

平成30年度 総合化学院修士(博士前期)課程
専門科目 B群(工学系)

平成29年8月9日(水) 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) 解答は所定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	4	3
B2-2	有機合成化学	2	2
B2-3	量子化学	3	4
B2-4	高分子化学	3	6
B2-5	無機材料化学	3	3
B2-6	分子生物工学	3	4

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B 2-1 (1/4)	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 図のようにニュートン流体A(密度 ρ_A , 粘度 μ_A)が厚さ h_1 の薄膜状で、水平面から θ 傾いた平滑な壁上を流れている。ただし、壁は十分に大きく末端の影響は無視でき、また流体Aの流れは層流で十分に発達しているものとする。以下の問(1)~(3)に答えなさい。

- (1) 流体Aの運動量収支が式(i)で表せることを示しなさい。ただし、 $v_x(y)$ を流体Aのx方向の速度、 g は重力加速度とする。

$$\mu_A \frac{d^2 v_x}{dy^2} = -g \rho_A \sin \theta \quad (i)$$

- (2) 式(i)から流体Aの速度分布を求めるために必要な境界条件を全て示し、速度分布 $v_x(y)$ を求めなさい。ただし、流体Aと接する空気層の厚さ h_2 が h_1 に比べ十分に大きいとする。

- (3) 流体Aと接する空気層(密度 ρ_{air} , 粘度 μ_{air})の厚さ h_2 が極端に薄い場合、流体Aから空気層への運動量流束が無視できない。流体Aと空気層の界面での境界条件が問(2)で得られたものとなるために、 h_2 が満たすべき条件について、以下の空欄に当てはまる適切な数式を答えなさい。

流体Aと空気層の界面では、両流体の速度は等しい。界面での両流体の速度を v_1 と表すと、流体Aから界面への運動量流束は、 μ_A, h_1 を使って表すと [①] のオーダーであり、また界面から空気層への運動量流束は、 μ_{air}, h_2 を使って表すと [②] のオーダーである。流体Aから界面を通して空気層へ輸送される運動量流束が無視できるには、① \gg ②を満たす必要がある。すなわち、 $h_2 \gg$ [③] を満たす必要がある。

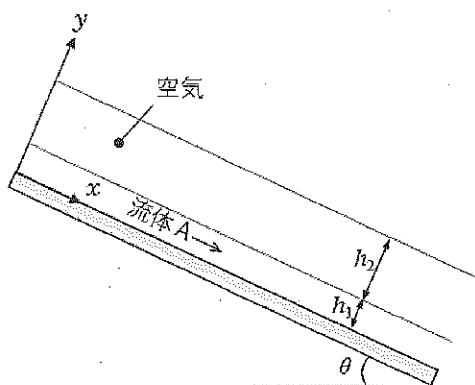


図 水平面から θ 傾いた平滑壁面上の流体Aの流れ模式図

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B 2-1 (2/4)	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 以下の文章を読み、問(1)～(4)に答えなさい。

球状の活性炭吸着剤を用いた回分吸着操作による有機色素溶液の脱色について考える。溶液体積を V [m^3], 有機色素濃度を C [$\text{kg}(\text{m}^3\text{-溶液})^{-1}$], 時間を θ [h], 吸着剤重量を m [kg], 平均吸着量を q_m [$\text{kg}(\text{kg-吸着剤})^{-1}$] とすると式(i)が成立する。

$$-V \frac{dC}{d\theta} = m \frac{dq_m}{d\theta} \quad (\text{i})$$

ただし、 V と m は一定である。吸着等温線は線形 ($q=kC$) で表せ、図に示す線形推進力近似を適用すると、固体境膜基準と流体境膜基準の吸着速度は、それぞれ式(ii)と(iii)のようになる。

$$\rho_p \frac{dq_m}{d\theta} = \frac{15D_i}{r_p^2} (C_i - C^*) \quad (\text{ii})$$

$$\rho_p \frac{dq_m}{d\theta} = k_f a (C - C_i) \quad (\text{iii})$$

ρ_p は吸着剤粒子密度 [$\text{kg}(\text{m}^3\text{-吸着剤})^{-1}$], D_i は粒子内拡散係数 [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$], r_p は吸着剤粒子径 [m], C_i は固液界面濃度, C^* は q_m に平衡な仮想流体濃度, k_f は境膜物質移動係数 [ms^{-1}], a は吸着剤単位体積あたりの粒子外表面積 [$\text{m}^2 \text{m}^{-3}$] であり、式(i)～(iii)より濃度 C に関する微分方程式(iv)が得られる。

$$-\frac{dC}{d\theta} = K_F a \frac{m}{\rho_p V} (C - C^*) \quad (\text{iv}) \quad \text{ただし,} \quad \frac{1}{K_F a} = \frac{1}{k_f a} + \frac{r_p^2}{15D_i} \quad (\text{v})$$

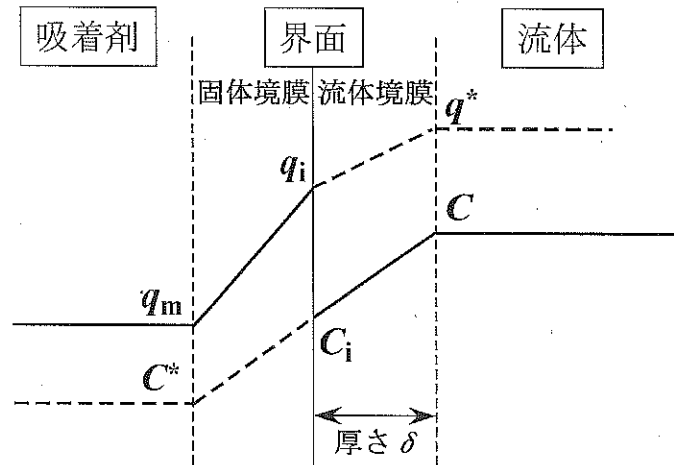
- 流体の攪拌速度を大きくしたとき、流体境膜の厚さ δ 、境膜物質移動係数 k_f 、細孔内拡散係数 D_i の値はどの様に変化するか、それぞれについて、次の記号から選びなさい。
(イ) 変化しない (ロ) 大きくなる (ハ) 小さくなる
- 式(iv)中の $K_F a$ が式(v)で与えられることを証明しなさい。
- 実際の吸着操作について考える。濃度 C_0 [$\text{kg}(\text{m}^3\text{-溶液})^{-1}$] の微量有機色素を含む液 1 m^3 に密度 $\rho_p = 800 \text{ kg m}^{-3}$ の活性炭を 2 kg 投入して脱色する。溶液の平衡色素濃度 C^* と平均吸着量 q_m の関係は $q_m = 5C^*$ であり、吸着操作前の活性炭には有機色素は含まれていない。平衡吸着量 C_0 の 95% まで有機色素を吸着除去するのに 1 時間を要した(このときの濃度を $C_{95\%}$ とする)。 $K_F a$ [s^{-1}] の値が $364 \ln(20)$ となることを証明しなさい。
- 平衡吸着量の 99% に達するまで有機色素を除去したい。問(3)で求めた $K_F a$ を用い、要する吸着時間 [h] を求めなさい。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B 2-1 (3/4)	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のつづき)



q^*, C に平衡な仮想吸着量

q_i , 界面吸着量

図 吸着剤界面近傍の吸着量と濃度の分布

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B 2 - 1 (4 / 4)	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 図のように体積 V [dm³] の完全混合流れ反応器(MFR)を用いて液相逐次反応(原料A → 中間生成物R → 最終生成物S)を行う。反応は一次反応速度式に従い、A → RとR → Sの反応速度定数を各々 k_1 と k_2 とする。反応器へは、原料Aのみ(濃度 C_{A0})を含む原料溶液を流量 v [dm³ h⁻¹]で供給する。また、反応器出口溶液中のA, R, Sの濃度は各々 C_A, C_R, C_S とする。

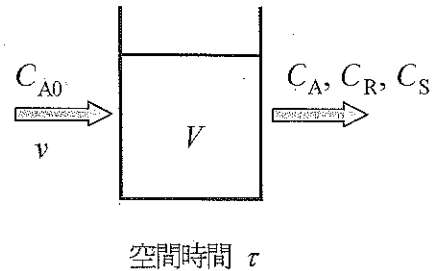


図 MFRによる液相逐次反応

このような反応システムに関して以下の問に答えなさい。

(1) 以下の(ア) ~ (エ) に当てはまる適切な式を求めなさい。

原料Aと中間生成物Rの物質収支([供給] = [流出] + [反応による消失])から

$$vC_{A0} = \boxed{\text{(ア)}} \quad \text{(i)}$$

$$vC_{R0} = 0 = \boxed{\text{(イ)}} \quad \text{(ii)}$$

が得られる。ここで空間時間(= V/v)を τ とすると、式(i)および(ii)から反応器出口の原料Aと中間生成物Rの濃度は各々

$$C_A = \boxed{\text{(ウ)}} \quad \text{(iii)}$$

$$C_R = \boxed{\text{(エ)}} \quad \text{(iv)}$$

で与えられる。

(2) 空間時間を変えて中間生成物Rの収率(C_R/C_{A0})を最大としたい。最大収率($C_{R,max}/C_{A0}$)を与える空間時間 τ_{max} を k_1, k_2 の関数として表しなさい。

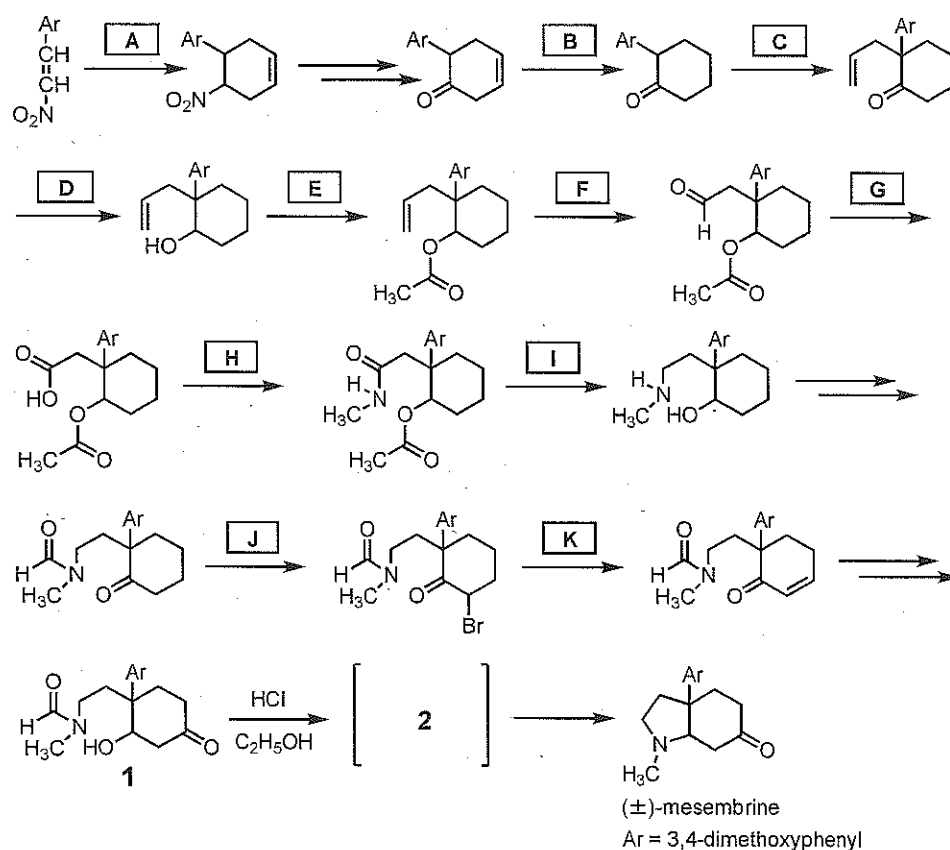
(3) 反応器の体積が10.0 dm³で、速度定数 k_1, k_2 が各々4.00 h⁻¹, 1.00 h⁻¹の時の $C_{R,max}/C_{A0}$ を与える原料溶液供給流量 v と $C_{R,max}/C_{A0}$ を求めなさい。

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 以下に(±)-mesembrineの合成スキームを示す (Ar = 3,4-dimethoxyphenyl)。
問(1) ~ (4)に答えなさい。



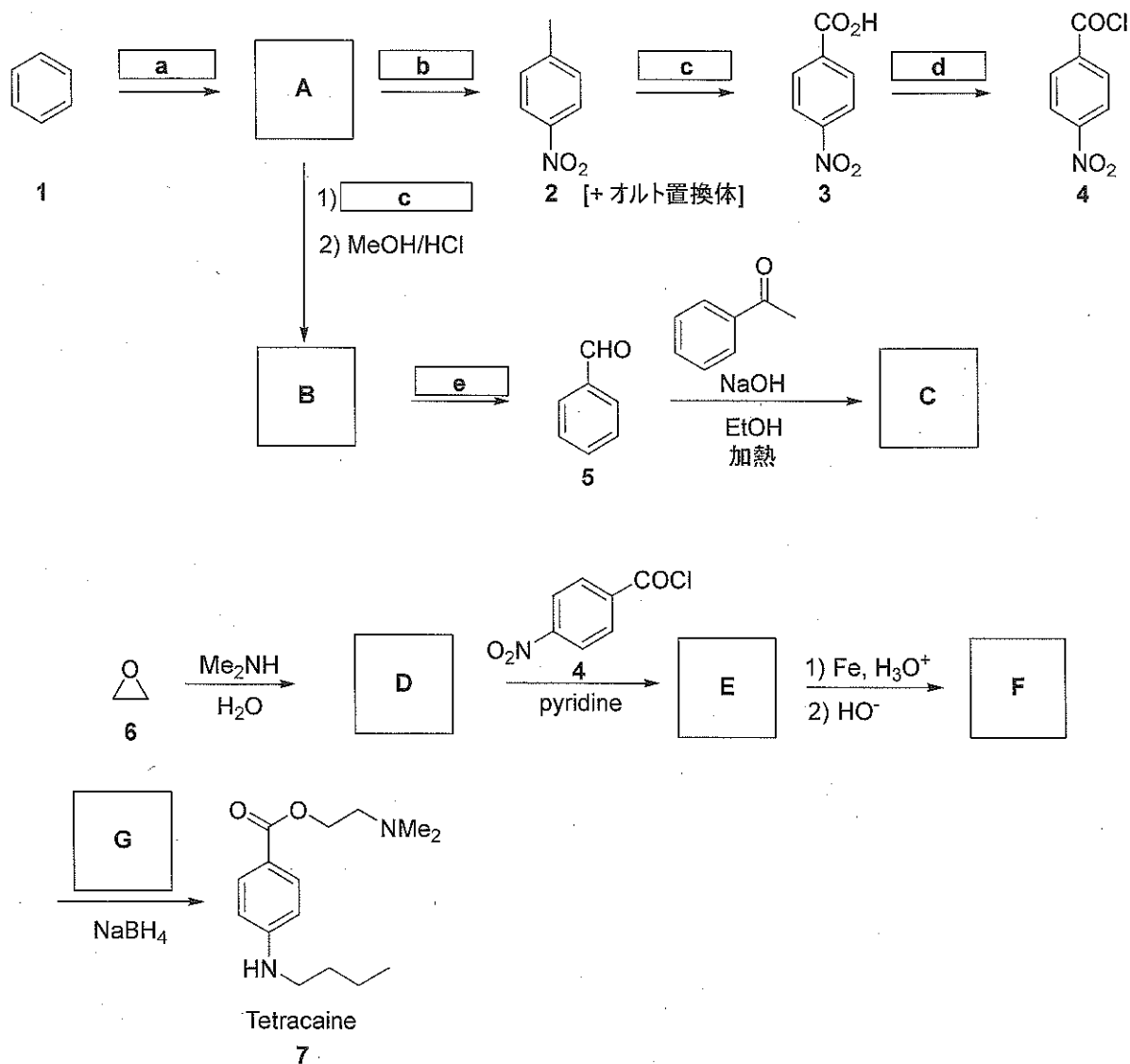
- 変換A~Kに必要な試薬(一つとは限らない)を示しなさい。
- 変換Aは人名反応である。人名を答えなさい。
- 化合物1から(±)-mesembrineへの変換において、考えられる中間体2の構造式を示しなさい。
- 変換Fの反応機構を示しなさい。

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 以下の問 (1) ~ (4) に答えなさい。



- 変換 **a** ~ **e** に適した反応剤 (一つとは限らない) を答えなさい。
- A** ~ **G** にあてはまる化合物の構造式を示しなさい。
- 化合物 **5** から **C** への変換の一般的な名称を答えなさい。
- 化合物 **5** から **C** 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。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B 2-3 (1/3)	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)。ただし、プランク定数 $h=6.63 \times 10^{-34}$ Js, 電子質量 $m_e=9.11 \times 10^{-31}$ kg, 電子の電荷 $q=1.602 \times 10^{-19}$ C, 光速 $c=3.00 \times 10^8$ ms⁻¹ とする。

設問1 以下の問 (1), (2) に答えなさい。

(1) 下記の文章中の空欄にふさわしい語句または式を記しなさい。

19世紀の終わり, 量子力学のさきがけとなった現象の一つに黒体輻射 (黒体放射) がある。古典力学では解決できないこの問題は, プランクによるエネルギーの の提案によって解決を見た。その後, 粒子と波動の二重性を統合するため, 波長 λ と運動量 p に関するド・ブローイの関係式 $\lambda =$ が提案された。さらに, ハイゼンベルグの が提案され, 例えば位置と運動量を同時に任意の精度で決定することはできないことが示された。このように同時に決められるかそうでないかは, 演算子の を調べることによって明らかにすることができる。すなわち, ある演算子 \hat{A}, \hat{B} について $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ のとき, 二つの物理量を同時に決めることが

(2) 下記の文章について1) ~ 3) に答えなさい。計算過程も書きなさい。

一次元の箱型ポテンシャルから放射される電磁波を金属表面に照射することによって, 光電効果の観察を試みた。箱型ポテンシャル $V(x)$ の形状は, $x < 0, x > L$ で $V(x) = \infty$, $0 \leq x \leq L$ で $V(x) = 0$ とする。このときの波動関数は

$$\psi(x) = C \sin(n\pi x/L) \quad (n = 1, 2, \dots)$$

と表せる。

1) 波動関数を規格化して C の値を求めなさい。次の積分公式を用いても良い。

$$\int \sin^2 ax dx = \frac{1}{2} x - \frac{1}{4a} \sin 2ax + \text{const.}$$

2) この箱型ポテンシャル中の電子のエネルギー E を示す式を求めなさい。

3) $L = 2.0$ nm の箱型ポテンシャルを用いて, 隣り合った準位間の遷移 ($n+1$ 番目 \rightarrow n 番目) により放射される電磁波を, 仕事関数 2.0 eV である金属に照射した。このとき金属表面から電子が放出される, もっとも低い状態遷移の n の値を求めなさい。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B 2-3 (2/3)	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)。ただし、プランク定数 $h=6.63 \times 10^{-34}$ Js, 電子質量 $m_e=9.11 \times 10^{-31}$ kg, 電子の電荷 $q=1.602 \times 10^{-19}$ C, 光速 $c=3.00 \times 10^8$ m s⁻¹ とする。

設問2 以下の問 (1), (2) に答えなさい。

炭素数 3 から 8 までの π 電子共役環 (C_nH_n , $n=3, 4, 5, 6, 7, 8$) のイオン化ポテンシャルとヒュッケル法で計算した π オービタルエネルギーを表1に示す。ただし, α と β は $\alpha < 0$, $\beta < 0$ の定数である。

- (1) π 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。
- (2) C_3H_3 と C_7H_7 は他に比べ, イオン化ポテンシャルが低い。一方, C_6H_6 は, 他に比べ, イオン化ポテンシャルが高い。なぜこのようになるかを問 (1) で描いたエネルギー準位図に基づき説明しなさい。

表1 π 電子共役環のイオン化ポテンシャルと π オービタルエネルギー

分子式	分子名	イオン化ポテンシャル/eV	π オービタルエネルギー
C_3H_3	cyclopropenyl radical	6.6	$\alpha+2\beta, \alpha-\beta, \alpha-\beta$
C_4H_4	cyclobutadiene	8.16	$\alpha+2\beta, \alpha, \alpha, \alpha-2\beta$
C_5H_5	cyclopentadienyl radical	8.41	$\alpha+2\beta, \alpha+0.618\beta, \alpha+0.618\beta, \alpha-1.618\beta, \alpha-1.618\beta$
C_6H_6	benzene	9.25	$\alpha+2\beta, \alpha+\beta, \alpha+\beta, \alpha-\beta, \alpha-\beta, \alpha-2\beta$
C_7H_7	cycloheptatrienyl radical	6.24	$\alpha+2\beta, \alpha+1.247\beta, \alpha+1.247\beta, \alpha-0.445\beta, \alpha-0.445\beta, \alpha-1.802\beta, \alpha-1.802\beta$
C_8H_8	cyclooctatetraene	8.01	$\alpha+2\beta, \alpha+1.414\beta, \alpha+1.414\beta, \alpha, \alpha, \alpha-1.414\beta, \alpha-1.414\beta, \alpha-2\beta$

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B2-3 (3/3)	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)。ただし、プランク定数 $h=6.63 \times 10^{-34}$ Js, 電子質量 $m_e=9.11 \times 10^{-31}$ kg, 電子の電荷 $q=1.602 \times 10^{-19}$ C, 光速 $c=3.00 \times 10^8$ ms⁻¹ とする。

設問3 以下の問 (1) ~ (4) に答えなさい。

- (1) ¹²C¹⁶O の実効質量 m_{eff} を有効数字3桁で求めなさい。ただし、原子質量単位を 1.66×10^{-27} kg とする。
- (2) 問 (1) で計算した実効質量をもつ ¹²C¹⁶O の平均結合長を 1.13×10^{-10} m としたとき、¹²C¹⁶O の慣性モーメントを有効数字3桁で求めなさい。さらに、その計算した慣性モーメントの単位を解答欄に記入しなさい。
- (3) 回転定数 B を慣性モーメント I , プランク定数 h , 光の速度 c を用いた式で表しなさい。
- (4) 問 (2) で計算した ¹²C¹⁶O を剛体回転子としたとき、¹²C¹⁶O の回転定数 B を有効数字3桁で求めなさい。

設問4 オービタル角運動量に関する以下の問 (1), (2) に答えなさい。

- (1) 水素原子の角度部分の波動関数 $Y_{lm_l}(\theta, \phi)$ はオービタル角運動量演算子 $\hat{L} = (\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z)$ に対して、以下の固有値方程式 (i), (ii) を満たす。

$$\hat{L}^2 Y_{lm_l}(\theta, \phi) = l(l+1)\hbar^2 Y_{lm_l}(\theta, \phi) \quad \text{(i)}$$

$$\hat{L}_z Y_{lm_l}(\theta, \phi) = m_l \hbar Y_{lm_l}(\theta, \phi) \quad \text{(ii)}$$

$(l, m_l) = (1, 1), (1, 0), (1, -1)$ の三つの状態について、それぞれオービタル角運動量ベクトル L が z 軸となす角度を求めなさい。ただし、 $\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$ である。計算過程も書きなさい。

- (2) オービタル角運動量演算子は線形運動量演算子と座標を用いて、次の式 (iii) ~ (v) のように定義される。

$$\hat{L}_x = y\hat{p}_z - z\hat{p}_y \quad \text{(iii)}$$

$$\hat{L}_y = z\hat{p}_x - x\hat{p}_z \quad \text{(iv)}$$

$$\hat{L}_z = x\hat{p}_y - y\hat{p}_x \quad \text{(v)}$$

このとき、以下の二つの交換子の値を求めなさい。計算過程も書きなさい。

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = \hat{L}_x \hat{L}_y - \hat{L}_y \hat{L}_x$$

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_y] = \hat{L}^2 \hat{L}_y - \hat{L}_y \hat{L}^2$$

ただし、 $[x, \hat{p}_x] = i\hbar$, $[x, \hat{p}_y] = 0$ などが成り立つことと、次の式(vi)の交換子の一般則を使ってよい。

$$[\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] = \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{C}]\hat{B} \quad \text{(vi)}$$

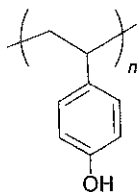
総合化学院 総合化学専攻

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

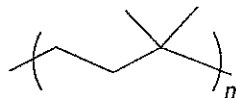
(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること(答案用紙6枚)。

設問1 以下の高分子(1)~(6)の合成反応を下記の例にならってそれぞれ答えなさい。

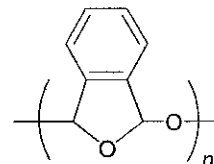
(1)



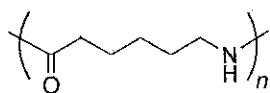
(2)



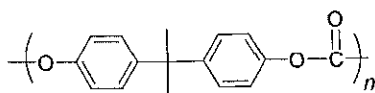
(3)



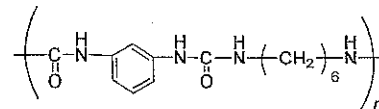
(4)



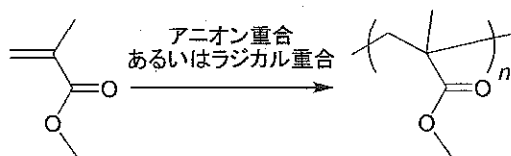
(5)



(6)



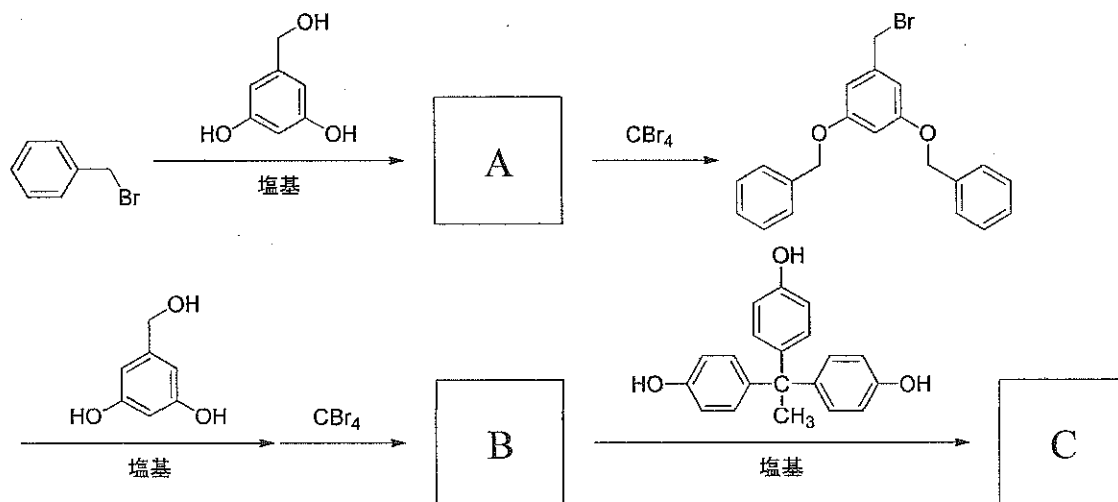
例:



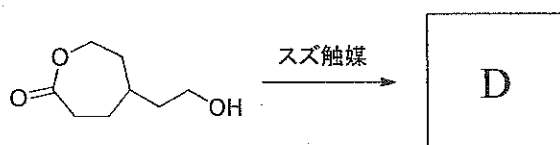
設問2 以下の問(1), (2)に答えなさい。

(1) 以下の反応1)の **A**, **B** について, 適切な化学構造式を答えなさい。

1)



2)



(2) **B**, **C**, および **D** の高分子の形状に基づいた総称名を答えなさい。

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6枚)。

設問3 以下の問 (1) ~ (5) に答えなさい。

- (1) ビニル化合物を用いたラジカル付加重合の二分子停止反応について簡潔に説明しなさい。
- (2) リビング重合の特徴を二つ答えなさい。
- (3) 線状低密度ポリエチレンの合成方法を簡潔に説明しなさい。
- (4) スチレン (M_1) と無水マレイン酸 (M_2) を用いたラジカル共重合のモノマー反応性比は $r_1 = k_{11} / k_{12} = 0.040$, $r_2 = k_{22} / k_{21} = 0.015$ である。この共重合で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。
- (5) A-A 分子と B-B 分子の逐次重合において, 一方の分子が 5 モル%過剰に存在する場合の生成ポリマーの数平均重合度を求めよ。ただし, 反応度は 1 とする。

設問4 以下の文章を読んで, 問 (1) ~ (4) に答えなさい。

①イオン交換膜とは陽イオンまたは陰イオンを選択的に透過させる膜である。陽イオン交換膜に用いられる代表的な高分子として, **A** 骨格から形成され, 側鎖末端に **B** 基を持つナフィオン[®]がある。右図はイオン交換膜を組み合わせた海水の脱塩および製塩に用いる装置の模式図である。この装置に NaCl 水溶液を入れて電圧を印加した場合, 各電極に向かってイオンが移動する。しかし, 塩化物イオンは陽イオン交換膜である **C** を通過することができない。逆に, ナトリウムイオンは陰イオン交換膜である **D** を通過することができない。その結果, ②A室, B室, C室においてNaCl濃度の変化が起こる。また, この装置に海水を導入し長期間使用した場合, 膜表面にその膜を透過しない物質が付着し, 膜の性能を低下させる **E** と呼ばれる現象が起こる。

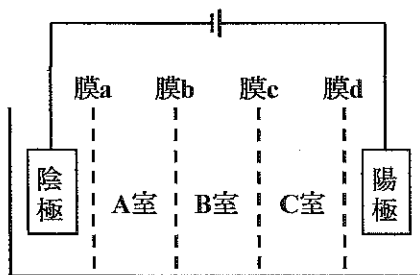


図 イオン交換膜を用いた装置の模式図

- (1) 下線 (I) について, イオン交換膜の原理を簡潔に説明しなさい。
- (2) **A**, **B**, **E** に当てはまる語句を答えなさい。ただし, **A**, **B** は化学構造を表す語句である。
- (3) **C**, **D** には膜 a ~ 膜 d のいずれが該当するか, 当てはまる全てを答えなさい。
- (4) 下線 (II) について, A室, B室, C室の NaCl 濃度がどの様に変化するか簡潔に答えなさい。

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6枚)。

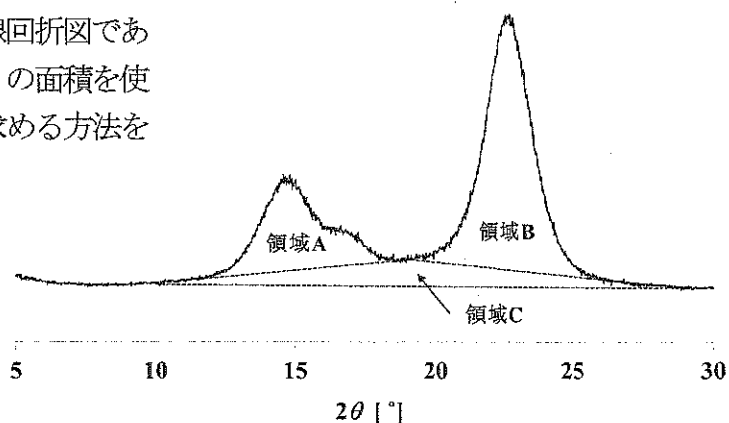
設問5 以下の問(1)～(4)に答えなさい。

- (1) 植物のエネルギー貯蔵に関与している天然高分子の名称を答えなさい。また、その天然高分子のヒトの消化器内における生分解性について、簡潔に説明しなさい。
- (2) セルロースは植物細胞壁の主要成分である。グルコースからなるセルロースが水に不溶である理由を簡潔に説明しなさい。
- (3) エビやカニなどの殻に含まれる多糖の名称を答えなさい。また、その多糖とセルロースの化学構造の違いを簡潔に説明しなさい。
- (4) ある種のバクテリアは、炭素源が豊富に存在し窒素やリンが枯渇した状態において、エネルギー貯蔵物質としてポリヒドロキシアルカン酸(PHA)を菌体内に蓄積する。PHAの生合成においては、ヒドロキシアルカン酸の補酵素A(CoA)体が用いられるが、その理由を簡潔に答えなさい。

設問6 以下の問(1)～(5)に答えなさい。

- (1) 結晶性プラスチック、ゴム、合成繊維の構造を、結晶領域および非晶領域という言葉を用いて簡潔に説明しなさい。
- (2) 結晶性プラスチックを良溶媒に浸漬した場合、どのような過程を経て溶解するかを簡潔に説明しなさい。
- (3) 右下の図はセルロースのX線回折図である。領域A、領域B、領域Cの面積を使い、この試料の結晶化度を求める方法を答えなさい。

図 セルロースのX線回折図



- (4) 高分子の分子量の代表的な表現法として、数平均分子量と重量平均分子量がある。これらの違いを説明しなさい。
- (5) 毛細管粘度計を用いて数種類の濃度の高分子溶液を測定すると、その結果より極限粘度(固有粘度)が算出できる。極限粘度とは高分子がどのような状態にある場合の物性かを簡潔に答えなさい。

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3枚)。

設問1 以下の問 (1) ~ (6) に答えなさい。

(1) NaCl は常温・常圧下で岩塩型構造をとる。以下の化合物の中で常温・常圧で NaCl と同型となるものが五つある。これらをすべて選んで記号で答えなさい。

- (a) BeO (b) TiC (c) CsCl (d) CaO (e) ZnO
 (f) PbO (g) LiF (h) BaO (k) AgI (m) NiO

(2) 岩塩型構造における第2近接の異種イオンの数を答えなさい。また、格子定数を a として、その異種イオン間の距離を答えなさい。

(3) 下記の不均化反応が進行するかどうかを判定しなさい。ただし、MgCl の格子エネルギー: $+786 \text{ kJ mol}^{-1}$, MgCl₂ の格子エネルギー: $+2526 \text{ kJ mol}^{-1}$, Mg の第一イオン化エネルギー: $+737 \text{ kJ mol}^{-1}$, Mg の第二イオン化エネルギー: $+1451 \text{ kJ mol}^{-1}$, Mg の昇華熱: $+148 \text{ kJ mol}^{-1}$ とする。



(4) NaCl に MgCl₂ をドーピングした場合、予想される欠陥について説明しなさい。

(5) 岩塩型 NaCl の構造中には NaCl₆ からなる多面体が存在する。この多面体がもつ対称要素をシェーンフリース記号によって五つ答えなさい。

(6) 表1は NaCl の粉末 X 線回折の結果である。この結果に基づいて、以下の 1), 2) に答えなさい。

1) 用いた X 線の波長 [nm] を答えなさい。

ただし、NaCl の密度: 2.164 g cm^{-3} , Na の原子量: 22.99, Cl の原子量: 35.45, アボガドロ定数: $6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ とする。

表1

$2\theta / \text{deg.}$	Int.	h k l
34.57	13	1 1 1
40.14	100	2 0 0

2) $\{100\}$ の面間隔は $\{111\}$ の面間隔よりも大きいにもかかわらず、 $2\theta = 34.57^\circ$ よりも低角度側で回折線が観察されなかった。この理由を「消滅則」という用語を使わずに説明しなさい。

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 状態図に関する次の問(1), (2)に答えなさい。

(1) 図1は, AO-BO₂-CO三元系の混合組成を決める三角座標グラフである。外周部の各辺は, それぞれの頂点成分の混合比率に対応している。以下の1), 2)に答えなさい。

1) 図1の点ア, イ, ウに対応する化学組成を答えなさい。

2) 次の化学組成に対応する位置を答案用紙のグラフに示しなさい。

エ: A₂B₃O₈

オ: A₂B₂CO₇

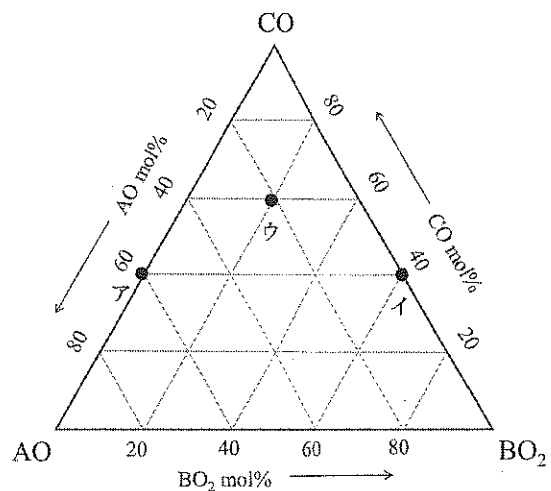


図1

(2) 図2はMgO-CaO擬二成分系状態図である。以下の1)~3)に答えなさい。

1) CaOへのMgOの最大固溶量を図から求めなさい。

2) 領域AおよびBに存在する相を答えなさい。ただし, 固相の場合は具体的な化合物名を記すこと。

3) MgOが50 mol%の組成で2800 °Cの状態から一方向凝固させたときの凝固体の生成相を答案用紙の ① ~ ③ に書きなさい。

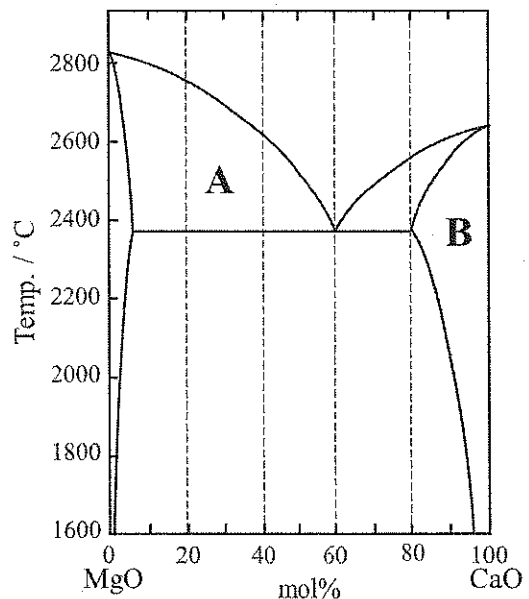


図2 MgO-CaO系状態図

(R. C. Doman et al., J. Am. Ceram. Soc., 46 (1963) 313 のデータを基に改変)

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(1)～(5)は機能性無機材料に関する記述である。(ア)～(シ)に適切な語句を入れ、(A)～(E)には適切な化学式を入れなさい。

- (1) 二酸化ケイ素は、ガラスの骨格を形成するガラス形成酸化物であるが、それ単独では(ア)が高温なため大量生産には向かない。そこで、二酸化ケイ素に(A)や Na_2O などを加え(ア)を低温化した(イ)ガラスが自動車用ガラスや窓ガラスなどで広く使われている。一方、ビーカーなどに用いられているホウケイ酸塩ガラスは、(ウ)や耐熱性に優れたガラスである。
- (2) (エ)型構造の(オ)とジルコン酸鉛の固溶体である(B)(PZT)は、モルフォトロピック相境界近傍の組成において最も優れた圧電性を示す。その結晶構造中で Pb^{2+} イオンは12配位サイトを占有し、6配位サイトを(カ)と Zr^{4+} が占有する。
- (3) ウルツ鉱型構造をもつ(C)は青色LEDの材料であり、結晶構造中で構成元素はお互いに(キ)配位している。現在広く普及している白色LEDは、この青色LEDから生じる青色光と、その青色光で励起され黄色に発光する(ク)型構造の Ce^{3+} ドープ $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ を組み合わせることで作製されている。
- (4) 二次電池や燃料電池には様々な種類があり、電極や電解質にはそれぞれに最適なセラミックスが用いられている。例えば耐火物としても利用されるホタル石型構造の(D)は酸化物イオン空孔に基づく優れた酸化物イオン伝導性を利用して、燃料電池用固体電解質や(ケ)として用いられている。また、一般的に $\text{NaO}-11\text{Al}_2\text{O}_3$ 組成で知られる(コ)は、優れた Na^+ イオン伝導体であり、ナトリウム硫黄電池の電解質として用いられている。
- (5) ハイドロキシアパタイト(E)は高い生体親和性をもつため(サ)として広く用いられている。優れたイオン交換性をもち、歯科領域では水酸化物イオンとフッ化物イオンをイオン交換し、歯に耐酸性を付与するなどしている。しかし強度が低くもろいため、大きな荷重のかかる部位には長期間使用できない。そこで、ハイドロキシアパタイトと親和性の高い(シ)と複合化することで機械的特性の向上が図られている。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B 2-6 (1/3)	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1 転写及び転写制御に関連する以下の問(1), (2)に答えなさい。

- (1) 原核細胞の mRNA の多くはポリシストロン性の構造を持つ。この mRNA 上に3つのタンパク質をコードするオープンリーディングフレーム(ORF1, ORF2, ORF3)がある場合について、ORF, および ORF 以外の領域にある mRNA 上の機能を持つ塩基配列の名称と位置関係が分かるように mRNA を図示しなさい。
- (2) 大腸菌におけるトリプトファンオペロンのアテニュエーションによる転写制御について、以下の語句を用いて図示し、説明しなさい。

[
 ヘアピン構造・リーダー配列・リボソーム・アテニュエーター・
 ターミネーター・トリプトファンコドン
]

設問2 大腸菌のタンパク質生合成と成熟に関する以下の問(1)~(5)に答えなさい。

- (1) 翻訳の開始過程について、必要な語句を用いて図示し説明しなさい。
- (2) 翻訳の際、アミノ酸はそれぞれのアミノ酸に対応する特異的な tRNA に結合するが、このアミノ酸-tRNA 結合反応は、ある化合物の分解と共役して進行する。その結合形成を触媒する酵素名と、共役する化合物名を略号で書きなさい。
- (3) 翻訳の伸長過程において、リボソーム中に存在する2種の tRNA 分子種の名称と、新しいペプチド結合を形成する反応の名称を書きなさい。
- (4) リボソームはポリペプチドを合成する際に、mRNA 上を3塩基(1コドン)分移動する。この移動に関与する因子と、駆動力となる化合物の名称を略号で書きなさい。
- (5) 翻訳後のタンパク質は、特定の立体構造へ折りたたまれ成熟タンパク質として機能する。その立体構造形成を助ける分子の総称を答えなさい。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B 2-6 (2/3)	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4枚)。

設問3 以下の問(1)～(3)に答えなさい。

プラスミドAは、約6 kbの大腸菌用プラスミドBの*Eco*RIサイトに、約5 kbのDNA断片が挿入されたものである。この約5 kbのDNA断片は、ある原核微生物の染色体DNAを*Eco*RIで完全消化して得られたものであり、約20 kDaの酵素Cをコードする遺伝子Dが含まれる。プラスミドAを導入した組換え大腸菌は、酵素Cを発現することが酵素Cの活性測定により確認できた。プラスミドAを①*Eco*RI、②*Eco*RIと*Bam*HI、③*Eco*RIと*Sac*I、④*Bam*HIと*Sac*Iで酵素消化し、アガロース電気泳動を行った。これを染色して観察したところ、図1のような①～④に対応したバンドが観察された(バンドの太さは表現されていない)。プラスミドBには、制限酵素*Bam*HIと制限酵素*Sac*Iの認識配列が存在しないものとする。

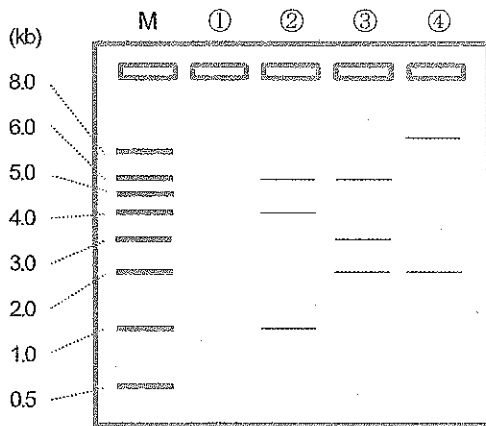


図1 電気泳動結果 (M: サイズマーカー)

- (1) レーン①で観測されるバンドパターンを描きなさい。ただし、バンドの太さは考慮しなくてよい。
- (2) この実験結果に基づいて、プラスミドA中の約5 kbのDNA断片の制限酵素地図を作成しなさい。
- (3) 遺伝子Dの塩基配列を決定するため、DNAシーケンス解析を行うことにした。この際、DNAシーケンスを行う前に、約5 kbのDNA断片の中で、遺伝子Dが含まれる領域を予め絞り込むことにした。約5 kbのDNA断片から遺伝子Dが含まれる、より短いDNA断片を単離するための実験の戦略を簡潔に説明しなさい。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B2-6 (3/3)	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4 以下の問(1)～(3)に答えなさい。

酵素Eの生産を目的として、大腸菌用のプラスミドに*lac*オペロンのプロモーターの下流に酵素Eをコードする遺伝子を挿入したプラスミドFを構築した。

- (1) 大腸菌で酵素Eを生産するために、重要な培養液組成の特徴について簡潔に説明しなさい。
- (2) プラスミドFを導入した組換え大腸菌の増殖が遅く、酵素Eまたはその反応産物が大腸菌に対して毒性を示していると推定される場合を考える。毒性を軽減するため、酵素Eの生産量をあえて少なくすることを試みることにした。酵素Eの生産量を低下させる方法について、簡潔に説明しなさい。
- (3) 酵素Eの毒性が極めて強く、大腸菌が全く増殖できない場合を考える。このような場合、酵素Eを生産するためにはどのような手法を用いればよいか。簡潔に説明しなさい。