

2025年度 総合化学院修士(博士前期)課程
専門科目 B 群(工学系)

2024年8月7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	4	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	4	3
B2-6	分子生物工学	5	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 次の文章を読み、以下の問(1)～(3)に答えなさい。

半径 R の円管内に高粘性流体を低圧力損失で流すために、図1に示すように、円管内の領域 $0 \leq r \leq (1-\varepsilon)R$ に高粘性流体を流し、その外側と管壁の間に、高粘性流体と混合しない低粘性流体を厚さ εR の層として流す。せん断応力は主に低粘性流体の層で生じるため、本手法を用いることで所定流量に対する圧力損失を大幅に低減できる。

- (1) 高粘性流体 (以下、流体 1) と低粘性流体 (流体 2) の速度を u_j 、密度を ρ_j 、粘度を μ_j ($j=1$ または 2) とする。各流体に対し物質収支および運動量収支の式を立て、式 (i) から式 (iii) を用いて次元をもたない変数 (r^* と u_j^*) に変換すると、式 (iv) と式 (v) が得られることを示しなさい。ただし、いずれの流体もニュートン流体であり、流れは層流で十分に発達しているものとする。また、 $\Delta P = P_{k=0} - P_{k=L}$ である。

$$r^* = r/R \quad (i)$$

$$\chi = \mu_1/\mu_2 \quad (ii)$$

$$u_j^* = u_j / \left(\frac{\Delta P R^2}{\mu_1 L} \right) \quad (j=1 \text{ もしくは } 2) \quad (iii)$$

$$\frac{1}{r^*} \frac{d}{dr^*} \left(r^* \frac{du_1^*}{dr^*} \right) = -1 \quad 0 \leq r^* \leq 1-\varepsilon \quad (iv)$$

$$\frac{1}{\chi r^*} \frac{d}{dr^*} \left(r^* \frac{du_2^*}{dr^*} \right) = -1 \quad 1-\varepsilon < r^* \leq 1 \quad (v)$$

- (2) 式 (iv) と式 (v) から各流体の速度分布を求めるために必要な境界条件を、無次元化した変数を用いて計4つ示しなさい。

- (3) 流体 1 の体積流量 Q_1 は式 (vi) によって表される。 χ が 1000 のとき、本方式により、流体 2 を流さない場合 ($\varepsilon=0$) と比較して、同じ圧力損失で X 倍以上の流体 1 を流すために ε が満たすべき不等式を示しなさい。また、 $\varepsilon=0.01$ の場合、何倍の流体を流すことができるか求めなさい。答えは小数点以下を四捨五入して整数で示すこと。

$$Q_1 = \frac{2\pi\Delta P R^4}{\mu_1 L} \left\{ \frac{1}{16} (1-\varepsilon)^4 + \frac{1}{4} \chi \varepsilon \left(1 - \frac{1}{2} \varepsilon \right) (1-\varepsilon)^2 \right\} \quad (vi)$$

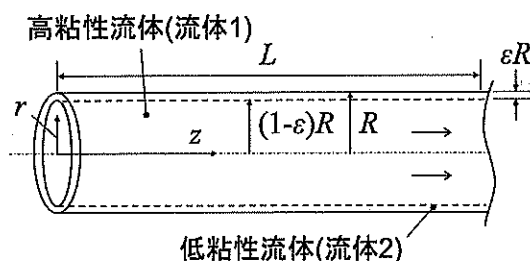


図1 円管内の層流流れ

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 次の文章を読み、以下の問(1)～(3)に答えなさい。

溶液体積を V [m^3], 吸着剤質量を m [kg] とし、図2の回分吸着操作を行う。 C は溶液中の吸着質濃度 [$\text{kg-吸着質} (\text{m}^3\text{-溶液})^{-1}$], q は吸着剤粒子の吸着量 [$\text{kg-吸着質} (\text{kg-吸着剤})^{-1}$], θ は時間 [s] で、初期 ($\theta=0$) と平衡時 ($\theta=\infty$) の吸着質濃度および吸着量を、各々、 C_0 と C_∞ および q_0 と q_∞ とする。このとき、平衡時と任意時間 ($\theta=\theta$) (吸着質濃度 C , 平均吸着量 q_m) における物質収支は、それぞれ、式(i)と式(ii)で与えられる。

$$\theta = \infty, V(C_0 - C_\infty) = \boxed{\text{ア}} \quad (\text{i}) \quad \theta = \theta, V(C_0 - C) = \boxed{\text{イ}} \quad (\text{ii})$$

式(ii)は操作線(図2)を表し、両辺を θ で微分すると、 C と q_m の間には式(iii)が成立する。

$$-V \frac{dC}{d\theta} = \boxed{\text{ウ}} \quad (\text{iii})$$

ただし、 V と m は一定である。このとき、吸着剤表面近傍の吸着質濃度分布と吸着剤内部の吸着量分布は、図3に示すように近似できる。

流体境膜での物質移動基準の吸着速度は、境膜における物質移動係数 k_f [ms^{-1}], 吸着剤単位体積あたりの粒子外表面積 a [$\text{m}^2 \text{m}^{-3}$] および界面濃度 C_i を用いると式(iv)で表される。

$$\rho_p \frac{dq_m}{d\theta} = \boxed{\text{エ}} \quad (\text{iv})$$

ここで、 ρ_p は吸着剤粒子密度 [$\text{kg}(\text{m}^3\text{-吸着剤})^{-1}$] である。これに対して、固体境膜での物質移動基準の吸着速度は、吸着等温線が Henry 式 ($q_\infty = kC_\infty$) に従うとき、式(v)で与えられる。

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

ここで、 r_p は吸着剤半径 [m], D_i は粒子内拡散係数 [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$] であり、 C^* は平均吸着量 q_m と平衡関係にある仮想吸着質濃度である。式(iv)と式(v)より、吸着速度は式(vi)で表される。

$$\rho_p \frac{dq_m}{d\theta} = K_F a (C - C^*) \quad (\text{vi}) \quad \text{ただし, } \frac{1}{K_F a} = \boxed{\text{カ}} \quad (\text{vii})$$

式(vi)中の $K_F a$ は総括物質移動容量係数である。式(iii)と式(vi)より、吸着量変化は式(viii)で示され、これが回分吸着の基礎式となる。ただし、 $S = a/\rho_p$ である。

$$-\frac{dC}{d\theta} = K_F S \left(\frac{m}{V} \right) (C - C^*) \quad (\text{viii})$$

(1) $\boxed{\text{ア}} \sim \boxed{\text{カ}}$ に入る適切な数式を答えなさい。

(つづく)

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)

- (2) 微量有機色素を含む液 1.00 m^3 に活性炭を 2.00 kg 投入して脱色を行う。溶液の平衡色素濃度 C^* [$\text{kg-色素 (m}^3\text{-溶液)}^{-1}$] と吸着量 q [$\text{kg-色素 (kg-活性炭)}^{-1}$] の関係は $q=5C^*$ である。吸着操作前の活性炭試料には有機色素は含まれていないとする。平衡吸着量の 95.0% に達する時間は 1 h であった。 K_{Fa} の値を求めなさい。
- (3) 問 (2) において、液体積と有機色素濃度は一定とする。どのようにすると吸着に要する時間を短くすることができるのか考え、その方法を理由とともに記載しなさい (複数の方法がある)。

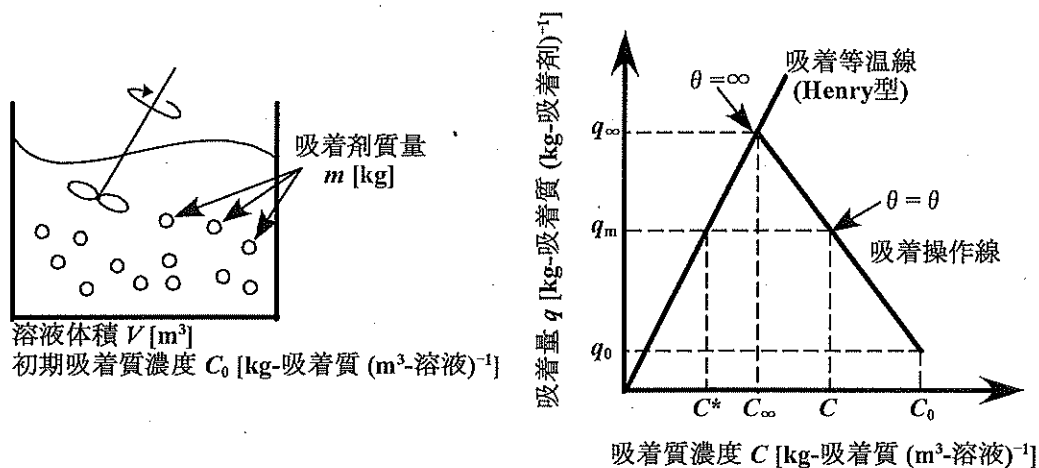


図2 回分吸着装置の概略 (左) および吸着等温線と操作線 (右)

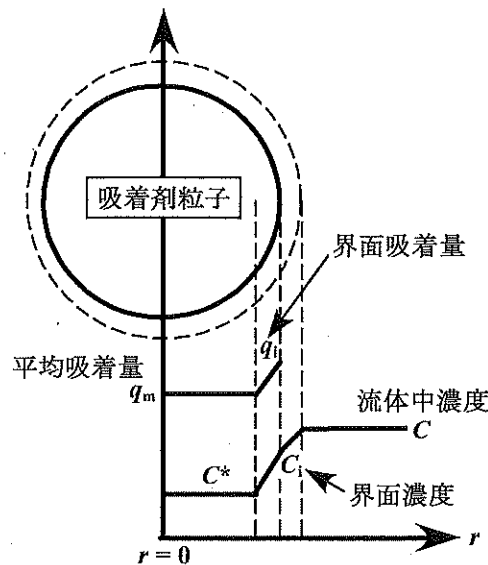


図3 吸着質濃度分布と吸着量分布

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 次の文章を読み、以下の問(1)～(6)に答えなさい。

体積 V [m^3]の定容回分式反応器を用いて、式(i)で示す気相反応を温度一定の条件下で行ったところ、反応時間 (t [s]) の経過に伴い反応器内の圧力 (P [Pa]) が変化した。ただし、反応開始時に反応器内にはAのみが含まれているものとする。



$t=0$, $t=t$ における反応器内の全物質量をそれぞれ n_0 [mol], n [mol]とする。また、Aの反応率を x_A , ε_A を定数とすると、 n は式(ii)で表される。

$$n = n_0(1 + \varepsilon_A x_A) \quad (\text{ii})$$

$t=0$, $t=t$ における反応器の圧力をそれぞれ P_0 [Pa], P [Pa]とし、反応中の気体の圧縮係数は変化しないものと仮定すると、反応率と圧力との関係は式(iii)で表される。

$$x_A = \boxed{\text{ア}} \quad (\text{iii})$$

式(i)の反応におけるAの消費速度 ($-r_A$ [$\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$]) は、Aの濃度 (C_A [mol m^{-3}]) に対して1次で表されることがわかっており、反応速度定数を k [s^{-1}]とすると $-r_A$ は式(iv)で表される。

$$-r_A = k C_A \quad (\text{iv})$$

よって、反応時間と反応率との関係は式(v)で表される。

$$t = \boxed{\text{イ}} \quad (\text{v})$$

式(iii)と式(v)を用いることで、反応器内の全圧の時間変化から反応速度解析を行うことができる。

この反応を体積 V [m^3]の連続槽型反応器を用いて温度一定の条件下で行う場合を考える。反応器入口におけるAの濃度、体積流量をそれぞれ C_{A0} [mol m^{-3}], v_0 [$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$], 反応器出口におけるAの濃度、体積流量をそれぞれ C_A [mol m^{-3}], v [$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$]とする。このときAの物質収支は、式(vi)で表される。

$$C_{A0} v_0 = \boxed{\text{ウ}} \quad (\text{vi})$$

これより、滞留時間 (τ [s]) と反応率との関係は式(vii)で表される。

$$\tau = \boxed{\text{エ}} \quad (\text{vii})$$

(1) ε_A の値を答えなさい。

(2) $\boxed{\text{ア}}$ に入る式を P_0 , P , ε_A を用いて答えなさい。

(3) $\boxed{\text{イ}}$ に入る式を k , x_A を用いて答えなさい。

(4) 回分式の反応器にAを38.2 kPa入れて反応を開始したところ、350秒後に反応器の圧力は48.8 kPaとなった。反応速度定数 k を有効数字2桁で答えなさい。

(5) $\boxed{\text{ウ}}$ に入る式を C_A , v , k , V を用いて答えなさい。

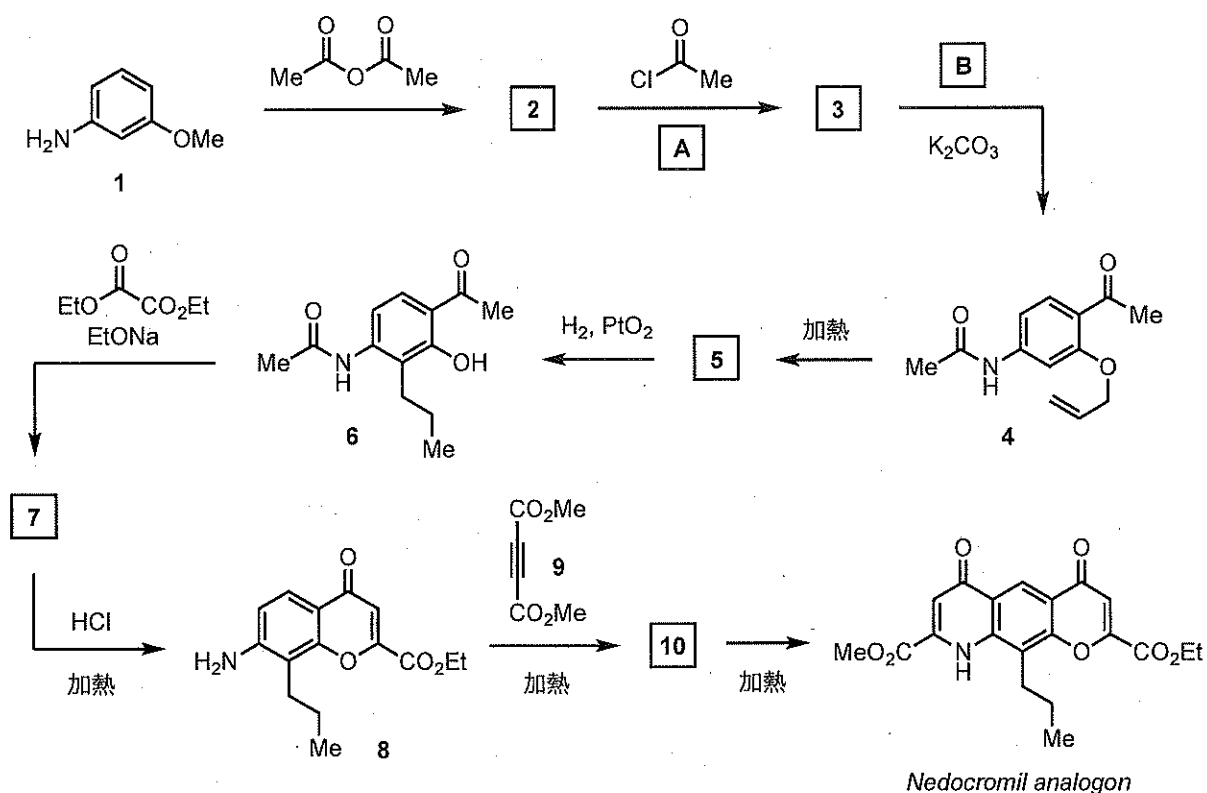
(6) $\boxed{\text{エ}}$ に入る式を k , x_A , ε_A を用いて答えなさい。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B2-2 (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 Nedocromil analogonの全合成を以下に示す。以下の問(1)～(5)に答えなさい。



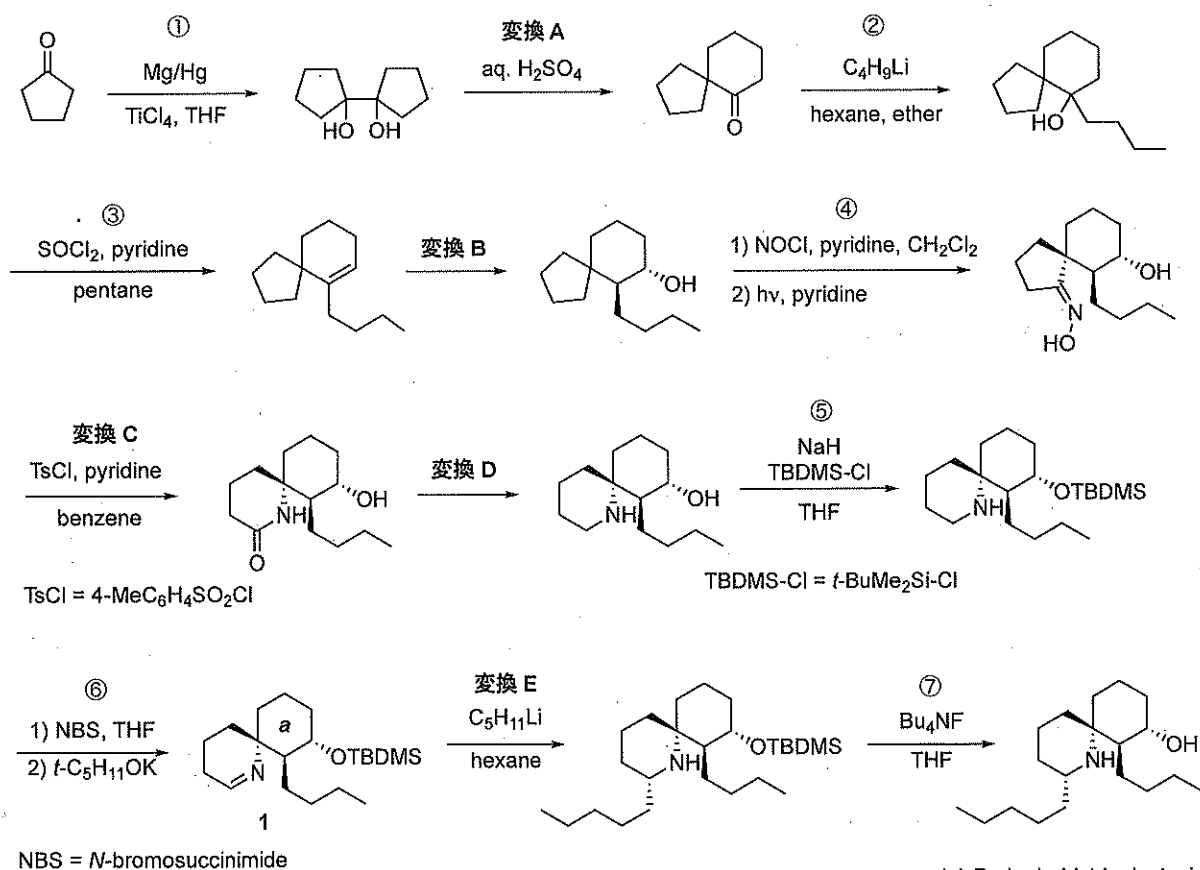
- (1) 化合物 2、3、5、10 にあてはまる化合物の構造式を示しなさい。
- (2) 空欄 A、B に適した反応試薬 (反応試薬は1つとは限らない) を、化学式または構造式で示しなさい。
- (3) 化合物 3 から化合物 4 への変換、化合物 4 から化合物 5 への変換、化合物 8 から化合物 10 への変換はそれぞれ人名反応である。その名称を答えなさい。
- (4) 化合物 6 から化合物 7 への変換の反応機構を、電子の流れを表す曲がった矢印を用いて説明しなさい。
- (5) 出発原料 1 の構造異性体である4-methoxyanilineをベンゼンから合成する経路を示しなさい。ただし、異性体は分離できるものとする。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B2-2 (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 (±)-Perhydrohistrionicotoxin の全合成を以下に示す。以下の問 (1) ~ (5) に答えなさい。



- (1) 変換 **A** 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。
- (2) 変換 **B** ならびに変換 **D** 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。
- (3) 変換 **C** は人名反応である。その名称を答えなさい。
- (4) 以下の問 1)、2) に答えなさい。
 - 1) 解答欄にあるいす型配座を化合物 **1** の 6 員環 **a** として使用し、化合物 **1** の立体配座を示しなさい。
 - 2) 変換 **E** が立体選択的に進行する理由について、化合物 **1** の立体配座を使って簡潔に説明しなさい。
- (5) ①から⑦の変換反応のうち、反応機構にラジカル中間体が関与していると考えられる変換反応を二つ選び、番号で答えなさい。

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。

- (1) レイリー・ジーンズの式1は、黒体輻射におけるエネルギー密度 $\rho(\lambda, T)$ の理論式の一つであり、古典論から得られたものである。この式は、長波長側の実験結果を説明可能だが、短波長側で一致しない欠点を持つ。一方、エネルギーが量子化されている条件から求めたプランクの式2は、全波長領域の実験結果を説明可能である。ここで、 λ : 波長, k : ボルツマン定数, c : 光速, h : プランク定数, T : 温度である。プランクの式が、長波長側でレイリー・ジーンズの式に一致することを証明しなさい。

$$\rho(\lambda, T) = \frac{8\pi kT}{\lambda^4} \quad \text{式1}$$

$$\rho(\lambda, T) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5 (e^{hc/\lambda kT} - 1)} \quad \text{式2}$$

- (2) 次の問1) ~ 3) に答えなさい。

1) 一次元箱型ポテンシャル (量子井戸) 中の粒子 (質量 m) の並進運動について考える。ポテンシャル (V) は $0 < x < L$ で $V=0$, $x < 0$ および $L < x$ において $V=\infty$ (図1) とする。ここで、 L は箱の長さである。この粒子のシュレーディンガー方程式は、

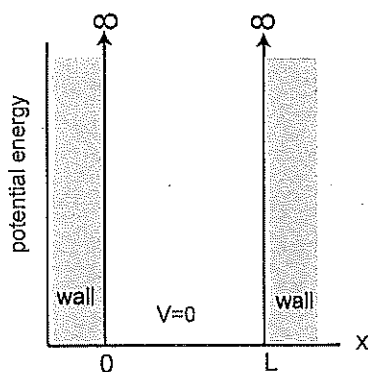


図1

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi$$

である。このシュレーディンガー方程式の一般解が、 $\sin$ 関数と $\cos$ 関数の和で表されるとする。境界条件を二つ示し、波動関数が以下の式で表されることを導きなさい。ここで、 A は規格化定数である。

$$\psi_n(x) = A \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \quad (n=1, 2, 3, \dots)$$

- 2) 基底状態 ($n=1$) において、井戸中の粒子の位置 (x) の期待値 (平均値) を求めなさい。
 3) 基底状態 ($n=1$) において、領域 $x=0$ と $x=b$ に粒子を見出す確率 (P) を求めなさい。

なお、次の公式を用いてもよい。 $e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \dots$,

$$\int x \sin^2(ax) dx = \frac{1}{4}x^2 - \frac{x \sin(2ax)}{4a} - \frac{\cos(2ax)}{8a^2}, \quad \int \sin^2(ax) dx = \frac{1}{2}x - \left(\frac{1}{4a}\right) \sin(2ax)$$

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) ~ (6) に答えなさい。

分子の回転を解析するためには、分子の 慣性モーメント を見積もることが必要となる。この慣性モーメントは存在する原子の質量と分子の立体構造を考慮した回転子に依存する。分子が (ア) のない 剛体回転子 とすると、剛体回転子はいくつかの型に分類できる。剛体回転子の回転エネルギー準位は慣性モーメントから得られる 回転係数 $\bar{B}$ を用いて見積もることができ、回転エネルギー準位間の遷移 ($J \leftarrow i$) はマイクロ波分光法および 回転ラマン分光法 によって調べることができる。マイクロ波スペクトルで純回転遷移を観測するためには、分子が (イ) をもたなければならない。回転ラマン分光法での遷移を観測するためには、電場によって分子が異方的に (ウ) される必要がある。

分子の振動解析には分子の 基準振動モード が鍵となる。水分子の基準振動モードは3つある。この基準振動モードの振動数は (エ) および振動ラマンスペクトルによって調べることができる。

- (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) に関して、 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ 分子の慣性モーメントを C-O 結合長 R および原子質量単位 m_u を用いて示しなさい。
- (3) 下線部カ) に関して、以下の分子を剛体回転子として、球対称回転子、対称扁平 (oblate) 回転子、対称扁長 (prolate) 回転子、直線形回転子、および非対称回転子に分類しなさい。
分子 : i) O_3 , ii) CH_3CH_3 , iii) SO_3 , vi) N_2O , v) XeO_4
- (4) 下線部キ) に関して、 $^1\text{H}^{81}\text{Br}$ 分子の慣性モーメントを $3.30 \times 10^{-47} \text{ kg m}^2$ とするときの回転係数 $\bar{B}$ および回転エネルギー準位 $J(1)$ と $J(2)$ 間の遷移 ($J(2 \leftarrow 1)$) の波数を求めなさい。
ただし、プランク定数 $h = 6.23 \times 10^{-34} \text{ Js}$, 光速 $c = 3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ とする。
- (5) 下線部ク) に関して、純回転ラマンスペクトルを示す分子を以下の中から全て答えなさい。分子 : i) H_2 , ii) CH_4 , iii) CH_2CH_2 , vi) CH_3CH_3 , v) N_2O
- (6) 下線部ケ) に関して、トルエン ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$) の基準振動モードはいくつあるか答えなさい。

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)～(5)に答えなさい。

水素分子イオンは二つの水素原子核と一つの電子から構成される。水素原子核 a から見た電子波動関数を $\chi_a(r_a)$ 、水素原子核 b から見た電子波動関数を $\chi_b(r_b)$ とする。積分 $S = \langle \chi_a | \chi_b \rangle$ を(ア)積分と呼ぶ。水素分子イオンのハミルトニアンを $\hat{H}$ としたとき、積分 $\alpha = \langle \chi_a | \hat{H} | \chi_a \rangle$ を(イ)積分、積分 $\beta = \langle \chi_a | \hat{H} | \chi_b \rangle$ を(ウ)積分と呼ぶ。水素原子核の核間距離を R とした時、核間距離 R の関数として与えられる電子の全エネルギーを(エ)ポテンシャルエネルギーと呼ぶ。

- (1) 空欄(ア)～(エ)に入る最も適切な言葉を答えなさい。
- (2) 結合性分子軌道 ϕ_+ と反結合性分子軌道 ϕ_- をそれぞれ χ_a 、 χ_b 、 S を用いて表しなさい。
- (3) 結合性分子軌道 ϕ_+ と反結合性分子軌道 ϕ_- それぞれに対する(エ)ポテンシャルエネルギー E_+ と E_- を α 、 β 、 S を用いて表しなさい。
- (4) 水素分子イオンのハミルトニアンを具体的に書き表しなさい。
原子単位($a_0 = \hbar = m_e = e = 1$)を用いなさい。

- (5) 積分 $S(R) = \langle \chi_a | \chi_b \rangle = \frac{1}{\pi} \int \exp[-(r_a + r_b)] dv$ の値を楕円座標系 (μ, ν, ϕ) (図2)を用いて求めなさい。

(μ, ν, ϕ) の定義と変域は以下の通りである。

$$\mu = \frac{r_a + r_b}{R},$$

$$\nu = \frac{r_a - r_b}{R}, \phi: z\text{軸周りの回転角}$$

$$1 \leq \mu \leq \infty, -1 \leq \nu \leq 1, 0 \leq \phi \leq 2\pi$$

また、楕円座標系での体積素片は

$$dv = dx dy dz = \frac{R^3}{8} (\mu^2 - \nu^2) d\mu d\nu d\phi$$

で与えられる。この計算に以下の積分公式を用いてよい。

$$A_n(a) = \int_1^\infty x^n e^{-ax} dx = \frac{n! e^{-a}}{a^{n+1}} \sum_{k=0}^n \frac{a^k}{k!}$$

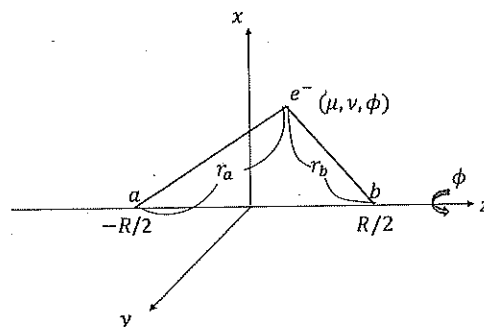


図2 水素分子イオンの楕円座標系

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 以下の問 (1) ~ (3) に答えなさい。

- (1) セルロースとキチンの一次構造上の共通点と相違点を説明しなさい。
- (2) 再生セルロースの調製方法を簡潔に説明しなさい。
- (3) 現在、最も重要な高分子光機能材料のひとつとしてフォトレジストが挙げられる。フォトレジストにはポジ型とネガ型が存在するが、それらの違いを答えなさい。また、フォトレジストの主な用途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 2-4 (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) ~ (3) に答えなさい。

- (1) アクリロニトリルの Q 値と e 値は、それぞれ 0.48 と 1.23 である。このモノマーのラジカル付加重合性、アニオン付加重合性、カチオン付加重合性を Q 値あるいは e 値を用いて簡潔に説明しなさい。
- (2) ラジカル付加重合の重合速度は開始剤濃度の $1/2$ 次に比例し、イオン付加重合では一次に比例する。この理由を簡潔に説明しなさい。
- (3) ハイパーブランチポリマーの合成法を二つあげ、それぞれ簡潔に説明しなさい。

設問4 以下の問 (1) ~ (4) に答えなさい。

- (1) A-B 型モノマーの重付加において、モノマーの反応率が98%の場合、数平均重合度はいくらになるかを答えなさい。ただし、環状物の生成はないものとする。
- (2) ナイロンを生成する界面重縮合法の長所と短所を簡潔に一つずつ答えなさい。
- (3) 高強度で耐熱性を有するプラスチックの分子設計の方針について簡潔に二つ説明しなさい。
- (4) α,ω -非共役ジエン ($\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2$) をモノマーとした非環状ジエンメタセシス重合の化学反応式を答えなさい。

設問5 以下の文章を読んで、問 (1) ~ (3) に答えなさい。

A とは、細孔のあるゲルを固定相とする高速液体クロマトグラフィーのひとつであり、少量の試料で簡便に① 分子量と分子量分布が求められる。測定手順として、まず、分子量既知の標準試料を用いて B を作製する。次に、分子量を求めたい試料の溶出時間を測定し、B から分子量を求める。また、固定相の細孔のサイズによって測定可能な分子量の範囲が決まるが、測定可能な最大分子量を C 分子量という。② さらに、A には様々な検出器が使用可能である。

- (1) A ~ C に当てはまる語句を答えなさい。
- (2) 下線 (I) について、この手法で求められる分子量を2つ答えなさい。
- (3) 下線 (II) について、この手法に利用可能な検出器を2つ答えなさい。

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6 以下の文章を読んで、問 (1) ~ (5) に答えなさい。

高速液体クロマトグラフィーのキラル固定相としてシクロデキストリンを導入した固定相が使用される場合がある。この理由として、シクロデキストリンは天然に存在するキラル分子である A が環状に結合することで形成される円筒状の孔が分析対象と相互作用するためである。ここで、B 個の A から構成されるものは α -シクロデキストリンと呼ばれ、構成する A の数が増えるに応じて β -シクロデキストリン、 γ -シクロデキストリン、…となる。これらは、水中で疎水性官能基を持つ分子を包接できることが知られている。この現象は、シクロデキストリン内部が C 性であるのに対し、外部は D 性の官能基で覆われているためである。例えば、*n*-ブチル基を持つ化合物は E に包接されやすいのに対し、*t*-ブチル基やアダマンチル基は F に包接されやすい。このように、ある特定のレセプターが基質と弱い結合を形成することによりその基質を選択することを G と呼ぶ。

- (1) A ~ D, G に当てはまる語句または数字を答えなさい。
- (2) E, F に当てはまるシクロデキストリンの名称を答えなさい。
- (3) 高分子が多数のシクロデキストリンなどの環状化合物を貫通した複合体を何と呼ぶか答えなさい。
- (4) 問 (3) の複合体の高分子末端に嵩高い官能基を結合することで環状化合物を固定化した複合体を何と呼ぶか答えなさい。
- (5) シクロデキストリンやクラウンエーテルの他に分子やイオンの包接に用いられる大環状化合物をひとつ答えなさい。

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 立方晶岩塩型であるSrO, BaO, KF, 立方晶ペロブスカイト型 SrTiO_3 , 正方晶ペロブスカイト型 BaTiO_3 をイオン性化合物として考え, 以下の問(1)～(6)に答えなさい。

- (1) KFの格子エネルギーは 820 kJ/mol であり, KFとSrOにおいて構成元素間の結合距離の違いが無視できると仮定する。SrOの格子エネルギーを求めなさい。
- (2) SrOの001面の d 値は $5.16 \text{ \AA}$ であった。酸化物イオン(O^{2-})のイオン半径を $1.40 \text{ \AA}$ とした場合, Sr^{2+} のイオン半径を求めなさい。
- (3) 立方晶の110面を図示しなさい。
- (4) SrTiO_3 の単位格子における原子位置を図示しなさい。
- (5) SrTiO_3 において, Sr^{2+} と Ti^{4+} の配位数からイオン半径の大小を考察しなさい。
- (6) BaTiO_3 は室温で c 軸が a 軸にくらべわずかに大きいペロブスカイト型構造である。室温でのXRDパターンから低角での001と100回折ピークの分裂はわずかに確認でき, 高角での002と200の回折ピークははっきりと分裂していることが確認できた。高角でのピークの分裂が低角にくらべて顕著に観測できた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 (2/4)	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A-B系二成分平衡状態図である。以下の問1), 2)に答えなさい。

1) 図中の点aおよびbにおいて存在する相の重量割合(wt%)を答えなさい。

2) 成分Bを20 wt%および40 wt%含む均一な固体を加熱しながら得られる示差熱分析曲線を解答欄に示しなさい。

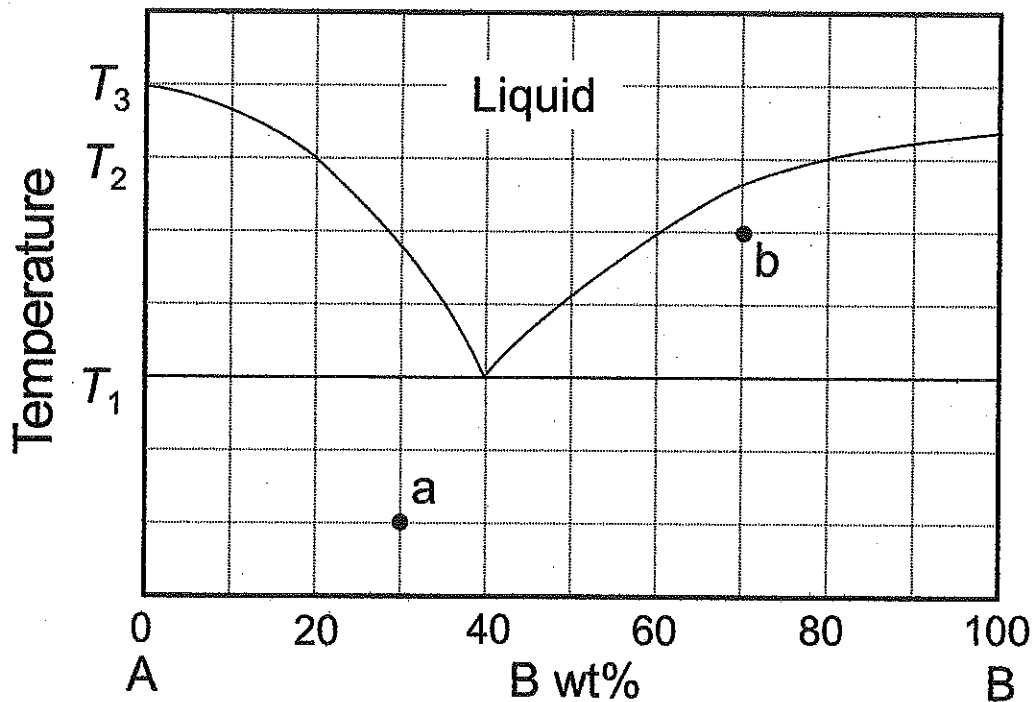


図1 A-B系平衡状態図

(つづく)

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Fe-C系二成分状態図である。以下の問1)～3)に答えなさい。

1) 領域ア、イに含まれる相をすべて答えなさい。

2) Cを2.1 wt%含む1500°Cの融液(点X)を、600°Cまで冷却した際の状態変化を説明しなさい。

3) 図2より、 α -FeへのCの固溶限界に対して、 γ -Feへの固溶限界が大きい理由を答えなさい。ただし、 α -Feおよび γ -Feはそれぞれ体心立方格子、面心立方格子をとり、また、Cは八面体空隙を占有するものとする。

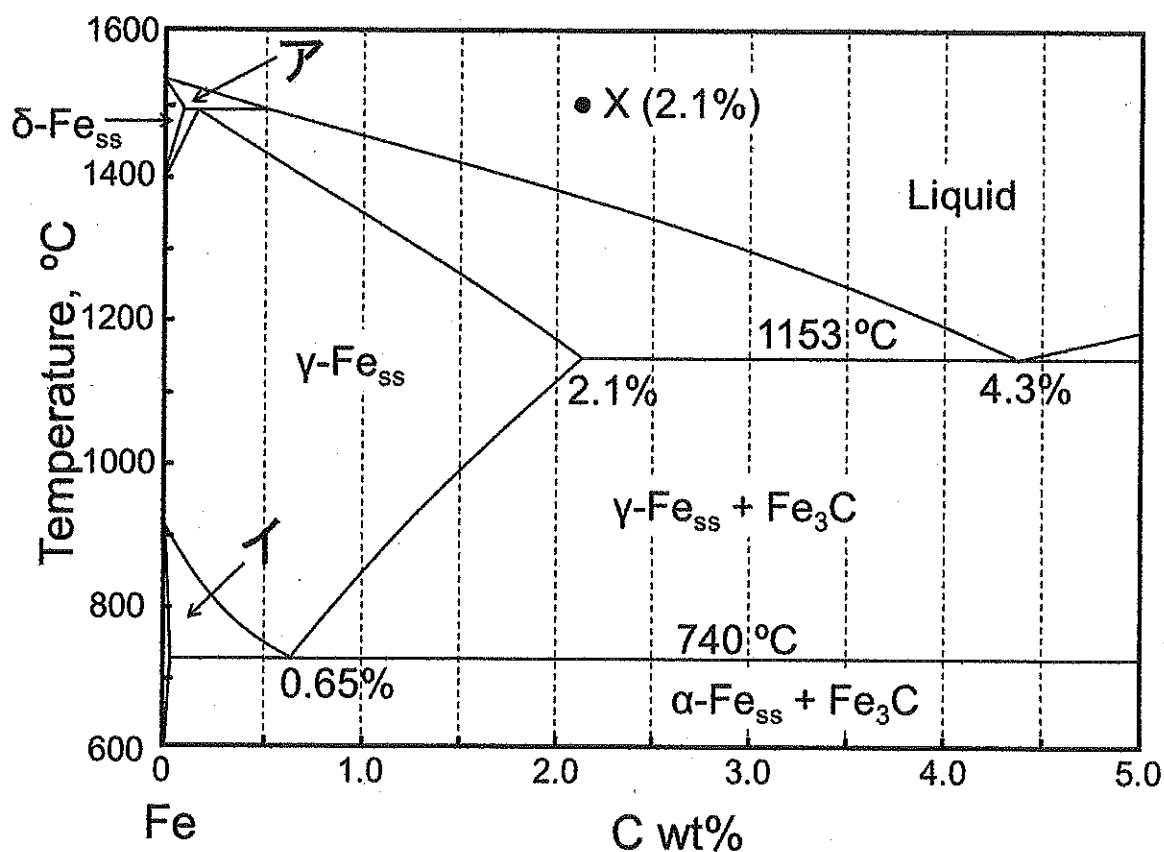


図2 Fe-C系状態図 (出典: Binary Alloys Phase Diagrams)

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 以下の問(1),(2)に答えなさい。

(1) 図3は、物質の誘電率の振動数依存性における様々な分極の寄与の概念を示している。以下の問1)~4)に答えなさい。

1) 図中の(a)~(c)に当てはまる分極の種類をそれぞれ答えなさい。

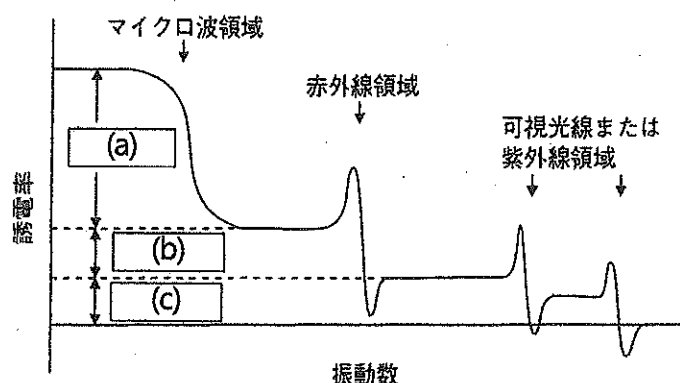


図3 物質の誘電率の振動数依存性

2) 強誘電体は自発分極を有している。自発分極の定義を説明しなさい。

3) 室温で強誘電性を示すことが知られている正方晶 BaTiO_3 は、約 $120^\circ\text{C} \sim 130^\circ\text{C}$ 以上に加熱すると強誘電性を示さなくなる。その理由を説明しなさい。

4) SiO_2 と TiO_2 では、どちらが可視光領域における光の屈折率が大きいか、その理由とともに説明しなさい。

(2) 以下の問1)~4)に答えなさい。

1) 従来の蛍光灯(蛍光ランプ)が発光する原理を説明しなさい。

2) 紫外-可視分光光度計のセルに SiO_2 ガラスが用いられる理由を、a)光学的な特徴およびb)化学的特徴の二つの観点から説明しなさい。

3) 化合物半導体の代表例を一つ挙げ、その結晶構造と応用例を答えなさい。

4) マグネタイト(Fe_3O_4)に含まれるFeの価数とその電子配置を例にならって書き(例: $\text{Ni}: [\text{Ar}] 3d^8 4s^2$) (1種類とは限らない)、その上でマグネタイトの磁性の特徴について説明しなさい。

総合化学院 総合化学専攻

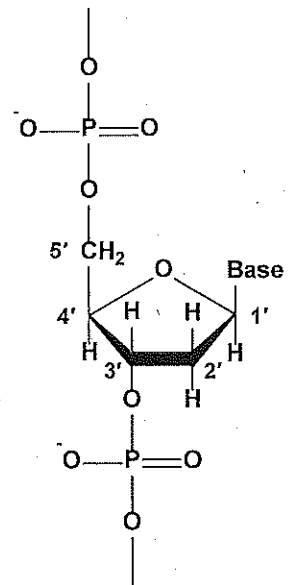
科目記号	B 2-6 (1/5)	試験科目	分子生物学
------	-------------	------	-------

(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 次の問 (1) ~ (4) に答えなさい。

(1) DNAとRNAについて、次の問1) ~ 3) に答えなさい。

- 1) 右図はDNA鎖中のDNAの部分構造を示している。これにならって、RNAの部分構造を示しなさい。塩基部分も同様に「Base」と省略すること。
- 2) 構造の違いから、DNA鎖とRNA鎖の安定性の違いを理由とともに簡潔に説明しなさい。
- 3) DNAではなくRNAをタンパク質発現の鋳型として用いることで、遺伝子の発現制御にどのような利点があると考えられるか、簡潔に説明しなさい。



(2) 次の文章を読んで、空欄に当てはまる語句を答えなさい。

大腸菌のタンパク質合成系では、翻訳開始時にリボソームの (ア) サブユニットの構成因子である (イ) の3' 末端部位が mRNAの開始コドンの8~13塩基上流に存在する (ウ) を認識して結合する。ペプチド鎖の伸長時は、アミノ酸ユニットが tRNA に結合した活性化状態でリボソームに入ること、ペプチド結合を形成する。このとき、アミノ酸の活性化は (エ) により触媒される。この合成酵素は二段階の反応を触媒し、まずアミノ酸と (オ) から (カ) が生成される。次に、活性化されたアミノ酸が、対応するアミノ酸特異的な tRNA に転移する。大腸菌では近接する複数の構造遺伝子が単一のRNA鎖に転写されることが多く、この構造を (キ) という。また、単一のRNA鎖に複数のリボソームが結合し、同時にペプチド合成が進行する状況を (ク) という。

(3) 大腸菌においてRNAポリメラーゼのDNA認識・結合機構について、次の語句をすべて用いて、図示して説明しなさい。なお、図中の該当部位・因子を語句で指示すること。

[ホロ酵素 σ 因子 転写開始点 -35領域 -10領域 ORF]

(つづく)

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B 2-6 (2/5)	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)。

(4) 大腸菌の細胞内における遺伝情報の転写・翻訳について、次の記述A～Eから正しいものをすべて選び、記号で答えなさい。

- A. 二本鎖DNAから一本鎖DNAへ解離が開始する領域はGC塩基対が豊富である。
- B. タンパク質のアミノ酸配列情報をもとに、RNAを逆合成する反応が存在する。
- C. リボソームはmRNAの5' 末端に存在するプロモーター領域に結合する。
- D. *N*-ホルミルメチオニンがタンパク質合成の開始アミノ酸として使われる。
- E. 翻訳終了時、ポリペプチド鎖は加水分解によりtRNAから切り離される。

設問2 大腸菌のトリプトファンオペロンについて、以下の問(1)～(4)に答えなさい。

(1) リプレッサーによる発現制御について、トリプトファンが細胞内に存在するとき、① リプレッサーの状態 (活性/不活性)、② リプレッサーのオペレーターへの結合 (可/不可)、③ 転写の状態 (進行/阻害)、について、次のア～クから正しい組み合わせを一つ選び、記号で答えなさい。

- | | |
|----------------------|-----------------------|
| ア. ①活性, ②結合可, ③転写進行 | イ. ①不活性, ②結合可, ③転写進行 |
| ウ. ①活性, ②結合可, ③転写阻害 | エ. ①不活性, ②結合可, ③転写阻害 |
| オ. ①活性, ②結合不可, ③転写進行 | カ. ①不活性, ②結合不可, ③転写進行 |
| キ. ①活性, ②結合不可, ③転写阻害 | ク. ①不活性, ②結合不可, ③転写阻害 |

(2) リプレッサー遺伝子に変異が導入され、トリプトファンが細胞内にない場合でもオペロンの転写が抑制されるようになった。そこで、大腸菌発現用プラスミドを用いて正常なリプレッサーを発現させたがオペロンの転写は進行しなかった。このとき、変異によってリプレッサーはどのような性質に変化したと考えられるか、簡潔に説明しなさい。

(3) アテニュエーターに含まれるターミネーターについて、そのターミネーターを図示し、ターミネーターを形成する部分構造の名称を併記しなさい。

(4) トリプトファンオペロンの発現制御について、細胞内にトリプトファンがある場合とない場合に分けて、リーダー配列とアテニュエーターを図示しながら簡潔に説明しなさい。どのようなRNA鎖が合成されるか高次構造も図示して説明すること。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B 2-6 (3/5)	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 次の文章を読んで、問(1)～(6)に答えなさい。ただし、下記の実験において、大腸菌は培養中及び遠心分離操作中に溶菌(細胞膜が壊れて細胞質が細胞外に漏出すること)しなかったとする。

環境中から、水に不溶性のポリエステルAを分解(加水分解して水に可溶性物質に変換)する能力を有する新規細菌Bを単離した。細菌Bは、既知のポリエステル分解酵素をコードする構造遺伝子と配列相同性を有する(ア)遺伝子を二つ有していた。この二つの遺伝子を、遺伝子C、遺伝子Dとする。次に、(イ)細菌Bから遺伝子Cをクローニングし、大腸菌発現用プラスミドのlacプロモーターの下流に挿入した。この大腸菌発現用プラスミドを、プラスミドEと呼称する。同様に、大腸菌発現用プラスミドのlacプロモーターの下流に遺伝子Dを挿入したプラスミドFを構築した。次に、プラスミドE、プラスミドFのいずれかを導入した2種類の形質転換大腸菌を作製した。大腸菌の非形質転換株、および2種類の形質転換株を(ウ)IPTG(isopropyl β-D-thiogalactopyranoside)を添加した液体培地で培養した。培養後、遠心分離により菌体と培地上清に分離した。次に、各株の菌体を破碎し、細胞内のタンパク質を取り出した。得られたタンパク質溶液にポリエステルAを加え、ポリエステルAが分解される活性を測定した。その結果、(エ)プラスミドEを導入した大腸菌から調製したタンパク質溶液は強い活性を示した。また、プラスミドFを導入した大腸菌から調製したタンパク質溶液は弱い活性を示した。しかし、(オ)非形質転換株から調製したタンパク質溶液は活性を示さなかった。次に、遠心分離により菌体を除去した後の培地上清のポリエステルA分解活性を測定した。その結果、(カ)プラスミドFを導入した大腸菌を培養した培地は活性を示した。しかし、非形質転換株およびプラスミドEを導入した大腸菌を培養した培地は活性を示さなかった。

- (1) 下線部(ア)について、どのような方法を用いることで、細菌Bが遺伝子を二つ有していると判断できるか、簡潔に説明しなさい。
- (2) 下線部(イ)について、どのようにして細菌Bから遺伝子Cをクローニングし、プラスミドEに挿入するか、簡潔に説明しなさい。
- (3) 下線部(ウ)について、IPTGを添加する目的を簡潔に説明しなさい。
- (4) 下線部(エ)について、この結果から、大腸菌に導入された遺伝子Cの翻訳産物の機能についてわかることを簡潔に説明しなさい。
- (5) 下線部(オ)について、大腸菌の非形質転換株が実験に含まれている理由を簡潔に説明しなさい。
- (6) 下線部(カ)について、この結果から、大腸菌に導入された遺伝子Dがどのような機能を有していると考えられるか、遺伝子Cとの違いを含め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 (4/5)	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 次の文章を読んで、問(1)～(5)に答えなさい。

タンパク質合成の終結段階においては、翻訳終結因子と呼ばれるタンパク質が終止コドンで認識することにより翻訳を停止させる。大腸菌においては、翻訳終結因子 PribA が UAA コドンと UAG コドンを、翻訳終結因子 PribB が UAA コドンと UGA コドンを認識することが知られている。

大腸菌に対して何らかの生理作用を有するペプチド **G** の作用機序を調べるために、以下の実験を行った。β-ガラクトシダーゼ遺伝子(*lacZ*)の ORF を含むプラスミド *lacZ*①を作製した。使用した *lacZ* の ORF は、終止コドン TAA を有している (図1)。このプラスミドを大腸菌由来のタンパク質群を用いて作製された無細胞タンパク質合成系 (以後、合成系と呼ぶ) に添加して、タンパク質合成反応を行った。得られた反応液を同体積ずつ SDS-PAGE により分離し、電気泳動後のゲルに含まれるタンパク質をメンブレンに転写した。この際、別の方法で取得した精製β-ガラクトシダーゼ、および DNA を加えていない合成系の反応液を、サンプルとして含めた。メンブレンを洗浄後、抗β-ガラクトシダーゼ抗体を一次抗体として作用させ、再度洗浄後、二次抗体を作用させた。最後に発色試薬を加えてメンブレンを観察したところ、(※)図2のレーン1～4に示す結果が得られた。次に、*lacZ* の塩基配列を改変し、終止コドン TAA の代わりに、終止コドン TGA を有する *lacZ*②、終止コドン TAG を有する *lacZ*③の ORF を作製した (図1)。これらの遺伝子を含めて同様の実験を行ったところ、(※)図2のレーン5～8に示す結果が得られた。ただし、実験結果は、単純化のため、一部改変して示している。また、レーン1～8の定量的な比較が可能であるとする。

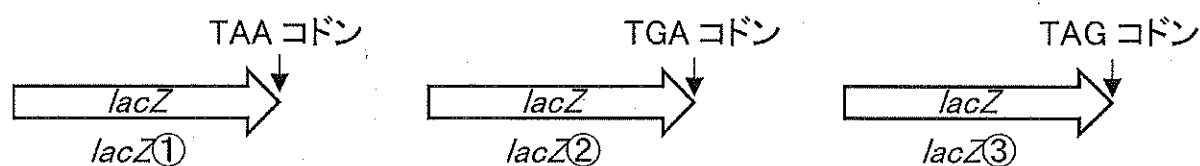


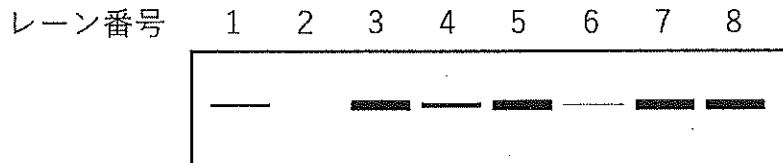
図1 実験で使った3つのプラスミドに含まれる ORF ただし、終止コドン以外の塩基配列はすべて同一である

(つづく)

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B 2-6 (5/5)	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)。



レーン番号ごとのサンプル条件

- 1: β -ガラクトシダーゼの精製タンパク質
- 2: DNA を加えていない合成系の反応液
- 3: *lacZ*①を加えて反応させた合成系の反応液
- 4: *lacZ*①とペプチド **G** を加えて反応させた合成系の反応液
- 5: *lacZ*②を加えて反応させた合成系の反応液
- 6: *lacZ*②とペプチド **G** を加えて反応させた合成系の反応液
- 7: *lacZ*③を加えて反応させた合成系の反応液
- 8: *lacZ*③とペプチド **G** を加えて反応させた合成系の反応液

図2 免疫検出の結果 ただし、図に示したバンド以外にはバンドは検出されなかったとする。

- (1) 一般に、タンパク質を合成する方法として、組換え大腸菌にタンパク質を合成させる方法と比較して、無細胞タンパク質合成系を用いる利点を二つ述べなさい。
- (2) 二次抗体の役割について簡潔に説明しなさい。
- (3) 下線部(キ)の実験結果から、ペプチド **G** の添加がどのような効果を示したと判断されるか、簡潔に説明しなさい。
- (4) 実験にレーン2の条件を含めなかった場合、どのような不都合が生じる可能性があるか、説明しなさい。
- (5) 下線部(ク)の実験結果から、ペプチド **G** の標的分子が何であると推定されるか、理由とともに説明しなさい。