

2022年度 総合化学院修士(博士前期)課程
専門科目 B 群(工学系)

2021年8月19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	3
B2-3	量子化学	4	4
B2-4	高分子化学	3	6
B2-5	無機材料化学	4	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 (1/3)	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), (2) に答えなさい。

- (1) 密度 ρ , 粘度 μ のニュートン流体を, 図1に示す水平におかれた平行平板間に, ポンプを使って z 方向に流す。このとき, 流体の速度分布 $v_z(y)$ が式(i)で表されることを示しなさい。なお, 位置 $z=0, L$ における流体圧力を P_0, P_L とする。また, 流体の流れは層流で十分に発達している。解答にあたって, シェルバランスを使って導いた物質収支, 運動量収支式を示すこと。

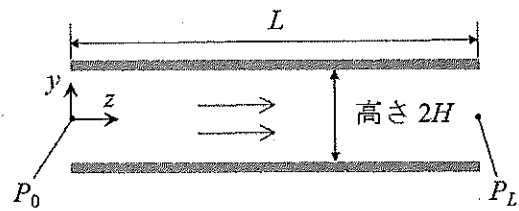


図1 平行平板間の流れ

$$v_z = \frac{P_0 - P_L}{2\mu L} H^2 \left\{ 1 - \left(\frac{y}{H} \right)^2 \right\} \quad (i)$$

- (2) 図2に示すように, 平行平板間の距離が非常に小さな微小スリット内へ, 水が毛細管圧力によって流れ込むケースについて考える。水の表面張力を γ とすると, 水は式(ii)で示す推進力を受けスリット内を流れる。ここで $h(t)$ は, 時間 t において, 進入した水のメニスカス下面までの距離である。また P_{atm}, P_h は位置 $z=0, h$ における水の圧力である。

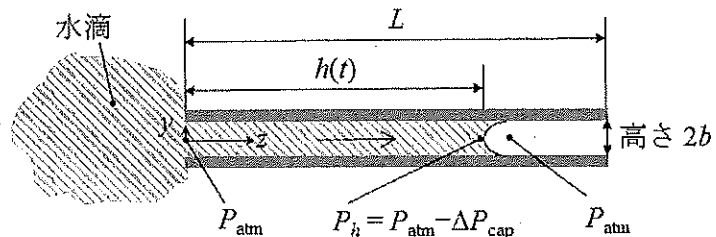


図2 微小スリット内の流れ

$$\frac{P_{atm} - P_h}{h(t)} = \frac{\Delta P_{cap}}{h(t)} = \frac{\gamma}{bh(t)} \quad (ii)$$

問(1)の式(i)において $(P_0 - P_L)/L$ に式(ii)を代入し, H を b に置き換えると区間 $z \leq h(t)$ において水の速度を表す式 (iii)が得られる。

$$v_z(t, y) = \frac{\Delta P_{cap}}{2\mu h} b^2 \left\{ 1 - \left(\frac{y}{b} \right)^2 \right\} \quad (iii)$$

以下の問1), 2) に答えなさい。

- 1) 体積流量 Q を表す式 (iv) を導出しなさい。ここで W は 2Dスリットの幅を示す。

$$Q = \frac{2b^3 W \Delta P_{cap}}{3\mu h(t)} \quad (iv)$$

- 2) h に関する微分方程式をたて, 水の浸入長さが $l (< L)$ となる時間 t_l を示す式 (v) を導出しなさい。

$$t_l = \frac{3\mu l^2}{2\gamma b} \quad (v)$$

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。

充填層高さ Z_T [m]、充填密度 ρ_B [kg-吸着剤 (m³-充填体積)⁻¹] の吸着塔に、吸着質の初濃度が C_0 [kgm⁻³] の流体を空塔速度 u [ms⁻¹] で流通させる。破過濃度を C_B 、ア濃度を C_E (C_0 に近い破過曲線の変曲点濃度)、 C_0 に平衡な吸着量を q_0 [kg-吸着質 (kg-吸着剤)⁻¹]、吸着圏長さを Z_a [m] とし (図3と図4を参照)、また、吸着質濃度は希薄で、吸着に伴う流体の体積変化は無視できるとする。イ分布が成立する時、充填層の任意の位置における濃度と吸着量を各々 C と q とすると、操作線は式(i)で、吸着圏長さ Z_a は式(ii)で表現できる。なお、 K_{Fa} は総括物質移動容量係数、 C^* は q に平衡な吸着質濃度である。

$$q = \frac{q_0}{C_0} C \quad (i) \quad Z_a = \frac{u}{K_{Fa}} \int_{C_B}^{C_E} \frac{1}{C - C^*} dC = \frac{u}{K_{Fa}} N_t \quad (ii)$$

吸着等温式として、式(iii)の Freundlich 式が成立すると、移動単位数 N_t は式(iv)で与えられる。ただし、 k と n は定数である。

$$q = k(C^*)^{1/n} \quad (iii) \quad N_t = \text{ウ} + \text{エ} \ln \frac{C_0^{n-1} - C_B^{n-1}}{C_0^{n-1} - C_E^{n-1}} \quad (iv)$$

吸着塔断面積を A [m²] とすると、破過時間 θ_B [s] までに塔内に供給された吸着質の量 Q [kg] は式(v)で表わせ、その値は塔内に充填された吸着剤に吸着した吸着質の量に等しくなる。この関係を用いると破過時間は式(vi)で与えられる。

$$Q = \text{オ} C_0 \quad (v) \quad \theta_B = \frac{Z_T q_0 \rho_B}{\text{カ}} (1 - \text{キ}) \quad (vi)$$

- アとイに入る適切な語句を、それぞれ記載しなさい。
- 総括物質移動容量係数 K_{Fa} の単位を答えなさい。
- ウ～キに当てはまる数式を答えなさい。
- 式(iv)の導出過程を示しなさい。

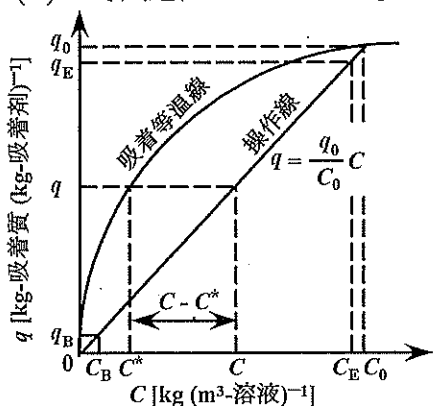


図3 吸着等温線と操作線

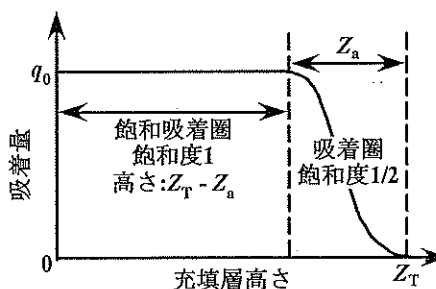


図4 吸着塔内の吸着量分布

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 次の文章を読み、以下の問(1)～(4)に答えなさい。

AからRおよびTが生成する並列反応を、連続槽型反応器を用いて液相で行う。反応速度式は、以下の式(i)および式(ii)で与えられている。ここで、 r_R 、 r_T は生成物R、Tの生成速度、 C_A 、 C_R 、 C_T はそれぞれA、R、Tの濃度、 t は反応時間、 k_1 、 k_2 は反応速度定数、 α 、 β は反応次数を示す。反応器へ供給される原料溶液は反応物Aのみを含んでおり ($C_A=C_{A0}$)、生成物RとTは含まない ($C_{R0}=C_{T0}=0$)。

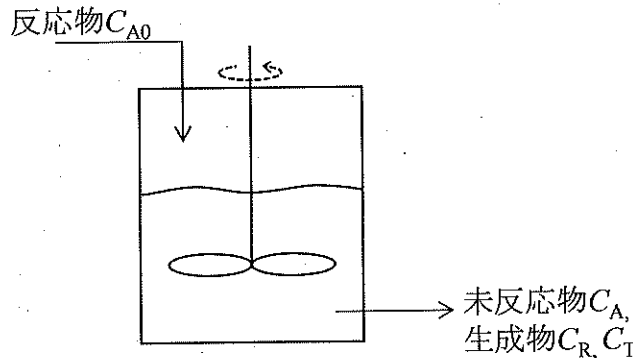
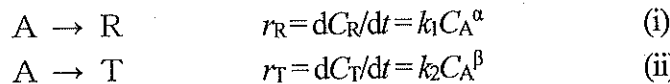


図5 連続槽型反応器を用いた並列反応

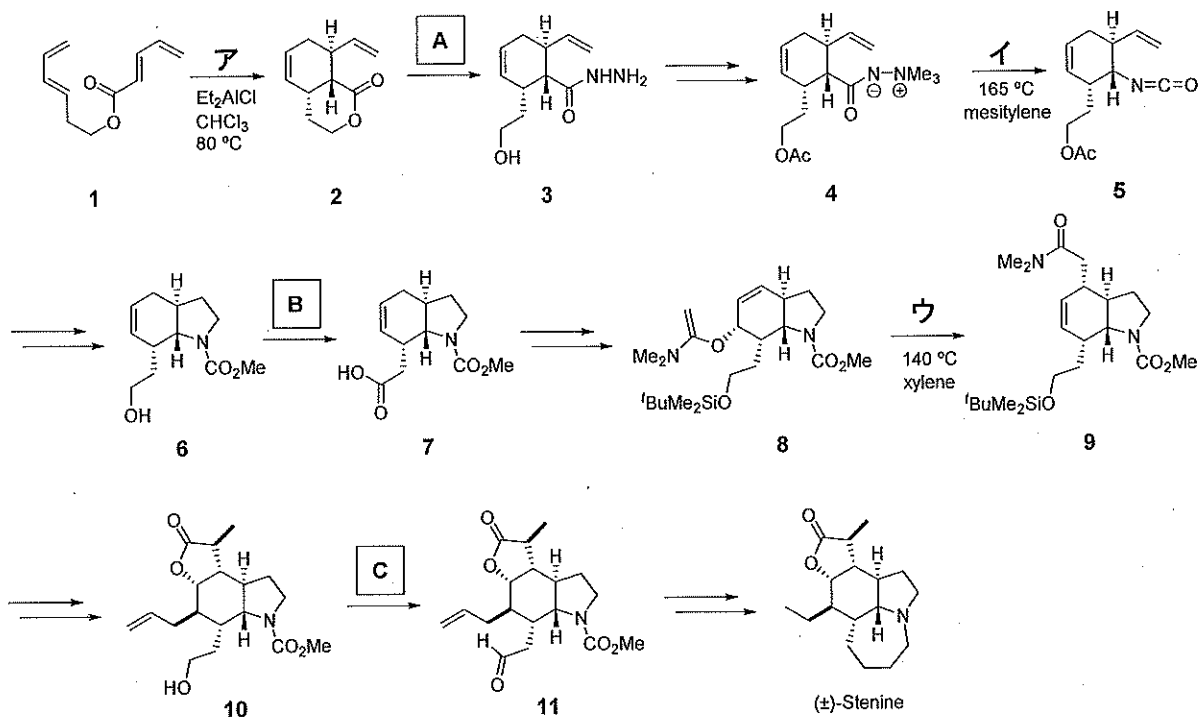
- (1) 反応物Aの消失速度 $-r_A = -dC_A/dt$ を C_A 、 k_1 、 k_2 、 α 、 β を用いて表しなさい。
- (2) 反応器出口におけるRの濃度 C_R を C_{A0} 、 C_A 、 k_1 、 k_2 、 α 、 β を用いて表しなさい。
- (3) $\alpha = \beta = 1$ のとき、相変化が起こらない範囲で反応温度を低下させたところ反応器出口における生成物RとTの濃度比 (C_R/C_T) が変化した。 k_1 、 k_2 の活性化エネルギーをそれぞれ E_1 、 E_2 ($E_1 < E_2$) とするとき、 C_R/C_T はどのように変化したと考えられるか簡潔に説明しなさい。
- (4) $\alpha = 2$ 、 $\beta = 1$ 、 $C_{A0} = 1.0 \text{ mol m}^{-3}$ のとき、以下の問1)、2)に答えなさい。
 - 1) この反応を空間時間0.83 hで行うと、反応物Aの反応率が40%となり、反応器出口におけるRの濃度は 0.30 mol m^{-3} であった。反応速度定数 k_1 と k_2 の値を求めなさい。
 - 2) 反応器出口におけるRの濃度が最大となるように反応器を設計したい。Rの濃度が最大となる時の反応器出口におけるAの濃度およびRの濃度の値を求めなさい。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B 2-2 (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3枚)。

設問1 以下に (±)-Stenineの合成スキームを示す。以下の問 (1) ~ (5) に答えなさい。



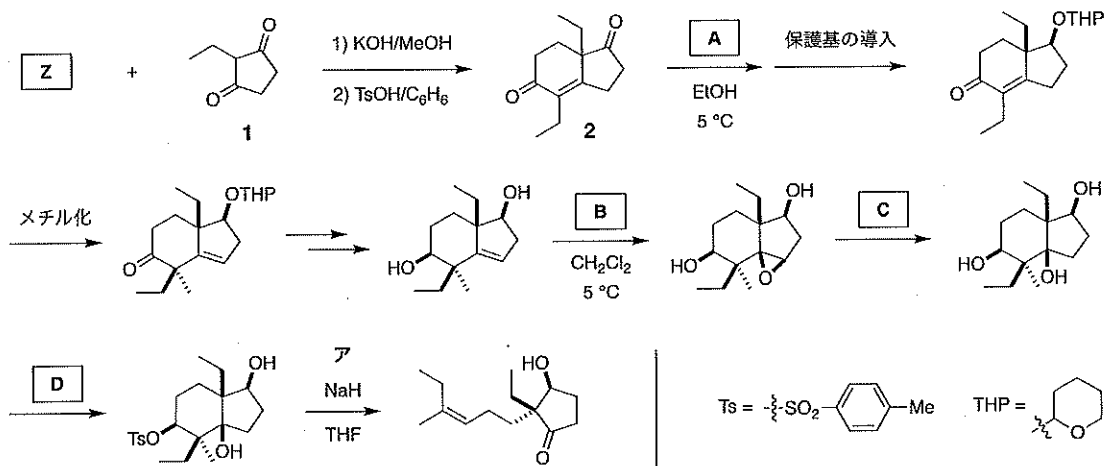
- (1) 変換 **ア**, **ウ** は人名反応である。その名称を答えなさい。
- (2) 変換 **ア** は、化合物 **2** (エンド型付加体) を主生成物として与える。**2** の立体異性体であるエキソ型付加体の構造を、立体化学がわかるように構造式で記しなさい。
- (3) 変換 **ア** において化合物 **2** が主生成物となる理由を①ジエンとジエノフィル、②エンド型付加とエキソ型付加の観点から合計130字程度で説明しなさい。
- (4) 化合物 **4** から化合物 **5** への転位反応 **イ** の反応機構を、電子の流れを表す曲がった矢印を用いて説明しなさい。
- (5) 変換 **A** ~ **C** に適した反応剤 (反応剤は1つとは限らない) の名称または構造式を答えなさい。

総合化学院 総合化学専攻

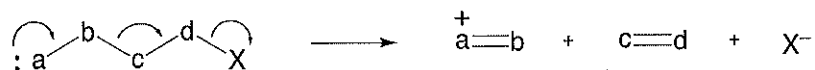
科目記号	B 2-2 (2/2)	試験科目	有機合成化学
------	-------------	------	--------

(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3枚)。

設問2 以下は幼若ホルモン合成の一部である。以下の問(1)～(4)に答えなさい。

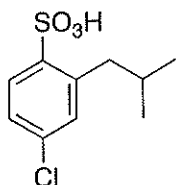


- (1) 化合物 **1** を1,3-シクロペンタンジオンから合成する反応式を必要な試薬とともに示しなさい。
- (2) 空欄 **Z** に適切な化合物の構造式を示し、化合物 **2** が生成する反応機構を電子の流れを表す曲がった矢印を用いて示しなさい。
- (3) 変換 **A**～**D** に適した反応剤 (反応剤は1つとは限らない) を、化学式または構造式で示しなさい。
- (4) 以下に示す一般式(a～dは炭素または適切なヘテロ原子, Xは脱離基を示す) は Grob開裂として知られる反応形式である。変換 **ア** の反応機構を電子の流れを表す曲がった矢印を用いて示しなさい。

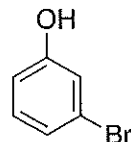


設問3 ベンゼンから以下に示す化合物を合成する経路を示しなさい。ただし、異性体は分離できるものとする。

(1)



(2)



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), (2)に答えなさい。必要であれば以下の物理定数を用いること。光速 $c = 3.0 \times 10^8$ (m/s), プランク定数 $h = 6.6 \times 10^{-34}$ (J·s), 電気素量 $e = 1.6 \times 10^{-19}$ (C)

(1) 次の現象に関する問題に答えなさい。

1) 下記の文章のカッコの中にはいる言葉を書きなさい。(い) (う) についてはどちらか適切な方を選びなさい。

金属の表面に光を照射すると電子が放出される現象を(あ)と呼ぶ。この効果は、それまで(い:波動・粒子)だと考えられていた光が(う:波動・粒子)的に振る舞うことが認識された、量子力学の黎明期に解決された重要な現象である。光は、その粒子性を強調して(え)と呼ばれる。(あ)によって電子が放出される光のエネルギーの下限は(お)と呼ばれる。

表1 様々な元素の(お)

元素	(お) (単位: eV)
Li	2.9
K	2.3
Cs	1.9
Ca	2.9
Zr	4.1
Mg	3.7
Al	4.2
Cu	4.6
Zn	3.6

2) ある金属から電子を放出する光の最大波長は 540 nm であった。この金属が何であるか、表1から推定しなさい。途中の計算過程も書くこと。

3) Al 表面に波長 250 nm の光を照射した。放出される電子のもつ運動エネルギー (J) を有効数字2桁で求めなさい。途中の計算過程も書くこと。

(2) ベンゼンのような環状分子の内部を周回する電子の運動を考えるため、半径が一定の二次元の回転運動について考察する。以下の問1), 2)に答えなさい。

1) 環を周回する、すなわち一定半径の二次元回転運動する粒子を表す波動関数は、平面

$$\text{極座標で表すと } \psi = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(im_l \phi) \cdots \cdots (1)$$

と書ける。また、その角運動量を表す演算子は $L_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi}$ である。

角運動量演算子に対する式(1)の固有値を求めなさい。 i は虚数、 ϕ は回転角度を表す。

2) 波動関数 ψ はちょうど1周分だけ隔たった値がもとの値と一致しなければならないという条件(周期的境界条件)を満足しなければならない。その結果 m_l が量子化され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 2-3 (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) エテンとベンゼンの分子構造を図1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て π 分子軌道エネルギーを求める際、エテンについて解くべき永年行列式は次のようになる。

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

E はエネルギー、 i 番目の炭素の $C2p$ 軌道関数を χ_i 、ハミルトニアンを \hat{H} とするとき、 $\alpha = \int \chi_i \hat{H} \chi_i d\tau$ 、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。

ベンゼンについて同様に、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エテンの π 分子軌道のエネルギーは、

$\alpha + \beta$, $\alpha - \beta$ であり、ベンゼンの π 分子軌道のエネルギーは、 $\alpha + 2\beta$, $\alpha + \beta$, $\alpha + \beta$, $\alpha - \beta$, $\alpha - \beta$, $\alpha - 2\beta$ である。また、 $\alpha, \beta < 0$ である。

エテンとベンゼンの π 分子軌道のエネルギー準位と電子配置を描きなさい。 π 分子軌道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、矢印の方向は、スピンの向きを表すものとする。また、どの軌道が最高被占軌道 (HOMO)で、どのオービタルが最低空軌道 (LUMO)か示しなさい。

(3) 熱化学的な測定値から計算したベンゼンの全 π 電子エネルギーは、エテン3個の全 π 電子エネルギーの和に比べ 150 kJ mol^{-1} 安定である。ヒュッケル法で求めた π 分子軌道のエネルギーが、この値を再現するように β の値を求めなさい。

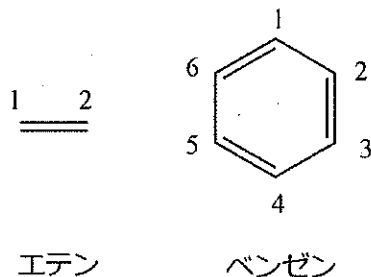


図1. エテンとベンゼンの分子構造

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 以下の問 (1) ~ (4) に答えなさい。

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決めている選択律がある。中心に関して対称な分子 (反転中心をもつ分子) に対して成り立つラポルテの選択律は、許される遷移は (ア) の変化を伴う遷移だけである。金属イオンのd軌道間の電子遷移はラポルテの選択律では (イ) であるが、非対称的な振動によって対称中心がなくなると (ウ) されるようになる。遷移のうちで、その強度が分子の非対称的な振動から導かれるものを (エ) という。

分子の電子遷移における許容性は、その分子のモル吸収係数によって評価する。モル吸収係数の波数依存スペクトルを測定することにより、分子の「(オ) 積分吸収係数」を計算することができる。一般に、分子の電子スペクトルの振動構造を説明するために「(カ) フランク-コンドンの原理」が用いられる。この原理に基づき、分子の電子遷移は図2に示すように垂直方向の線に沿って上がる。

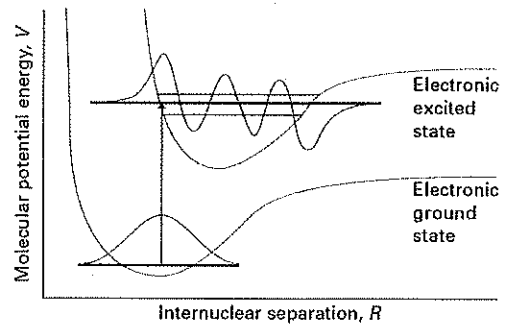
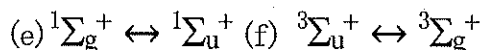


図2 分子の電子遷移

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

(ラポルテ, 慣性モーメント, パリティ, 分子振動, 分子構造, スピン, 許容, 禁制, 干渉, 活性, 不活性, 振電遷移, 多光子励起, ラマン遷移, MLCT遷移, 基準振動)

(2) 分子の項記号を ^{2S+1}A ($A = \Sigma, \Pi, \Delta$) で表し、波動関数の対称性を「g」と「u」(偶関数と奇関数) および「+」と「-」(二つの原子核を含む面に関する鏡映のもとでの対称性) で表す。次の遷移で許容のものを記号で答えなさい。



(3) 「(オ) 積分吸収係数」に関してある分子の吸収スペクトル測定を行ったところ、特定の遷移に関係する吸収が200 nmから始まり、225 nmで鋭いピークになり、250 nmで終わった。モル吸収係数の極大値は、 $1.50 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ である。線形を三角形と仮定して、この遷移の積分吸収係数を求めなさい。

(4) 「(カ) フランク-コンドンの原理」に関して、以下の語句を用いて50字程度で説明しなさい。

(原子核, 電子, 電子遷移)

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 以下の問 (1) ~ (4) に答えなさい。

x 方向に運動する質量 m 、ばね定数 k の調和振動子のシュレーディンガー方程式は、

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2} - \xi^2\psi = -\lambda\psi \quad (1)$$

で与えられる。ただし、 $\xi = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x$, $\lambda = \frac{2E}{\hbar\omega}$, $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$ である。

(1) $\xi \rightarrow \infty$ の時の (1) 式の漸近式とその近似解を求めなさい。

(2) (1) 式の解を、

$$\psi(\xi) = N \exp\left[-\frac{\xi^2}{2}\right] f(\xi) \quad (2)$$

と置いて、(1) 式に代入し $f(\xi)$ についての微分方程式を求めると、

$$\frac{d^2f}{d\xi^2} - 2\xi \frac{df}{d\xi} + (\lambda - 1)f = 0 \quad (3)$$

が得られる。この導出過程を書きなさい。

(3) (3) 式の解を多項式

$$f(\xi) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \xi^k \quad (4)$$

と置くことにする。この多項式の一次微分は、

$$\frac{df(\xi)}{d\xi} = a_k \sum_{k=1}^{\infty} a_k k \xi^{k-1} \quad (5)$$

である。2次微分 $\frac{d^2f(\xi)}{d\xi^2}$ を求めなさい。

(4) 多項式を(3)式に代入し、係数 a_k と a_{k+2} についての漸化式を求めなさい。次にこの漸化式において、 $f(\xi)$ が有限となる条件から調和振動子のエネルギーを求めなさい。導出過程も書くこと。

総合化学院 総合化学専攻

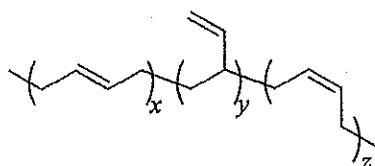
科目記号	B 2-4 (1/3)	試験科目	高分子化学
------	-------------	------	-------

(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)。

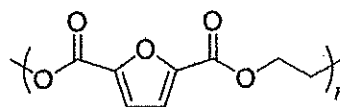
設問1 以下の問 (1), (2) に答えなさい。

(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)



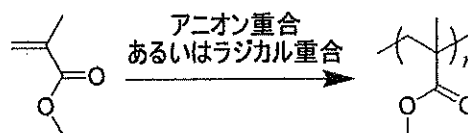
2)



3)

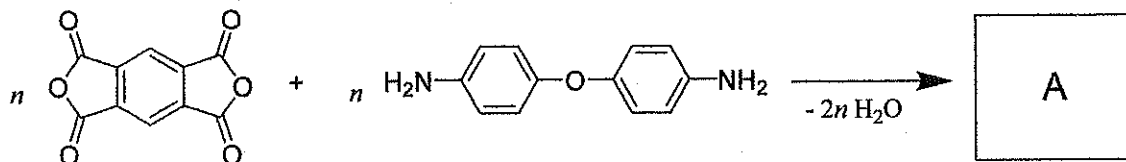


例:

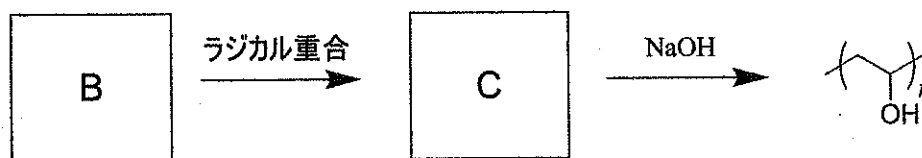


(2) 以下の高分子合成反応1) および2) の **A**, **B**, **C** について, 適切な化学構造式を書きなさい。

1)



2)



設問2 以下の問 (1) ~ (3) に答えなさい。

- ポリカテナン, ポリロタキサン, 擬ポリロタキサンの模式図を描きなさい。
- グラフト共重合体の合成法を3つ示し, それぞれの方法を簡潔に説明しなさい。
- サイズ排除クロマトグラフィーによる分子量測定について, 測定原理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	B 2-4 (2/3)	試験科目	高分子化学
------	-------------	------	-------

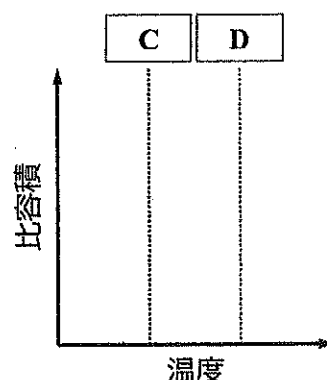
(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙6枚)。

設問3 以下の問 (1) ~ (5) に答えなさい。

- (1) ポリエチレンの合成において、Ziegler-Natta 触媒を用いた配位重合で得られるポリマーと高温高圧下でのラジカル重合で得られるポリマーの構造の違いを説明しなさい。
- (2) アクリロニトリルのベンゼン中でのラジカル重合では、重合の進行とともに生成ポリマーが沈殿し不均一系になる。この重合における重合速度と開始剤濃度の関係は平方根の法則には従わない。この理由を簡潔に説明しなさい。
- (3) スチレン (M_1) と酢酸ビニル (M_2) のラジカル共重合では、どのようなモノマー組成比でも、スチレンユニットが多い共重合体得られる。この重合挙動を「モノマー反応性比」および「生長速度定数」を用いて簡潔に説明しなさい。ただし、この共重合におけるモノマー反応性比は r_1, r_2 とし、各生長反応速度定数は $k_{11}, k_{12}, k_{21}, k_{22}$ とする。
- (4) スチレン、シアノアクリル酸メチル、イソブテンのアニオン重合性について簡潔に説明しなさい。
- (5) 官能基数が当モルの理想的な重縮合では、官能基の反応度が1の場合、数平均分子量は無限大になる。しかしながら、官能基数が当モルの実際の重縮合では、反応度が1になっても数平均分子量は無限大にならない。理由を簡潔に説明しなさい。ただし、不純物による副反応はないものとする。

設問4 結晶性高分子の固体中には **A** 領域と **B** 領域が存在する。ここで、**A** 領域の高分子鎖の運動が始まりゴム状に転移する温度を **C**、**B** 領域の高分子鎖の運動が始まり流動性を持つ温度を **D** と呼ぶ。また、**C** と **D** の絶対温度の比 (C / D) は、対称性高分子では **E**、非対称性高分子では **F** となることが経験的に知られている。以下の問 (1), (2) に答えなさい。

- (1) **A** ~ **D** にあてはまる語句、および **E**、**F** にあてはまる数値を答えなさい。
- (2) 結晶性高分子、非晶性高分子、および高分子結晶の比容積-温度曲線を答案用紙に描きなさい。ただし、**C** および **D** における比容積の変化が分かるように描くこと。



総合化学院 総合化学専攻

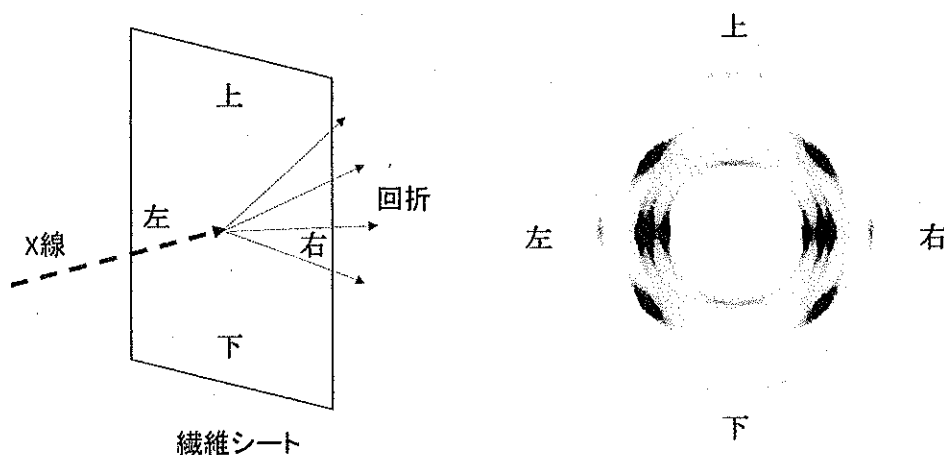
科目記号	B 2-4 (3/3)	試験科目	高分子化学
------	-------------	------	-------

(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 天然ゴムと熱可塑性エラストマーについて、以下の問 (1) ~ (3) に答えなさい。

- (1) 一般的に天然ゴムは、硫黄を加えて熱処理を行う。この処理によって化学構造および熱的・機械的物性がどのように変化するか答えなさい。
- (2) 硫黄を加えて熱処理を行った天然ゴムでは変形によってポテンシャルエネルギーはほとんど変わらないにも関わらず大きな弾性を生じる。この理由を答えなさい。
- (3) 熱可塑性エラストマーは、熱を加えると軟化して流動性を示し、冷却するとゴム状に戻る性質を持った物質である。熱可塑性エラストマーがこのような性状を示す理由を化学構造の観点から説明しなさい。

設問6 ある高分子の繊維シートに対して、下左図のように垂直にX線を照射したところ、下右図の回折像が得られた。以下の問 (1), (2) に答えなさい。



- (1) 繊維は膜面に対してどのように配向していると考えられるか。回折像の上下方向・左右方向が、解答欄の図の上下・左右に対応するように書き込みなさい。
- (2) このシートを上下方向に伸ばした場合と左右方向に伸ばした場合では、どちらが高い強度を示すか、繊維の配向から予想しなさい。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B 2-5 (1 / 4)	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 以下の表は典型的な無機物質の化学式、格子定数と結晶系に関してまとめたものである。問(1)～(4)に答えなさい。

化学式	格子定数						結晶系
	a/Å	b/Å	c/Å	α°	β°	γ°	
C(ダイヤモンド)	3.57	3.57	(い)	90	90	(う)	立方晶系
GaN	3.19	(あ)	5.19	90	90	(え)	六方晶系
NaCl	5.64	5.64	5.64	90	(お)	90	(か)
ZrO ₂	5.15	5.21	5.32	90	99.2	90	(き)
TiO ₂ (ルチル型)	4.59	4.59	2.96	90	90	90	(く)
CaO	4.82	4.82	4.82	90	90	90	(け)
KIO ₃	8.92	8.94	7.71	54.4	125.3	90.6	(こ)
YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	3.81	3.88	11.6	90	90	90	(さ)

- 格子定数・結晶系欄の(あ)～(さ)に適切な数字または語句を入れなさい。
- YBa₂Cu₃O_{7-δ}の粉末XRDを測定したところ、上の表に基づき以下に指数付けできる回折ピークが観測された。低角から観測された順に並べなさい。
100, 010, 001, 002
- YBa₂Cu₃O_{7-δ}を液体窒素温度以下に冷却した際の伝導特性と磁気特性について述べなさい。
- 窒化ガリウムをp型およびn型半導体として用いるために広く用いられるドーパントを以下からそれぞれ選びなさい。

Mg, Al, Si, P

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B 2-5 (2/4)	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 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系擬二成分平衡状態図である。以下の問1) ~4) に答えなさい。

- 領域 A に存在する結晶相はムライトという鉱物名で呼ばれている。その組成が下向き矢印で示した値である場合の組成式を答えなさい。
- 領域 B および領域 C のそれぞれにおいて存在する相をすべて鉱物名で答えなさい。
- この状態図内で三相共存となる温度をすべて答えなさい。
- Al_2O_3 を 50 mol% 含む液体を 2000 °C から 1700 °C まで冷却した際の系の状態変化を説明しなさい。

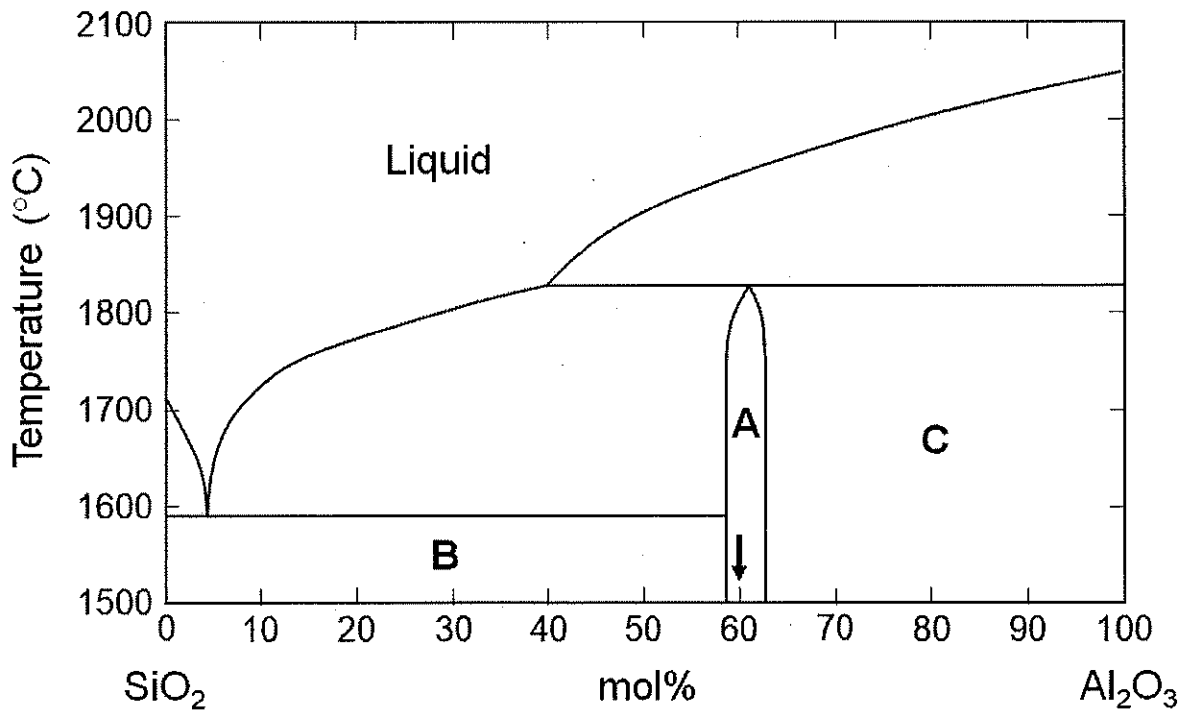


図1. $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系平衡状態図

(出典 : I.A. Aksay et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, 58 (1975) 507.)

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B 2-5 (3/4)	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)。

(2) 図2は α - β 系二成分平衡状態図である。以下の問1) ~ 3) に答えなさい。

- 1) 共晶温度における (a) α に対する β の固溶限界, (b) β に対する α の固溶限界をそれぞれ答えなさい。
- 2) 点Aおよび点Bにおいて存在する相とそれらの量の比を答えなさい。
- 3) α を20 mol%含む組成の試料を500 °Cから300 °Cまで急冷し, 平衡状態となった後の試料内部の組織の模式図を描きなさい。

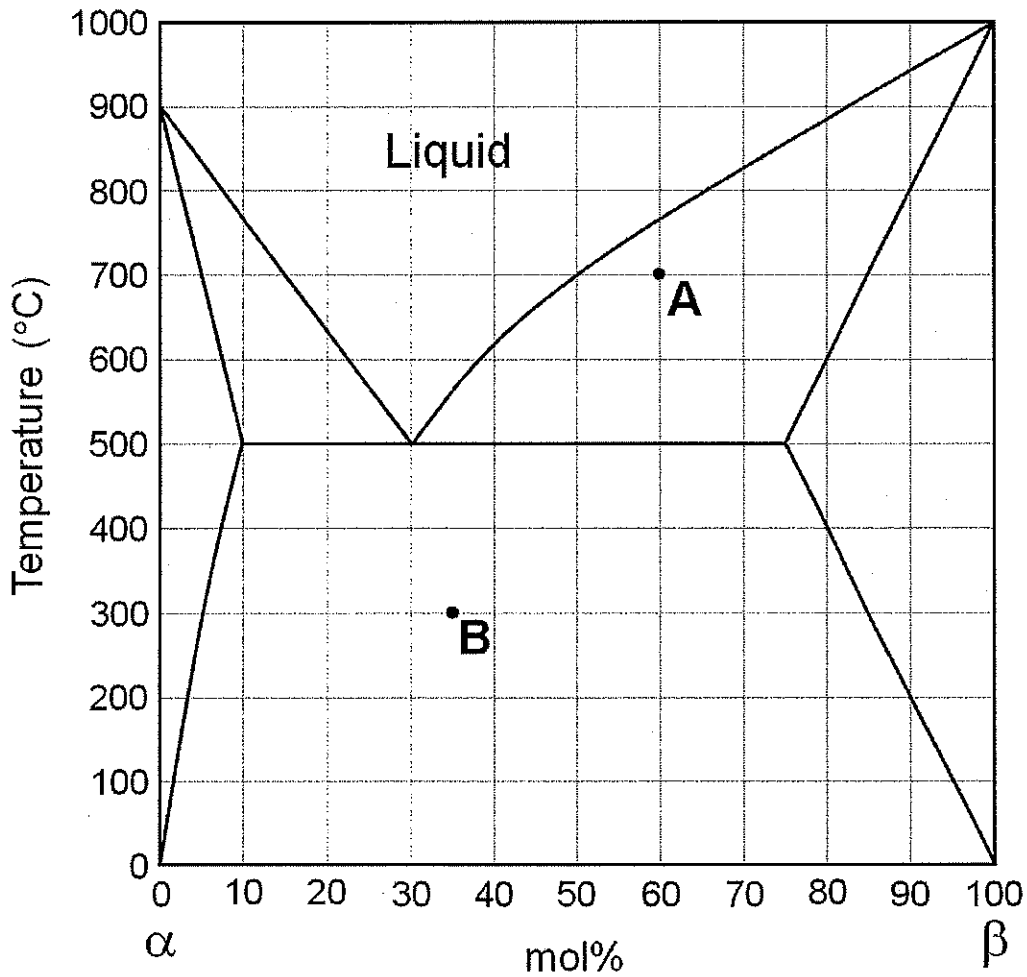


図2 α - β 系平衡状態図

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B 2-5 (4/4)	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 以下の文を読んで、問(1)～(8)に答えなさい。

金属酸化物のうち(ア)構造(例:チタン酸バリウム)や(イ)構造(例:磁鉄鉱)をもつ物質が注目されるのは、構成する元素をいろいろ替え、物性を制御することが可能なためである。(ア)構造には強誘電性を示すものが多く含まれ、(イ)構造には特徴ある磁性を示すものが数多く存在する。また、(ア)構造や(イ)構造をもつ物質は元素置換によって導電性や半導体としての性質を制御することも可能である。最近、有機分子を含み、酸素の代わりに(ウ)族元素が入った(ア)構造をもつ物質は高効率の(エ)として活発な研究が行われている。

- (1) 空欄(ア)(イ)(ウ)(エ)に当てはまる適切な語句または数字をそれぞれ答えなさい。
- (2) (ア)構造をもつ物質の組成式は、典型的には配位数の異なる金属元素A、Bと酸素Oを用いて $A B_m O_n$ と書くことができる。mとnをそれぞれ数値で答えなさい。ただし、(Aのイオン半径) > (Bのイオン半径)とする。
- (3) (2)で、元素A、Bの酸素原子による配位数をそれぞれ答えなさい。
- (4) (イ)構造をもつ安定な物質の例を一つ、組成式で答えなさい。ただし、例に示した磁鉄鉱は除く。
- (5) (イ)構造をもつ物質に含まれる金属元素の配位数には2種類ある。何配位と何配位か、2つの数字で答えなさい。
- (6) 金属酸化物において、金属原子のまわりの酸素原子の配置には正八面体や正四面体の対称性をもつものが多い。内部構造のない正八面体と正四面体の対称要素のうち、片方にしか含まれないものを選択肢からすべて選び、(a)～(f)の記号で答えなさい。
 (a) 2回回転軸 (b) 3回回転軸 (c) 4回回転軸 (d) 鏡映面
 (e) 反転中心 (f) 4回反映軸
- (7) 固体中の電子の動きを考える上で、電子の存在確率が1/2となるエネルギー値は重要である。このエネルギーを何というか、答えなさい。
- (8) (7)のエネルギーを測定する実験的手法を1つ答え、その原理について100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 2-6 (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 大腸菌におけるセントラルドグマの翻訳プロセスに関する以下の問 (1) ~ (4) に答えなさい。

- (1) アミノ酸の活性化において、tRNA とアミノ酸の結合を触媒する酵素、駆動力となる物質、この反応で合成された分子の名称をそれぞれ答えなさい。
- (2) mRNA 上には、リボソームの小サブユニットと結合する結合部位 (RBS) があり、RBS にリボソームの小サブユニットが結合することで開始複合体の形成が起こる。小サブユニット中に存在し、RBS 塩基配列を認識して結合する分子の名称を答えなさい。さらに、この開始複合体を構成する分子や部位が分かるように名称を入れて模式的に図示しなさい。
- (3) 翻訳の終了過程で、mRNA 上の終止コドンで認識して結合する因子の名称を答えなさい。
- (4) 翻訳を終了させる因子は、リボソーム中のある部位にペプチジル tRNA が入っているときに、前者とは異なる部位に入ることができる。ペプチジル tRNA が入る部位、および翻訳を終了させる因子が入る部位の名称をそれぞれ答えなさい。

設問2 大腸菌におけるトリプトファン (Trp) の生合成に関わる Trp オペロンの発現調節に関連する以下の問 (1), (2) に答えなさい。

- (1) Trp の生合成に直接かかわる構造遺伝子の発現に、重要な働きを持つ DNA 上の調節部位 (領域) の名称を4つ答えなさい。
- (2) 大腸菌株 (親株) の変異実験によって、以下の2つの表現型を持つ変異株が取れたと仮定する。

A 変異株: Trp を含まない最小培地では生育できない変異株

B 変異株: 培地中の Trp の有無にかかわらず Trp を生産する変異株

変異が1箇所のDNA部位(領域)であった場合、オペロン中に存在するどの部位(領域)に変異や欠失が起こることで、両変異株の表現型になると考えられるか、その部位の名称とその理由をそれぞれ2つ答えなさい。ただし、Trp合成に直接関与する構造遺伝子、およびそれらの翻訳に関わる領域には変異がないものとする。

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 塩基配列未解析の約3 kbpのプラスミドAの中に、約0.5 kbの遺伝子Bが存在するかを判定するため、PCRを行った。遺伝子Bの塩基配列は知られており、その配列に基づいて、遺伝子Bの全長を増幅するためのプライマーCとプライマーDを設計・合成した。また、遺伝子Bが含まれている別のプラスミドEを用意した。以下の3つの条件でそれぞれPCRを行い、反応後の溶液をアガロースゲル電気泳動することで増幅断片の有無を判定した。3つの反応条件で反応液に加えられた成分は以下のとおりである。それぞれの条件において、各成分の終濃度は同一になるように調製されたものとする。以下の問(1)～(5)に答えなさい。

条件1 : プラスミドA, プライマーC, プライマーD, dNTP, バッファー, 金属塩の水溶液, 酵素F, 滅菌水

条件2 : プライマーC, プライマーD, dNTP, バッファー, 金属塩の水溶液, 酵素F, 滅菌水

条件3 : プラスミドE, プライマーC, プライマーD, dNTP, バッファー, 金属塩の水溶液, 酵素F, 滅菌水

(1) PCRの反応液に添加される金属塩の水溶液に含まれる金属元素の名前を答えなさい。

(2) PCRの反応液に添加される酵素Fの一般名称を答えなさい。

(3) プラスミドAに遺伝子Bが含まれており、実施したPCRによって想定通り遺伝子Bが増幅されたと仮定すると、どのような電気泳動パターンが得られるか図示せよ。ただし、PCRにより合成された増幅断片のみ書きこむこと。バンドの太さは考慮しなくてよい。図中のMはサイズマーカーを示す。

(4) プラスミドAに遺伝子Bが含まれているかを適切に判定するために、本実験に条件2を含める必要がある理由を説明しなさい。

(5) プラスミドAに遺伝子Bが含まれているかを適切に判定するために、本実験に条件3を含める必要がある理由を説明しなさい。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B 2-6 (3/3)	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4 蛍光タンパク質EGFP (Enhanced cyan-green fluorescent protein)をコードする遺伝子 (EGFP遺伝子) に変異を加えて、蛍光波長が変化した変異型蛍光タンパク質を作成する実験を考える。EGFP遺伝子のOpen Reading Frame (ORF)は、終止コドンを含めて720 bpである。蛍光波長に影響を与えるアミノ酸部位が不明である場合について以下の問 (1), (2) に、アミノ酸部位が予め判明している場合について以下の問 (3), (4) にそれぞれ答えなさい。

(1) 蛍光波長に影響を与えるアミノ酸部位が不明である場合を考える。EGFP遺伝子を特殊な条件でPCRを行って増幅することにより、EGFP遺伝子のORFの開始コドンと終止コドンを除く領域に、偏りなくランダムな塩基置換を1分子当たり1か所導入したと仮定する[※]。この時、増幅断片の塩基配列の場合の数を求めなさい。計算式も記載しなさい。ただし、変異導入により新たに終止コドンが生じて翻訳産物の長さが変わった変異塩基配列も含めて数えるとする。

[※]これは実際には困難であるが、ここでは計算を容易にするため、可能であると仮定する。

(2) 問 (1) で作成したランダムに変異を導入したEGFP遺伝子の混合物から、蛍光波長が変わった変異型EGFPをコードする遺伝子を単離したい。どのような方法を用いればよいか、簡潔に説明しなさい。ここで、EGFP遺伝子およびその変異型遺伝子が機能的に発現できることを前提としてよい。

(3) EGFPタンパク質の66番目と203番目のアミノ酸残基への変異導入が蛍光波長を変える効果があると予め判明している場合を考える。これら2つの部位の両方または片方のアミノ酸残基を置換した変異型タンパク質のアミノ酸配列の場合の数を求めなさい。

(4) 問 (3) で求めた変異体を網羅する変異体ライブラリーを作成する方法を簡潔に説明しなさい。