

令和5年度（令和5年4月入学）
京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科 博士前期課程（修士課程）
材料創製化学専攻・材料制御化学専攻・物質合成化学専攻・機能物質化学専攻
一般入試第1期学力検査 入学試験問題

— 専門基礎科目 I —

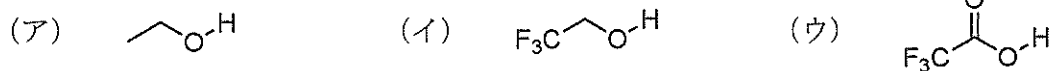
【注意事項】

1. 問題冊子が1組，解答用冊子が1組配られていることを確認しなさい。
2. 監督者の指示があるまで，問題冊子と解答用冊子を開いてはいけません。
3. 問題冊子は表紙を含めて6枚，また，解答用冊子は解答用紙2枚からなっています。監督者から解答開始の合図があったら，問題冊子，解答用紙を確認し，落丁・乱丁および印刷の不鮮明な箇所などがあれば，手をあげて監督者に知らせなさい。
4. 解答用紙には，受験番号を記入する欄ならびに志望専攻欄があります。試験開始後にすべての解答用紙の受験番号欄に受験番号を記入しなさい。また，志望専攻欄から志望する専攻に○をつけなさい。
5. 解答は，必ず解答用紙の指定された場所（問題番号や設問の番号・記号などが対応する解答欄の中）に記入しなさい。なお，指定された場所以外への解答は採点対象外です。
6. 解答用紙は，持ち帰ってはいけません。
7. 問題冊子は，持ち帰りなさい。

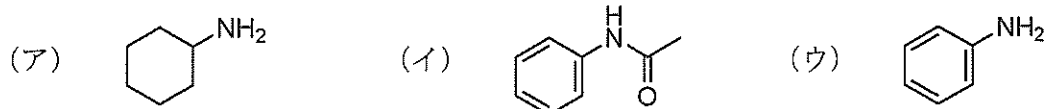
問1 次の設問(a)～(g)に答えよ。

(a) 次の問(1)～(6)に記号ア～ウで答えよ。

(1) 酸性の強いものから順に並べよ。



(2) 塩基性の強いものから順に並べよ。



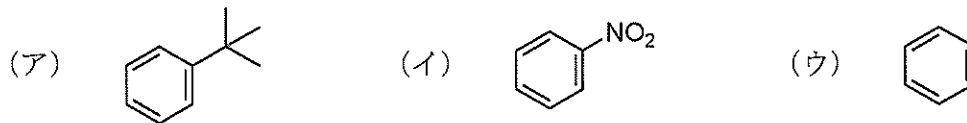
(3) ラジカルとして安定性の高いものから順に並べよ。



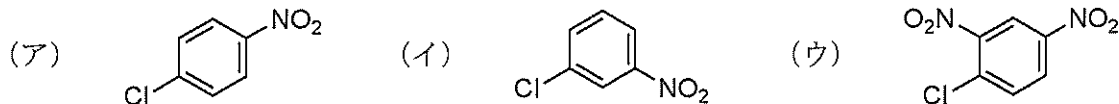
(4) アルケンとして安定性の高いものから順に並べよ。



(5) *t*-BuCl と AlCl_3 を用いる Friedel-Crafts アルキル化反応に対し、反応性の高いものから順に並べよ。



(6) NaOCH_3 を用いる芳香族求核置換反応に対し、反応性の高いものから順に並べよ。



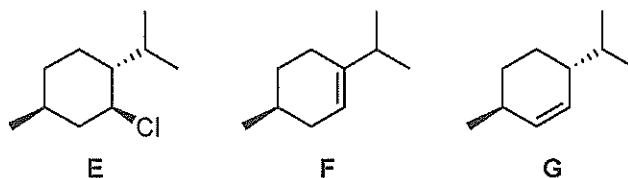
(b) 分子式 $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ の化合物 **A**～**D** に関する以下の記述を読み、化合物 **A**～**D** の構造式を記せ。また、IUPAC 命名法に従って化合物 **A**～**D** をアルファベットで命名せよ。なお、化合物 **A** の構造式は立体化学がわかるように記すこと。

(i) 化合物 **A** に対し HO^- を反応させたところ、 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反応が進行し、(*R*)-2-ブタノールが生成した。

(ii) 2-メチルプロペンと HBr を反応させたところ、化合物 **B** が生成した。一方、過酸化物の存在下で2-メチルプロペンと HBr の反応を行ったところ、化合物 **C** が生成した。

(iii) 化合物 **A**～**D** のうち $\text{S}_{\text{N}}2$ 反応が最も速く進行するのは化合物 **D** である。

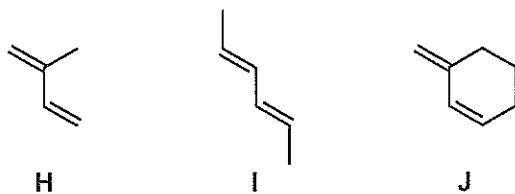
(c) 化合物 **E**～**G** に関する問(1)および(2)に答えよ。



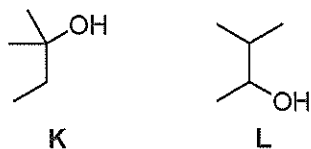
(1) 化合物 **E** のいす形配座を二つ書け。また、より安定な方を丸で囲め。

(2) 化合物 **E** に KOH を反応させたところ、 $\text{E}2$ 脱離が進行し、アルケンが生成した。生成したのは化合物 **F** と **G** のいずれか、記号で答えよ。また、その理由を(1)で書きたいす形配座を用いて説明せよ。

(d) 化合物 **H**~**J** のうち、無水マレイン酸との Diels-Alder 反応が進行しないものを記号で答えよ。また、反応が進行しない理由を説明せよ。

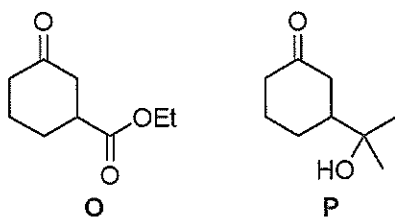


(e) 化合物 **K** および化合物 **L** を HBr と反応させたところ、いずれからも化合物 **M** ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Br}$) が生成した。化合物 **M** の構造式を記せ。また、電子の動きを表す曲がった矢印を用いてそれぞれの反応の機構を書き、同じ生成物を与える理由を説明せよ。なお、立体化学は考慮しなくてよい。



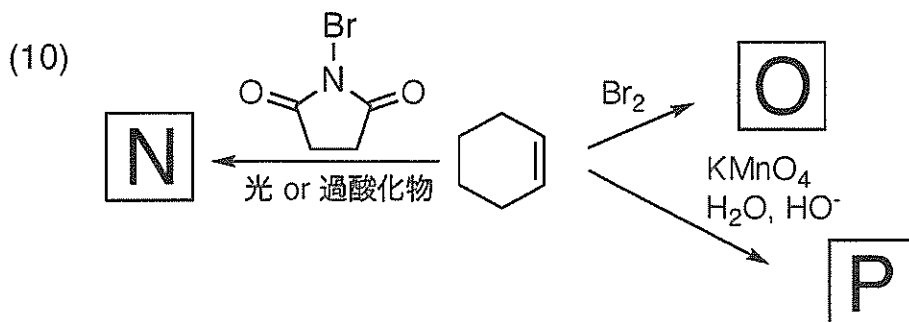
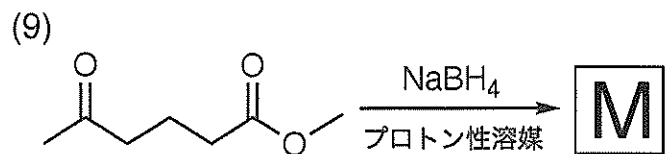
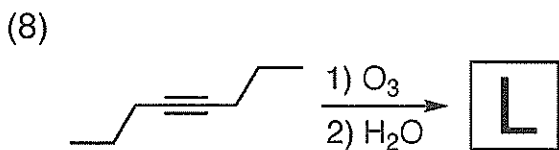
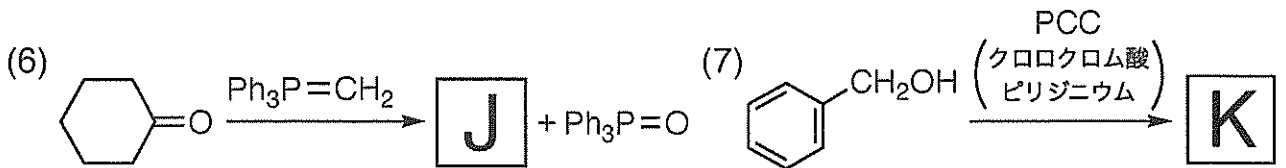
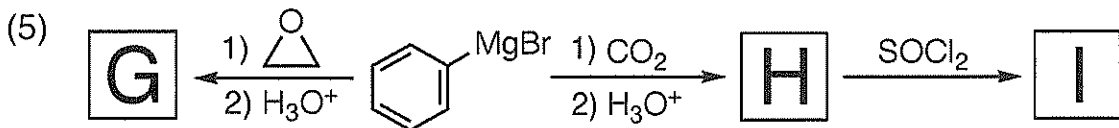
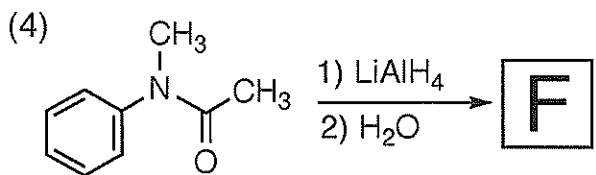
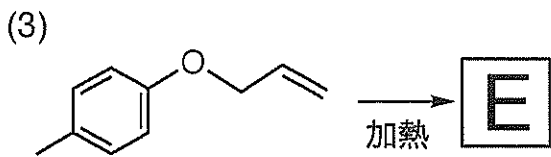
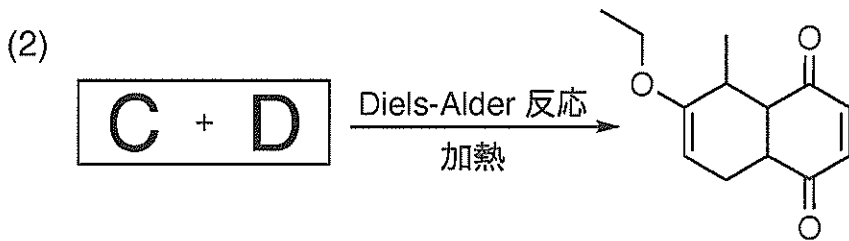
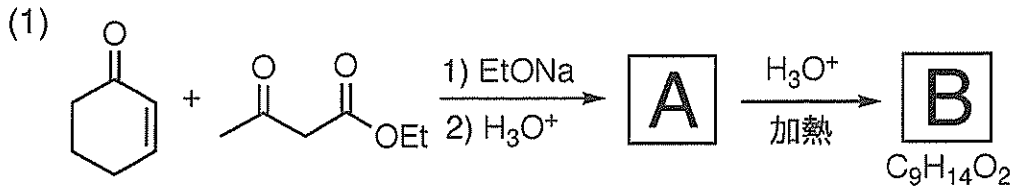
(f) 光をあてながらエチルベンゼンに Br_2 を反応させたところ、化合物 **N** ($\text{C}_8\text{H}_9\text{Br}$) が生成した。化合物 **N** の構造式と反応機構を書け。電子の動きは適切な矢印を用いて書くこと。なお、立体化学は考慮しなくてよい。

(g) 化合物 **O** から化合物 **P** を効率よく得る合成経路を考案し、そのすべての段階を反応式で書け。なお、必要な反応剤は何を用いてもよい。

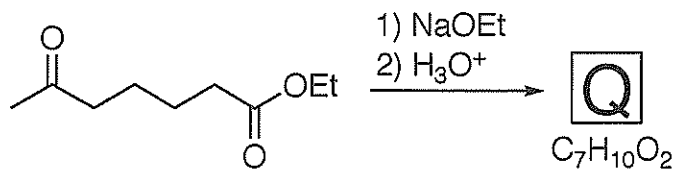


問2 次の設問(a)～(d)に答えよ。

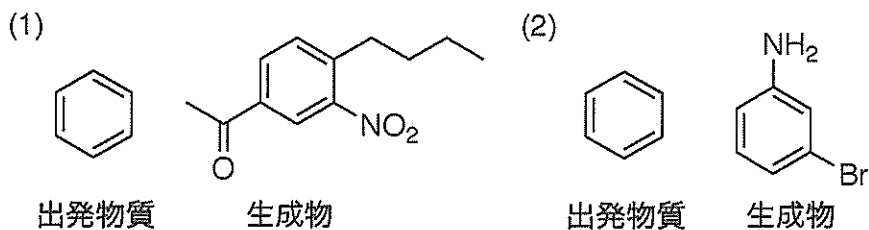
(a) 次の反応(1)～(10)において、空欄 **A**～**P** にあてはまる化合物あるいは主生成物の構造式を書け。
 なお、**O**と**P**については、立体化学が明らかになるように書け。



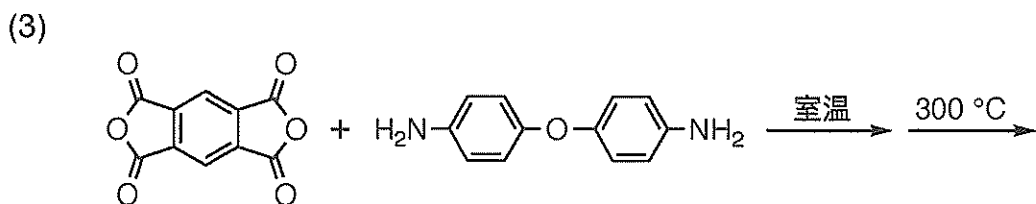
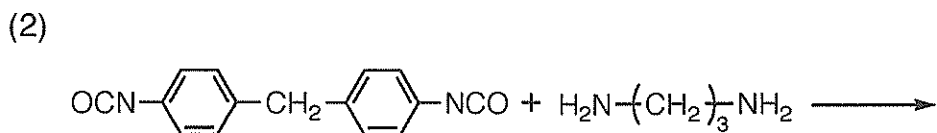
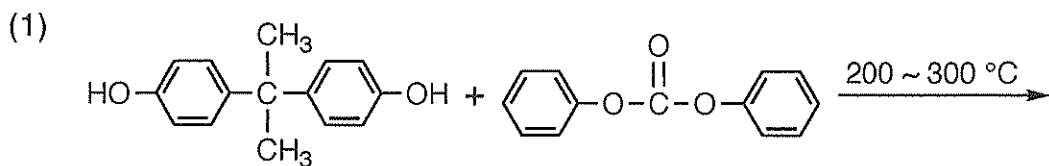
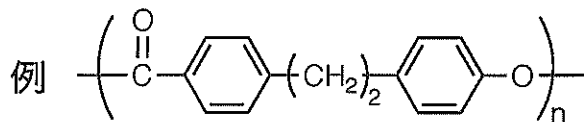
(b) 次の反応の主生成物 **Q** の構造式を示し、反応機構を段階的に書け。なお、電子の動きを曲がった矢印で書くこと。



(c) 次の(1), (2)において、示された出発物質から生成物を得る合成経路を段階的に反応式で示せ。必要な試薬も書くこと。



(d) 次の(1)～(3)の反応で合成される高分子の構造を、以下の例にならって書け。



問題訂正

1. 科目等名 専門基礎科目 II
2. 訂正箇所及び訂正内容

問 1 1行目

(誤)

「気体定数を R とする」

(正)

「気体定数を R とする。」(句点の追加)

令和5年度（令和5年4月入学）
京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科 博士前期課程（修士課程）
材料創製化学専攻・材料制御化学専攻・物質合成化学専攻・機能物質化学専攻
一般入試第Ⅰ期学力検査 入学試験問題

一 専門基礎科目Ⅱ 一

1. 問題冊子は、表紙を含めて5枚である。試験開始後に確認すること。
解答用紙3枚、下書き（計算）用紙1枚が配られているか、試験開始後に確認すること。
2. **問1～問3**の全問について、所定の解答用紙に解答せよ。解答は指定された解答欄に記すこと。指定された解答欄以外の場所に記された解答は採点されないので注意すること。全ての解答用紙について、所定の場所に、受験番号を必ず記入し、志望専攻欄に○印を記入すること。（これらが記入されていない解答は採点しない。）白紙解答であっても、必ず受験番号と志望専攻欄の○印を記入すること。
3. 解答用紙は試験終了後に回収する。問題冊子と下書き（計算）用紙は持ち帰ること。

問1 次の文を読んで、設問(a)～(d)に答えよ。気体定数を R とする

熱力学第一法則により、内部エネルギー U の微小変化 dU は、系になされた仕事 w と熱として移動したエネルギー q を用いると $dU = dw + dq$ となる。また、 dU は圧力 p 、体積 V 、温度 T 、エントロピー S を用いると式(1)で、あるいは U の偏導関数を用いると式(2)で表すことができる。

$$dU = (\text{ア}) dV + (\text{イ}) dS \dots (1)$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV + \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS \dots (2)$$

一方、 U を V と T の関数とみなして $dU = \pi_T dV + C_V dT$ と表すこともできる。ここで π_T を (ウ)、 C_V を (エ) という。 U の偏導関数を用いると $\pi_T = (\text{オ})$ 、 $C_V = (\text{カ})$ である。

温度一定の条件で式(1)の両辺を dV で割ると式(3)が得られる。

$$(\text{オ}) = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p \dots (3)$$

この式に $\textcircled{1} dA = -pdV - SdT$ から導かれるマクスウェルの関係式を使うと、完全気体では $\pi_T = 0$ が示される。ここで A はヘルムホルツエネルギーである。

ガソリンエンジンなどを熱力学的に考察する場合に用いられるのがオットーサイクルである。オットーサイクルは右に示す $p-V$ 図からわかるように、一定体積での過程と断熱可逆過程から構成され、以下のように変化する。

$$A(V_2, p_1) \rightarrow B(V_1, p_3) \rightarrow C(V_1, p_4) \rightarrow D(V_2, p_2) \rightarrow A(V_2, p_1)$$

1 mol の完全気体が状態 B から状態 C に変化する一定体積での過程を考える。この過程においては常に $dw = (\text{キ})$ であるため、熱力学第一法則より $dU = (\text{ク})$ であり、 C_V を用いると $dU = (\text{ケ})$ となる。この過程における温度変化は完全気体の状態方程式から求められる。

一方、状態 C から状態 D に変化する断熱可逆過程では、温度、体積、圧力がすべて変化するため、状態方程式から温度変化を求めることができない。そのため、断熱可逆過程では dV を用いて $dU = (\text{コ})$ と表されることを利用すると、 dT と dV の間には $(\text{ケ}) = (\text{コ})$ が成立するので、状態 C、D における温度をそれぞれ T_C 、 T_D とすると次式が得られる。

$$\frac{T_D}{T_C} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{1/c} \quad \text{ただし } c = \frac{C_V}{R}$$

(a) 文中の (ア) ～ (コ) に最も適する語句または式を書け。

(b) 下線部①に示す、次のマクスウェルの関係式を導け。

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

(c) 式(3)を用いて、完全気体では $\pi_T = 0$ であることを示せ。

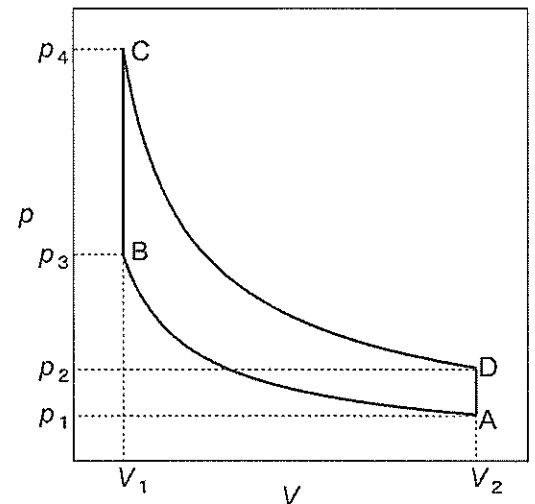
(d) $p_4 = 2p_3$ とし、状態 A における温度 T_A 、 V_1 、 V_2 、 C_V 、 c を用いて (i)～(iv) に答えよ。

(i) 状態 B における温度 T_B を書け。

(ii) 過程 A → B において、系になされた仕事 $w_{A \rightarrow B}$ を書け。

(iii) 過程 B → C において系に移動した熱 $q_{B \rightarrow C}$ を書け。

(iv) このオットーサイクルにおいて、系に移動した熱の総量 q_{total} を書け。



問2 次の文を読んで、設問(a)～(g)に答えよ。

環状の共役分子系において、 π 電子の励起に必要な最低エネルギーは、環を周回する粒子の量子論（二次元の回転運動のモデル）を使って近似的に求めることができる。ここでは、まず、質量 m の粒子が平面内の一定半径 a の円周上を自由に周回する運動のシュレーディンガー方程式から、エネルギー固有値を計算する。次に、6個の π 電子が占有するエネルギー準位間の間隔から、 π 電子の励起に必要な最低エネルギーを求める。

二次元の回転運動のハミルトニアン \hat{H} は、半径 a と回転角 ϕ を用いて、式(1)のように書くことができる。

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2ma^2} \frac{d^2}{d\phi^2} \quad \dots (1)$$

ここで、 \hbar はプランク定数 h を 2π で割った換算プランク定数（ディラック定数）である。したがって、シュレーディンガー方程式は、波動関数を ψ 、エネルギー固有値を E として、式(2)のように書ける。

$$-\frac{\hbar^2}{2ma^2} \frac{d^2\psi}{d\phi^2} = E\psi \quad \dots (2)$$

式(2)を周期的境界条件のもとで解くと、波動関数 ψ_n は、規格化定数 N （実数）と量子数 n （整数）を用いて、式(3)のように表すことができる。

$$\psi_n(\phi) = N \exp(in\phi), \quad n=0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad \dots (3)$$

ここで、 i は虚数単位であり、 $\exp(in\phi) = e^{in\phi}$ である。

- (a) 周期的境界条件は、ある回転角 ϕ での波動関数の値が、 ϕ から1回転した角度での波動関数の値と一致するという条件である。周期的境界条件を表す式を、 $\psi_n(\phi)$ を用いて書け。
- (b) 規格化定数 N は、以下の規格化条件から求めることができる。 $N(>0)$ を求めよ。計算過程も書け。

$$\int_0^{2\pi} \psi_n^* \psi_n d\phi = 1 \quad (\text{ここで、}\psi_n^* = N \exp(-in\phi)\text{である。})$$

- (c) 式(1)で表されるハミルトニアン \hat{H} を式(3)で表される波動関数 ψ_n に作用させて、 $\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n$ となるエネルギー固有値 E_n が式(4)で表されることを示せ。

$$E_n = \frac{n^2 \hbar^2}{2ma^2}, \quad n=0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad \dots (4)$$

- (d) 一つの量子数に対して、一つの状態が決まる。また、電子のスピン (\uparrow , \downarrow) を考慮すると、一つの状態を占有できる電子の数は最大2個である。二次元の回転運動のモデルを、ベンゼンの6個の π 電子に適用した場合、基底状態の電子配置を解答欄の例にならって図示せよ。ただし、各状態に対応する量子数を明記すること。
- (e) $n=1$ の状態から $n=2$ の状態に1電子を遷移させるために必要な電磁波（励起電磁波）の最低エネルギー E_{\min} を、 \hbar 、 m 、 a を用いて表せ。
- (f) (e)で求めたエネルギーをもつ励起電磁波の波長 λ を、光速 c 、 \hbar 、 m 、 a を用いて表せ。
- (g) ベンゼンでは、 $a=1.40 \times 10^{-10}$ mとして励起電磁波の波長を計算すると、 $\lambda=213$ nmとなる。この電磁波は、次の波長領域（ア）～（カ）のどれに含まれるか、最も適切な波長領域を記号で答えよ。
- （ア）X線 （イ） γ 線 （ウ）赤外 （エ）可視 （オ）紫外 （カ）マイクロ波

問3 反応速度に関する次の文(a)~(c)を読み、(ア)~(シ)に最も適する式を書け。ただし、[]内に物質名を記載することで、時刻 t における各物質のモル濃度を、また []₀内に物質名を記載することで、その $t=0$ における初濃度を表すものとし、[反応物]₀≠0 とする。

(a) A と B から C と D が生成する化学反応 $2A + B \rightarrow C + 3D$ を考える。

(i) $[C]_0 = [D]_0 = 0$ とする。時刻 t における [A] および [D] を、 $[A]_0$ 、 $[B]_0$ 、および [C] のうち必要なものを用いて表すと、 $[A] = (\text{ア})$ 、 $[D] = (\text{イ})$ となる。

(ii) C、D の生成速度と A、B の消費速度を考えると、 $d[C]/dt = (\text{ウ})$ $d[A]/dt = (\text{エ})$ $d[D]/dt$ が成り立つ。

(b) 一次の速度式に従う反応 $P \rightarrow Q$ について考える。

(i) P の消費速度 $-d[P]/dt$ は、この反応の速度定数 k_1 を用いて、 $-d[P]/dt = (\text{オ})$ と表される。 $[P]_0$ を用いてこの微分方程式を解き、積分形速度式を求めると、 $[P] = (\text{カ})$ となる。

(ii) この一次反応の半減期 $t_{1/2}$ は、 $t_{1/2} = (\text{キ})$ と表される。また横軸に時刻 t 、縦軸に (ク) をプロットすると、直線が得られ、その傾きが速度定数 k_1 に一致する。

(c) 全体で二次 (X および Y についてそれぞれ一次) の速度式に従う反応 $X + Y \rightarrow Z$ について考える。

(i) Z の生成速度 $d[Z]/dt$ は、この反応の速度定数 k_2 を用いて、 $d[Z]/dt = (\text{ケ})$ と表される。 $[X]_0 = [Y]_0$ 、 $[Z]_0 = 0$ のとき、 $[X]_0$ を用いた積分形速度式を求めると、 $[X] = (\text{コ})$ が成り立つ。またこの場合の半減期 $t_{1/2}$ は、 $t_{1/2} = (\text{サ})$ となる。

(ii) 一方、 $[X]_0 \neq [Y]_0$ 、 $[Z]_0 = 0$ のとき、一般に $\frac{1}{(a-x)(b-x)} = \frac{1}{b-a} \left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{b-x} \right)$ が成立することを利用して、 $[X]_0$ および $[Y]_0$ を用いた積分形速度式を求めると、 $(\text{シ}) = ([Y]_0 - [X]_0) k_2 t$ となる。

令和5年度（令和5年4月入学）
京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科 博士前期課程（修士課程）
材料創製化学専攻・材料制御化学専攻・物質合成化学専攻・機能物質化学専攻
一般入試第Ⅰ期学力検査 入学試験問題

— 専門基礎科目Ⅲ —

1. 問題冊子は、表紙を含めて5枚である。試験開始後に確認すること。
解答用紙3枚、下書き（計算）用紙1枚が配られているか、確認すること。
2. 解答用紙全てに受験番号を必ず記入すること。（受験番号が記入されていない解答は採点しない。）また、解答用紙は、白紙解答であっても全て提出すること。
3. 解答用紙全てについて、志望専攻を○で囲むこと。
4. 各解答用紙には、解答枠内の左上に指定された問題番号についての解答を記入すること。
（誤った問題番号の解答は採点しない。）
5. 解答には、問題ごとに解答用紙を1枚使用すること。（1枚の解答用紙に複数の問題を解答したものは採点しない。）解答は、解答用紙の指定された欄に記入すること。
6. 問題冊子と下書き（計算）用紙は持ち帰ること。

問1 次の文中の(ア)～(カ)に最適な語句、もしくは数式を、解答用紙の指定された欄に答えよ。

ニュートンの運動の第1法則は、

「物体は正味の外力(合力)を受けない限り、(ア)している物体は(ア)しつづけ、運動している物体は(イ)をしつづける。」

と書き表すことができる。ニュートンの第1法則が成り立つ座標系を(ウ)という。

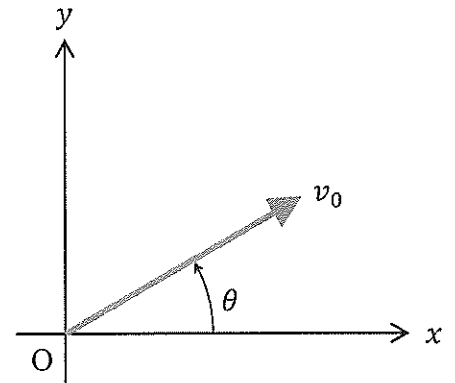
ニュートンの運動の第2法則は、

「物体の加速度はそれに作用する合力に(エ)し、その質量に(オ)する。」

と書き表すことができる。物体の加速度を \mathbf{a} 、合力を $\sum \mathbf{F}$ 、質量を m としてニュートンの第2法則を数式で書き示すと(カ)となる。

以下の文を読み、問(a)～(e)に答えよ。

図のように、質量 m のボールを初速度の大きさ v_0 、水平に対する角度 θ で地表から打ち出したときの運動を考える。ただし、重力加速度の大きさ g は一定で鉛直下向きであるとする。ボールを打ち出した点を原点 O とし、ボールを打ち出した時の時刻を $t=0$ とする。時刻 t におけるボールの位置 \mathbf{r} の水平成分を x 、鉛直成分を y とし、それぞれ水平右向きを x 軸の正の向き、鉛直上向きを y 軸の正の向きとする。



図

まず、打ち出されたボールが抵抗を受けずに運動する場合を考える。

(a) 水平方向、および鉛直方向の運動方程式を、 m 、 x 、 $\frac{dx}{dt}$ 、 $\frac{d^2x}{dt^2}$ 、 y 、 $\frac{dy}{dt}$ 、 $\frac{d^2y}{dt^2}$ 、 g 、 θ から必要なものを用いて答えよ。

用いて答えよ。

(b) 時刻 t における x 、および y を、 v_0 、 g 、 θ 、 t から必要なものを用いて答えよ。

(c) ボールの水平到達距離(ボールの飛んだ距離)、および最高到達距離(ボールが到達した高さ)を導出し、 v_0 、 g 、 θ を用いて答えよ。

次に、ボールが速度 \mathbf{v} に比例する抵抗力 $-\mathbf{bv}$ を受ける場合の運動を考える。ただし、 b は正の定数である。

(d) 鉛直方向の運動方程式を、 m 、 x 、 $\frac{dx}{dt}$ 、 $\frac{d^2x}{dt^2}$ 、 y 、 $\frac{dy}{dt}$ 、 $\frac{d^2y}{dt^2}$ 、 g 、 θ 、 b から必要なものを用いて答えよ。

(e) 時刻 t における y を、 m 、 v_0 、 g 、 θ 、 b 、 t を用いて答えよ。

問2 次の(a)~(g)に答えよ。

図1のように断面積 A , 長さ l , 導電率 σ の物質を考える。一般に、物質内を流れる電流密度は電場に比例し、その比例定数 σ を導電率と呼ぶ。

- (a) この物質の両端に電位差を与えると、物質内に大きさ E の電場が生じる。このときの電位差を E を使って表せ。
- (b) この物質の抵抗を σ, A, l を使って表せ。

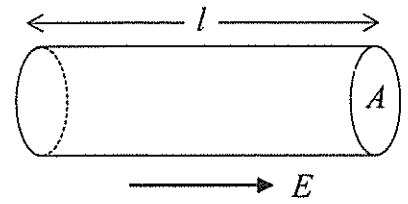


図1

内半径 a , 外半径 b , 長さ L の同軸円筒の間に、導電率 σ の物質を満たした。

- (c) 円筒の両端に電位差を加え、図2(A)のように軸線方向(長さ L の方向)に電流を流すとき、円筒の両端間の抵抗を答えよ。
- (d) 円筒面の内面と外面との間に電位差を与え、図2(B)のように半径方向に電流を流す。図2(B)で示す半径 r ($a < r < b$), 厚さ dr の円筒型要素の抵抗 dR を答えよ。
- (e) 問(d)の場合において、円筒の内面と外面との間の抵抗を答えよ。

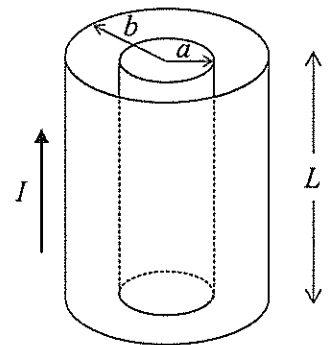


図2(A)

導電率 σ の物質で、図3のように、底面半径 b , 上部面の半径 a , 高さ h の円錐台を作り、底面と上部面との間に電位差を与えると、大きさ I の電流が図の向きに流れた。このとき、円錐台のどの高さの円形断面においても、断面内は一様な電流密度であると仮定する。すなわち、電流密度は高さのみの関数である。

- (f) 底面から高さ z のところでの円形断面における電流密度と電場の大きさを導出し、答えよ。
- (g) 上部面と底面との間の電位差と抵抗を導出し、答えよ。

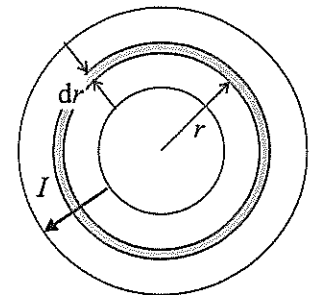


図2(B)

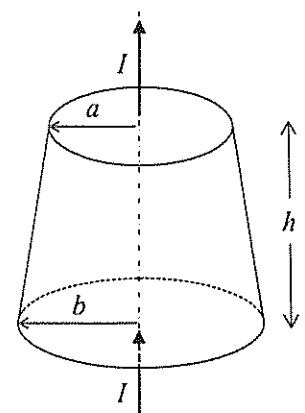


図3

問3 ばね定数 k のばねにつながれた質量 m の質点に、速度に比例する抵抗力が作用する状況を考える。この場合、 x 軸上を運動する質点の運動方程式は、

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -kx - b \frac{dx}{dt} \quad (1)$$

で記述される。ただし、 b は減衰振動係数である。 $0 < b < 2\sqrt{mk}$ として、以下の問いに答えよ。

(a) 式(1)の右辺第1項は何を表すか、答えよ。

(b) 力学的エネルギー E を、 $m, k, x, \frac{dx}{dt}$ を用いて表せ。

(c) 問(b)で求めた力学的エネルギー E の時間変化率 $\frac{dE}{dt}$ が負であることを示せ。

式(1)の一般解は、

$$x = A e^{-\frac{b}{2m}t} \cos(\omega t + \delta) \quad (2)$$

と書ける。ただし、 A は振幅、 δ は位相定数、 ω は角振動数である。

(d) $t = 0$ のとき、 $x = 0, \frac{dx}{dt} = v_0 (> 0)$ であるとする。このときの解 x の A と δ を導出せよ。

(e) 横軸を時間 t 、縦軸を x として、問(d)で導出した解 x の概形をグラフに書け。

(f) 式(2)の角振動数 ω を、 m, k, b を用いて表せ。

令和 5 年度（令和 5 年 4 月入学）
京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科 博士前期課程（修士課程）
材料創製化学専攻・材料制御化学専攻・物質合成化学専攻・機能物質化学専攻
一般入試第 I 期学力検査 入学試験問題

－ 専門基礎科目Ⅳ －

1. 問題冊子は、表紙を含めて 6 枚である。試験開始後に確認すること。
解答用紙 3 枚、下書き（計算）用紙 1 枚が配られているか、試験開始後に確認すること。
2. 問 1～問 3 の全問について、所定の解答用紙に解答せよ。解答は指定された解答欄に記すこと。指定された解答欄以外の場所に記された解答は採点されないので注意すること。全ての解答用紙について、所定の場所に、受験番号を必ず記入し、志望専攻を○で囲むこと。これらが記入されていない解答は採点しない。白紙解答であっても、必ず提出すること。
3. 計算機を貸与する。計算機は、試験終了後に回収する。
4. 問題冊子と下書き（計算）用紙は持ち帰ること。

問1 次の設問(a)~(e)に答えよ。

(a) 表1に示すイオン化エネルギーに関して以下の問(1)と(2)に答えよ。

表1 第一イオン化エネルギー (IE_1) および第二イオン化エネルギー (IE_2)

| | | | |
|-----------------------------|------|------|------|
| 原子番号 | 24 | 25 | 26 |
| 元素記号 | Cr | Mn | Fe |
| $IE_1 / \text{kJ mol}^{-1}$ | 652 | 717 | 759 |
| $IE_2 / \text{kJ mol}^{-1}$ | 1591 | 1508 | 1561 |

- (1) Cr から Fe までの第一イオン化エネルギーの変化の理由を書け。
- (2) Cr から Fe までの第二イオン化エネルギーの変化の理由を書け。

(b) 表2に示す原子半径に関して以下の問(1)~(3)に答えよ。

表2 原子半径 (pm)

| | 1族 | 2族 | 4族 | 5族 |
|------|-----|-----|-----|-----|
| 第4周期 | K | Ca | Ti | V |
| | 235 | 197 | 147 | 135 |
| 第5周期 | Rb | Sr | Zr | Nb |
| | 250 | 215 | 160 | 147 |
| 第6周期 | Cs | Ba | Hf | Ta |
| | 272 | 224 | 159 | 147 |

- (1) 1族と2族の原子半径について、第4周期から第6周期までの変化の理由を書け。
 - (2) 4族と5族の原子半径について、第4周期から第6周期までの変化の理由を書け。
 - (3) 同じ周期の場合、4族と5族の原子半径の差が1族と2族のそれより小さい理由を書け。
- (c) CH_4 分子の形は四面体形であり、 H-C-H の結合角は正四面体角 (109.5°) と等しい。一方、 NH_3 分子および H_2O 分子の構造は、孤立電子対を含めれば四面体形になると考えられるが、 H-N-H および H-O-H の結合角はそれぞれ 107° および 104.5° であることがわかっている。 H-N-H および H-O-H の結合角が 109.5° より小さくなり、 H-O-H の結合角が H-N-H の結合角より小さくなる理由を以下の語句を用いて説明せよ。

語句：原子価殻電子対反発 (VSEPR) モデル、孤立電子対、結合電子対

(d) 次の錯体 (ア) と (イ) が八面体錯体を作るとき、以下の問(1)~(3)に答えよ。

(ア) 強配位子場の Cr^{2+} 錯体 (イ) 弱配位子場の Fe^{2+} 錯体

- (1) 錯体 (ア) と (イ) の d 軌道の電子配置を $[(t_{2g})^m(e_g)^n]$ の形で記せ。
- (2) 錯体 (ア) と (イ) の配位子場安定化エネルギー (LFSE) を配位子場分裂パラメーター (Δ_o) を用いて表せ。
- (3) 錯体 (ア) と (イ) のスピンだけの磁気モーメント (μ) をボーア磁子 (μ_B) を用いて表せ。

(e) 表 3 に示す二原子分子の平衡結合長に関して以下の問(1)と(2)に答えよ。

表 3 平衡結合長 (pm)

| 二原子分子 | 平衡結合長 |
|-------|-------|
| (ア) | 110 |
| (イ) | 124 |
| (ウ) | 159 |

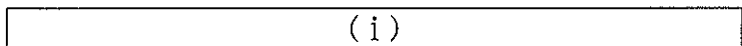
- (1) 表 3 における二原子分子 (ア) から (ウ) は、 B_2 、 C_2 、 N_2 のいずれであるかを答えよ。また、その理由についても書け。
- (2) B_2 、 C_2 、 N_2 の中で常磁性を示す二原子分子をすべて書け。

問2 次の設問(a)と(b)に答えよ。

(a) 次の文章を読み、問(1)～(4)に答えよ。

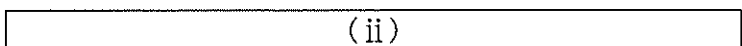
1923年にJ. BrønstedとT. Lowryは、酸・塩基反応の本質は一つの物質から他の物質への(あ)の移動であると考えた。彼らは、(あ)を供与する物質を酸、(あ)を受容する物質を塩基と分類すべきであると提唱した。

ブレンステッド酸の一種として、中心金属イオンに水分子が配位したアクア酸がある。一例として、 $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ と H_2O とのブレンステッド酸・塩基反応は以下のように示すことができる。



アクア酸の強さは、イオンモデルによって、ある程度合理的に説明することができる。すなわち、中心金属のイオンの正電荷が減少し、イオン半径が増加するほど、酸の強さは(い)なる。

同時期に、G. N. Lewisはより一般的な酸・塩基の概念を導入した。Lewisの概念では、(う)を受容する物質が酸であり、(う)を供与する物質が塩基であると定義されている。ルイス酸・塩基反応の一例として、 KH と H_2O との反応があり、以下の反応が進行する。



- (1) (あ)～(う)に適切な語句を入れよ。
- (2) (i)と(ii)に適切な反応式を入れよ。
- (3) Mg^{2+} と Cu^{2+} のイオン半径は同程度であるにもかかわらず、 Cu^{2+} のアクア酸の方が Mg^{2+} のアクア酸より強い酸性を示す。この理由を答えよ。
- (4) アンモニアとトリメチルアミンはいずれもルイス塩基である。どちらの塩基性が強いか理由とともに答えよ。

(b) 次の文章を読み、問(1)～(4)に答えよ。

水溶液中における化学種の異なる酸化状態の相対的な安定性をまとめて表すのに便利な図として(ア)図と(イ)図がある。図1には酸性溶液中でのマンガンの(ア)図を示しており、酸化数は左から右へと減少し、酸化還元系に関与している化学種同士を結ぶ線上には標準電位(V)が示されている。また、図2は酸性溶液中での鉄の(イ)図を示しており、 Fe^N/Fe^0 系($\text{Fe}^N + \text{Ne}^- \rightarrow \text{Fe}^0$)に対する NE^0 をFeの酸化数Nに対してプロットしたものである。

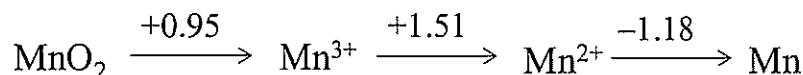


図1 酸性溶液中でのマンガンの(ア)図

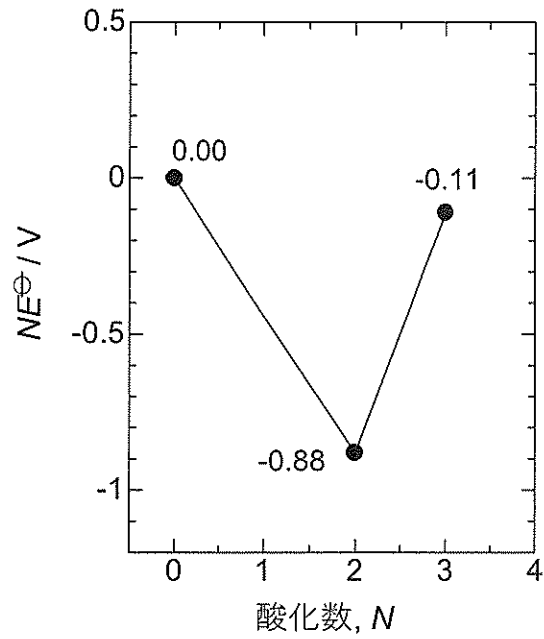


図2 酸性溶液中での鉄の(イ)図

- (1) (ア)と(イ)に適切な語句を入れよ。
- (2) 酸性溶液中での $MnO_2(s)$ が $Mn^{2+}(aq)$ に還元される際の還元半反応式を記し、その標準電位を有効数字3桁で答えよ。
- (3) 酸性溶液中の鉄の安定な酸化数を答えよ。また、その理由についても標準反応ギブズエネルギーの観点から答えよ。
- (4) 酸性溶液中において、 $Fe^{2+}(aq)$ は $Mn(s)$ により還元されるかを理由とともに答えよ。

問3 次の設問(a)と(b)に答えよ。計算問題は計算過程も記し、有効数字3桁で答えよ。なお、計算では必用に応じて、アボガドロ定数 $N_a=6.022\times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 、電気素量 $e=1.602\times 10^{-19} \text{ C}$ 、真空の誘電率 $\epsilon_0=8.854\times 10^{-12} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}$ を用いよ。

(a) 結晶の構造に関して次の問(1)~(3)に答えよ。

(1) 次の文章の(ア)~(オ)に入る語句または数字を答えよ。

多くのイオン性結晶の構造は、最密充填した陰イオンの間隙に陽イオンが入るとして記述できる。たとえば、ZnS では S^{2-} イオンが六方最密充填構造をとるときには(ア)型、立方最密充填構造をとるときには(イ)型の結晶構造となる。両者ともに、 Zn^{2+} イオンは S^{2-} イオン(ウ)個に囲まれる間隙の(エ)分の1を占める。ZnS のように、化学組成は同じで構造の異なる結晶を(オ)とよぶ。

(2) (1)の(イ)の結晶構造をもつ ZnS に対して Cu K α X 線を用いた粉末 X 線回折分析を行うと、表1に示す回折線が現れた。この結晶では、(100)面や(110)面の回折線が現れない理由を答えよ。

(3) 表1の結果をもとに、ZnS の密度 ρ を計算せよ。ただし、Zn、S の原子量はそれぞれ、65.4、32.1、Cu K α X 線の波長は $1.5418\times 10^2 \text{ pm}$ とする。

表1 粉末 X 線回折分析結果

| 回折線 | $2\theta / ^\circ$ | 相対強度 | 面指数 |
|-----|--------------------|------|-------|
| 1 | 28.6 | 100 | (111) |
| 2 | 33.1 | 11.7 | (200) |
| 3 | 47.5 | 57.2 | (220) |
| 4 | 56.4 | 26.6 | (311) |
| 5 | 59.1 | 2.8 | (222) |
| 6 | 69.5 | 7.5 | (400) |

(b) 次の文章を読み、問(1)~(3)に答えよ。

イオン性結晶の格子エネルギー U は、気体状態の陽イオンと陰イオンが固体のイオン性結晶になるときに放出されるエネルギーと定義される。 U の値は、その化合物がもつ結晶構造、イオンの電荷、陰イオンと陽イオン間の平衡距離 r_e に関係しており、電荷が Z_+e の陽イオンと Z_-e の陰イオンからなる結晶では、1 mol あたりの格子エネルギーは式①で表される。

$$U = \frac{N_a M |Z_+ Z_-| e^2}{4\pi\epsilon_0 r_e} \left(1 - \frac{r^*}{r_e}\right) \dots \textcircled{1}$$

式①中、 N_a はアボガドロ定数、 M および r^* は定数である。

(1) 式①における M の値は、陽イオン、陰イオンの幾何学的配列のみにより決まる定数である。この定数の名称を答えよ。

(2) 陽イオンと陰イオン間の平衡距離 r_e を、格子定数から求められるイオン間中心距離としたとき、MgO 1.00 mol あたりの格子エネルギー U を計算せよ。ただし、MgO の格子定数を 421 pm、 r^* を 34.5 pm とし、定数 M の値は表2の中から適切な値を選び用いること。

表2 結晶の型と定数 M の値

| 構造 | M |
|---------|-------|
| 岩塩型 | 1.748 |
| 塩化セシウム型 | 1.763 |
| ウルツ鉱型 | 1.641 |
| セン亜鉛鉱型 | 1.638 |

- (3) 結晶の格子エネルギーは、式①を用いた計算 (U) のほかに、熱化学データを用いてボルン・ハーバーサイクルからも求めることができる (U_{BH})。表3は、同じ岩塩型構造をとるハロゲン化銀の U および U_{BH} を比較して示したものである。この表からわかるように、AgF から AgBr まで徐々に U と U_{BH} の差 ΔU が大きくなる。この理由を答えよ。

表3 岩塩型構造をとるハロゲン化銀の格子エネルギー (kJ mol^{-1})

| | U | U_{BH} | ΔU |
|------|-----|-----------------|------------|
| AgF | 920 | 953 | 33 |
| AgCl | 832 | 903 | 71 |
| AgBr | 815 | 895 | 80 |

令和5年度（令和5年4月入学）
京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科 博士前期課程（修士課程）
材料創製化学専攻・材料制御化学専攻・物質合成化学専攻・機能物質化学専攻
一般入試第I期学力検査 入学試験問題

－ 専門基礎科目 V －

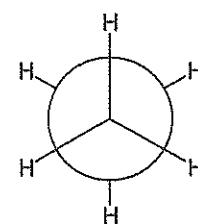
1. 問題冊子は、表紙を含めて6枚である。試験開始後に確認すること。
解答用紙3枚、下書き（計算）用紙1枚が配られているか、試験開始後に確認すること。
2. **問1～問3**の全問について、所定の解答用紙に解答せよ。解答は指定された解答欄に記すこと。指定された解答欄以外の場所に記された解答は採点されないので注意すること。全ての解答用紙について、志望専攻を○で囲み、所定の場所に、受験番号を必ず記入すること。（これらが記入されていない解答は採点しない。）白紙解答であっても、必ず志望専攻を○で囲み、受験番号を記入すること。
3. 解答用紙の表面で書ききれない場合には、その裏面を使用してもよい。その場合、裏面は天地を逆に使用し、受験番号記入位置の裏側部分約5 cmには書き込まないこと。（この部分に書かれた解答は採点できない。）
4. 計算機を貸与する。計算機は、試験終了後に回収する。
5. 解答用紙は試験終了後に回収する。問題冊子と下書き（計算）用紙は持ち帰ること。

問1 次の問(a)~(e)に答えよ。

(a) 分子量が 15,000、30,000、90,000 の三種類の単分散の高分子がそれぞれ 1g より構成された高分子試料の数平均分子量を求めよ。

(b) 密度 ρ の結晶性高分子固体試料が、密度 ρ_c の結晶領域と密度 ρ_a の非晶領域から構成されているとする。結晶領域の体積分率として定義した結晶性高分子固体試料の結晶化度 x を ρ 、 ρ_c 、 ρ_a を用いて表せ。また、導出過程も示せ。

(c) ポリエチレンの主鎖のコンホメーション(立体配座)を理解するために、 n -ブタンをモデルとして考えると、 n -ブタンの中央の C-C 単結合の内部回転によって、回転異性体が生じる。回転ポテンシャルエネルギーの極小値に相当するすべての n -ブタンの回転異性体を、ニューマン投影図を用いて表記せよ。また、最も安定な回転異性体のニューマン投影図を○で囲め。



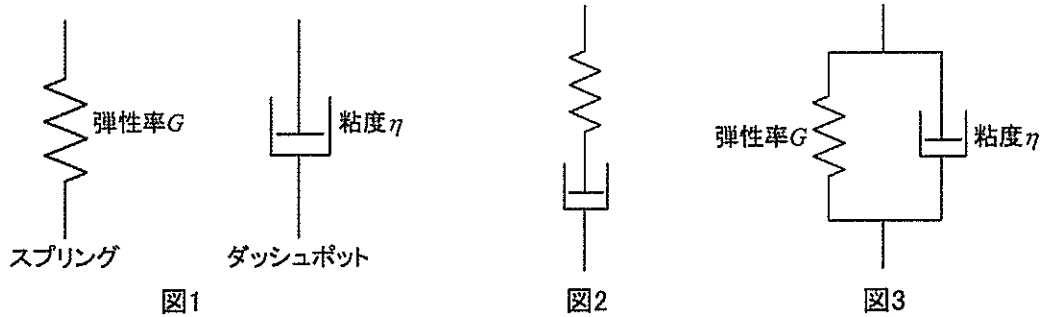
(表記例)エタン

(d) 次の文の (ア) ~ (オ) に入る適切な語句を答えよ。

ポリプロピレンは、立体規則性の異なりによって、3つの種類に分類することができる。3種類のうち、(ア) ポリプロピレンは非晶性高分子であり、(イ) ポリプロピレンと(ウ) ポリプロピレンは結晶性高分子である。(ウ) ポリプロピレンはメチル基の立体障害のため、通常、結晶領域では、主鎖のコンホメーションが(エ)と(オ)の繰り返しからなり、3個のモノマー単位が1巻するらせん構造をとる。また、ポリエチレンのモデル化合物として、 n -ブタンの回転ポテンシャルエネルギーを考えた場合、ポリエチレンは、主鎖のコンホメーションがすべて(エ)構造のときに、最小のエネルギーをとる。

(e) 次の文章を読んで、以下の問(1)~(5)に答えよ。

高分子物質は、粘性と弾性の両方の性質を合わせ持った物質（粘弾性体）である。その性質を理解するために力学模型(モデル)がよく用いられる。図1のように、フック弾性を弾性率 G のスプリング（ばね）で表し、ニュートン粘性を粘度 η のダッシュポットで表すことにする。粘弾性体の最も簡単な力学模型として、図2はスプリングとダッシュポットを直列につないだもので、(カ) 模型と呼ばれる。また、図3はスプリングとダッシュポットを並列につないだもので、(キ) 模型と呼ばれる。



- (1) (カ) と (キ) に入る適切な語句を記せ。
- (2) 図1のスプリングについて、応力 σ とひずみ γ の関係を記せ。
- (3) 図1のダッシュポットについて、応力 σ とひずみ速度 $d\gamma/dt$ (γ :ひずみ; t :時間) の関係を記せ。
- (4) 図3の力学模型の全体に作用する応力とひずみを、それぞれ σ と γ とすると、この力学模型の構成方程式は次式(I)で表される。なお、 t は時間を表す。式(I)を導出せよ。

$$\sigma = G\gamma + \eta \frac{d\gamma}{dt} \quad (\text{I})$$

また、この力学模型に $t=0$ で $\sigma = \sigma_0$ の一定の応力を与えた後、応力を保持させると、次式(II)で与えられるように、ひずみは時間とともに変化し、長時間ののちに一定値に達する。

$$\gamma = \frac{\sigma_0}{G} \left(1 - e^{-\frac{t}{\lambda}} \right), \quad \lambda = \frac{\eta}{G} \quad (\text{II})$$

式(II)のひずみの時間変化を、ひずみ γ を縦軸、時間 t を横軸としたグラフで示せ。さらに、そのような一定応力下でのひずみの時間変化を何というか、その名称を答えよ。

- (5) 図3の力学模型は式(II)で表される特性時間 λ を持ったひずみの時間変化を表すのに適しているが、実在の粘弾性物質の挙動を記述するためには図3の力学模型では不十分である。その理由を特性時間の観点から端的に答えよ。

問2 次の文を読んで、設問 (a)～(c)に答えよ。

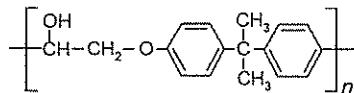
(a) 直径 $20\ \mu\text{m}$ の繊維について、偏光顕微鏡観察をおこなったところ、リターデーションが $240\ \text{nm}$ であった。この繊維の複屈折を求めよ。計算過程も示し、有効数字2桁で答えよ。

(b) スチール繊維、poly(ethylene terephthalate) (PET) 繊維および 4-hydroxybenzoic acid (HBA) と 2-hydroxy-6-naphthoic acid (HNA) の共重合体繊維(以下、HBA/HNA 繊維とする)について、破断強度(引張強度)、初期弾性率、破断伸度および密度の代表的な値を表1に示す。

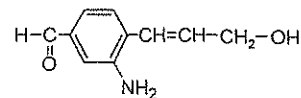
以下の問いに答えよ。

表1 繊維の特性

| 特性 | 繊維 A | 繊維 B | 繊維 C |
|-------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 破断強度 [GPa] | 3.4 | 2.4 | 0.52 |
| 初期弾性率 [GPa] | 70 | 194 | 3.0 |
| 破断伸度 [%] | 4.0 | 1.7 | 50 |
| 密度 [kg/m^3] | 1.40×10^3 | 7.85×10^3 | 1.38×10^3 |



構造式の記入例(I)



構造式の記入例(II)

- PET の構造式を、記入例 (I) にならって書け。
- HBA および HNA の構造式を、記入例 (II) にならって書け。
- 材料の引張試験における比強度は、単位(ア)あたりの(イ)として計算され、比強度の単位は(ウ)で表される。空欄(ア)、(イ)に入る適切な語句を、本文および表1に記載されている語句から選び答えよ。また、空欄(ウ)に入る適切な単位を答えよ。
- 比強度が大きい材料について、使用時の利点を簡潔に述べよ。
- 表1の繊維A～Cについて、比強度を求めよ。計算過程も示し、有効数字2桁で答えよ。単位を明記すること。
- 表1の繊維A～Cは、スチール、PET および HBA/HNA 繊維のどれに該当するか答えよ。また、その理由を簡潔に述べよ。

(c) 結晶性高分子材料について、一定速度での昇温条件で示差走査熱量測定(DSC)を実施した結果、得られた DSC 曲線においてガラス転移、冷結晶化および融解に由来する変化が1つずつ観測された。以下の問いに答えよ。

- 横軸を温度、縦軸を熱量とし、この高分子試料の DSC 曲線の概略を描け。このとき、縦軸について吸熱あるいは発熱の方向を明示し、ガラス転移、冷結晶化および融解挙動がわかるように描け。
- この高分子試料の冷結晶化によるエンタルピー変化を ΔH_c [J/g]、融解によるエンタルピー変化を ΔH_m [J/g]、理想結晶の融解エンタルピーを ΔH_m^0 [J/g]、結晶部分の重量分率として定義した結晶化度を X_c とするとき、 X_c を ΔH_c 、 ΔH_m 、 ΔH_m^0 を用いて表せ。

問 3 次の文を読んで、下記の設問 (a)~(g)に答えよ。

化学物質の混合において、「似たもの同士は溶ける」という表現がしばしば用いられる。ここで、似たもの同士とは、物質の (ア) が似ていることや (イ) 率の値が近いことを意味する。Hildebrand と Scott は、正則溶液に対して、接触に伴うエンタルピー変化 ΔH_M として、 $\Delta H_M = V_M \left[\left(\frac{\Delta E_1}{V_1} \right)^{1/2} - \left(\frac{\Delta E_2}{V_2} \right)^{1/2} \right]^2 \phi_1 \phi_2$ を提案した。ここで V_M は混合物の全体積を表す。 ϕ_i 、 E_i 、 V_i はそれぞれ成分 $i=1$ と 2 の体積分率、気体の蒸発エネルギー、部分モル体積である。 $\left(\frac{\Delta E}{V} \right)$ は、単位体積あたりの蒸発エネルギーを表し、しばしば CED と略記されて (ウ) と呼ばれる。さらに、CED の平方根を (エ) と呼び、 δ の記号を用いて表される。 ΔH_M は、成分 1 と 2 の δ が近いほど (オ) なることから、似たもの同士が溶ける意味合いが理解できる。次に、高分子の δ を決定するための実験方法について考える。

図 1 に、A ポリイソブテンと B ポリスチレン PS の固有粘度 $[\eta]$ の δ 依存性を示す^[1]。このグラフは、様々な溶媒に溶かした高分子溶液の粘度測定から得られた結果をまとめたものである。ただし、グラフの下軸は A の、上軸は B の $\delta(\text{cal/cm}^3)^{1/2}$ である。表 1 にさまざまな溶媒の δ を示す。ただし、 $1(\text{cal/cm}^3)^{1/2} = 2.046 \times 10^3 (\text{J}^{1/2} \text{m}^{-3/2})$ である。

高分子架橋体は溶媒を吸収すると、分子鎖が 3 次元的に繋がれているためバラバラに解きほぐれず、溶媒で膨潤する。図 2 に、架橋ポリウレタン (■)、架橋ポリスチレン (▲)、さらに、これらの 5 対 5 の混合物である相互侵入網目 (●) に対して得られた膨潤度 Q の δ 依存性を示す。この図は、試料片をさまざまな溶媒に含浸したときの Q をまとめたものである。膨潤度は、 $Q = \frac{m-m_0}{m_0} \times \frac{1}{\rho_s}$ で定義される。ここで、 m は膨潤試料の質量、 m_0 は乾燥試料の質量、 ρ_s は膨潤試料の密度である。

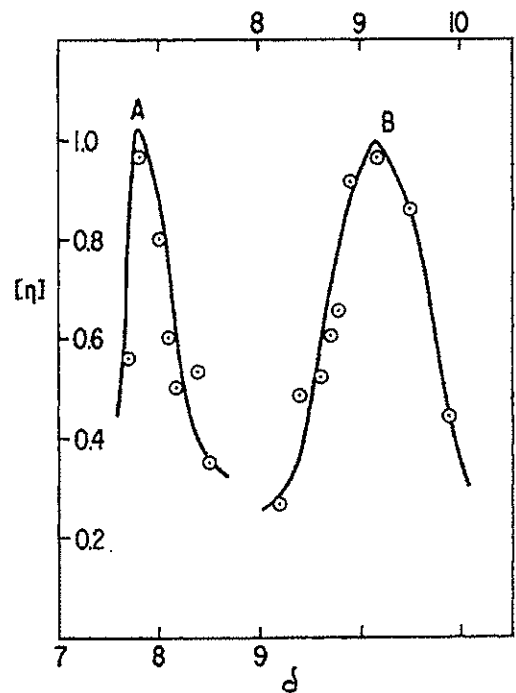


図 1 A ポリイソブテンと B ポリスチレンに対して得られた $[\eta]$ の δ 依存性^[1]

表1 溶媒と δ の値^[1-3]

| 溶媒 | $\delta(J^{1/2}m^{-3/2}) \times 10^{-3}$ |
|------------|--|
| n-デカン | 13.5 |
| メチルシクロヘキサン | 16 |
| 酢酸ブチル | 17.4 |
| ベンゼン | 18.8 |
| 1, 4 ジオキサン | 20.5 |
| アセトニトリル | 24.3 |
| メタノール | 29.7 |
| 水 | 47.9 |

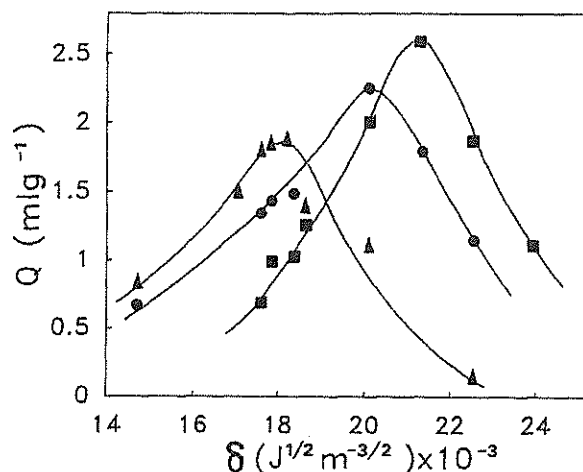


図2 架橋ポリウレタン (■)、架橋ポリスチレン (▲)、重量で等量の相互侵入網目 (●) に対して得られた膨潤度 Q の δ 依存性^[2]

- 空欄 (ア) から (オ) に当てはまる適切な語句を答えよ。
- ウベローデ型粘度計を用いて高分子溶液の相対粘度を求める方法を 100 字程度で簡潔に述べよ。
- 固有粘度の物理的意味を書け。
- 図1の結果からポリスチレンの溶解に最も適した溶媒を表1から選び、100字程度で理由と共に答えよ。
- 図2の結果から架橋ポリウレタン 50wt%と架橋ポリスチレン 50wt%の相互侵入網目の膨潤に、最も適した溶媒を表1から選び、100字程度で理由と共に答えよ。
- 架橋ポリウレタンと架橋ポリスチレンという異種の材料を溶媒を用いずにそのままバルク重合して相互侵入網目を作成する場合と比較して、最適な共通溶媒に溶解して架橋反応させる方法の長所について考え、100字程度で述べよ。
- 高分子の δ の計算方法としてSmall^[4]による方法が知られている。この方法を、「モノマー、ポリマー、溶媒、分子量、基(置換基)、モル引力定数、密度」という語句を用いて100字程度で説明せよ。

[1] Mangarj, D., 1963, *Makromol. Chem.*, 67, 75-83.

[2] Kim, S. K., 1990, *Polym. Bull.*, 23, 141-148.

[3] Sperling, L. H., 1985, "Introduction to Physical Polymer Science", John Wiley & Sons, Inc., Chapter 3.

[4] Small, P.A., 1953, *J. Appl. Chem.*, 3, 71-80.

問題訂正

1. 科目等名 専門基礎科目 VI

2. 訂正箇所及び訂正内容

問1 1ページ目 下から6行目

誤 ミカエリス定数(M)

正 ミカエリス定数(M^2)

受験者への周知方法

- ① 監督責任者が訂正箇所及び訂正内容を板書
- ② 監督者全員で板書内容を確認
- ③ 監督責任者は問題訂正を板書したことを告げ、訂正箇所及び訂正内容を読上げる
- ④ 板書が見にくい等、受験者から申出があれば、本紙を見せる。
見せた後は監督者が回収し、受験者に渡したままにしない

補足説明

1. 科目等名 専門基礎科目 VI

2. 補足箇所及び補足内容

問1 文中の濃度の単位 M
は mol/L である。

受験者への周知は、

- ① 各試験室監督責任者が補足箇所及び補足内容を板書
- ② 監督者全員で板書内容を確認
- ③ 監督責任者は補足説明を板書したことを告げ、補足箇所及び補足内容を読上げる
- ④ 板書が見にくい等、受験者から申出があれば、本紙を見せる
見せた後は監督者が回収し、受験者に渡したままにしない

令和5年度（令和5年4月入学）
京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科 博士前期課程（修士課程）
材料創製化学専攻・材料制御化学専攻・物質合成化学専攻・機能物質化学専攻
一般入試第Ⅰ期学力検査 入学試験問題

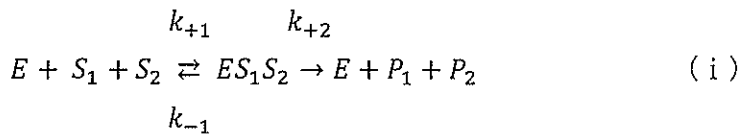
－ 専門基礎科目Ⅵ －

1. 問題冊子が1組、解答用紙4枚、下書き（計算）用紙1枚が配られていることを確認しなさい。
2. 監督者の指示があるまで、問題冊子を開いてはいけません。
3. 問題冊子は、表紙を含めて6枚である。監督者から解答開始の合図があったら、問題冊子、解答用紙を確認し、落丁・乱丁および印刷の不鮮明な箇所などがあれば、手をあげて監督者に知らせなさい。
4. 全ての解答用紙について、志望専攻を○で囲み、所定の場所に、受験番号を必ず記入すること。（これらが記入されていない解答は採点しない。）白紙解答であっても、必ず志望専攻を○で囲み、受験番号を記入すること。
5. 解答は、必ず解答用紙の指定された場所（問題番号や設問の番号・記号などが対応する解答欄の中）に記入しなさい。なお、指定された解答欄以外の場所に記された解答は採点されないので注意すること。
6. 計算機と定規を貸与する。いずれも、試験終了後に回収する。
7. 解答用紙は試験終了後に回収する。問題冊子と下書き（計算）用紙は持ち帰りなさい。

問1 以下の文章を読み、設問 (a) ~ (c) に答えよ。なお、計算を含む解答には計算過程を示せ。有効数字は2桁とし、単位も含めて解答せよ。

アルカリホファターゼ (APase) は、肝臓や小腸、腎臓、骨などの多くの臓器や器官に存在し、リン酸化合物を加水分解する脱リン酸反応を触媒する。この酵素反応は、遺伝子組換え実験における DNA の脱リン酸処理にも利用されている。

APase の脱リン酸反応は、APase を E 、二種類の基質をそれぞれ S_1 、 S_2 として式 (i) の通りに記述できる。ただし、 k_{+1} 、 k_{-1} 、 k_{+2} は反応速度定数である。



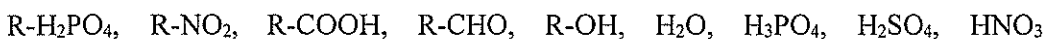
ここで、 ES_1S_2 は E 、 S_1 、 S_2 によって形成される酵素-基質複合体であり、 P_1 および P_2 は反応生成物である。なお、複合体 ES_1S_2 の形成・解離・反応過程において、溶液中に複合体 ES_1 ならびに複合体 ES_2 は存在しないものとする。複合体 ES_1S_2 の形成速度は、式 (ii) に示すとおりとなり、式 (i) の反応初速度 v_0 は、式 (iii) のとおりとなる。ただし、 S_2 は系内に過剰に存在し、反応中の濃度変化が無視できるほど小さい。したがって、式 (i) の反応は反応速度論的に一基質反応とみなせる。

$$\frac{d[ES_1S_2]}{dt} = k_{+1}[E][S_1][S_2] - k_{-1}[ES_1S_2] - k_{+2}[ES_1S_2] \quad (\text{ii})$$

$$v_0 = \frac{k_{+2}[E]_0[S_1][S_2]}{K_M + [S_1][S_2]} \quad (\text{iii})$$

ここで $[E]$ は遊離の APase 濃度 (M)、 $[S_1]$ は遊離の基質 S_1 の濃度 (M)、 $[S_2]$ は遊離の基質 S_2 の濃度 (M)、 $[ES_1S_2]$ は酵素-基質複合体 ES_1S_2 の濃度 (M) である。また、 $[E]_0$ は全 APase 濃度 (M)、 K_M はミカエリス定数 (M) である。

(a) 基質 S_1 、 S_2 生成物 P_1 、 P_2 に相当する化合物を下から選んで書け。ただし、R は共通の有機化合物とする。なお、 P_1 と P_2 は解答が入れ替わっても良い。



(b) 式 (i) の反応中、酵素-基質複合体 ES_1S_2 は定常状態にあると仮定し、式 (ii) から式 (iii) を導出せよ。また、ミカエリス定数 K_M を反応速度定数 k_{+1} 、 k_{-1} 、 k_{+2} を用いて示せ。

- (c) APaseによる *p*-ニトロフェニルリン酸 (pNPP) の脱リン酸反応について、反応初速度 v_0 を調べたところ、遊離の pNPP 濃度 (M) と反応初速度 v_0 (M s^{-1}) の関係は表 1 のとおりとなった。なお、実験 1 は阻害剤を添加しない条件の反応初速度、実験 2 は阻害剤を添加した条件の反応初速度を示し、全 APase 濃度 $[E]_0$ は両実験で同じである。

表 1 遊離の pNPP 濃度と反応初速度の関係

| 遊離の pNPP 濃度 (M) | 1.0×10^{-4} | 2.0×10^{-4} | 4.0×10^{-4} |
|----------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 実験 1 v_0 (M s^{-1}) | 5.3×10^{-7} | 8.6×10^{-7} | 1.3×10^{-6} |
| 実験 2 v_0 (M s^{-1}) | 1.3×10^{-7} | 2.5×10^{-7} | 4.5×10^{-7} |

- (1) 表 1 のデータを基に解答用紙のグラフ内にラインウィーバー・バークプロットを行い、実験 1 および実験 2 の最大反応速度 V_{\max} をそれぞれ計算せよ。
- (2) 実験 1 において、反応速度定数 $k_{+2} = 12 \text{ s}^{-1}$ であるとき、全 APase 濃度 $[E]_0$ を計算せよ。
- (3) 実験 2 について、以下の問いに答えよ。
- (3-1) この阻害剤の阻害メカニズムを下記から選べ。また、その理由を簡潔にかけ。
(競合阻害・反競合阻害・混合阻害)
- (3-2) 反応溶液中の全阻害剤濃度 $[I]_0$ は、 $4.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ であった。この阻害剤の阻害定数 K_I を計算せよ。ただし、APase と阻害剤からなる複合体 EI の濃度 (M) を $[EI]$ とするとき、 $[EI]$ は $[I]_0$ と比較して無視できるほど小さい。

問2 以下の文章を読み、設問(a)~(f)に答えよ。

細菌細胞壁を構成するペプチドグリカン、多糖とペプチド鎖が共有結合した袋状分子であり、細菌を完全に覆っている。ペプチドグリカンの多糖は *N*-アセチルムラミン酸(NAM)と *N*-アセチルグルコサミン(NAG)が交互に $\beta(1\rightarrow4)$ 結合でつながっている。

リゾチームは、ペプチドグリカンの NAM と NAG の間の $\beta(1\rightarrow4)$ 結合を加水分解する酵素である。ニワトリ卵白に含まれるリゾチーム(hen egg white lysozyme, HEWL)はアミノ酸 129 個からなり、4 個のジスルフィド結合を持つ。等電点は 10.7 である。

HEWL は 6 個の糖を結合できる基質結合部位を持つ (図 1 参照)。その 6 個の糖残基を A 環 (非還元末端) から F 環 (還元末端) とする。立体障害のために D 環が結合する部位には半いす型となる NAM が結合する。HEWL の触媒部位は Glu35 と Asp52 であり、基質結合部位に結合した D 環と E 環の間のグリコシド結合の両側に配置される。なお、Glu35 は非極性領域に存在するため、側鎖の pK_a は高く 6.7 である。一方、Asp52 は酸性基に囲まれているので pK_a は 3.4 程度であり、HEWL はこの 2 つの pK_a の中間の pH5 付近で最適に働く。

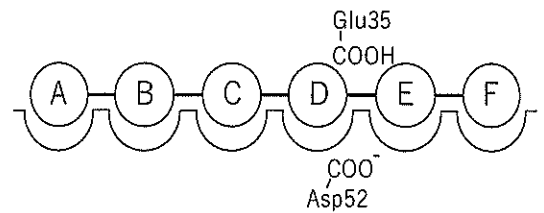


図1. 六糖が結合した HEWL の基質結合部位の模式図

なお、HEWL は NAG が $\beta(1\rightarrow4)$ 結合でつながったホモポリマー (キチン) も切断できる。そのため、HEWL の触媒機構を明らかにするために、基質として NAG のオリゴマーを用いた研究が多くなされている。本問題の図は、NAG が $\beta(1\rightarrow4)$ 結合でつながった六糖を基質として用いた場合を想定して作成している。

HEWL の触媒機構として、Phillips 機構と Koshland 機構の 2 つの有力な説が提唱されている。Phillips 機構では、Glu35 の側鎖のカルボン酸が一般酸触媒として働き、D 環と E 環の間のグリコシド結合を切断する。その結果、E 環と F 環からなる二糖は活性部位から離脱し、D 環は図 2 に示すオキソカルベニウムイオンとなる。次に、オキソカルベニウムイオンである D 環の C1 に対して、水分子による S_N1 反応機構での求核攻撃によって、加水分解反応が終結する。

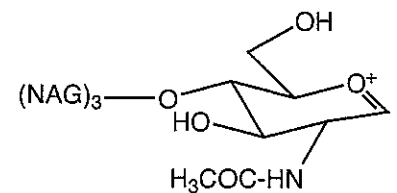


図2. オキソカルベニウムイオン

Koshland 機構では、Asp52 の側鎖のカルボン酸が共有結合触媒として働き、E 環と置き変わる。その結果、E 環と F 環からなる二糖は活性部位から離脱するとともに、Asp52 が D 環の C1 と結合した共有結合性中間体が生成する。次に、水分子による S_N2 反応機構での求核攻撃によって Asp52 が置換され、加水分解反応が終結する。

HEWL の触媒機構に関しては、X 線結晶解析、阻害剤を用いた解析やアミノ酸を変異させた酵素による解析など多くの研究がなされ、Koshland 機構を支持する研究結果が多く報告されている。しかし、現在でも HEWL の触媒機構は完全に証明されていない。

(a) ニワトリ卵白より、イオン交換クロマトグラフィーによって HEWL を精製したい。pH7 において HEWL をイオン交換担体に結合させる場合、カルボキシメチル (CM) およびジエチルアミノエチル (DEAE) のいずれのイオン交換基を持つ担体を用いるべきか、その理由とともに答えよ。また、イオン交換担体に結合したタンパク質を溶出する一般的な方法も説明せよ。

(b) NAG が $\beta(1\rightarrow4)$ 結合している二糖の構造式を書け。なお、NAG の構造式を図 3 に示す。

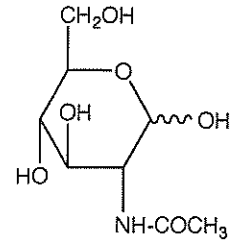
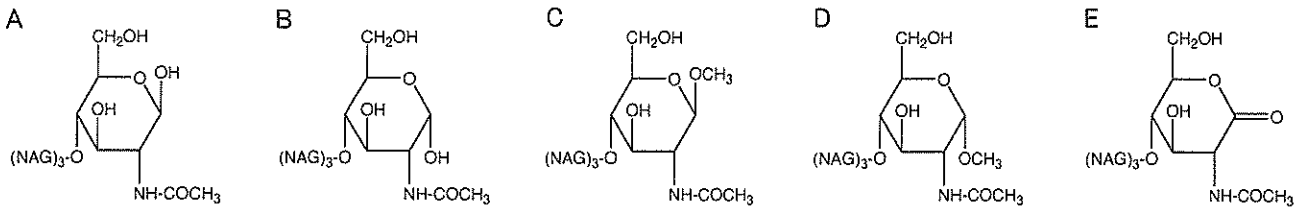


図 3. NAG の構造式

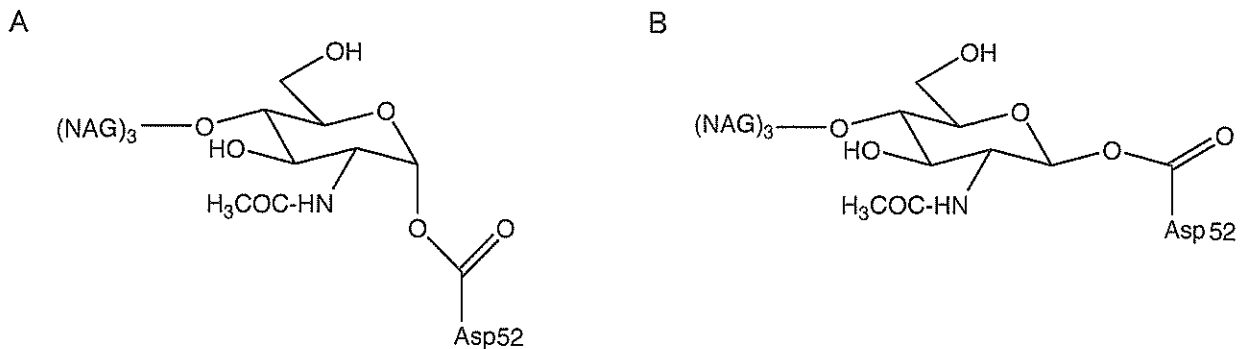
(c) 酵素と一般の化学触媒で異なる性質を 3 つあげよ。

(d) 図 2 に示したオキシカルベニウムイオンは共鳴することによって安定化する。オキシカルベニウムイオンの共鳴構造を書け。

(e) HEWL の触媒機構が Phillips 機構であると仮定して、HEWL の阻害剤を設計したい。下記 A~E のうち、阻害剤として最も適していると考えられる構造を選択し、その理由を説明せよ。



(f) HEWL による最終生成物の D 環は β アノマーとなることが知られている。Koshland 機構において生成する共有結合性中間体の構造は下記 A および B のいずれと考えられるか。その理由も説明せよ。



問3 以下の文章を読み、次の設問 (a) ~ (d) に答えよ。

真核生物のゲノムは、通常細胞核に存在する (①) に格納されており、ヒトの分裂期細胞を染色すると、23 対 46 本の (①) が光学顕微鏡下で観測できる。(①) の階層構造は次の通り説明される。4 種の核酸塩基 (②)、(③)、(④)、(⑤) と糖、リン酸部から構成される (⑥) が、塩基性タンパク質であるヒストンと結合し、基本単位となる (⑦) を形成する。(⑦) は、4 種のコアヒストン H2A, H2B, H3, H4 の各 2 コピーから成るヒストン 8 量体に、約 1.7 ターンの (⑥) が巻きついていることが結晶構造解析により確認されている。複数の (⑦) が数珠状に連なることで、繊維状の超分子構造体であるクロマチンを形成する。分裂期にはクロマチンがさらに折りたたまれ、凝縮し、棒状の構造体である (①) を形成する。

(⑥) とヒストンとの相互作用は、遺伝子発現の調節において極めて重要である。一卵性双生児のように基本的に同じ塩基配列を有していても、個体レベルでの表現型は全く同じにはならない。このような塩基配列に依存せず、遺伝子発現を制御するメカニズムは、エピジェネティクスと呼ばれる。エピジェネティクスよる代表的な遺伝子発現制御機構の 1 つに、(ア) ヒストン上のリシン残基のアセチル化とアセチル化されたリシン残基の脱アセチルがある。これらを触媒する酵素のバランスによって遺伝子発現が制御されるが、この均衡が破綻すると癌などの疾病の原因となることが知られる。

また、ヒトのゲノムにおける塩基配列を解析するヒトゲノムプロジェクトは、1980 年代半ばに提案され、2003 年にゲノム解析が完了したことが宣言された。当時の解読は、(イ) 1977 年に Frederick Sanger らによって開発された手法を用いて行われ、ヒトゲノムの 85% がカバーされた。その後、科学技術の進歩に伴って、ヒトゲノム解析結果は年々アップデートされており、塩基配列を解析するための次世代シーケンシング技術が確立されると、この分野を革新し、当時 13 年かかったヒトゲノム解析は、現在ではわずか 1 日で同程度の結果を得ることができるようになる。2022 年には、国際研究チーム Telomere-to-Telomere (T2T) コンソーシアムによって、完全なヒトゲノム配列が Science 誌に発表された。最新の手法により解読されたヒトゲノムでは、タンパク質をコードする遺伝子や (ウ) non-coding RNA を発現する遺伝子など、全体で 63,494 個の遺伝子が確認されており、これらの機能解析がライフサイエンス分野の今後の課題となる。

- (a) 本文中の①～⑦に入る適切な語句を答えよ。ただし、②～⑤は順不同であるが、1文字表記を使用しないこと。
- (b) 下線部（ア）について、以下の問いに答えよ。
- (1) ヒストン上のリシン残基の側鎖がアセチル化される反応と、アセチル化されたリシン残基が脱アセチルされる反応を、解答欄 (i), (ii) に側鎖の化学構造を描き、完成させよ。また、アセチル化反応と脱アセチル反応を触媒する酵素名を (iii), (iv) にそれぞれ答えよ。
 - (2) ヒストン上のリシン残基のアセチル化とアセチル化されたリシン残基の脱アセチルによって、遺伝子発現が制御される機構を説明せよ。
- (c) 下線部（イ）について、検体から抽出した核酸サンプルを PCR (polymerase chain reaction) 法で増幅し、ジデオキシ法（鎖終結法）によってシーケンス解析を行う。以下の問いに答えよ。
- (1) 好熱菌由来の酵素を用いた PCR 法の原理を説明せよ。その際、好熱菌由来の酵素を利用する理由も記述すること。説明に図を用いてもよい。
 - (2) Sanger らによって開発されたジデオキシ法では、ジデオキシヌクレオチド三リン酸を用いて遺伝子配列を決定する。この方法で利用されるジデオキシアデノシン三リン酸の化学構造を描け。
 - (3) ジデオキシ法において、ジデオキシヌクレオチド三リン酸を用いる理由を説明せよ。
- (d) 下線部（ウ）について、non-coding RNA の一種である miRNA (micro RNA) は遺伝子発現を制御する内在性因子として機能し、RNA 干渉 (RNA interference) を誘導する。この原理に類似し、外来二本鎖 RNA である siRNA (small interfering RNA) を用いた RNAi 法は、遺伝子ノックダウンの簡便な手法として汎用される。
- RNA 干渉法では、トリガーとなる二本鎖 RNA がダイサーという酵素によって切断され、二本鎖の siRNA を生成し、遺伝子発現を配列特異的に抑制する。siRNA が生成された後、遺伝子発現が抑制されるメカニズムを説明せよ。その際、RNA 誘導サイレンシング複合体 (RISC) の役割を明確に記述すること。

(以 上)