ 一定とする。

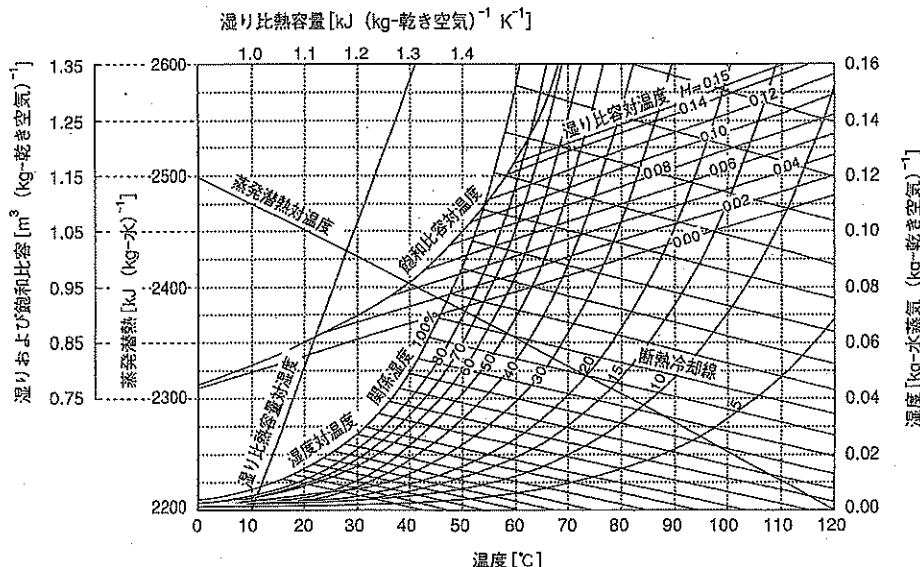


図3 質量基準湿度図表 (化学工学便覧改訂六版, 丸善(1999), 785ページを一部改変)

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 完全混合流れ反応器 (MFR) 2台を直列に連結した反応システムを用いて液相反応 ( $A \rightarrow \text{Product}$ ) を行う。図4のように反応器の体積を  $V_1, V_2$ , 原料Aの供給速度 (単位時間あたりに供給される原料溶液の体積) を  $v$ , 一台目の反応器入口と出口の原料Aの濃度を  $C_{A0}, C_{A1}$ , 二台目の反応器出口のAの濃度を  $C_{A2}$ , 一台目の反応器出口での転化率を  $X_{A1}$ , 反応システムの総括転化率を  $X_{Af}$  とする。また, 各反応器の空間時間を  $\tau_1, \tau_2$  とする。以下の問 (1), (2) に答えなさい。

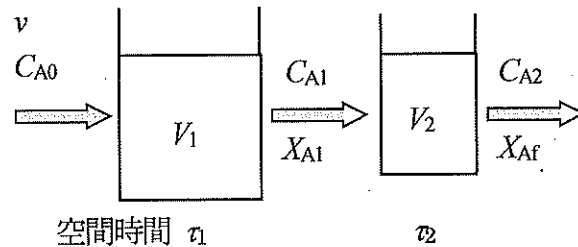


図4 2台の完全混合流れ反応器を連結した反応システム

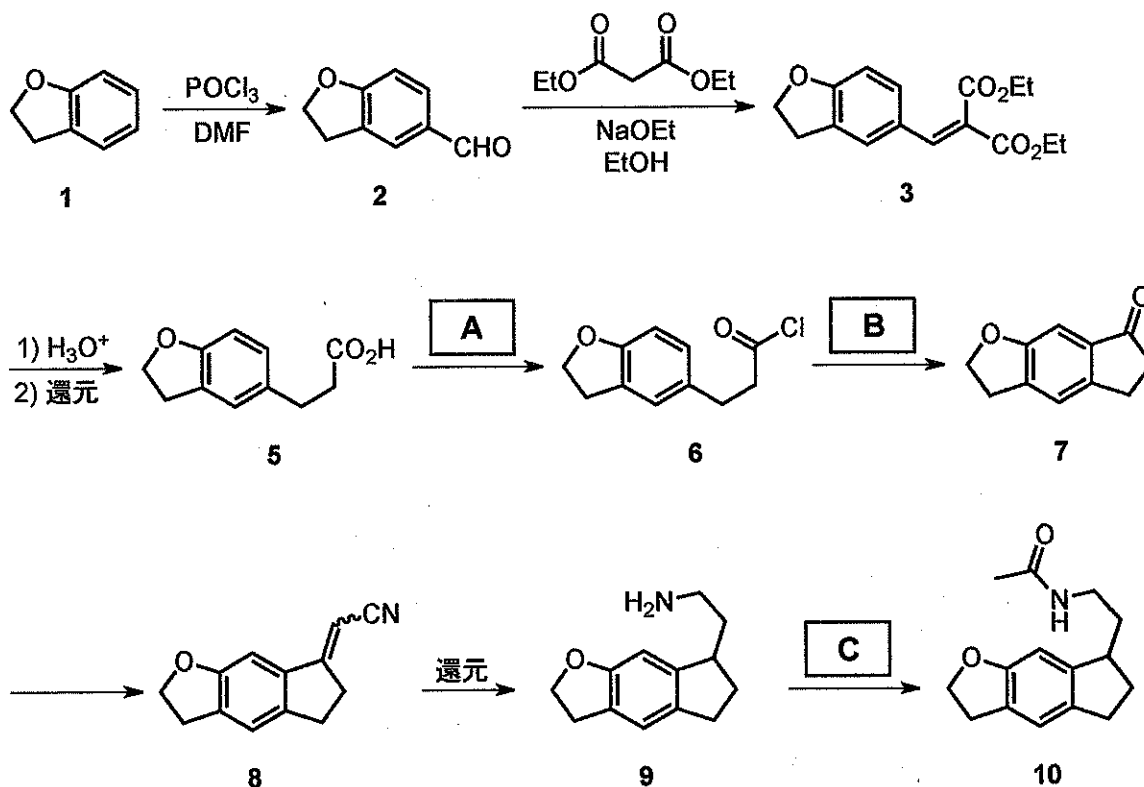
- (1) 反応速度 (Aの消失速度) が2次式,  $-r_A = -dC_A/dt = kC_A^2$  に従い, 体積  $V_1 = V_2 = 1.00 \text{ dm}^3$  であるときの  $X_{Af}$  を求めなさい。ただし,  $k = 0.650 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ,  $C_{A0} = 24.0 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $v = 2.80 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$  とする。
- (2) 反応速度 (Aの消失速度) が1次式,  $-r_A = -dC_A/dt = kC_A$ , に従うとき, 次の問1), 2) に答えなさい。
  - 1)  $C_{A0}, C_{A2}$  をある値に固定して反応を行うとき, 反応システムの空間時間  $\tau = \tau_1 + \tau_2$  が極小となる  $C_{A1}$  を  $C_{A0}$  と  $C_{A2}$  を用いて表しなさい。
  - 2) 1) で  $\tau$  が極小となるとき,  $\tau_1 = \tau_2$  となることを示しなさい。

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 以下の問(1)~(5)に答えなさい。



(DMF: *N,N*-ジメチルホルムアミド)

- 変換 A~C に適した反応剤(1つとは限らない)を答えなさい。また、変換 B (人名反応) の反応名を答えなさい。
- 化合物 2 から化合物 3 への変換において、その反応機構を電子の流れがわかるように示しなさい。
- 化合物 1 から化合物 2 への変換は芳香族求電子置換反応である。この反応における位置選択性を150字程度で説明しなさい。
- 化合物 2 と 7 では、どちらがカルボニル基への求核付加反応の反応性が高いか。化合物番号で答えなさい。また、その理由を60字程度で説明しなさい。ただし、芳香環上の他の置換基による効果は無視できるものとする。
- 化合物 1 を臭化水素酸とともに還流すると組成式  $C_8H_9BrO$  で表される生成物が得られた。この生成物を命名しなさい。

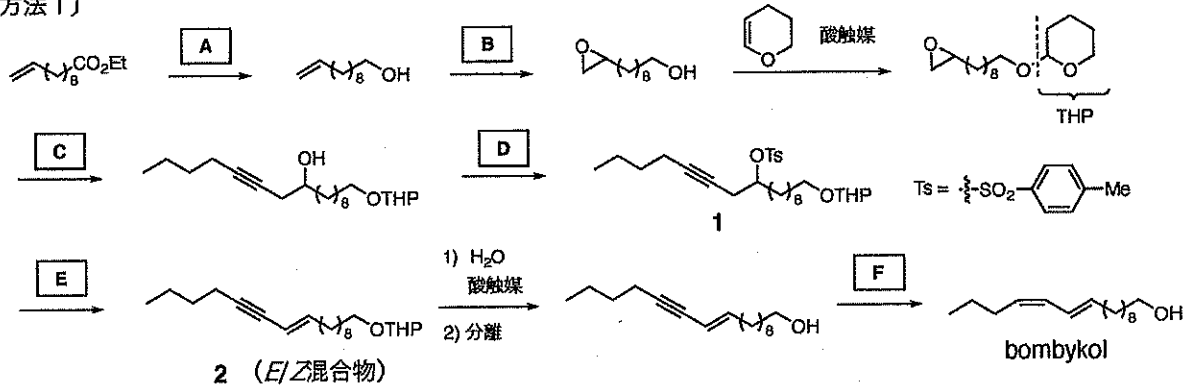
総合化学院 総合化学専攻

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

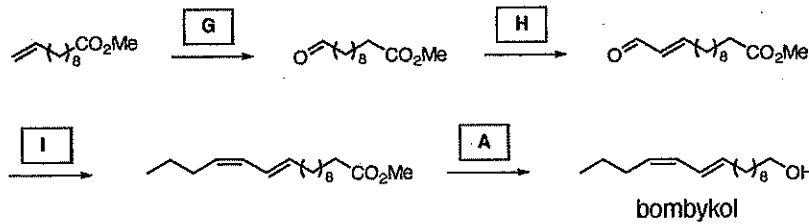
(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙2枚)。

設問2 以下は2通りの方法による Bombykol の合成である。問(1)～(4)に答えなさい。

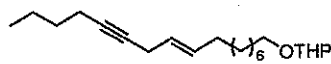
(方法1)



(方法2)



- 変換A～I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。
- 変換Iの一般的な名称を答えなさい。
- 変換Eにおいて、E体Z体のどちらが主に生成すると予想されるか。反応機構に基づいて説明しなさい。
- 変換Eにおいて、下記3ではなく上記の化合物2が主生成物になる理由を説明しなさい。



3

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 次の問 (1), (2) に答えなさい。

(1) 次の問1), 2) に答えなさい。

1) 一次元箱型ポテンシャル中の粒子の波動関数について考える。高さ無限大の箱型ポテンシャル中の波動関数は簡単な三角関数で表現されるが、有限の高さの箱型ポテンシャルでは波動関数の形状が異なる。ポテンシャル障壁の高さが無限大の場合と有限の場合の波動関数の定性的な違いを 50 文字程度で述べなさい。

2) 下記のア~エについて、最もふさわしいものを選んで答えなさい。

上記のような有限の高さのポテンシャル障壁に対する波動関数の特性が極薄のポテンシャル障壁に対しても発現し、トンネル効果を引き起こす原因となる。トンネル効果は古典力学では見られない、量子力学特有の現象である。障壁に入射した粒子はある一定の透過確率でポテンシャル障壁を透過する。入射エネルギーが大ききとき、透過確率は (ア: 高くなり、変わらず、低くなり)、また、入射粒子の質量が大ききとき、透過確率は (イ: 高くなる、変わらない、低くなる)。さらに障壁の幅が広いとき透過確率は (ウ: 高くなる、変わらない、低くなる)。障壁が高いとき透過確率は低くなるが、透過確率は障壁の高さに (エ: 比例して、反比例して、指数関数的に) 変化する。

(2) 表1は動径波動関数と球面調和関数を量子数ごとに整理したものである。この表を使って、水素原子軌道に関する問1), 2) に答えなさい。

1) 1s 軌道の波動関数  $\psi_{1s}$  および 2p<sub>z</sub> 軌道の波動関数  $\psi_{2p_z}$  を書きなさい。

2) 1s 波動関数における電子の位置の期待値を計算しなさい。計算の過程も書くこと。次の積分公式を用いても良い。

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$$

表1 左) 動径波動関数  $a_0$ はボーア半径,  $Z$ は原子番号を示す。右) 球面調和関数

$n$	$l$	$R_{n,l}(r)$	$l$	$m_l$	$Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$
1	0	$2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{Zr}{na_0}}$	0	0	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$
2	0	$\frac{1}{8^{1/2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{2Zr}{na_0}\right) e^{-\frac{Zr}{na_0}}$	1	0	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos\theta$
2	1	$\frac{1}{24^{1/2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{2Zr}{na_0}\right) e^{-\frac{Zr}{na_0}}$	1	$\pm 1$	$\mp \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin\theta e^{\pm i\phi}$

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 図1に水素分子 ( $H_2$ ) と水素分子イオン ( $H_2^+$ ) のポテンシャルエネルギー曲線を示す。エネルギーの値は、 $H_2$ の振動の最低準位の値をゼロとして描いてある。次の問(1)～(5)に答えなさい。

- (1) これらのポテンシャルエネルギー曲線は、Born-Oppenheimer近似を用い、分子軌道法により計算したものである。Born-Oppenheimer近似とはどのような近似か答えなさい。また、ポテンシャルエネルギー曲線を求める際にこの近似をどのように使うか説明しなさい。
- (2) 図1から $H_2$ と $H_2^+$ の平衡結合長を求めなさい。
- (3) 図1から $H_2$ と $H_2^+$ の結合解離エネルギーを求めなさい。ただし、 $H_2$ と $H_2^+$ のゼロ点振動のエネルギーは、それぞれ0.27 eV, 0.14 eVである。
- (4)  $H_2$ と $H_2^+$ の結合解離エネルギーの違いが生じる理由を両者の分子軌道エネルギー準位の電子配置に基づき説明しなさい。
- (5) 図1から水素分子のイオン化ポテンシャルと水素原子のイオン化ポテンシャルを求めなさい。ただし、イオン化ポテンシャルは、イオン化に必要な最小のエネルギーとする。

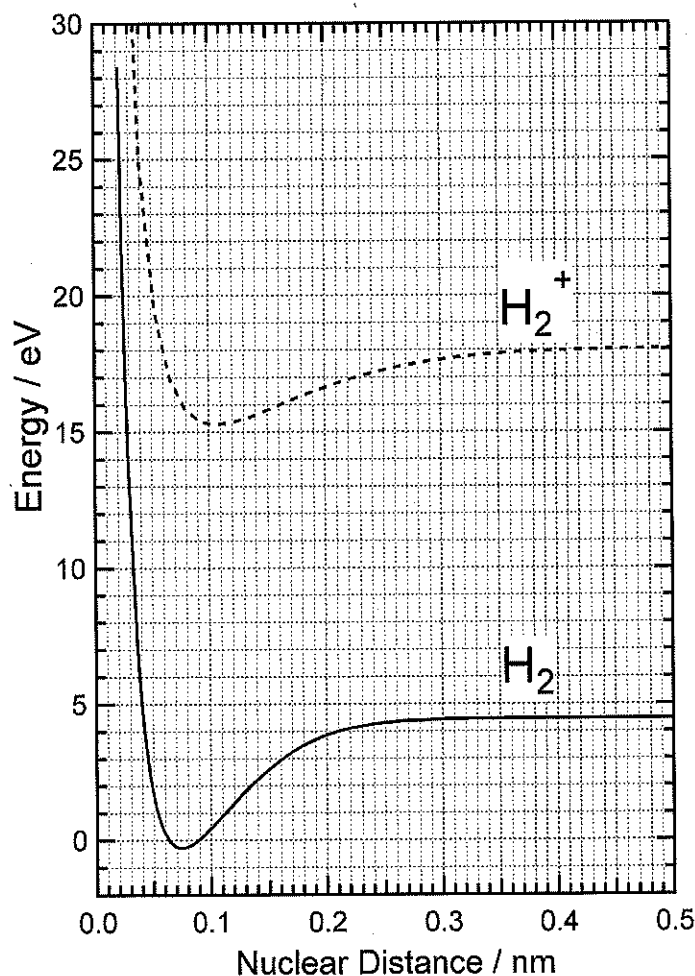


図1 水素分子 ( $H_2$ ) と水素分子イオン ( $H_2^+$ ) の基底状態のポテンシャルエネルギー曲線



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 次の問 (1) ~ (5) に答えなさい。

赤外活性についての選択概律は、(ア) に対応する運動に伴って、(イ) が変化しなければならない、ということである。たとえば、CO<sub>2</sub>の対称伸縮は(イ) を変化させない。したがって、このモードは(ウ) である。しかし、逆対称伸縮では、分子が振動するとき非対称になるので、このモードは(イ) を変化させる。そのため、(エ) となる。二原子分子におけるある準位 $v$ の振動状態のエネルギー $\tilde{G}(v)$ は波数 $\tilde{\nu}$  を使って、(オ) と表され、その波数 $\tilde{\nu}$ は

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \left( \frac{k_f}{m_{\text{eff}}} \right)^{1/2} \quad (\text{i})$$

の関係式となる。ただし、 $k_f$ は二原子分子の結合の力の定数、 $m_{\text{eff}}$ は有効質量である。

(1) 上記の文章中の空欄 (ア) ~ (エ) にふさわしい語句を以下から選んで記入しなさい。

(対称回転, 基本遷移, 基準振動, 分極率, 双極子モーメント, 赤外活性, 赤外不活性, ラマン活性, ラマン不活性, 電子遷移許容, 電子遷移禁制)

(2) 空欄 (オ) にふさわしい関係式を記入しなさい。

(3) 次の分子で赤外活性のもの (赤外吸収を示すもの) を記号で答えなさい。

(カ) H<sub>2</sub> (キ) CO<sub>2</sub> (ク) CH<sub>4</sub> (ケ) N<sub>2</sub> (コ) CH<sub>3</sub>Cl

(4) 塩素分子 <sup>35</sup>Cl<sub>2</sub> の有効質量を有効数字3桁で求めなさい。ただし、原子質量単位を  $1.66 \times 10^{-27}$  kg とする。

(5) 臭素分子 <sup>79</sup>Br<sup>80</sup>Br における式 (i) の波数は  $323.2 \text{ cm}^{-1}$  である。この分子の結合の力の定数を有効数字3桁で求めなさい。ただし、光速  $c$  を  $3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$  とする。

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 パウリの排他原理によれば、2電子系のスピンも含めた波動関数は以下の反対称性の関係式

$$\Psi(1,2) = -\Psi(2,1) \quad (1)$$

を満たす必要がある。次の問 (1), (2) に答えなさい。

- (1) 1電子系の軌道波動関数が同じ $\psi_a(n)$  ( $n = 1, 2$ )であるとき、4種の電子配置波動関数を書き出し、それらの電子配置波動関数から(1)式を満たす一重項波動関数を作りなさい。ただし、スピン波動関数 $\alpha(1), \alpha(2), \beta(1), \beta(2)$ とする。
- (2) 1電子系の軌道波動関数が異なる $\psi_a(n), \psi_b(n)$  ( $n = 1, 2$ )であるとき、その電子配置波動関数から(1)式を満たす三重項波動関数を作りなさい。ただし、スピン波動関数 $\alpha(1), \alpha(2), \beta(1), \beta(2)$ とする。

総合化学院 総合化学専攻

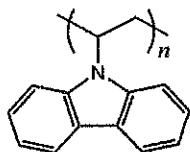
科目記号	B 2-4 (1/3)	試験科目	高分子化学
------	-------------	------	-------

(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)。

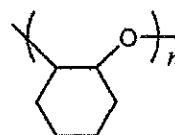
設問1 以下の問 (1), (2) に答えなさい。

(1) 以下の高分子 1) ~ 3) の合成反応を例にならってそれぞれ答えなさい。

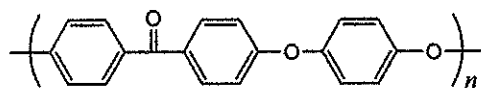
1)



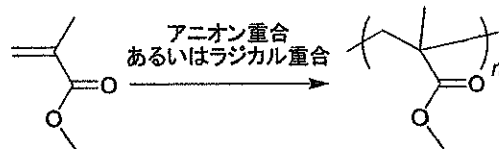
2)



3)



例:



(2) 以下の高分子合成に関する問 1), 2) に答えなさい。

- 1) 金属カルベン錯体 ( $R_1R_2C=M$ ) を用いたシクロペンテンの開環メタセシス重合について、化学反応式を用いて重合機構を説明しなさい。
- 2) ラジカル重合で得られたポリエチレンの分岐生成機構を簡潔に説明しなさい。

設問2 以下の問 (1) ~ (5) に答えなさい。

- (1) ジオールとジイソシアナートの重付加における反応率とポリマーの分子量の関係を簡潔に説明しなさい。
- (2)  $AB_2$ 型モノマーの自己重縮合により生成する高分子の構造的特徴を説明しなさい。
- (3)  $M_1$ モノマーと $M_2$ モノマーのラジカル共重合で、モノマー反応性比が $r_1 = k_{11} / k_{12} = 1$ ,  $r_2 = k_{22} / k_{21} = 1$ の場合、どのような組成の共重合体が得られるかを答えなさい。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) ポリアミドやポリエステルを合成するための界面重縮合法に関して、長所と短所を各一つずつ答えなさい。
- (5) 分子量  $10 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  の高分子 A と分子量  $100 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  の高分子 B を重量比 1:1 で混合した場合の数平均分子量、重量平均分子量、および分子量分布を有効数字2桁で答えなさい。ただし、高分子 A および B に分子量分布はないものとする。

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 導電性を示す多くの高分子は、ポリアセチレンに代表されるような主鎖上に広がった **A** 構造をもっている。ポリアセチレン単体での導電率は  $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  程度で比較的小さいが、ヨウ素などを用いて **B** を行うことで導電率は  $10^3 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  程度まで向上する。また、導電性高分子の発光波長は、**C** と **D** のエネルギー差によって決定される。例えば、ポリ(p-フェニレンビニレン) は黄緑色の発光を示すが、**E** 性の官能基をフェニレン部位に導入することによって発光波長は長波長側にシフトする。以下の問 (1), (2) に答えなさい。

- (1) **A** ~ **E** にあてはまる語句を答えなさい。
- (2) ポリアセチレンやポリ(p-フェニレンビニレン) は炭素原子と水素原子のみから構成される導電性高分子であるが、ヘテロ原子を主鎖中に含む導電性高分子の化学構造および名称をそれぞれ一つ答えなさい。

設問4 二種類以上の高分子から形成されるポリマーアロイには、二成分を単純混合した **F** と共有結合によって連結した **G** が存在する。一般に、**F** はマイクロメートルスケールの **H** 相分離構造を形成するのに対し、**G** はマイクロメートル以下の **I** 相分離構造となる。代表的な **H** 相分離構造には **J** 構造や繊維状分散があるが、分散性の向上のために **K** 剤を用いる場合がある。以下の問 (1), (2) に答えなさい。

- (1) **F** ~ **K** にあてはまる語句を答えなさい。
- (2) 工業的に最も利用される三成分系のポリマーアロイの一つに ABS 樹脂がある。ABS 樹脂を構成する三種類の高分子を答えなさい。

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 デンプンは、植物に豊富に含まれる貯蔵多糖で、動物のエネルギー源として重要な化合物である。デンプンは、グルコースを基本単位として  $\alpha$ 1,4 結合で直鎖状に連なった **A** と  $\alpha$ 1,6 結合の分岐がある **B** から構成されている。以下の問 (1) ~ (7) に答えなさい。

- (1) **A** , **B** にあてはまる物質名を答えなさい。
- (2) デンプンは一般的に還元性を示さない。この理由を説明しなさい。
- (3) デンプンを水とともに加熱すると、のり状になる。この現象の名称を答えなさい。また、この過程においてどのような構造変化が起こっているか説明しなさい。
- (4) **A** と **B** の混合物において、**B** の割合が多くなると物性的にどのような変化が起こると考えられるか。それらの分子構造から説明しなさい。
- (5) デキストリンは、デンプンに酵素を作用させることによって調製されるグルコース分子が数個結合したオリゴ糖である。デキストリンを調製する際に用いられる酵素の名称を答えなさい。また、デキストリンの特徴を一つ挙げなさい。
- (6) グルコースが  $\beta$ 1,4 結合で連なったセルロースと **A** における結晶内の1分子のコンフォメーションの違いについて説明しなさい。
- (7) デンプンの誘導体であるヒドロキシプロピルデンプン (80 wt%) をマトリクス、セルロースナノファイバー (繊維幅が数 nm~数十 nm のセルロース材料, 20 wt%) をフィラーとして複合化することによってフィルムを得ることができる (引張強度約 120 MPa, ひずみ 1.5%)。このフィルムにおける応力-ひずみ曲線は、次のどのタイプに分類されると予想されるか記号で答えなさい。

ア 軟らかくて弱い, イ 硬くて強い, ウ 軟らかく粘り強い, エ 硬く粘り強い

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3枚)。

設問1 以下の問い (1) ~ (4) に答えなさい。

リチウム金属は、常温常圧で①体心立方構造である室温常圧で軽い固体である。しかし、リチウム金属は加水分解により激しく反応するため、リチウムイオン二次電池の実用化のためには、安全性を向上させることが必須であった。Whittingham らは、②ホスト構造を大きく変えることなくリチウムイオンを挿入する反応と、リチウムイオンが脱離する反応によるリチウムイオン二次電池を提案した。Goodenough らは③層状岩塩型構造である  $\text{LiCoO}_2$  を高電位の正極として、吉野らはグラファイトを負極として用いることを提案した。安全に取り扱いやすい  $\text{LiCoO}_2$  とグラファイトを電極として用いることで、リチウムイオン二次電池の安全性が向上した。

- (1) リチウムは①体心立方構造、 $\text{LiCoO}_2$  は③層状岩塩型構造である。回答用紙の立方体中にリチウムとコバルトを記入し、構造モデルを作りなさい。ただし、 $\text{LiCoO}_2$  の構造モデルは、 $[111]$  方向に酸化物イオンが最密充填した擬立方晶の構造モデルであり、単位格子とはならない。
- (2) 下線②の反応名を答えなさい。
- (3)  $\text{LiCoO}_2$  正極において、リチウムが挿入脱離しコバルトが挿入脱離しない理由を、電荷と相互作用に基づき150字以内で説明しなさい。
- (4) グラファイトへのリチウムイオン挿入前後で、XRD 測定した。回折ピークは六方晶に指数付けでき、リチウムイオン挿入後、002ピークは低角にシフトした。低角にシフトした理由をグラファイトの結晶構造を用いて150字以内で説明しなさい。

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3枚)。

設問2 以下の問 (1), (2) に答えなさい。

(1) 図1はNaCl-NaI 擬二成分系状態図である。以下の問1) ~4) に答えなさい。

- 領域 A および領域 B に含まれる相をすべて答えなさい。
- 点 X および点 Y の組成の液体を 700 °C から 500 °C まで、ゆっくりと冷却した。その際の各々の冷却曲線の概略図を描きなさい。
- 共晶温度におけるNaClのNaIに対する固溶限界を答えなさい。
- NaClとNaIはどちらも岩塩型構造をとるにもかかわらず、全率固溶しない理由を述べなさい。

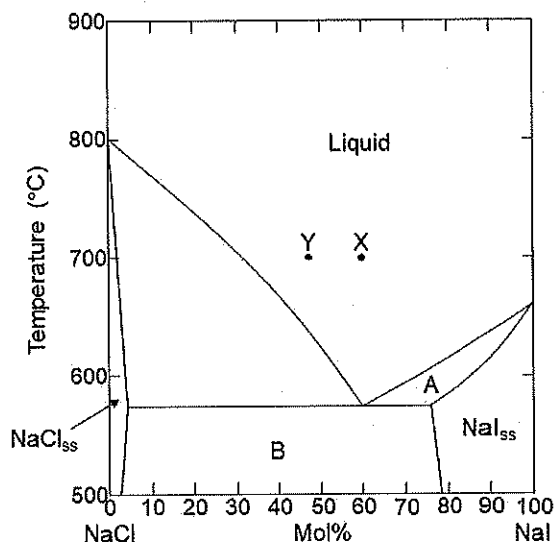


図1

(出典: J.M. Sangster et al., *J. Phys. Chem.* 16(1987) 509)

(2) 三成分系状態図に関する以下の問1), 2) に答えなさい。

- 図2は、ある温度における固相状態でのA-B-C三元系状態図である。点X, 点Yおよび点Zのそれぞれにおいて存在する相をすべて答えなさい。
- 酸化物D<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, E<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびG<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を成分とする次のア~ウの組成式をもつ化合物のそれぞれの位置を、答案用紙の図中にドット(●)で示しなさい。

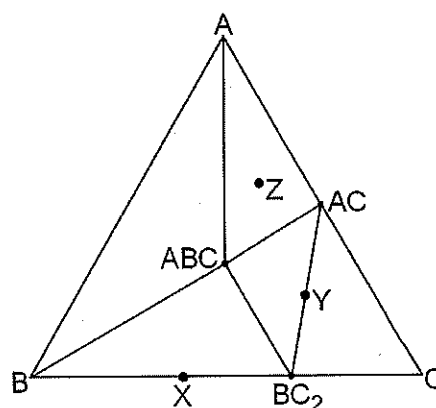


図2

ア: D<sub>2</sub>E<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

イ: D<sub>2</sub>EG<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

ウ: DEGO<sub>5</sub>

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3枚)。

設問3 以下の表は機能性の無機材料の用途・構成元素・構造の特徴または結晶構造に関してまとめたものである。問(1)～(6)に答えなさい。

物質	機能・用途	構成元素				構造の特徴/結晶構造
①	(ア)	Pb	Zr	Ti	(あ)	(a)構造
②	青色発光ダイオード	Ga	Al	(い)	(う)	(b)構造
③	イオン伝導体	Zr	Y	(え)	-	(c)構造
④	半導体	Ga	As	-	-	(d)構造
⑤	太陽電池	Pb	C	H	(う)	(a)構造
⑥	光ファイバー	Si	(お)	O	-	アモルファス
⑦	(イ)	Ca	P	O	-	アパタイト構造
⑧	(ウ)	Y	Ba	Cu	O	層状(a)構造
⑨	透明(エ)体	(い)	(か)	O	-	ビククスパイト構造

- (1) 機能・用途の欄の(ア)～(エ)に適切な語句を入れなさい。
- (2) 構成元素の欄の(あ)～(か)に適切な元素記号を入れなさい。ただし、(い)は13族元素、(お)は14族元素である。また、同じ元素記号を2回以上使ってもよい。
- (3) 構造の特徴 / 結晶構造の欄に、適切な語句を入れなさい。ただし、三か所の(a)には同じ語句が入る。
- (4) ④および同じ構造をもつ類縁の半導体は、広く使われている Si より優れた機能があるため使われる。その機能上の特徴を2つ答えなさい。
- (5) ②では、母体となる物質に、周期表の同じ族でより大きい原子番号を持つ元素を混ぜてバンドギャップを変化させることによって機能を引き出している。原子番号の大きい元素によるバンドギャップの変化の方向と変化する理由を120文字以内で簡単に説明しなさい。
- (6) ⑥では、遷移金属不純物があると、そのd軌道の電子が着色の原因になる。d電子を5個もつ遷移金属イオンが正八面体配位環境にあるとき、電子がd軌道準位を占有する仕方を、結晶場(配位子場)の強さによる違いと電子のスピンも含めて140文字以内で簡単に説明しなさい。図を使ってもよく、図は字数に含めない。



総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B2-6 (1/4)	試験科目	分子生物学
------	------------	------	-------

(注) 全設問に解答すること。解答は指定された答案用紙に記入すること (答案用紙4枚)。

設問1 大腸菌のラクトース代謝遺伝子の発現調整機構について、以下の問(1)、(2)に答えなさい。

(1) 大腸菌を以下の4種類の条件で培養した場合、ラクトースオペロンの発現調節を担うDNA領域を、関与するタンパク質や因子の名称を加えて、違いが分かるように図示なさい。さらに、下流に存在するラクトース代謝遺伝子の発現の有無を簡潔に説明しなさい。

ラクトースもグルコースもない場合

グルコースのみある場合

ラクトースのみある場合

ラクトースとグルコースが両方ある場合

(2) 一つの転写単位にコードされる複数の構造遺伝子が、それぞれ個別のタンパク質として翻訳される理由を説明しなさい。

設問2 原核生物の複製フォークで進行中のDNA鎖の合成過程では、リーディング鎖とラギング鎖の各娘鎖の合成に関与する核酸やタンパク質がある。各娘鎖の合成に共通して関与する核酸やタンパク質の名称を答えなさい。また、ラギング鎖の合成にのみ関与する共通しない核酸やタンパク質の名称を答えなさい。

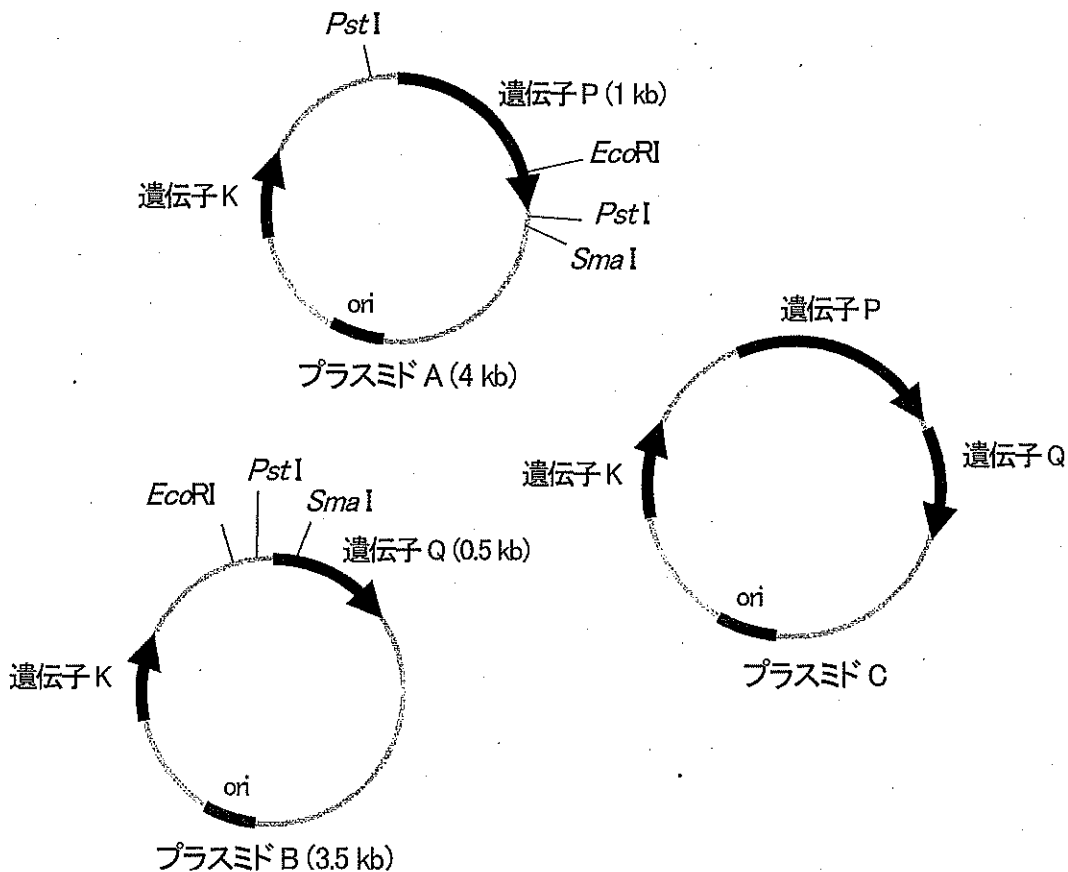
総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B2-6 (2/4)	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4枚)。

設問3 以下の問 (1) ~ (5) に答えなさい。

以下の図のプラスミドAとプラスミドBから、酵素反応を用いて、新たなプラスミドCを合成する実験を考える。図中の矢印は構造遺伝子を表し、EcoRIなどの文字列はそれぞれの制限酵素が認識する配列が存在することを示す。遺伝子P内のEcoRIサイトは、遺伝子Pの開始コドンから約0.8kb下流に位置する。遺伝子Q内のSmaIサイトは、遺伝子Qの開始コドンから約0.1kb下流に位置する。括弧の中の数字は、遺伝子またはプラスミドのサイズを表す。プラスミドAとBには同一のoriが含まれる。図のサイズは正確ではない。プラスミドAとBには、図示されている以外の制限酵素サイトは存在しないとする。プラスミドCに存在する制限酵素サイトは表示していない。



(1) 制限酵素が認識する DNA 配列には、多くの場合ある共通の特徴が見られる。どのような特徴であるかを答えなさい。また、なぜその特徴を有する配列が認識配列になるのか説明しなさい。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B2-6 (3/4)	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4枚)。

(2) プラスミドCを構築する実験手順を、使用する酵素の総称と、制限酵素については具体的な酵素名を含めて説明しなさい。

(3) 問(2)の方法で構築を行うと、プラスミドC以外の構造を持つプラスミドがプラスミドCと同程度の頻度で得られる。この副生成物のプラスミドの構造を、問題文中の図に倣って図示しなさい。

(4) プラスミドCと問(3)で解答した副生成物を区別する方法を説明しなさい。

(5) 3つのプラスミドに共通して存在する遺伝子Kは、プラスミドを保持した大腸菌を得るために必要なものである。遺伝子Kと類似した機能を有する遺伝子は、天然のプラスミドには必ずしも含まれないが、遺伝子工学実験で用いられるプラスミドに典型的に挿入されている。遺伝子Kの機能と、遺伝子Kが必要である理由を簡潔に説明しなさい。

設問4 以下の問(1)～(4)に答えなさい。

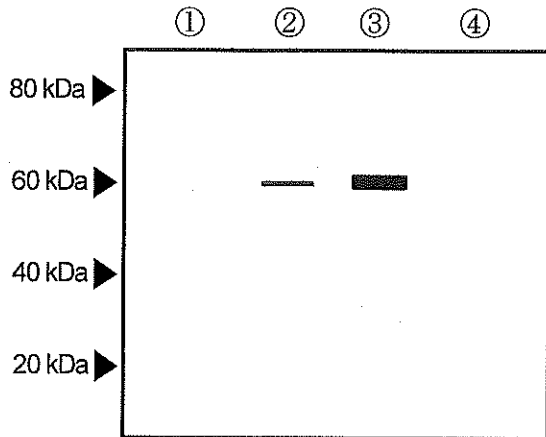
ポリエステル合成酵素遺伝子Eを導入した組換え大腸菌を培養してポリエステルを合成する実験を考える。Eがコードするタンパク質のアミノ酸配列のうち、1残基が変異したタンパク質をコードする変異型遺伝子Fの性質を調べるため、EとFをそれぞれ導入した組換え大腸菌を作成し、この2種類の大腸菌を用いてポリエステル合成実験を行った。ここで、EとFの塩基配列が異なる以外は、すべて同じ実験条件を適用した。その結果、Fを導入した組換え大腸菌は、Eを導入した組換え大腸菌と比較してポリエステル合成量が1.5倍に増加した。この結果を解釈するため、以下の実験を行った。

Eを導入した大腸菌、Fを導入した大腸菌、遺伝子導入を行っていない大腸菌の3種類の大腸菌を培養し、それぞれの細胞の粗抽出液を調製した。この粗抽出液と、Eの遺伝子産物(分子量約60kDa)を認識する抗体を用いてイムノブロットを行った。その結果、次のページの図に示す結果が得られた。レーン①はタンパク質のサイズマーカーであり、マーカーのバンドの位置および分子量は図中に示されている。また、予め染色されているサイズマーカーを用いたとする。レーン②, ③, ④には、Eを導入した大腸菌、Fを導入した大腸菌、遺伝子導入を行っていない大腸菌の粗抽出液が、それぞれロードされている。レーン②, ③, ④にロードされた粗抽出液中のタンパク質の総量は、同じなるように調整されている。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B2-6 (4/4)	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4枚)。



図：イムノプロットの検出結果

- (1) イムノプロットの実験では、E の遺伝子産物を認識する抗体 (一次抗体) に加えて、さらに二次抗体が使用される場合が多い。二次抗体の機能を説明しなさい。
- (2) 本実験では、遺伝子組換えを行っていない大腸菌の粗抽出液をサンプルとして含める必要がある。その理由を説明しなさい。
- (3) イムノプロットの結果から、F がどのような性質を持つことがわかるか説明しなさい。
- (4) イムノプロットの結果に基づいて、F を用いた条件でポリエステル合成量が増加した理由としてどのような可能性が考えられるか述べなさい。