

2024年度 総合化学院修士(博士前期)課程
専門科目 B 群(工学系)

2023年8月8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	3	3
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	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。

図に示す内径 R_1 、外径 R_2 、長さ L (z 軸)、熱伝導率 k の円筒壁内で化学反応が定常状態で進行し、単位体積・時間あたり Q の熱を発生している。円筒壁の置かれた大気の代表温度は T_{air} であり、その熱伝達係数は h である。円筒の $r=R_1$ の面は断熱されており、また、円筒壁内で発生した熱は円筒壁の半径方向にのみ伝わる。円筒壁の長さ方向には温度分布が存在しない。

- (1) 円筒壁内の微小領域について熱収支をとり、円筒壁内の位置 r における温度 T に関する微分方程式を導きなさい。
- (2) 円筒壁の外表面 ($r=R_2$)、円筒の内表面 ($r=R_1$) それぞれの位置における境界条件を示しなさい。
- (3) 円筒壁内で発生する熱量と円筒壁から大気に放出する熱量を考慮することで、円筒壁の外表面における温度 T_0 を表す式を導きなさい。問 (1) の方程式を解く必要はない。

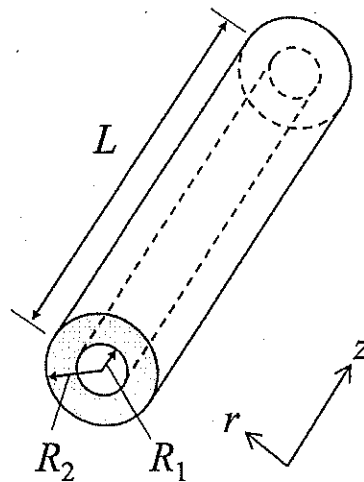


図1

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。

活性炭を充填したカラムを用いて、排水中に $C_0 = 20 \text{ g m}^{-3}$ 含まれるフェノールを除去する。排水の空塔速度は $u = 2.0 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$ で、破過濃度は $C_B = 1.0 \text{ g m}^{-3}$ 、終末濃度は $C_E = 19 \text{ g m}^{-3}$ 、活性炭の充填密度は $\rho_B = 500 \text{ kg-吸着剤 (m}^3\text{-充填体積)}^{-1}$ とする。濃度 C_0 に平衡な吸着量を q_0 [g-吸着質 (kg-吸着剤) $^{-1}$]、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 、 q に平衡な吸着質濃度を C^* とする。吸着に伴う流体の体積変化が無視でき、定形濃度分布が成立する場合、操作線は式(i)で、吸着圏での微小高さ dz における物質収支は式(ii)で与えられる (図2参照)。

$$q = \frac{q_0}{C_0} C \quad (\text{i}) \quad -udC = K_F a \times \boxed{\text{ア}} \quad (\text{ii})$$

$K_F a$ は総括物質移動容量係数で、式(ii)を $z=0$ から $z=Z_a$ 、 $C=C_E$ から $C=C_B$ まで積分すれば吸着圏長さ Z_a [m] が求まる。[HTU] を移動単位高さ、 N_t を移動単位数とすれば、 Z_a は式(iii)で与えられる。

$$Z_a = [\text{HTU}] \times N_t \quad (\text{iii})$$

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

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

- (1) $\boxed{\text{ア}}$ に入る適切な数式を答えなさい。
- (2) $K_F a$ の単位を答えなさい。
- (3) $[\text{HTU}] = 0.050 \text{ m}$ 、吸着等温式は $q = 100C^{0.2}$ とする。吸着圏長さ Z_a を求めなさい。
- (4) 1000h で出口フェノール濃度が C_B に到達した。活性炭充填カラムの高さを求めなさい。ただし、飽和吸着圏での飽和度を1、吸着圏での飽和度を1/2とする (図3参照)。

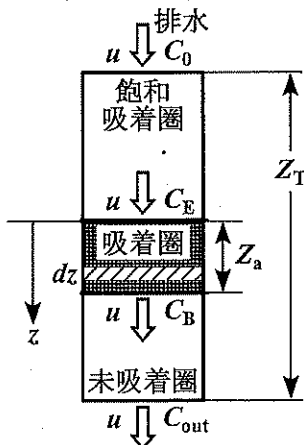


図2 固定層吸着層内の状態

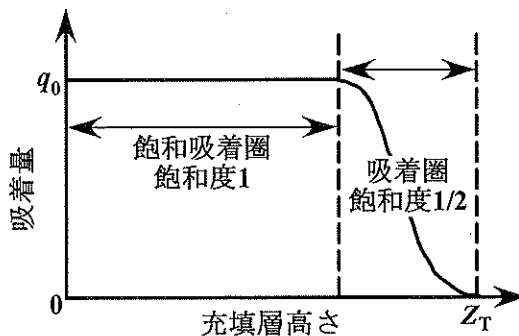


図3 破過点における固定層内吸着量分布

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 以下の問(1), (2)に答えなさい。

(1) 次の文章を読み、以下の問1)~3)に答えなさい。

体積 V の回分式反応器を用いてAからPが生じる液相二次反応を行う。

$$-r_A = k_1 C_A^2 \quad (i)$$

$-r_A$ はAの消費速度を示す。また、 C_A , k_1 はそれぞれAの濃度、反応速度定数を示す。

反応器に成分A (濃度 C_{A0}) を含む溶液を入れ反応を開始した。ある時間 ($t_{x_A=0.500}$) 経過したところで成分Aの反応率 (x_A) が50.0%に達した。この $t_{x_A=0.500}$ を (ア) という。また、 $t_{x_A=0.500}$ は式 (ii) で表される。

$$t_{x_A=0.500} = \text{ (a) } \quad (ii)$$

- 1) (ア) に入る適切な語句を答えなさい。
- 2) (a) に入る式を答えなさい。
- 3) $C_{A0} = 2.00 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3}$ のとき、 $t_{x_A=0.500} = 900 \text{ s}$ であった。反応速度定数 (k_1) を答えなさい。

(2) 次の文章を読み、以下の問1)~4)に答えなさい。

体積 V の連続槽型反応器を用いてBからRが生じる液相一次反応を行う。

$$-r_B = k_2 C_B \quad (iii)$$

$-r_B$ はBの消費速度を示す。また、 C_B , k_2 はそれぞれBの濃度、反応速度定数を示す。

反応物Bのみを含む ($C_B = C_{B0}$, $C_R = 0 \text{ mol m}^{-3}$) 原料溶液は v_0 で反応器へ供給される。反応器出口濃度を C_B とすると、定常状態における成分Bの物質収支式は式 (iv) で表される。

$$\text{ (b) } \quad (iv)$$

$V = 1.40 \times 10^{-3} \text{ m}^3$, $v_0 = 5.00 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 1.50 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ のとき、成分Bの反応率 (x_B) は (イ) %となる。

反応率をより高くするため、同一体積の連続槽型反応器を N 槽直列に連結させて反応を行う。第 N 槽の出口濃度を C_{BN} , N 槽全体としての反応率を x_{BN} とすると、 x_{BN} は式 (v) で表される。

$$x_{BN} = \text{ (c) } \quad (v)$$

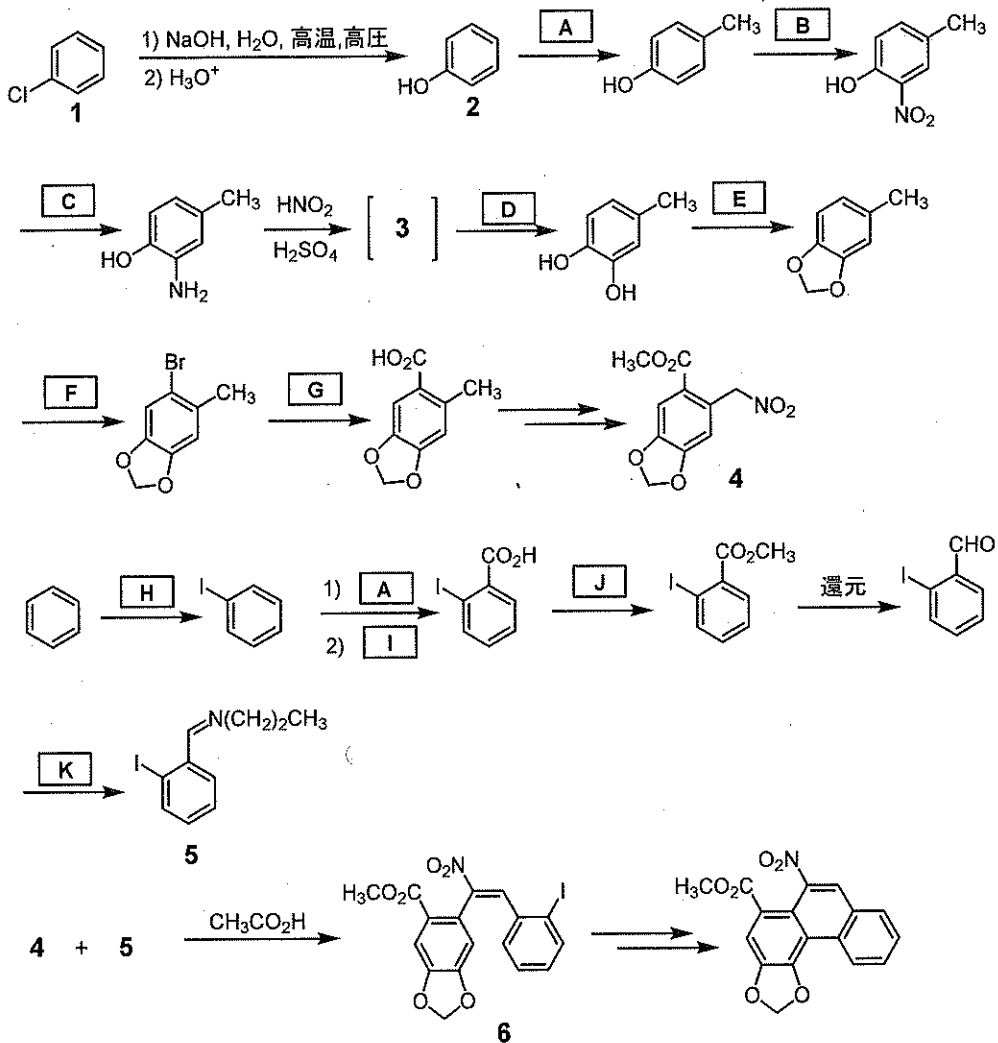
- 1) (b) に入る式を V , v_0 , C_{B0} , C_B , k_2 を用いて答えなさい。
- 2) (イ) に入る数値を答えなさい。
- 3) (c) に入る式を k_2 , V , v_0 , N を用いて答えなさい。
- 4) 反応率 (x_{BN}) を90.0%以上としたい。必要な反応器の最小槽数を整数で答えなさい。

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 Aristolochic acid II methyl ester の全合成の一部を以下に示す。以下の問 (1) ~ (5) に答えなさい。



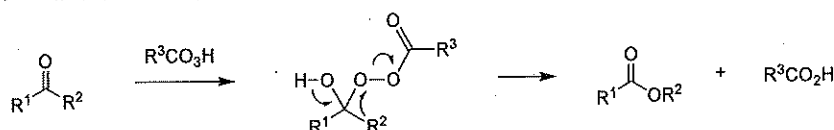
- 変換 A~K に必要な反応試薬 (反応試薬は一つとは限らない) を示しなさい。ただし、変換 H においては芳香族アミンを経由しない方法を示しなさい。
- 化合物 1 から 2 への変換における単離のできない中間体および中間体 3 の一般的な名称と構造式をそれぞれ示しなさい。
- 変換 A および変換 J は人名反応である。それぞれの名称を答えなさい。
- 化合物 4 と 5 の反応で 6 の前駆体として生じる中間生成物の構造式を答えなさい。
- 変換 H で答えた方法の反応機構を、電子の流れを表す曲がった矢印を用いて示しなさい。

総合化学院 総合化学専攻

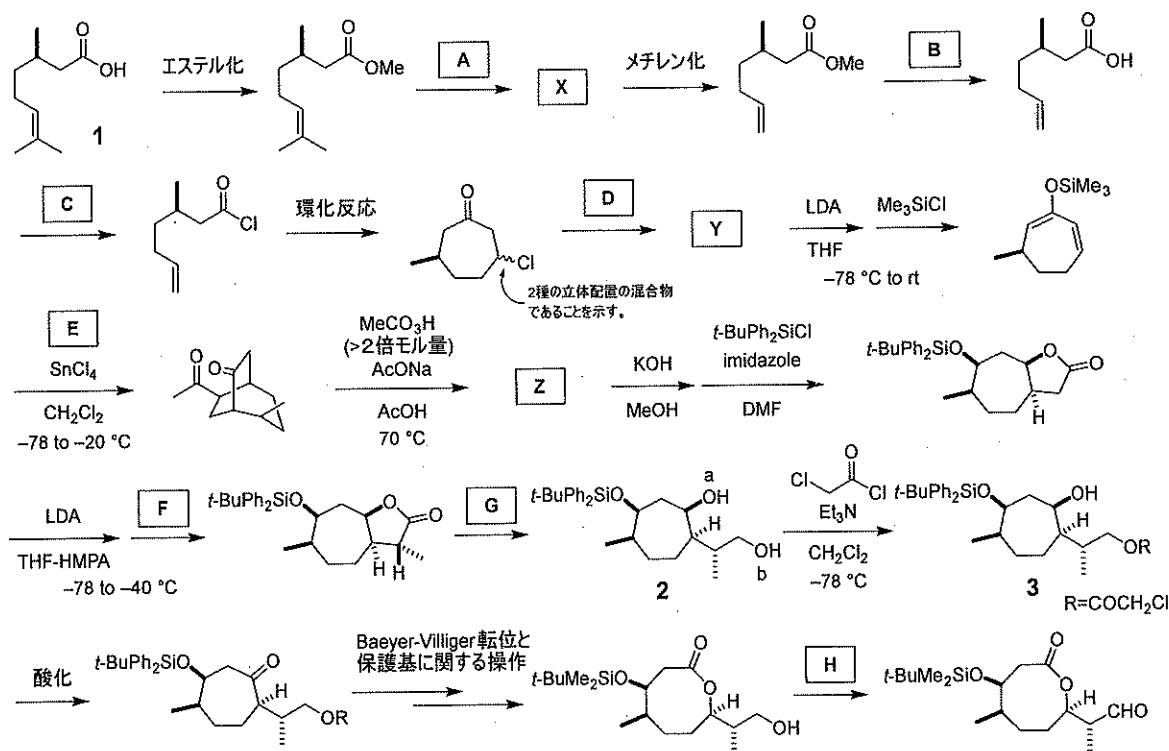
科目記号	B 2-2 (2/2)	試験科目	有機合成化学
------	-------------	------	--------

(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 下図はケトン類に過酸を作用させて起こる転位反応で, Baeyer-Villiger転位として知られている。R¹, R²のどちらが転位するかは立体的, 電子的効果に影響されるが, 電子供与性の大きい基が転位する傾向が強く, 転位する基の立体化学は保持される。



この反応を巧みに利用し環構造を立体選択的に構築している(+)-Octalactineの全合成の一部を以下に示す。これについて, 問 (1) ~ (4) に答えなさい。



- (1) 空欄 A~H に適した反応試薬 (反応試薬は一つとは限らない) を, 化学式または構造式で示しなさい。ただし, 複数の解答欄に同じ反応試薬が該当することはない。
- (2) 空欄 X~Z に適切な化合物の構造式を必要な立体化学を明らかにして示しなさい。
- (3) 出発物 1 は分子式 C₁₀H₁₆O をもつ単環性 6 員環ケトン W に無水条件下で塩化水素を作用させたのち, 水酸化ナトリウム水溶液を作用させ, 中和することで得られる。ケトン W の構造式を必要な立体化学を明らかにして示しなさい。
- (4) 中間生成物 2 から中間生成物 3 への変換において, 二つあるヒドロキシ基 a, b のうち b が選択的にエステル化されている。この理由について説明しなさい。

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 3 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なさい。
 プランク定数 $h=6.63 \times 10^{-34}$ J·s, 電子質量 $m_e=9.11 \times 10^{-31}$ kg, 光速 (真空中) $c=3.00 \times 10^8$ m/s

(1) 次の問 1), 2) に答えなさい。

1) 金属に光を照射すると, その金属から電子が飛び出す現象の名前を答えなさい。

2) 金属セシウムの仕事関数は 2.14 eV である。波長が 300 nm の光により放出される電子の運動エネルギーを計算しなさい。

(2) 次の問 1) ~ 4) に答えなさい。

長さ L のカーボンナノチューブ中の基底状態における電子の波動関数は

$$\psi(x) = C \sin\left(\frac{2\pi x}{L}\right)$$

で表される。

なお, 次の公式を用いてもよい。

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

$$\int x \sin^2 ax dx = \frac{1}{4}x^2 - \frac{x \sin 2ax}{4a} - \frac{\cos 2ax}{8a^2} + \text{const.}$$

1) 下記の式を用いてカーボンナノチューブ中の基底状態における電子の波動関数を規格化して C の値を求めなさい。

$$\int_0^L \psi^* \psi dx = 1$$

2) ボルンの確率解釈について, 「波動関数」および「確率密度」というキーワードを入れて説明しなさい。

3) カーボンナノチューブ中の $x=L/4$ と $L/2$ の間に電子を見出す確率を計算しなさい。

4) カーボンナノチューブ中における電子の位置の期待値を計算しなさい。

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3枚)。

設問2 以下の問 (1) ~ (5) に答えなさい。

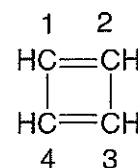
共役分子の π 分子軌道のエネルギー準位図は, 1931年にヒュッケルによって提案された近似を用いてつくることができる。すべての (ア) 原子は同等に扱われ, π 軌道に寄与する原子軌道関数のすべての (イ) 積分も等しいとおく。この場合, σ 結合を固定して結合性の π 結合とそれに対応する (ウ) の π 結合のエネルギーを見つけることを考える。エテン(エチレン)の場合, 以下の永年方程式に関して オ) ヒュッケル近似 を行って解くことにより, 分子軌道関数のエネルギー E を求めることができる。

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

この式の S は重なり積分であり, β は (エ) を表す。ヒュッケル近似の方程式から得られる各 π 電子のエネルギーの和が全 カ) π 電子結合エネルギー である。1,3-ブタジエンの π 電子結合エネルギーはエテン分子2つのエネルギーよりも低くなる。この共役系の余分の安定性は分子の キ) 非局在化エネルギー という。



- (1) 上記の文章中の空欄 (ア) ~ (エ) にふさわしい語句を記入しなさい。
 (2) 下線部オ) を行うための S と β の近似条件を記述し, エネルギー E を求めなさい。
 (3) シクロブタジエンのヒュッケル近似によるハミルトニアン行列 H を右に示す原子配置で α および β を使って示しなさい。



- (4) 下線部カ) およびキ) のエネルギーは軌道エネルギー E を用いて求めることができる。シクロブタジエンの軌道エネルギーを求めるためにハミルトニアン行列の対角化を行うと, 以下の軌道エネルギー E が与えられる。

$$E = \alpha + 2\beta, \alpha, \alpha, \alpha - 2\beta$$

この軌道エネルギーを用いて, シクロブタジエンから π 電子を一つ取り除いたカチオンの電子結合エネルギーと非局在化エネルギーを計算しなさい。

- (5) 分子軌道の計算法に関して, abinitio法 (非経験的方法) と密度汎関数法(DFT)の違いを以下の語句を用いて説明しなさい。

(電子密度, コーン-シャム方程式, SCF(つじつまのあう場の方法), 重なり積分)

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B 2-3 (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 3 枚)。

設問3 以下の問 (1), (2) に答えなさい。

(1) 次の問 1) ~ 3) に答えなさい。

量子論においては、量子状態を表す状態ベクトル (波動関数) として Dirac のブラケット記号が用いられることが多い。量子状態はケットベクトル (列ベクトル) およびブラベクトル (行ベクトル) で表される。

- ふたつの量子状態 $|\psi_a\rangle$ と $|\psi_b\rangle$ の重なり積分 S をブラケット記号で表しなさい。
- 単位ベクトル $\mathbf{e}_x = (1 \ 0 \ 0)$, $\mathbf{e}_y = (0 \ 1 \ 0)$, $\mathbf{e}_z = (0 \ 0 \ 1)$ を考える。
 $\langle \mathbf{e}_x | \mathbf{e}_x \rangle$ および $\langle \mathbf{e}_z | \mathbf{e}_x \rangle$ の値を答えなさい。
- 次のケットブラの行列を求めなさい。ケットブラは列ベクトル \times 行ベクトルであることに留意すること。

$$|\mathbf{e}_x\rangle\langle \mathbf{e}_x| + |\mathbf{e}_y\rangle\langle \mathbf{e}_y| + |\mathbf{e}_z\rangle\langle \mathbf{e}_z|$$

(2) 次の問 1) ~ 3) に答えなさい。

演算子 \hat{A} が以下の固有値方程式を満たしているとする。

$$\hat{A}|\phi_k\rangle = a_k|\phi_k\rangle \quad (k = 0, 1, 2, \dots, \infty) \quad (1)$$

固有状態ではない任意の波動関数 ψ に対する \hat{A} の期待値は、

$$\langle \hat{A} \rangle_\psi = \frac{\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (2)$$

により与えられる。 $|\psi\rangle$ が以下のように展開されるとする。

$$|\psi\rangle = \sum_{k=0}^{\infty} c_k |\phi_k\rangle \quad (3)$$

- $|c_k|^2$ は固有値 a_k が観測される確率であることを式 (2) に式 (3) を代入して示しなさい。
- 変分原理によれば、 $a_0 \leq a_1 \leq a_2 \leq \dots$ であるとき、この期待値の式は以下の不等式を満たす。

$$\langle \hat{A} \rangle_\psi = \frac{\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \geq a_0 \quad (4)$$

変分原理の式 (4) を証明しなさい。

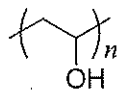
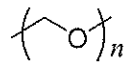
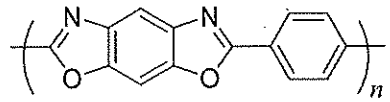
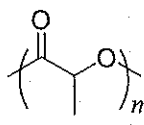
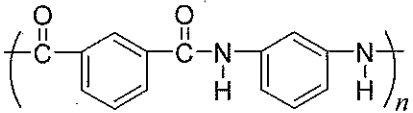
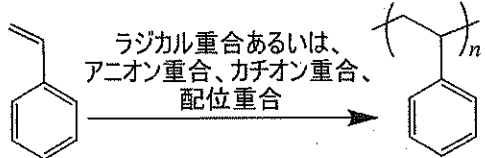
- 変分原理の式 (4) で等号が満たされるのはどのようなときかを示しなさい。

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6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。ただし、合成反応は1段階とは限らない。

(1) 	(2) 
(3) 	(4) 
(5) 	例: 

設問2 以下の文章を読んで、問(1)～(3)に答えなさい。

高分子を結晶性の観点から分類すると、結晶性を示す結晶性高分子と、いかなる条件においても結晶化しない非晶性高分子に分けられる。ある結晶性高分子のフィルムを加熱していくと、室温では硬く、無色透明であったが①70℃付近から軟らかくなり、さらに加熱を続けると②フィルムの見た目は部分的に白濁しはじめ、150℃付近では完全に白濁した状態になった。最終的に、③250℃付近まで加熱すると再び無色透明となり、流動性を示すようになった。

ある結晶性高分子試料にX線回折実験を行ったところ、結晶由来の散乱強度が 2.00×10^3 、非晶質由来の散乱強度が 3.00×10^3 と求められた。この結果から、結晶化度は % と算出される。また、示差走査熱量分析によって、ある結晶性高分子試料の融解エンタルピーが15.0 J/gと求められた。この高分子の完全結晶の融解エンタルピーは40.0 J/gであることが知られているため、熱分析より結晶化度は % と算出される。

- 下線 (I), (II), (III) において、高分子の固体構造にどのような状態変化が起こっているか簡単に説明しなさい。
- と に当てはまる数値を有効数字3桁で答えなさい。
- 熱分析法とX線回折法の他に高分子試料の結晶化度を決定する方法を一つ答えなさい。

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) ~ (6) に答えなさい。

- (1) M_1 と M_2 を用いたラジカル共重合のモノマー反応性比は $r_1 = k_{11}/k_{12} = 0$, $r_2 = k_{22}/k_{21} < 1$ であった。この共重合で M_1 の仕込み組成が M_2 に比べてかなり多い場合、重合初期では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) 4つの素反応が存在する連鎖重合において、モノマー反応度 (p) と生成ポリマーの数平均重合度 (DP_n) の関係を簡潔に説明しなさい。
- (3) ジイソシアナートとジオールの重付加において、ある種のルイス酸触媒を用いると重合反応が活性化される。この活性化機構を簡潔に説明しなさい。
- (4) エンジニアリングプラスチックであるポリカーボネートの合成法には、ビスフェノールAを用いた二種類の重縮合法がある。それぞれの名称を答えなさい。また、それぞれの合成法でビスフェノールAと反応する化合物を化学構造式で答えなさい。
- (5) ノルボルネンのビニル重合および開環メタセシス重合で得られる高分子の化学構造式をそれぞれ答えなさい。
- (6) ブロック共重合体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) ポリスチレンより陽イオン交換樹脂および陰イオン交換樹脂を合成する場合のそれぞれの経路を化学反応式を用いて答えなさい。
- (2) 一般的に物質が溶媒に溶解する際に発熱するが、ポリスチレンがベンゼンに溶解する際に吸熱することが知られている。その理由を答えなさい。
- (3) 分子量 10.0 kg/mol の高分子 A と分子量 100 kg/mol の高分子 B を使用して重量平均分子量 80.0 kg/mol の混合物を得たい。適切な高分子 A と高分子 B のモル比を、計算過程を含め有効数字3桁で答えなさい。また、この混合物の数平均分子量および分子量分布を、計算過程を含め有効数字3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 (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 以下の文章を読んで、問 (1), (2) に答えなさい。

高分子膜は実用面から **A** 膜と **B** 膜に分類できる。**A** 膜とは、酸素や湿気による食品の酸化防止等を目的とした膜である。一方、**B** 膜は酸素富化や二酸化炭素等の回収に用いられる。ここで、高分子膜の気体透過係数は **C** × **D** で表される。一般に、ガラス転移温度以上の **E** 状高分子の気体透過性は **C** が支配的因子となるのに対し、ガラス状高分子では、**D** が強く反映されるようになる。また、気体の透過量は膜の厚さと表面積に依存するため、薄くかつ大面積の膜が望まれる。そのため、高分子を繊維状に成形した **F** が頻繁に使用される。

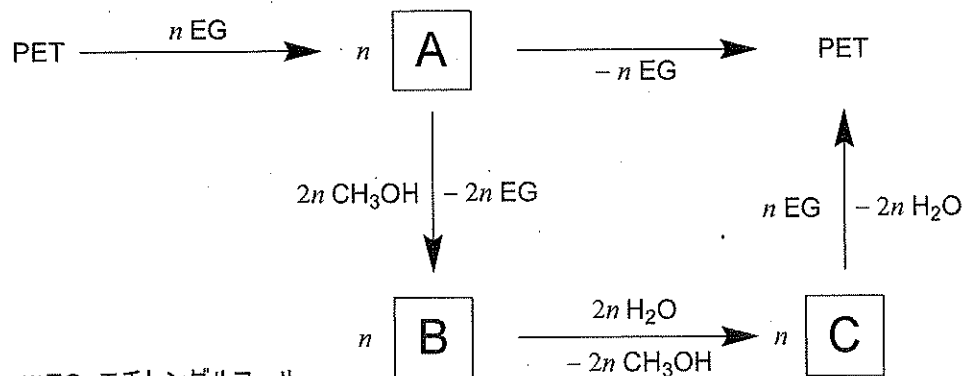
- (1) **A** ~ **F** に当てはまる語句を答えなさい。
- (2) ポリ (1-トリメチルシリルプロピン), ポリジメチルシロキサン, ポリビニルトリメチルシランの気体透過係数は以下の表に示される。空気中の窒素の濃縮を行う場合最も適切な高分子膜はどれか、その理由と共に答えなさい。

高分子膜	気体透過係数 [†] × 10 ¹⁰		
	CO ₂	O ₂	N ₂
ポリ (1-トリメチルシリルプロピン)	28100	7850	5510
ポリジメチルシロキサン	3240	605	300
ポリビニルトリメチルシラン	190	44	11

[†] cm³ (STP) cm / (cm² s cmHg)

設問6 以下の問 (1) ~ (3) に答えなさい。

- (1) 以下のスキームは、使用済みのポリエチレンテレフタレート (PET) からモノマーを回収して、その重合により再びPETを得る反応を示している。**A**, **B**, **C** に当てはまる化合物の化学構造式を答えなさい。



- (2) 使用済みの高分子材料から原料モノマーあるいはその他の有用化学物質へと転換して利用するリサイクル手法の名称を答えなさい。
- (3) 使用済みプラスチックのサーマルリサイクルとマテリアルリサイクルについて簡単に説明しなさい。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B 2-5 (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), (2)に答えなさい。

(1) SrTiO₃, ZnO, α-Al₂O₃, Fe₃O₄結晶の構造名をそれぞれ答え、対応すると推定される格子定数を以下のA~Dから選び、記号で答えなさい。

A : $a=3.90 \text{ \AA}, b=3.90 \text{ \AA}, c=3.90 \text{ \AA}, \alpha=90^\circ, \beta=90^\circ, \gamma=90^\circ$

B : $a=8.40 \text{ \AA}, b=8.40 \text{ \AA}, c=8.40 \text{ \AA}, \alpha=90^\circ, \beta=90^\circ, \gamma=90^\circ$

C : $a=3.24 \text{ \AA}, b=3.24 \text{ \AA}, c=5.02 \text{ \AA}, \alpha=90^\circ, \beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$

D : $a=4.76 \text{ \AA}, b=4.76 \text{ \AA}, c=13.0 \text{ \AA}, \alpha=90^\circ, \beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$

(2) 次の文章を読み、以下の問1)~3)に答えなさい。

NaClとAgClは岩塩型構造であり、イオン半径の大きな塩化物イオンの(あ)構造中に陽イオンが(い)空隙の全てを占めた構造であると理解できる。NaClの格子定数は、 $a=5.68 \text{ \AA}$ であり、Na-Clの結合長は(う)である。110面は(え)回回転軸をもち、111面は(お)回回転軸をもつ。

NaClとAgClは、両方の結晶において有限の温度では結晶中に欠損(欠陥)が生成するが、NaClとAgClでは欠陥の種類が異なる。NaClは陰イオン空孔と陽イオン空孔が対として形成する(か)欠陥、AgCl中では陽イオン空孔と同数の陽イオンが(き)空隙を占めるフランケル欠陥を形成する。

1) (あ)~(き)にあてはまる語句または数字を答えなさい。

2) NaClの欠陥が、陰イオンと陽イオンの対で生成する理由を説明しなさい。

3) AgClの欠陥生成が、NaClと異な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 図1はBaO-TiO₂系状態図の一部である。以下の問(1)~(5)に答えなさい。

- (1) 図1において、液相共存下で自由度が「0」である温度はいくつあるか答えなさい。ただし、圧力は常圧で一定であるとする。
- (2) 領域AおよびBはいずれも二種類の固相の共存状態となる。それぞれの領域に存在する固相を二つずつ答えなさい。
- (3) この状態図を用いて、立方晶BaTiO₃の単結晶を作製する方法を説明しなさい。
- (4) 立方晶BaTiO₃を冷却すると、およそ120°Cにおいて強誘電相である正方晶に相転移する。90~150°Cの温度領域におけるBaTiO₃の比誘電率および自発分極の変化を答案用紙の図中に描きなさい。
- (5) 立方晶BaTiO₃および正方晶BaTiO₃の点群を次の(ア)~(ク)からそれぞれ選び、記号で答えなさい。

- (ア) O_h (イ) T_d (ウ) T_h (エ) D_{2d} (オ) D_4
 (カ) C_{4h} (キ) C_{4v} (ク) S_4

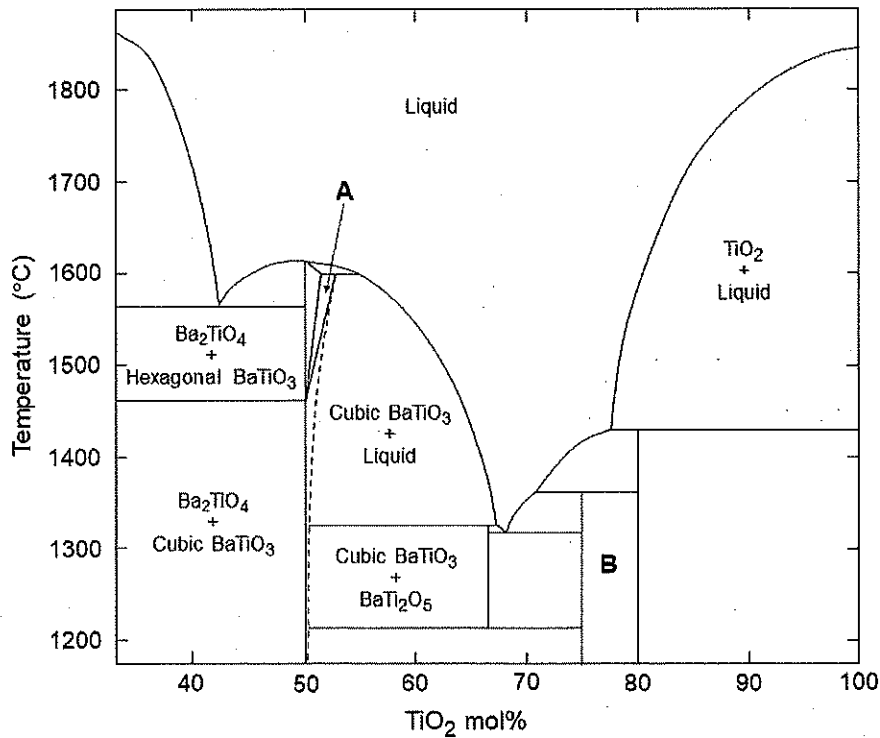


図1 BaO-TiO₂系状態図

(出典: D.E. Rase and R. Roy, *J. Am. Ceram. Soc.*, 38(1955)111.)

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 以下の問(1), (2)に答えなさい。

(1) 図2は, ある金属Aおよび物質Bの電気抵抗率の温度依存性を模式的に示している。以下の問1)~4)に答えなさい。

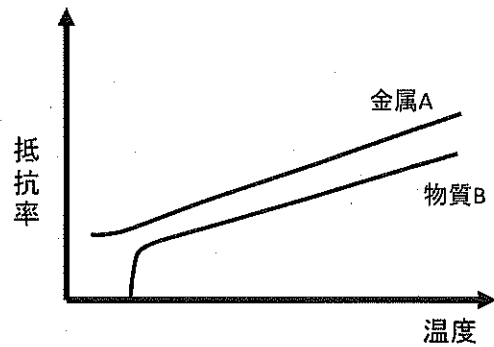


図2 電気抵抗率の温度依存性

1) 断面積 S [m^2], 長さ d [m]の棒状の物質の電気抵抗が R [Ω]であったときの, 電気抵抗率 ρ を求めなさい。単位も示すこと。

2) 図中の物質Bの様に, 電気抵抗率がある温度以下でゼロになる物質は何と呼ばれるか答えなさい。

3) 問2)の抵抗率がゼロになった状態で, 典型的に観測される磁氣的性質を答えなさい。

4) 半導体の抵抗率の温度依存性として予想される挙動を, 答案用紙の図に書き込み, そのような挙動を示す理由を100字程度で説明しなさい。

(2) 以下の問1)~4)に答えなさい。

1) ポータブル機器の電源として幅広く用いられているリチウムイオン電池に用いられる典型的な正極材料, 負極材料, 電解質を答え, その上で電池の特徴について説明しなさい。

2) 排気ガス中の酸素濃度を測定するセンサーにおける酸素濃度測定の原理を説明し, 用いられている材料の特徴を説明しなさい。

3) 生体材料における生体活性材料と生体不活性材料の違いについて説明し, それぞれに用いられる代表的な無機材料を挙げなさい。

4) 透明電極の代表例(化学組成)を一つ挙げ, その応用例を答えなさい。

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 以下の問 (1) ~ (7) に答えなさい。

- (1) DNAに保存された遺伝情報はまずRNAに転写され、このRNAの情報がタンパク質に翻訳される。フランシス・クリックが命名したこのDNA→RNA→タンパク質の遺伝情報の流れのことを何というか答えなさい。
- (2) DNAとRNAを合成する各ポリメラーゼにおいて、各合成反応の基質モノマーをそれぞれ4つ答えなさい。なお、基質モノマーは略称を用いてアルファベット4文字以内で記載すること。
- (3) タンパク質合成に必要となるRNA分子のうち主要なものについて名称を3つ挙げ、各分子の役割をそれぞれ簡潔に説明しなさい。
- (4) RNA鎖は転写の過程だけでなく、DNA複製において合成されるものがある。DNA複製におけるRNA合成を行う酵素の名称とそのRNA分子の役割を答えなさい。
- (5) 問 (1) の流れに加えて、配列情報をもとに合成が行われる反応過程を次の記号 a ~ cの中からすべて選び、反応の名称を答えなさい。

a. タンパク質 → RNA, b. RNA → DNA, c. タンパク質 → DNA
- (6) DNAの変異は、タンパク質の発現量や機能を変化させる要因となる。そのため、様々な修復機構がDNAの変異を修復している。ピリミジン二量体の修復機構について、(I) 二量体の解離による修復機構名と酵素名、(II) 二量体を含む領域の切り取りによる修復機構名をそれぞれ答えなさい。
- (7) 大腸菌は酵素Aを合成する。大腸菌ゲノムにランダムな変異導入を行ったとき、酵素Aをコードする遺伝子のオープンリーディングフレームとは異なる箇所に変異が保存された。このとき、酵素Aの合成量は減少したが、酵素Aの1分子あたりの活性に違いは見られなかった。どのような変異が生じたのか、考えられる理由1つ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 2-6 (2/4)	試験科目	分子生物学
------	-------------	------	-------

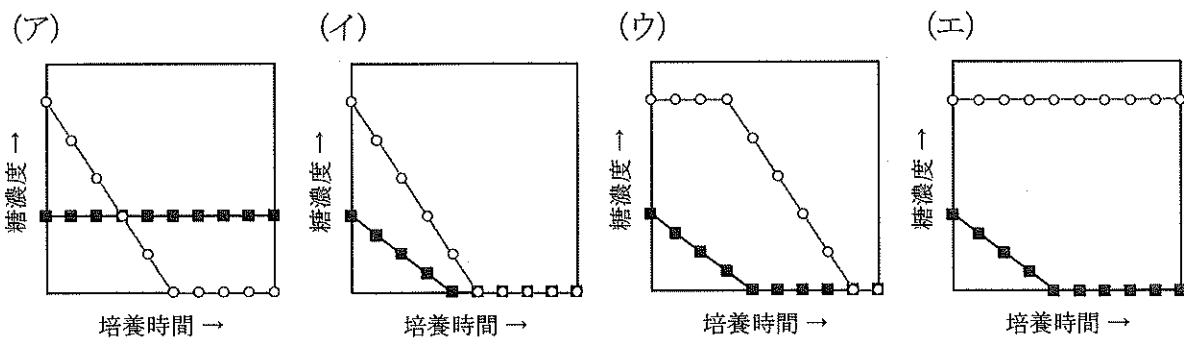
(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙4枚)。

設問2 原核生物の遺伝子の発現調節について、以下の問(1)～(4)に答えなさい。

(1) 遺伝子は役割によって3つの領域に分類され、酵素や細胞構造を形成するタンパク質をコードする構造遺伝子、発現調節を行うタンパク質をコードする調節遺伝子、遺伝子の配列そのものが発現調節に関わる調節領域に分けられる。大腸菌の調節領域について、以下の(A)～(C)が示す領域の名称を答えなさい。

- (A) -35 配列と -10 配列のコンセンサス配列をもち、RNA 合成酵素が結合する。
- (B) -10 配列の近傍に位置し、調節タンパク質が結合することで転写を阻害する。
- (C) この領域が転写されたとき、その RNA 分子内でヘアピン構造を形成することで転写を制御する機構が存在する。

(2) 大腸菌をグルコースとラクトースを含む培地で生育させた場合、培養中のグルコースとラクトースの利用はどのように進行すると考えられるか、次の(ア)～(エ)から選びなさい。なお、グラフの横軸は培養時間、縦軸はグルコース(■)およびラクトース(○)の培地中の存在量を模式的に示している。



(3) ラクトース代謝遺伝子群の発現がどのように調節されているか説明しなさい。関与する調節遺伝子・タンパク質や調節領域、誘導物質の名称を示しながら、図と文章の両方によって説明しなさい。

(4) 原核生物のように、1つの転写単位に複数のオープンリーディングフレームが存在する様式について、この様式の名称を答えなさい。

また、複数遺伝子を1つの転写単位で制御する利点として考えられることを「発現量」と「代謝する化合物」の観点から、それぞれ1つずつ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 2-6 (3/4)	試験科目	分子生物学
------	-------------	------	-------

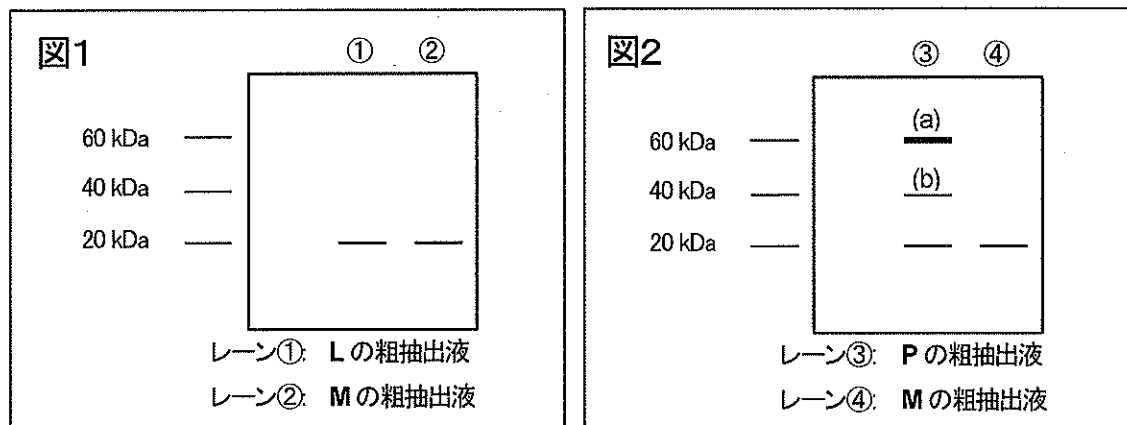
(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙4枚)。

設問3 次の文章を読んで、以下の問(1)～(6)に答えなさい。

約60kDaのタンパク質 H をコードする遺伝子 J が挿入されたプラスミド K がある。K を、遺伝子 J を持たない大腸菌株 M に導入して遺伝子組換え株 L を作製し、L と M をそれぞれ培養した。

つぎに、タンパク質 H の検出を目的として、次の手順で免疫検出を行った。L と M の菌体を破碎して調製した粗抽出液をSDS-PAGEに供した。ゲル中のタンパク質をメンブレンに転写した。メンブレンを洗浄・(ア)ブロッキングした後、メンブレンに抗体 I を作用させた。メンブレンを洗浄後、抗体 II を作用させた。その後、検出を行ったところ、図1に示す結果が得られた。

つぎに、プラスミド K 中の遺伝子 J の開始コドンのすぐ上流に、(イ)SD配列を挿入したプラスミド N を構築した。N を大腸菌 M に導入して組換え株 P を作製し、P と M をそれぞれ培養した。P と M の菌体を破碎して調製した粗抽出液を同様の手続きで免疫検出を行ったところ、図2に示す結果が得られた。サイズマーカーのバンドの位置はメンブレンの外にそれぞれ示されている。



- (1) 下線部 (ア) のブロッキングの目的を簡潔に説明しなさい。
- (2) 抗体 I, 抗体 II はそれぞれどのような機能 (性質) を持っている必要があるか。簡潔に説明しなさい。抗体 II については2つ答えなさい。
- (3) 下線部 (イ) の配列の役割を簡潔に説明しなさい。
- (4) 図1のレーン①に観察されるバンドは何が検出されたものであると考えられるか。検出された理由を含めて答えなさい。
- (5) 図2のレーン③に観察されるバンド (a) は何が検出されたものであるか答えなさい。
- (6) 図2のレーン③に観察されるバンド (b) は何が検出されたものであるか。考えられる可能性について1つ答えなさい。

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 以下の問 (1) ~ (5) に答えなさい。

遺伝子 R を含むプラスミド Q の誘導体を作製するため、以下の実験を行った。図3に示すプラスミド Q と、図4に示す遺伝子 R が含まれるDNA断片 S を、それぞれEcoRIを用いて消化した。消化後のプラスミド Q を酵素 T で処理した後、EcoRIで消化後の S と混合し、酵素 U で処理した。処理後のDNAを大腸菌に導入し、アンピシリンを含む寒天培地上で培養したところ、複数のコロニーが発生した。そのうち、2個のコロニーを単離して培養し、それぞれからプラスミドを抽出した。得られたプラスミド①、②およびプラスミド Q、断片 S を鋳型として、図3と図4に示すプライマーP1 ~ P4を組み合わせてPCRを行ったところ、表1に示す結果が得られた。図中のP1 ~ P4の位置はそれぞれのプライマーが結合する部位を示し、矢印の方向はプライマーの配列の5'→3'の方向を意味する。P1、P2の結合部位は、EcoRIサイトのごく近傍にあるとする。

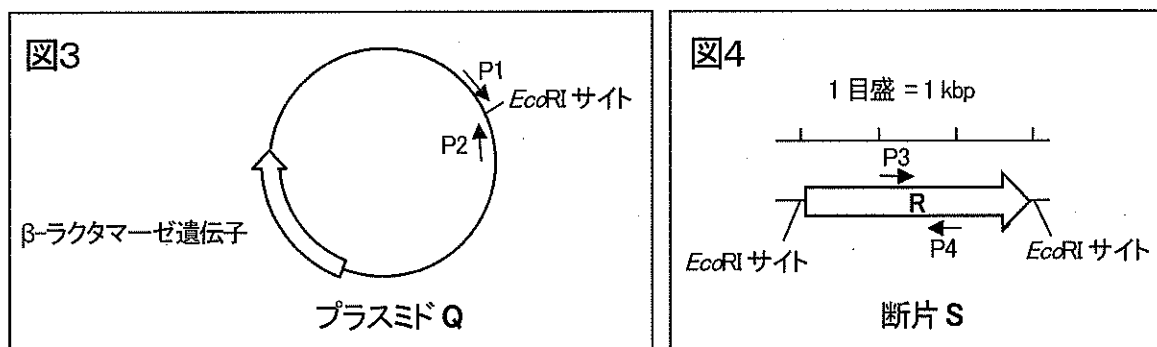


表1 鋳型・プライマーの組み合わせで得られた増幅断片のサイズ

	P3とP4	P1とP4	P2とP4
プラスミド①	1 kbp	なし	2 kbp
プラスミド②	1 kbp	2 kbp	なし
プラスミド Q	なし	なし	なし
断片 S	1 kbp	なし	なし

- (1) 酵素 T の一般的な名称を答えなさい。また、酵素 T を用いる目的を簡潔に説明しなさい。
- (2) 酵素 U の一般的な名称を答えなさい。
- (3) プラスミド Q に含まれるβ-ラクタマーゼ遺伝子の役割を簡潔に説明しなさい。
- (4) PCRの結果から推定されるプラスミド①、②の構造を図3にならって図示しなさい。
- (5) プラスミド Q 中には、β-ラクタマーゼ遺伝子以外にプラスミドが大腸菌で維持されるために必要な配列が含まれている。この配列の名称を答えなさい。また、この配列の機能を分子レベルで簡潔に説明しなさい。