

2023年度 総合化学院修士(博士前期)課程

専門科目 B 群(工学系)

2022年8月9日(火) 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 次の文章を読み、以下の問 (1) ~ (3) に答えなさい。

流体を加熱混合する装置の開発にあたり、流体の熱伝達係数 h を図 1 のように装置外壁に取り付けられた厚さ δ 、熱伝導率 k 、密度 ρ 、比熱容量 c_p の薄い板状の測定器具を使って求めたい。装置を定常状態で運転したところ、流体の代表温度は T_b 、板状の器具の両側の温度は T_{in} と T_{out} であった。なお、装置壁内の伝熱抵抗は無視でき、装置からの放熱は、測定器具の取り付け部とそれ以外の箇所において同じ伝熱流束で y 方向におこるものとする。

- (1) 測定器具内の温度分布を表す式 $T(y)$ を答えなさい。ただし、シェルバランスを使って熱収支式を導くこと。
- (2) 流体の熱伝達係数 h を測定器具の熱伝導率 k を用いて表しなさい。
- (3) 式 (i) を使って、測定器具の応答時間 τ を見積もることができることを簡潔に説明しなさい。応答時間は、装置内の流体温度が設定値に到達した後、測定器具内の温度分布が定常状態に達するのに要する時間である。

$$\tau = \frac{c_p \delta^2 \rho}{k} \quad (i)$$

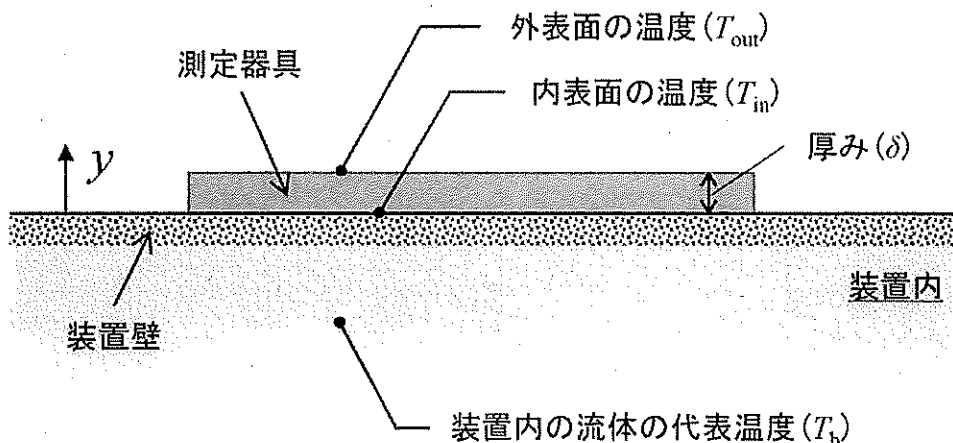


図 1 測定器具取付部周辺の概略図

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) ~ (5) に答えなさい。

空気を予熱したあと、湿り材料が充填された層内に強制通気して乾燥を行う。空気の温度を t [°C]、湿度を H [kg-水蒸気 (kg-乾き空気)⁻¹] とする。図2のように、 $t_0 = 10^\circ\text{C}$ 、 $H_0 = 0.0060$ の空気が質量速度 $G_0 = 20000 \text{ kg-乾き空気 h}^{-1} (\text{m}^2\text{-層断面積})^{-1}$ で予熱室に供給され、湿度 H 一定条件で温度 $t_1 = 80^\circ\text{C}$ まで加熱されたのち、乾量基準含水率 0.80 の湿り材料を充填した乾燥室に強制的に送られる。層内の見かけ密度 $\rho = 1000 \text{ kg-無水材料 (m}^3\text{-層)}^{-1}$ 、厚さ $Z_T = 2.0 \text{ m}$ とする。充填材料の乾燥は表面蒸発期間であり、熱風は断熱的に材料を乾燥後、温度 t_2 、湿度 $H_2 = 0.020$ で去る (図2参照)。このとき、充填材料の表面温度は熱風の ア 温度 t_w に等しく、乾燥速度 R_t [kg-水 h⁻¹ (m²-層断面積)⁻¹] は次のように表せる。

$$R_t = G_0 (H_2 - H_1) = G_0 (H_w - H_1) \{1 - \exp(-N_t)\} \quad \text{ただし, } \frac{kaZ_T}{G_0} = N_t$$

H_w は t_w における湿度である。 ka [kg-乾き空気 h⁻¹ (m³-層)⁻¹] は物質移動容量係数で一定とし、装置断面積は $S = 1.0 \text{ m}^2$ 、乾燥時間は $\theta = 3.0 \text{ h}$ とする。必要なら湿度図表 (図3) を用いてよい。

- (1) ア に入る適切な語句を答えなさい。
- (2) t_w [°C] および t_2 [°C] を答えなさい。
- (3) 予熱室で空気に供給される熱量 [kJh⁻¹] を求めなさい。ただし、予熱室内における湿り比熱容量は一定とする。
- (4) 層全体の乾燥速度および乾燥後の材料平均含水率を答えなさい。
- (5) 予熱室で空気に供給される熱量を1.2倍とした以外は、全て同じ条件で乾燥を実施した (乾燥室入口と出口の空気条件は変化)。乾燥室入口での空気温度と層全体の乾燥速度を求めなさい。

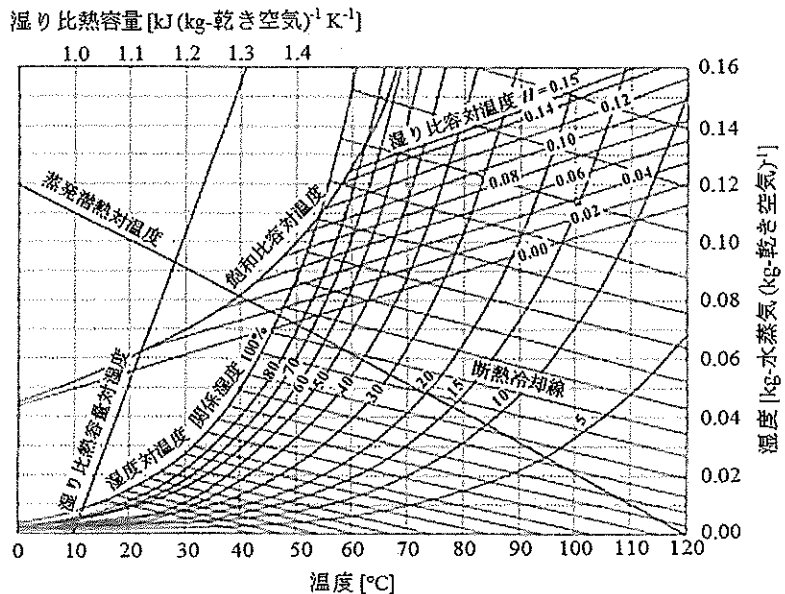
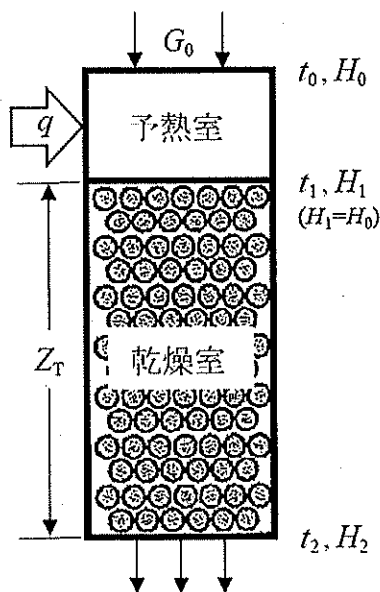


図2 乾燥装置の概略 図3 質量基準湿度図表 (化学工学便覧改訂六版, 丸善 (1999))

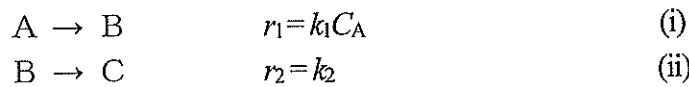
総合化学院 総合化学専攻

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)～(6)に答えなさい。

体積 V_0 の管型流通式反応器を用い、以下の体積変化が無視できる液相逐次反応を行う。反応器内の流動状態は押し出し流れであり、原料の体積流量は v_0 とする。逐次反応の反応速度式は、以下の式(i)および式(ii)で与えられている。



ここで、 r_1 はAからBが生成する反応の反応速度、 r_2 はBからCが生成する反応の反応速度を表している。また、 C_A 、 C_B 、 C_C はそれぞれA、B、Cの濃度、 k_1 、 k_2 は反応速度定数を示す。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 ($C_A = C_{A0}$)、原料溶液に生成物BとCは含まない ($C_{B0} = C_{C0} = 0$)。

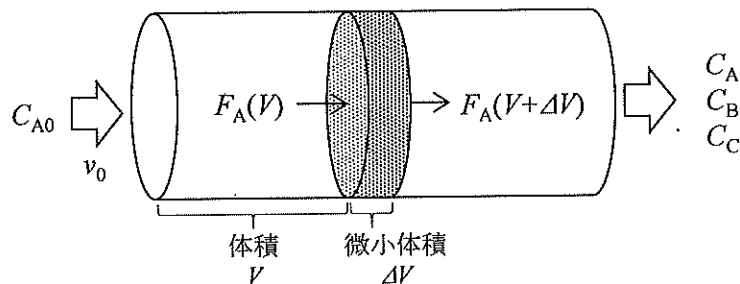


図4 管型流通式反応器を用いた液相逐次反応

- (1) 反応物Aおよび生成物Bの反応速度をそれぞれ r_A 、 r_B とする。 r_A 、 r_B を C_A 、 k_1 、 k_2 を用いて表しなさい。
- (2) 反応器入口より体積 V ならびに体積 $(V + \Delta V)$ だけ離れた二つの断面で囲まれた微小体積 ΔV における定常状態での反応物Aの物質収支式を示しなさい。 F_A は反応物Aの物質流量を表し、流入速度、流出速度はそれぞれ $F_A(V)$ 、 $F_A(V + \Delta V)$ とする。
- (3) 反応器内の空間時間を τ_p とし、反応物Aの濃度を C_{A0} 、 k_1 、 τ_p を用いて表しなさい。必要であれば、 $f(x + \Delta x) = f(x) + [df(x)/dx] \Delta x$ の関係を用いてよい。
- (4) 生成物Bの濃度は式(iii)で表せることを示しなさい。

$$C_B = C_{A0}(1 - e^{-k_1 \tau_p}) - k_2 \tau_p \quad \text{(iii)}$$

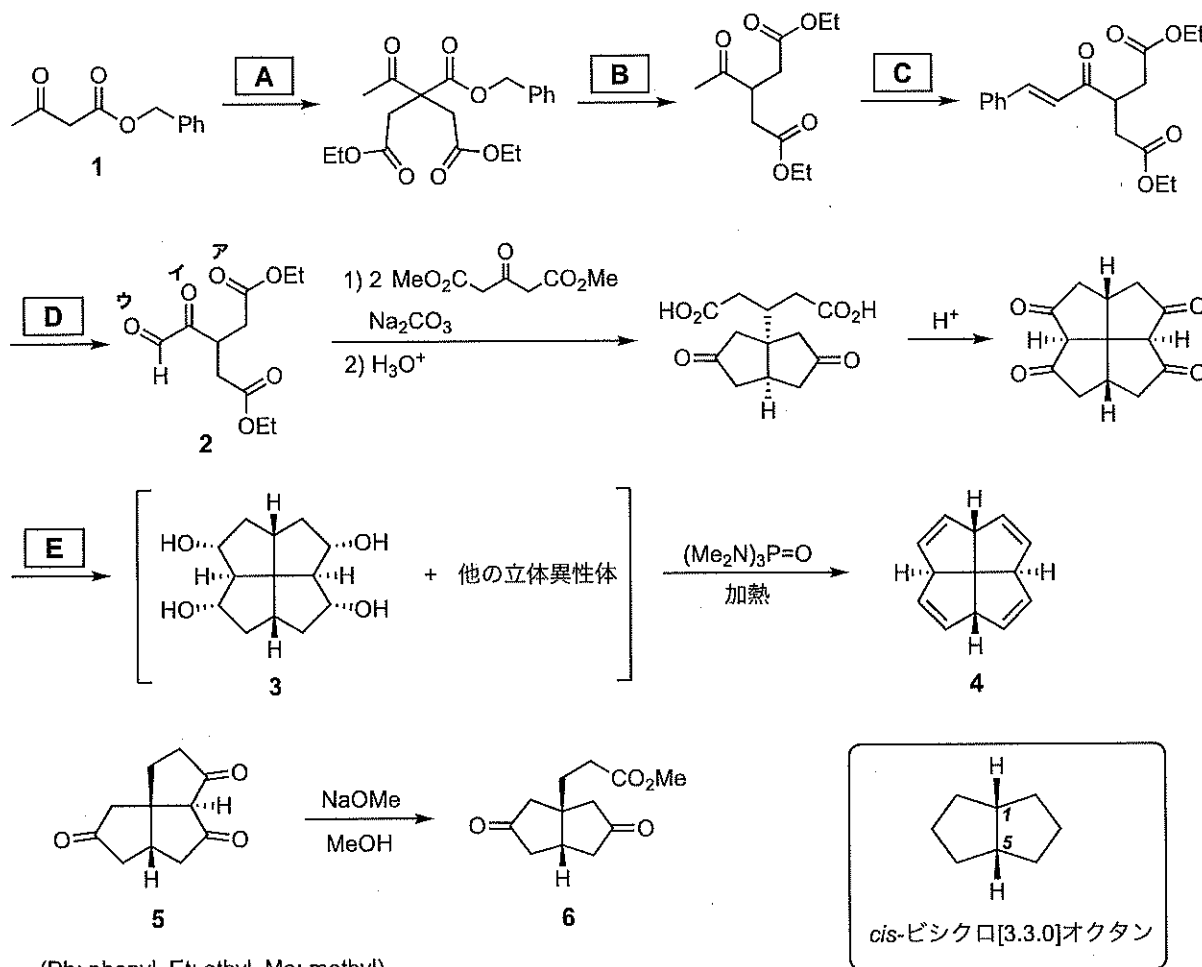
- (5) 反応器出口における生成物Bの濃度が最大となるように反応器を設計したい。この時の空間時間 $\tau_{p, \max}$ と生成物Bの濃度 $C_{B, \max}$ を求めなさい。
- (6) 連続槽型反応器を用いて本反応を行う。反応物Aの反応率が管型流通式反応器と等しくなるように設計したい。この時の連続槽型反応器の空間時間 τ_m を τ_p を用いて表しなさい。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B 2-2 (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)~(6)に答えなさい。



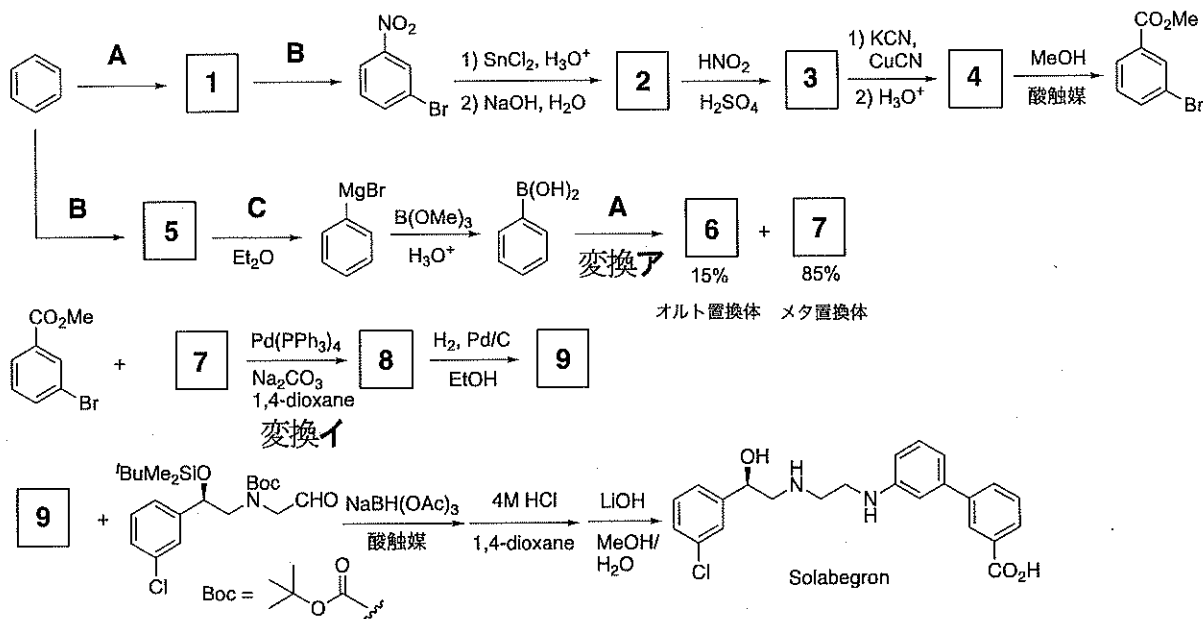
- 変換 A~E に適した反応剤 (1つとは限らない) を答えなさい。
- 化合物 1 は酢酸ベンジルを塩基性条件下で縮合することで得られる。このようなエステル縮合反応 (人名反応) の反応名を答えなさい。
- 化合物 2 に存在するカルボニル基 ア~ウ を求電子性が高い順に並べなさい。
- 化合物 3, 4, 5 が持つキラル中心の数を答えなさい。キラル中心が無い場合は 0 と書きなさい。
- 化合物 6 と類似した骨格を持つ *cis*-ビスシクロ[3.3.0]オクタンは、C1-C5結合に沿って見たときに重なり形配座をとる。C1からC5へ向かって見た場合の Newman 投影式を書きなさい。
- アルドール反応が可逆反応であることを考慮して、化合物 5 から化合物 6 への変換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。

総合化学院 総合化学専攻

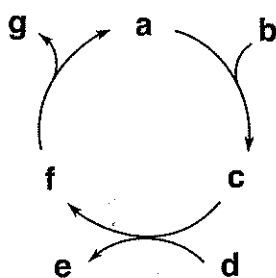
科目記号	B 2-2 (2/2)	試験科目	有機合成化学
------	-------------	------	--------

(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)。

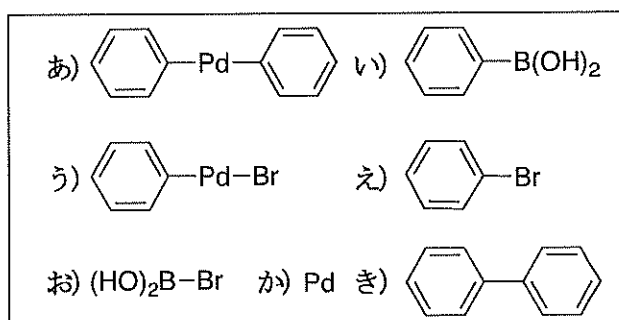
設問2 次の反応スキームについて、以下の問(1)～(5)に答えなさい。



- 変換 A ~ C 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。
- 化合物 1 ~ 9 にあてはまる化合物の構造式を示しなさい。
- 変換 A の置換基 $-B(OH)_2$ のメタ配向性について共鳴構造を書いて説明しなさい。
- 変換 I は人名反応である。その名称を答えなさい。
- 変換 I の簡略化した反応機構 (下図) の a ~ g にあてはまる最も適切な物質をあ) ~ き) より選び記号で答えなさい。



図



(一部構造は省略してある。)

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。必要に応じて下記の定数を使っても良い。プランク定数 $h=6.626 \times 10^{-34}$ (Js), 真空中の光速 $c=3.000 \times 10^8$ (m/s), 電気素量 $e=1.602 \times 10^{-19}$ (C)

(1) 以下の一次元の波動関数に関する問 1), 2) に答えなさい。

- 図1(a), (b)にそれぞれ示されるような、多価関数や有限の領域で無限大となるような関数は波動関数として適切ではない。その理由をそれぞれ24文字以内で書きなさい。
- 次のトンネル効果に関する文章中の(あ)(い)について、カッコ内の適切な言葉を選んで記号で答えなさい。

図1(c)のような非常に薄い幅 W の矩形のポテンシャル障壁があるとき、障壁に入射した質量 m の自由粒子 $\psi = Ae^{ikx}$ はトンネル効果によってある確率で障壁を透過する。障壁の右側と左側ではポテンシャル $V(x) = 0$ であるとする。このとき透過粒子の波動関数の波数 $k_{\text{透過}}$ は入射粒子の波動関数の波数 $k_{\text{入射}}$ とくらべると (あ:(ア) 大きい, (イ) 小さい, (ウ) 等しい, (エ) この条件ではわからない)。また入射粒子の質量を $2m$ にしてさらに障壁の幅を $2W$ にすると透過確率は (い:(ア) 大きくなる, (イ) 小さくなる, (ウ) 変わらない, (エ) この条件ではわからない)。

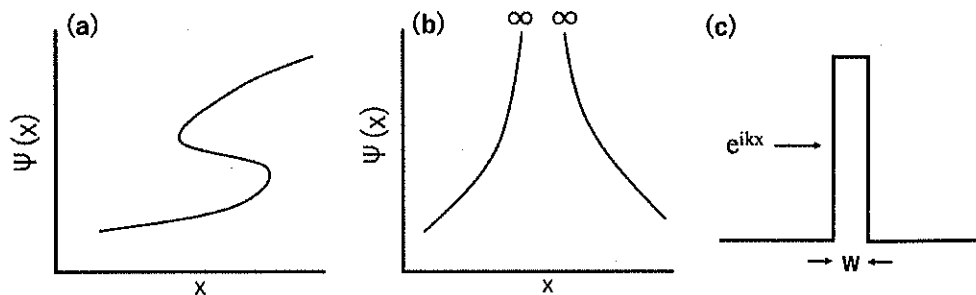


図1

(2) 次の原子軌道に関する問 1), 2) に答えなさい。

- 気体水素が放電されると、水素分子は解離して、生成したエネルギー的に励起された水素原子は飛び飛びの振動数を持つ電磁波を放出する。この電磁波の波数は次の式で表される。 R はリュードベリ定数 ($109,700 \text{ cm}^{-1}$) である。

$$\tilde{\nu} = R \left(\left(\frac{1}{n_1} \right)^2 - \left(\frac{1}{n_2} \right)^2 \right)$$

パッシェン系列 ($n_1=3$) を考えるとき、放出される電磁波でもっともエネルギーの低いものは何 eV か。有効数字三桁で答えなさい。

- 水素型原子ではいくつかの原子軌道のエネルギーは縮退している。ある原子軌道を、主量子数 n , 軌道角運動量子数 l , 磁気量子数 m_l をもちいて (n, l, m_l) と表すとき, $(3, 2, 1)$ とエネルギー的に縮退している原子軌道を、同様の表し方を用いてすべて書きなさい。

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) ~ (4) に答えなさい。

酸化窒素分子 (NO) と酸化窒素分子陽イオン (NO⁺) のポテンシャルエネルギー曲線を図2に示す。ポテンシャルエネルギー曲線は、(ア) Born-Oppenheimer近似を適用して計算している。計算では、(イ) を固定し、(ウ) だけの波動関数についてシュレーディンガー方程式を解く。(イ) を少しずつ変えて計算を行い、得られた(エ) を(イ) の関数をして表わしたものがポテンシャルエネルギー曲線となる。また、NO分子軌道のエネルギー準位図を図2に示す。ただし、NOとNO⁺のゼロ点振動エネルギーはそれぞれ0.12 eV, 0.15 eVとする。

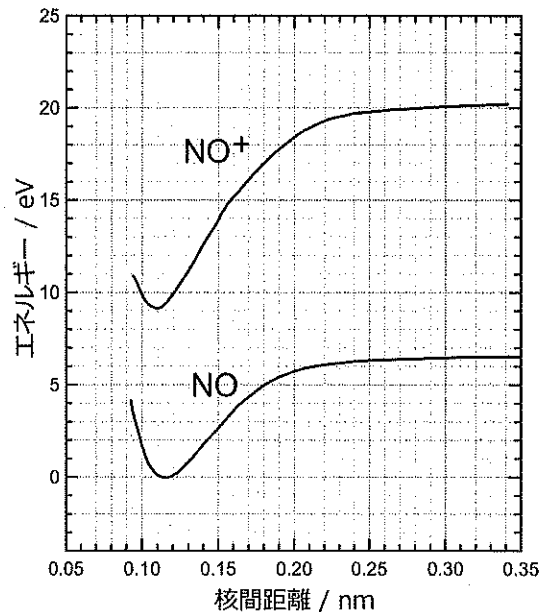


図2 酸化窒素分子 (NO) と酸化窒素分子陽イオン (NO⁺) のポテンシャルエネルギー曲線

- (1) 下線 (ア) のBorn-Oppenheimer近似とはどのような近似か簡単に説明しなさい。
- (2) (イ), (ウ), (エ) にふさわしい語句を書きなさい。
- (3) 図2からNOとNO⁺の平衡結合長はどちらが大きいと考えられるか答えなさい。理由も述べなさい。
- (4) 図2からNOとNO⁺の結合解離エネルギーはどちらが大きいと考えられるか答えなさい。理由も述べなさい。

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) ~ (5) に答えなさい。

分子の回転運動は慣性モーメントに依存する。この慣性モーメントは分子の質量中心を通る回転軸から各原子までの距離と分子の (ア) 有効質量 によって定義される。さらに、慣性モーメントを用いて、分子の回転に関するエネルギーを表す回転定数 \tilde{B} を見積もることができる。この回転定数 \tilde{B} が関与する分光法には、回転マイクロ波分光法と (イ) 分光法がある。マイクロ波分光法では、マイクロ波放射によって分子の純回転遷移を行うための条件として、分子が (ウ) を持つことが必要になる。一方、(イ) 分光法では、分子が異方的な (エ) を持つ場合は分子のスペクトルを観測できる。

- (1) 下線 (ア) について、 $^1\text{H}^{19}\text{F}$ の有効質量を有効数字三桁で求めなさい。ただし、原子質量単位を $1.66 \times 10^{-27} \text{ kg}$ とする。
- (2) 上記の文章中の空欄 (イ), (ウ) および (エ) にふさわしい語句を書きなさい。
- (3) $^1\text{H}^{81}\text{Br}$ の慣性モーメントは $3.31 \times 10^{-47} \text{ kg m}^2$ である。この値を用いて、 $\text{H}-\text{Br}$ の結合長を有効数字三桁で求めなさい。
- (4) 直線分子 HF , HCl , HBr , HI の中で回転定数 \tilde{B} が一番大きい分子を示し、その理由を「慣性モーメント」の語句を用いて説明しなさい。
- (5) 次の分子(a) ~ (j) の中で、純回転マイクロ波吸収スペクトルを示す分子を全て記号で答えなさい。
 - (a) H_2 , (b) HCl , (c) CH_4 , (d) CH_3Cl , (e) CH_2Cl_2 , (f) H_2O ,
 - (g) H_2O_2 , (h) NH_3 , (i) N_2O , (j) SF_6

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) ~ (5) に答えなさい。

電子が2個存在する場合の波動関数について考察しよう。電子が2個存在することを明示するために、 $\psi(1,2)$ のように書く。原子 (分子中) で電子のラベルを交換したらどうなるか考えよう。統計力学の時の確率分布の考え方と同様に同種粒子は区別出来ないと考えるのが通常である。即ち電子1と2のラベルを交換しても確率分布は変わらないと考える。

電子1と2のラベルを交換しても確率分布が変わらない事を波動関数 $\psi(1,2)$ を用いて式で表すと と書ける。式 から絶対値の記号を外すと対称な関係 と反対称な関係 が得られる。このような粒子のラベル交換に対して、反対称になる粒子をフェルミ粒子、対称になるものをボース粒子という。電子等の質量をもつ粒子はフェルミ粒子であり、質量を持たない光子などはボース粒子である。フェルミ粒子でも特殊な状況ではボース粒子的に振る舞うこともある。

(1) 空欄 (ア) , (イ) および (ウ) にもっとも適切な式を書きなさい。

(2) フェルミ粒子である電子は、2つの電子が同じ状態

$$\psi(1,2) = \psi_n(1)\psi_n(2)$$

になることは出来ない。その理由を具体的に考察せよ。(スピンは考慮しない)

(3) スピン波動関数を α および β としたとき、

$$\psi(1,2) = \psi_n(1)\psi_n(2)\alpha(1)\beta(2)$$

は許されない。その理由について式をもちいて具体的に答えなさい。

(4) $\psi_n(1)\psi_n(2)$ と $\alpha(1)\beta(2)$ と $\beta(1)\alpha(2)$ を組み合わせ、反対称性を満たす波動関数を構築しなさい。

(5) $\psi_n(1)\psi_m(2)$ と $\psi_m(1)\psi_n(2)$ ($m \neq n$)と $\alpha(1)\alpha(2)$ を組み合わせ、反対称性を満たす波動関数を構築しなさい。

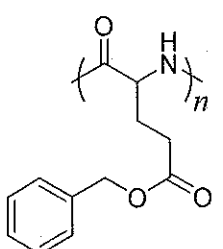
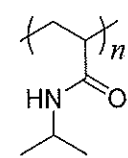
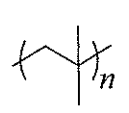
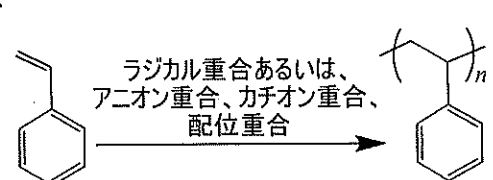
総合化学院 総合化学専攻

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

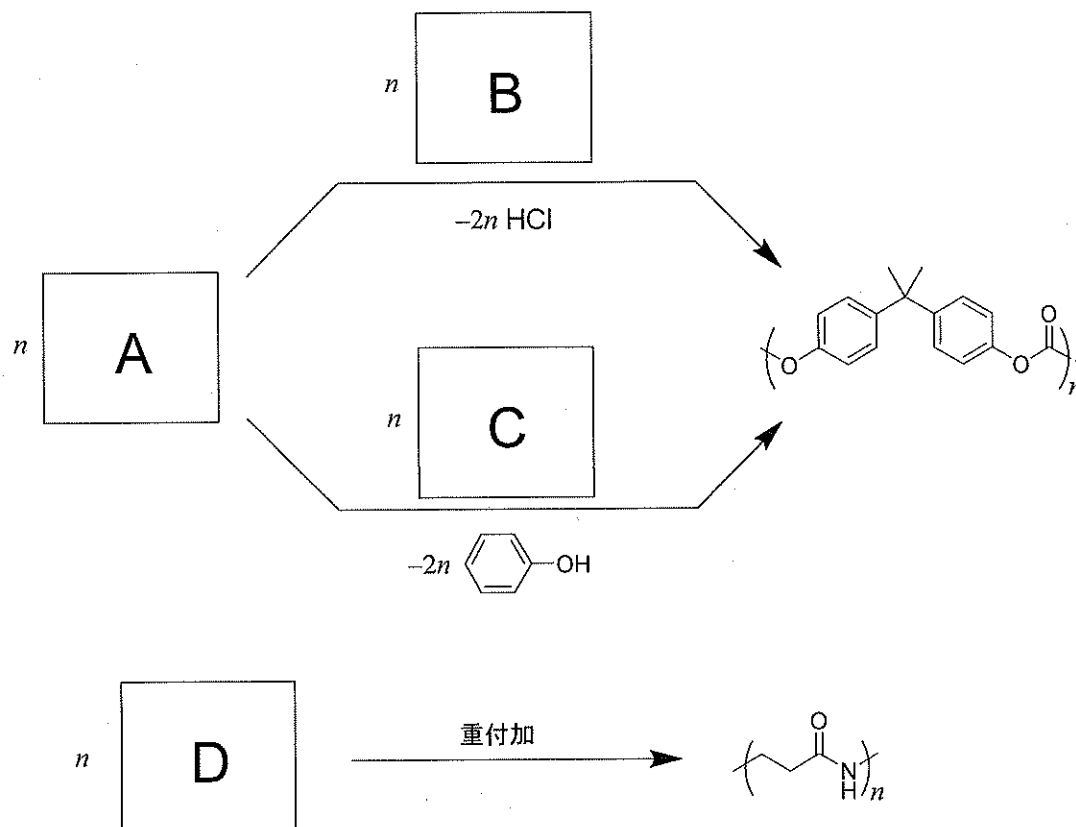
(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙5枚)。

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。

<p>1)</p> 	<p>2)</p> 
<p>3)</p> 	<p>例:</p>  <p>ラジカル重合あるいは、 アニオン重合、カチオン重合、 配位重合</p>

(2) 以下に示す高分子合成反応について, **A**, **B**, **C**, **D** に適切な化学構造式を書きなさい。



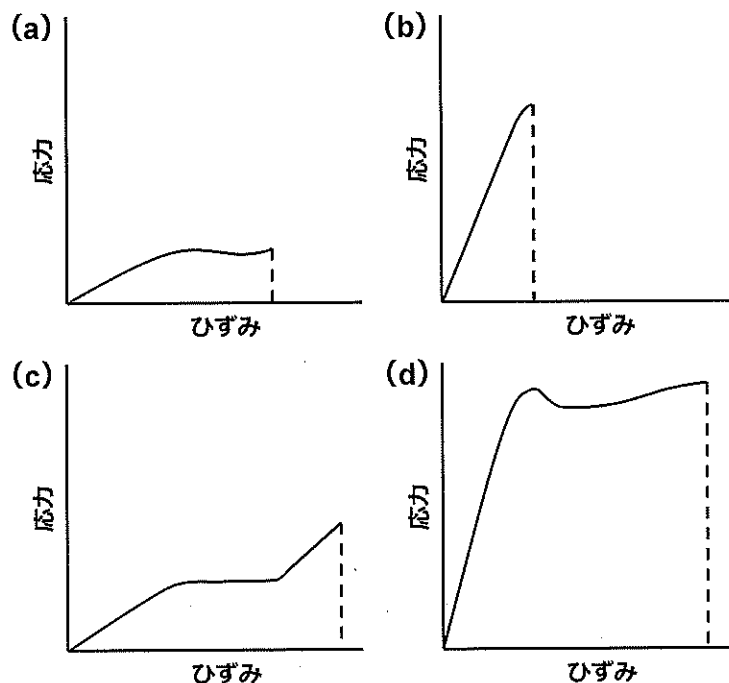
総合化学院 総合化学専攻

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2 以下の問 (1) ~ (5) に答えなさい。

- (1) ラジカル重合で合成したポリメタクリル酸メチル (PMMA) は高温で解重合が進行し、ほぼ定量的にモノマーが得られる。この解重合の反応機構を、電子移動を示す曲がった矢印を用いて書きなさい。また、反応開始の原因となる化学種の名前も答えなさい。
- (2) ポリシロキサンは、 R_2SiCl_2 と水の縮合反応と、それに続く開環重合により合成可能である。これらの化学反応式を書きなさい。
- (3) 高耐熱性の高分子を設計するにはどのようにすれば良いか、融点 (T_m)、融解エンタルピー (ΔH_m)、および融解エントロピー (ΔS_m) を用いて答えなさい。
- (4) 図の応力-ひずみ曲線 (a) ~ (d) は、ポリスチレン、ナイロン、ゴム、および高分子ゲルのものである。(a) ~ (d) がどの物質に対応するか答えなさい。



- (5) NMR, 光散乱法, サイズ排除クロマトグラフィー (SEC), 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 (MALDI TOF-MS) によって求められる平均分子量を、「数平均分子量 (M_n) のみ」, 「重量平均分子量 (M_w) のみ」, または「 M_n と M_w 」から選びなさい。

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3 以下の問 (1) ~ (5) に答えなさい。

- (1) 塩化ビニル (M_1) とスチレン (M_2) を用いたラジカル共重合のモノマー反応性比は $r_1 = k_{11}/k_{12} = 0.02$, $r_2 = k_{22}/k_{21} = 17$ である。この共重合の場合, M_1 と M_2 の仕込み組成に対してどのような組成の共重合体が得られるかを簡潔に答えなさい。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。
- (2) リビング重合における数平均重合度 (DP_n) と反応度 (p) の関係を簡潔に説明しなさい。
- (3) ブタジエン ($Q = 1.70, e = -1.5$) とアクリロニトリル ($Q = 0.48, e = 1.23$) のカチオン重合性とラジカル重合性について Q 値と e 値を用いてそれぞれ簡潔に説明しなさい。ただし, Q 値はモノマーの共鳴安定性に関する値で, e 値は極性に関する値である。
- (4) 塊状重合法を用いたビニルモノマーのラジカル重合における長所と短所を一つずつ答えなさい。
- (5) スターポリマーの合成法を二つあげ, それぞれ簡潔に文章で説明しなさい。

設問4 以下の問 (1) ~ (3) に答えなさい。

- (1) セルロースとアミロースはともにグルコースを繰り返し単位としているが, これらは大きく異なる溶解性を示す。セルロースの水に対する溶解性を高次構造の観点から説明しなさい。
- (2) ゴムの木から得られる天然ゴムの主成分である炭化水素高分子の化学構造式を書きなさい。
- (3) あるモノマーの重合によって天然ゴムの主成分と同等の化学構造を持った高分子を人工的に合成することができる。そのモノマーの名称と化学構造式を書きなさい。

設問5 以下の文章を読んで, 問 (1) ~ (3) に答えなさい。

プラスチックは熱に対する挙動から 樹脂と 樹脂の2つに分類される。
 樹脂は または融点以上に加熱することで軟化するため, 所望の形状にした後に冷却することで成型物を得ることができる。一方, 樹脂は加熱することによって硬化し, さらに加熱しても軟化しない。そのため, 一度硬化すると熱による成型加工はできない。

- (1) , , に当てはまる語句を答えなさい。
- (2) 樹脂のうち結晶性のもの, および 樹脂の例をそれぞれ1つずつ答えなさい。
- (3) 下線 (I) において, 樹脂は不融・不溶の固体へと変化する。その理由を, この過程において起こる化学構造上の変化を含めて説明しなさい。

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3枚)。

設問1 CuK α 線を用いて、銅粉末のXRD測定を行った。以下の表は、回折ピーク(2θ)、面間隔(d)と面指数をまとめたものである。以下の問(1)~(6)に答えなさい。

表1 粉末XRD測定での回折ピーク

$2\theta / ^\circ$	$d / \text{\AA}$	h	k	l
43.3	2.09	1	1	1
50.5	1.81	A	0	0
74.1	1.28	2	2	0
89.9	1.08	3	1	1
95.1	B	2	2	2
116.9	0.904	4	0	0

- (1) 2θ と d の関係式とその名称を答えなさい。
- (2) CuK α 線の波長を有効数字三桁で求めなさい。
- (3) 面指数の規則性から面心立方構造とわかった。格子定数を有効数字三桁で求めなさい。
- (4) 表1のAとBに適切な数値を答えなさい。
- (5) 図中の単位格子に(111)面、(200)面を描きなさい。
- (6) 結晶中の原子配置のエントロピーは、以下の式で表せる。

$$S = k_B \ln W$$

(S :原子配置のエントロピー, k_B :ボルツマン定数, W :可能な配置の数)

熱平衡状態において、高温で欠陥の導入が熱力学的に有利で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 2-5 (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A-B二成分系状態図である(液相のみを示している)。以下の問1)~3)に答えなさい。

1) 図中の点Cの融液を徐冷した際に初晶が析出する温度と初相の組成を答えなさい。

2) 図中の点Cの融液を1400 °Cで保持した際の固相と液相の組成, および固相と液相の量比を答えなさい。

3) 図中の点Cの融液を徐冷した際に融液が完全に消失する温度を答えなさい。

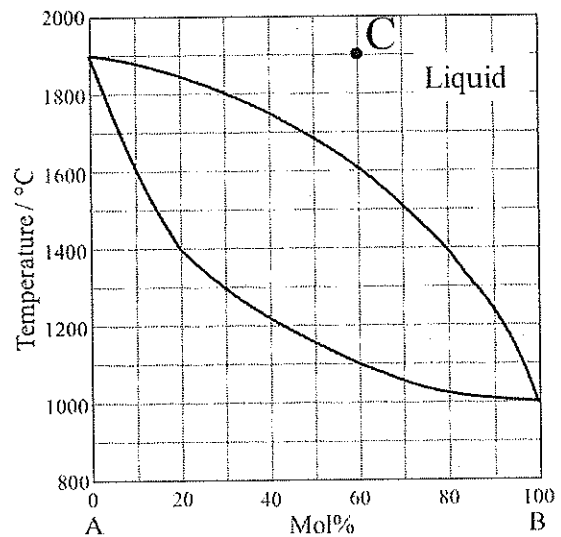


図1

(2) 図2は $ZrO_2-YO_{1.5}$ 系状態図である。以下の問1)~3)に答えなさい。この図でCubic $ZrO_{2,ss}$ は立方晶系 ZrO_2 の固溶体を意味する。

1) Cubic- $ZrO_{2,ss}$ の化学式は $Zr_{1-x}Y_xO_2$ と表すことができる。zをxで表しなさい。

2) 図中の領域A, Bで生じる固相の結晶系を答えなさい。

3) 2相共存領域を答案用紙の状態図に記入しなさい。該当する領域を斜線で埋めなさい。

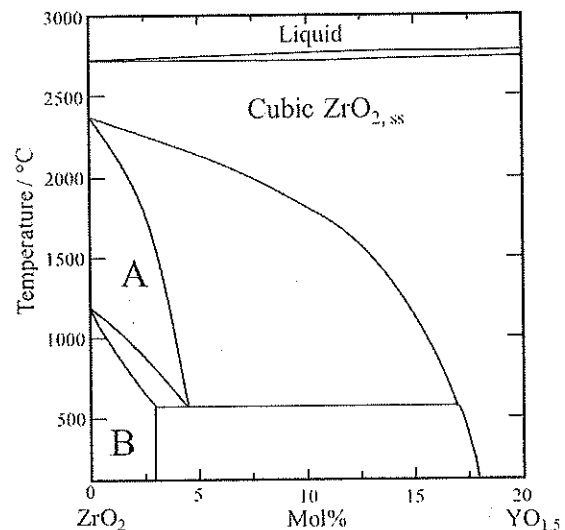


図2 $ZrO_2-YO_{1.5}$ 系状態図

(出典: H. G. Scott, J. Mater. Sci., 10 (1975) 1527.)

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 以下の文①～④を読んで、問(1)～(6)に答えなさい。

- ① 圧電材料で略称 PZT として知られる物質は、(A) 型構造をもち、その結晶構造中で + (a) 価の Pb イオンは (b) 配位サイトを専有し、Ti⁴⁺ と (あ)⁺ は (c) 配位サイトを占有する。
- ② シリカガラスは SiO₂ のみからなるアモルファスであるが、加工性の向上や光学特性の制御のため、様々な元素を添加して用いられることが多い。熔融温度や粘度を下げる目的でソーダ石灰ガラスは SiO₂ に (い) や (う) が添加される。耐熱性や化学的耐久性の向上のため、(い) の他に (え) が添加されたガラスは理化学機器や調理器具に用いられる。光ファイバーのコアには屈折率を上昇させる目的で (お) が添加されるが、波長 1.5 μm 付近の光透過性を向上させるために単体で気体である不純物元素 (か) は入念に除去される。
- ③ 青色 LED の材料として知られる (き) (く) は (B) 型構造をもち、結晶構造中で構成元素はお互いに (d) 配位している。赤色～赤外 LED の材料として発明当初から使われている閃亜鉛鋅型構造をもつ物質は、電荷の移動速度が大きい (C) としても使われている。
- ④ 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。正八面体配位の場合、金属原子の d 電子はエネルギーの高い方から (e) 個と (f) 個の縮退した準位に分裂する。

- (1) (A) ～ (C) には結晶構造や物性を示す語句が入る。それぞれ、もっとも適切な語句を答えなさい。
- (2) (a) ～ (f) には数字が入る。もっとも適切な数字を答えなさい。
- (3) (あ) ～ (く) には元素記号が入る。適切な元素記号を一つずつ答えなさい。
- (4) ④について、正四面体の対称要素に含まれないものを以下の (ア) ～ (オ) からすべて選び記号で答えなさい。
(ア) 2回回転軸 (イ) 3回回転軸 (ウ) 4回回映軸 (エ) 反転 (オ) 鏡映
- (5) ④について、正八面体配位の Fe³⁺ 錯体について、スピン磁気モーメントの値が最も大きい電子配置と最も小さい電子配置において、分裂した準位をどのように電子が占有しているか、各準位を横線で表し、電子スピンを ↑ と ↓ で表してそれぞれ図示しなさい。
- (6) 正八面体配位の Fe³⁺ において、スピン磁気モーメントの値が最も大きい電子配置を基底状態とする物質の d-d 遷移は光吸収が弱い。これを説明する2つの事項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 2-6 (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 大腸菌のオペロンによる遺伝子発現の制御機構に関して、以下の問(1)、(2)に答えなさい。

(1) ラクトースオペロンに関して、以下の文章を読み、問1)、2)に答えなさい。

β -ガラクトシダーゼ遺伝子上流には、あるタンパク質Aの結合部位があり、このDNA部位にタンパク質Aが結合することで、RNAポリメラーゼがプロモーターを認識し結合することを阻害している。一方、このタンパク質Aは、細胞内のある物質と複合体をつくることにより遊離し、プロモーターにRNAポリメラーゼが結合できるようになることで、オペロンの転写が開始される。

- 1) タンパク質Aの名称(呼称)、複合体を形成する物質名、結合するDNA上の部位の名称をそれぞれ答えなさい。
- 2) 野生型大腸菌の変異実験を行ったところ、グルコースのみを含む培地では普通に生育するが、ラクトースのみを含む培地では生育できない変異株を取得した。この変異株には、ラクトースオペロンに関連するどのDNA領域に変異が起こったと考えられるか。2つの可能性について、変異領域の名称とそれぞれの理由を簡潔に答えなさい。

(2) トリプトファンオペロンに関して、問1)、2)に答えなさい。

- 1) トリプトファンオペロンのアテニュエーションによる制御機構を、トリプトファンが存在する場合と存在しない場合に分けて、それぞれ図示し、簡単に説明しなさい。
- 2) トリプトファンオペロンのリーダーペプチドをコードする領域には、2つの連続したトリプトファンコドンが存在するが、トリプトファンコドンをすべて他のアミノ酸コドンに変えると、変異していない親株の場合と比較して、変異させた大腸菌はどのような表現型を示すと予想されるか説明しなさい。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B 2-6 (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2 大腸菌における DNA 複製に関して、以下の問 (1) ~ (4) に答えなさい。

- (1) DNA の複製は、複製起点 (*oriC*) からはじまり両方向に伸長反応が進行する。一方の新生 DNA 鎖は連続的に伸長するが、他方の新生 DNA 鎖は短い DNA 鎖の単位で不連続に伸長する。異なる機構で伸長する2つの DNA 鎖の名称を、それぞれ答えなさい。
- (2) 複製によって生じた2つの DNA 鎖は、鋳型となった一本の親 DNA 鎖と、新しく合成された DNA 鎖とのヘテロ二重鎖になっている。この複製様式の名称を答えなさい。
- (3) 不連続に伸長する DNA 鎖の合成開始には、数塩基程度の短い RNA 鎖がプライマーとして利用され、1000~2000 塩基程度の長さの核酸分子が合成される。この合成された核酸分子の名称を答えなさい。
- (4) 問 (3) の核酸分子中にある RNA 鎖を除去する酵素名を答えなさい。また、RNA 鎖が除去された DNA 鎖間のギャップが DNA ポリメラーゼによって埋められた後に、DNA 末端同士を結合し、ニックをなくす酵素名を答えなさい。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B 2-6 (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)。

設問3 以下の文章を読み、問 (1) ~ (3) に答えなさい。

環状プラスミドA中には約0.7kbp(1kbp=1000塩基対)の緑色蛍光タンパク質(GFP)遺伝子が一つだけ含まれる。プラスミドAを、各種制限酵素を用いて消化した後、アガロースゲル電気泳動したところ、図1に示す泳動パターンが得られた。ここで、異なるDNA断片が同一の移動度で泳動された可能性は考えないものとする。表1は、図1で示したレーン番号にロードされたサンプルを処理するのに使用した制限酵素を示す。図1中で*を記したバンドをサブクローニングしてそれぞれ大腸菌に導入したところ、いずれの組換え株もGFP蛍光を示した。図1におけるゲル中でのDNAの移動度は、サイズを読み取りやすいように書かれており、実際の移動度とは異なる。

表1

レーン番号	制限酵素
1	<i>Bam</i> HI
2	<i>Bam</i> HI, <i>Pst</i> I
3	<i>Pst</i> I, <i>Eco</i> RI
4	<i>Bam</i> HI, <i>Eco</i> RI
5	<i>Pst</i> I, <i>Hind</i> III
6	<i>Eco</i> RI, <i>Kpn</i> I

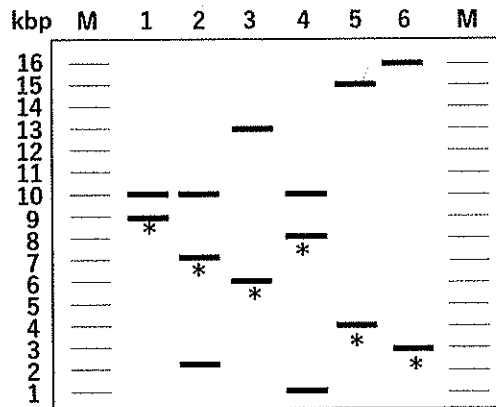


図1 M: サイズマーカー

(1) 制限酵素の多くは、認識配列が回文配列になっている。なぜそのような配列を認識するのか、考えられる理由を述べなさい。

(2) プラスミドA中の、表1に示した制限酵素の認識サイトの位置を答案用紙の図に書きなさい。答案用紙の図の1目盛は1kbpに相当する。図中の線の両端は結合しており、環状のDNAを表すものとする。一つの制限酵素サイトはすでに書きこまれている。他のサイトをこの例にならって記入しなさい。認識サイトの位置の示し方は複数あるが、そのうちの一つを示せばよい。

(3) プラスミドAからGFP遺伝子が含まれるできるだけ短い断片をサブクローニングしたい。表1に示した制限酵素の中で、どの制限酵素を用いればよいか答えなさい(酵素は複数用いてもよいが必ず必要とされるもののみ答えること)。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B 2-6 (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)。

設問4 以下の文章を読み、問(1)～(5)に答えなさい。

DNAの塩基配列を解析する手法として、Sanger法が知られている。Sanger法の古典的・典型的な実験手順としては、以下のような操作を行う。

リスト1に示す成分に加えて、ddATP, ddTTP, ddGTP, ddCTPを添加した反応液をそれぞれ反応液A, 反応液T, 反応液G, 反応液Cとする。4つの反応液を95°C, 55°C, 70°Cと温度を変える処理を30サイクル程度繰り返したのち、それぞれをゲルの別のレーンに導入して電気泳動すると、図2に示すような泳動パターン(図2は一部分のみ図示)が得られる。

現在用いられているSanger法では、上記の方法とは異なり、(a)により、一解析当たり1つの反応液の電気泳動で、DNAの塩基配列が解析できるようになっている。また、ゲノムDNAなど、サイズの大きなDNAの塩基配列の解析には、Sanger法とは異なる原理の次世代シーケンシングが用いられる。次世代シーケンシングには様々な方法があるが、共通する特徴として、Sanger法で用いられる電気泳動による分離を行わずに配列を解析できる測定方法を採用していることに加えて、(b)ができる仕組みを用いることで、非常に多くの塩基配列を短時間で解析することを実現している。

リスト1

配列を解析したいDNA, プライマー, dNTP, DNAポリメラーゼ, バッファー
--

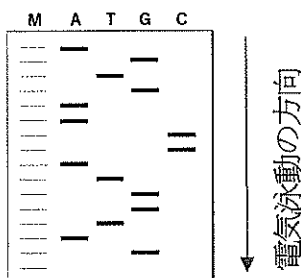


図2 M: サイズマーカー (各バンドの間隔1つ分が1塩基に相当する) A: 反応液A, T: 反応液T, G: 反応液G, C: 反応液C。バンドの移動度はサイズを読み取りやすいように書かれており、実際の移動度とは異なる。

- (1) Sanger法の操作で、反応液を95°Cにする目的を簡潔に説明しなさい。
- (2) dATPと比較したddATPの構造的特徴と、ddATPを反応液に添加する目的を簡潔に説明しなさい。
- (3) 図2に示した電気泳動図から決定できる、鋳型DNAの塩基配列を5'→3'の方向に書きなさい。
- (4) (a)に該当する内容を簡潔に書きなさい。
- (5) (b)に該当する内容を簡潔に書きなさい。