

令和6年度（令和6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 —

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3枚からなっています。監督者から解答開始の合図があつたら，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)～(i) に答えよ。

- (a) $\text{H}_3\text{N}-\text{BH}_3$ のルイス構造式を書き、N および B の形式電荷を答えよ。
- (b) ペンタン、ブタナール、1-ブタノールを、分子間力の弱いものから強いものへ順に並べて構造式で書け。
- (c) シクロヘキサノンと臭化水素との酸-塩基反応の生成物 **A** および **B** を構造式もしくはイオン式で書け (順不同)。また、この反応における塩基と共役酸を構造式もしくはイオン式で答えよ。



- (d) ブタンの C2-C3 結合まわりの回転によって生じる立体配座のうち、最も安定な立体配座と最も不安定な立体配座をそれぞれニューマン投影式で書け。また、鎖状(非環状)アルカンの立体配座に含まれる相互作用の種類とそれらの相互作用がもたらす不安定化のエネルギー値は下の表に示すとおりである。これらのうち必要な値を用いて、上記二種の立体配座のエネルギー差を小数第一位まで求めよ。

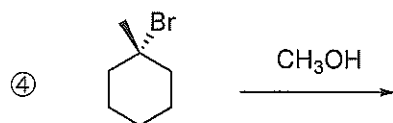
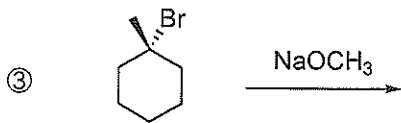
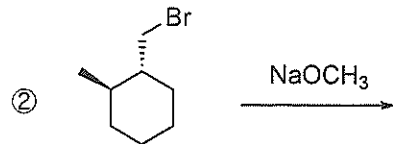
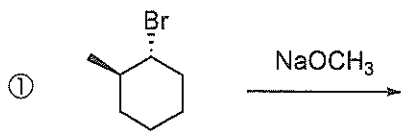
表

相互作用の種類	不安定化のエネルギー値 (kJ/mol)
水素と水素が重なり形配座をとる時に生じる相互作用	4.0
水素とメチル基が重なり形配座をとる時に生じる相互作用	6.0
メチル基とメチル基が重なり形配座をとる時に生じる相互作用	11.0
水素と水素がゴーシュの配座をとる時に生じる相互作用	0.0
水素とメチル基がゴーシュの配座をとる時に生じる相互作用	0.0
メチル基とメチル基がゴーシュの配座をとる時に生じる相互作用	3.8

- (e) 1,5-シクロオクタジエンに BH_3 を反応させたところ、アルケンのヒドロホウ素化反応によく使われる有機ホウ素化合物が生成した。構造式を書け。
- (f) (*E*)-(2*S*, 5*S*)-ジフルオロ-3-ヘキセン(**C**)の構造式を書け。また、**C** のジアステレオマーのうち、光学活性を示さない化合物(**D**)の構造式を書け。
- (g) *trans*-1,2-ジメチルシクロヘキサンのいす形配座の構造式を二つ書き、より不安定な配座を丸で囲め。また、丸で囲んだ配座のほうがより不安定な理由を答えよ。

(h) ピリジン存在下エタノールに塩化チオニル (SOCl_2) を作用させると、クロロエタンが生成した。
反応機構を電子の流れがわかるように書け。

(i) 次の反応式①～④について、問(1)～(3)に答えよ。

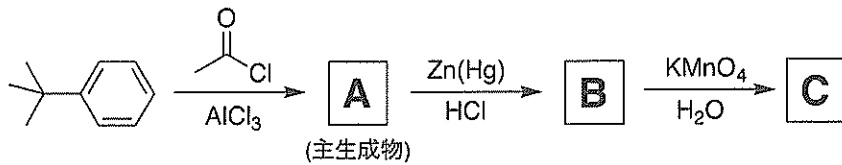


- (1) 反応式①～④の反応はそれぞれ、 $\text{S}_{\text{N}}1$ 、 $\text{S}_{\text{N}}2$ 、 $\text{E}1$ 、 $\text{E}2$ のどの反応機構で進行するか、答えよ。
ただし、該当する反応機構は一つとは限らない。
- (2) 反応式①～④のうち、立体中心の立体反転を伴って進行する反応について、生成物の構造式を立体化学が明確にわかるように書け。
- (3) 反応式①～④のうち、脱離反応のみが進行する反応について、考えられる生成物の構造式をすべて書け。

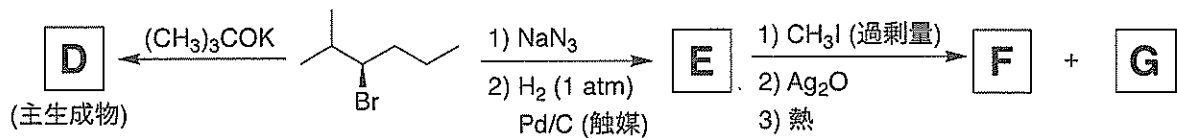
問2 次の設問(a)および(b)に答えよ。

(a) 次の反応スキーム(1)～(4)において、**A**～**M**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、**E**、**F**と**G**については、立体化学が明らかになるように書け。また、**F**と**G**は互いに立体異性体の関係にある。

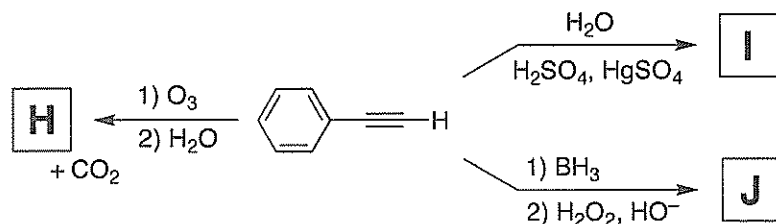
(1)



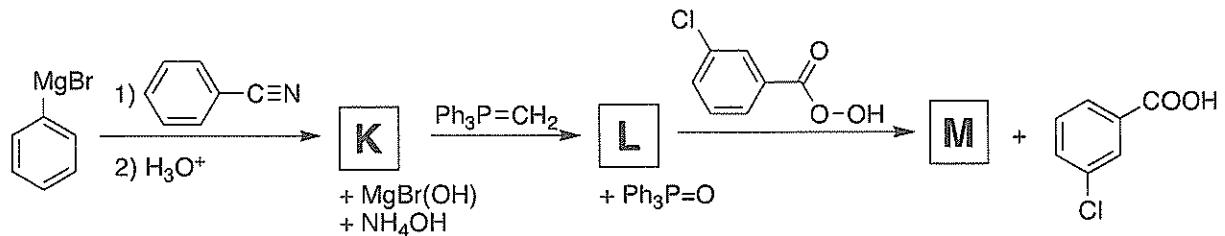
(2)



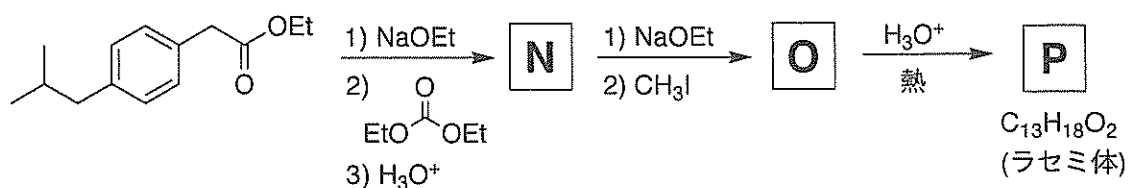
(3)



(4)

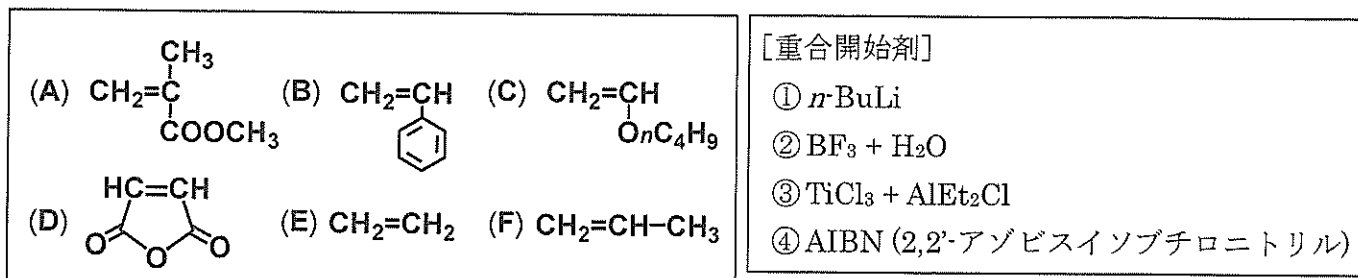


(b) イブプロフェンは、関節炎・生理痛および発熱の症状を緩和し、炎症部位の鎮痛に用いられる、非ステロイド系消炎鎮痛剤である。イブプロフェンのラセミ体**P**は、次の合成スキームで合成できる。合成中間体**N**および**O**と**P**の構造式を書け。



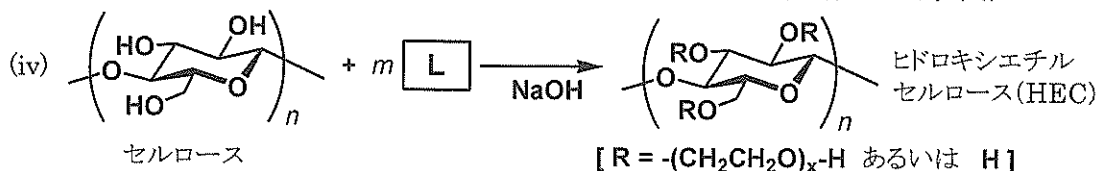
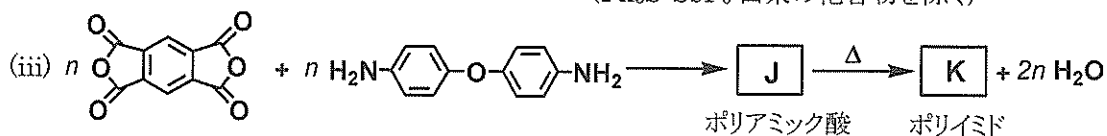
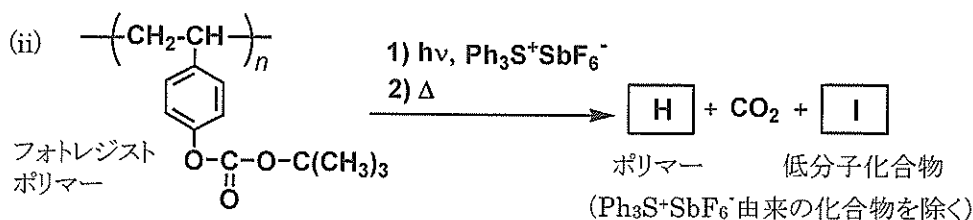
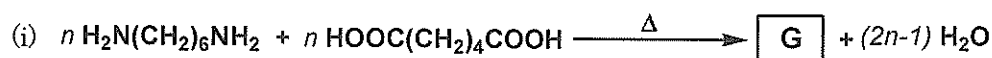
問3 次の設問 (a), (b) に答えよ。

(a) モノマーA~F, ならびに重合開始剤①~④について, 以下の問(1)~(7)に答えよ。



- (1) モノマーA は重合開始剤④により重合する。④の分解反応を電子の流れがわかるように書け。
- (2) モノマーB は, (あ) カチオン重合, (い) アニオン重合, (う) ラジカル重合のいずれの重合が可能か。可能な重合系を(あ)~(う)からすべて選んで書け。
- (3) モノマーC からポリマーを合成するのに最も適した重合開始剤を①~④から選べ。
- (4) (3)で選んだ重合開始剤によるモノマーC の重合中に生成するポリマーの成長鎖の構造を, 両末端の構造がわかるように書け。なお, 対イオンがあれば構造式中に明記せよ。
- (5) モノマーB と D を等モル混合して, ④により重合を行った。モノマーB を M_1 , モノマーD を M_2 としたときのモノマー反応性比は, $r_1=0.04, r_2=0$ であった。得られたポリマーの構造の特徴を書け。
- (6) 重合開始剤④を用いて, モノマーE からはポリマーが得られるが, モノマーF からはポリマーを得ることができない。モノマーE と F の構造の違いに基づいて, その理由を説明せよ。
- (7) モノマーF からポリマーを合成するのに最も適した重合開始剤を①~③から選べ。また, この合成で得られるポリマーの立体規則性について簡単に説明せよ。

(b) ポリマー合成の反応式 (i)~(iv) について, 以下の問(1), (2)に答えよ。なお, 各反応は目的のポリマーを効率良く生成する反応条件下で行うものとする。



- (1) $\boxed{\text{G}}$ ~ $\boxed{\text{L}}$ に最も適した化合物の構造式を書け。なお, $\text{G}, \text{H}, \text{J}, \text{K}$ には反応式(ii)の左辺のポリマーの構造式にならってポリマーの繰り返し単位構造を書け。
- (2) 反応式(iii)において, ポリマーK の成形品を得るためにはポリマーJ を経て合成する必要がある。その理由を簡単に説明せよ。

令和6年度（令和6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Ⅱ —

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、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。

訂正

問3 (c) (2) 1行目

訂正前

「・・・と近似することができる。
[O₂] について・・・」

訂正後

「・・・と近似することができる。
[O] について・・・」

問1 次の文を読んで設問(a)～(e)に答えよ。ただし、気体定数 $R = 8.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とせよ。

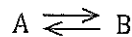
ギブズエネルギーは内部エネルギー U 、体積 V 、圧力 p 、エントロピー S 、温度 T を用いて $G = (\text{ア})$ と定義される。1成分からなる系が可逆な無限小の状態変化を起こすとき、系になされる無限小の膨張の仕事は $dw = (\text{イ})$ 、系に供給される無限小の熱は熱力学第二法則から $dq = (\text{ウ})$ と表されるので、熱力学第一法則を用いると内部エネルギーの変化は $dU = TdS - pdV$ と表される。これより $dG = Vdp - SdT \dots \text{①}$ が導かれる。①式より、 $(\partial G / \partial T)_p = (\text{エ})$ 、 $(\partial G / \partial p)_T = (\text{オ})$ が得られる。ギブズエネルギーは示量性変数なので、1成分系では系の物質量 n を用いて $\mu = G/n$ と定義される示強性変数である化学ポテンシャルを用いると便利である。モル体積 V_m 、モルエントロピー S_m を用いると、 $d\mu = V_m dp - S_m dT$ である。系の圧力を p_i から p_f に変化させた場合の始状態と終状態の化学ポテンシャルをそれぞれ μ_i と μ_f とすると、温度一定のとき $d\mu = V_m dp$ を積分することにより次式が得られる。

$$\mu_f - \mu_i = \int_{p_i}^{p_f} V_m dp \dots \text{②}$$

任意の圧力 p における化学ポテンシャル μ を、標準圧力 p° における化学ポテンシャルである標準化学ポテンシャル μ° を基準にして表すと、完全気体では③式となる。

$$\mu = \mu^\circ + (\text{カ}) \dots \text{③}$$

A と B を完全気体として以下の化学平衡を考える。



A と B の分圧、化学ポテンシャル、標準化学ポテンシャルを、それぞれ p 、 μ 、 μ° に A または B の添え字を付けて表すものとする。この反応の標準反応ギブズエネルギー $\Delta_r G^\circ$ は標準化学ポテンシャルを用いると $\Delta_r G^\circ = (\text{キ})$ なので、反応ギブズエネルギー $\Delta_r G = \mu_B - \mu_A$ は④式で表される。

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{p_B}{p_A} \dots \text{④}$$

A と B が化学平衡にあるときは、平衡定数が (ク) と表され、 $\Delta_r G = (\text{ケ})$ であるので標準反応ギブズエネルギーを求めることができる

- 上の文章の (ア) ～ (ケ) に最も適切な式を書け。
- $dU = TdS - pdV$ を用いて、①式を導け。
- ②式を用いて③式を導け。
- ④式を導け。
- A と B の間の可逆反応が 300 K で平衡に達したとき、 $p_A = 2p_B$ となった。この反応の標準反応ギブズエネルギーを有効数字 2 桁で答えよ。計算過程も示せ。ただし、必要であれば $\ln 2 = 0.69$ を用いよ。

問2 次の文を読んで、設問(a)～(g)に答えよ。

質量 m_A の原子 A と質量 m_B の原子 B から成る二原子分子 AB の振動を、力の定数 k_f と換算質量 μ をもつ一次元調和振動子で近似する。ここで μ は、 m_A と m_B を用いて①式のように表される。

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad \dots \textcircled{1}$$

この一次元調和振動子の波動関数およびエネルギーは、②式で表されるハミルトン演算子 \hat{H} をもとにしたシュレーディンガー方程式を解くことで得られる。

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} k_f x^2 \quad \dots \textcircled{2}$$

ここで、 \hbar はプランク定数 h を 2π で割った値をもつ定数である。また、 x は調和振動子の平衡点からの変位である。

調和振動子のエネルギーは、振動の (ア) を v ($v=0, 1, 2, \dots$) として、③式で表される。

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar \sqrt{\frac{k_f}{\mu}} \quad \dots \textcircled{3}$$

エネルギーが最低の状態、すなわち (イ) 状態の波動関数 ψ_0 と二番目にエネルギーが低い状態、すなわち (ウ) 状態の波動関数 ψ_1 は、それぞれ④式と⑤式で表される。

$$\psi_0 = A \exp\left(-\frac{x^2}{2\alpha^2}\right) \quad \dots \textcircled{4}, \quad \psi_1 = B x \exp\left(-\frac{x^2}{2\alpha^2}\right) \quad \dots \textcircled{5}$$

ここで、 A 、 B 、 α は、いずれも k_f および μ に関する定数であるが、 A と B は波動関数の (エ) 条件により決定することができる。

量子力学における調和振動子では、古典力学では許されない変位を取り得る。例えば、振動子のもつエネルギーが E_0 ($v=0$) のとき、古典力学で許される最大の変位を β_0 (>0) とすると、 x の取り得る範囲は、 $-\beta_0 \leq x \leq \beta_0$ となる。ここで、古典力学では、 $x = \pm\beta_0$ のとき (オ) エネルギーが 0 となるため、振動子は $x < -\beta_0$ と $\beta_0 < x$ の範囲を移動することはできない。一方、量子力学では、 $x < -\beta_0$ と $\beta_0 < x$ の範囲にも振動子が存在し得る。この現象を (カ) 現象という。

- (a) 文中の (ア) ～ (カ) に最も適した語句を入れよ。
- (b) ハミルトン演算子 \hat{H} を ψ_0 に作用させて得られるエネルギー固有値を、 \hbar 、 k_f 、 μ を用いて表せ。
- (c) 隣接するエネルギー準位のエネルギー差 ΔE を、 \hbar 、 k_f 、 μ を用いて表せ。
- (d) 隣接するエネルギー準位間の励起に必要な電磁波の波長 λ を、光の速さ c 、 k_f 、 μ を用いて表せ。
- (e) 質量 m_1 の H 原子から成る H_2 分子および質量 m_2 の D (2H) 原子から成る D_2 分子に対して、設問(d) の電磁波の波長をそれぞれ λ_H および λ_D とするとき、それらの比 λ_H/λ_D を求めよ。ただし、 $m_2 = 2m_1$ であり、両分子の力の定数はともに k_f とする。
- (f) 波動関数 ψ_0 と ψ_1 が直交することを示せ。
- (g) 変位 β_0 を、 k_f 、 μ 、 \hbar を用いて表せ。計算過程も示せ。

問3 反応速度に関する次の設問(a)～(c)に答えよ。ただし、[]内に物質名を記載することで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、その初濃度を表すものとする。

(a) 1次の速度式に従う反応 $A \rightarrow B$ について考える。ある温度で $[A]_0 = 0.80 \text{ mol dm}^{-3}$ の状態から 120 s 後、 $[A] = 0.10 \text{ mol dm}^{-3}$ であった。

(1) この反応の半減期は何 s か。有効数字 2 桁で答えよ。

(2) この反応の反応速度定数を、単位と共に有効数字 2 桁で答えよ。ただし、必要であれば、 $\ln 2 = 0.69$ を用いよ。

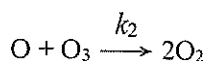
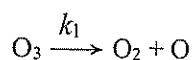
(b) 2次の速度式に従う反応 $X \rightarrow Y$ について考える。ある温度で $[X]_0 = 1.6 \text{ mol dm}^{-3}$ の状態から 25 s 後、 $[X] = 0.80 \text{ mol dm}^{-3}$ であった。

(1) この反応の反応速度定数を、単位と共に有効数字 2 桁で答えよ。

(2) $[X]_0 = 0.40 \text{ mol dm}^{-3}$ の状態から 300 s 後、 $[X]$ は何 mol dm^{-3} か。有効数字 2 桁で答えよ。

(3) $[X]_0 = 2.5 \text{ mol dm}^{-3}$ の状態から $[X] = 0.80 \text{ mol dm}^{-3}$ となる反応時間は何 s か。有効数字 2 桁で答えよ。

(c) オゾン O_3 の分解反応 $2O_3 \rightarrow 3O_2$ は、次のような反応機構に従う。ここで k_1 、 k_{-1} 、 k_2 は各素反応の速度定数である。



(1) 中間体 O の濃度 $[O]$ についての速度式を立て、その時間変化 $d[O]/dt$ を k_1 、 k_{-1} 、 k_2 、 $[O_3]$ 、 $[O_2]$ 、および $[O]$ を用いて表せ。

(2) $[O]$ について定常状態近似を適用すると、その時間変化 $d[O]/dt$ を 0 と近似することができる。 $[O_2]$ について定常状態近似を適用し、 $[O]$ を k_1 、 k_{-1} 、 k_2 、 $[O_3]$ 、および $[O_2]$ を用いて表せ。

(3) (2) の定常状態近似が成立するとき、 O_3 の消費速度 $-d[O_3]/dt$ を、 k_1 、 k_{-1} 、 k_2 、 $[O_3]$ 、および $[O_2]$ を用いて示せ。

(4) $k_{-1}[O_2] \ll k_2[O_3]$ である場合、 O_3 の消費速度 $-d[O_3]/dt$ は $[O_3]$ について何次の速度式に従うと近似できるか。その次数を答えよ。またその理由を(3)の結果を用いて簡潔に説明せよ。

令和6年度（令和6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、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. 解答は、必ず解答用紙の指定された場所（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。指定された場所以外へ解答したものは、採点しない。
6. 問題冊子と下書き（計算）用紙は持ち帰ること。

問1 図のように、水平な xy 平面上の直径 d 、質量 m の剛体円板 A を、直線 $y = a$ ($0 < a < d$) に沿って初速 v_0 で x 軸の正の向きに発射し、原点 O で静止している直径 d 、質量 m の剛体円板 B に衝突させる。重力加速度を g 、円板と床との間の運動摩擦係数を μ_k とし、円板間には摩擦がないとする。また、円板の位置は円板の中心を基準とする。

(a) 発射してから衝突する直前までの A の変位を s とし、衝突直前の A の速さ v_1 を求めよ。

円板は完全弾性衝突するとし、衝突直後の A の速度を v_A 、B の速度を v_B 、 v_A と x 軸のなす角を θ 、 v_B と x 軸のなす角を ϕ とするとき、

(b) ϕ を a 、 d を用いて表せ。

(c) 衝突前後の円板の力学的エネルギー保存則を、 m 、 v_1 、 v_A 、 v_B 、 θ 、 ϕ のうち必要なものを用いて表せ。

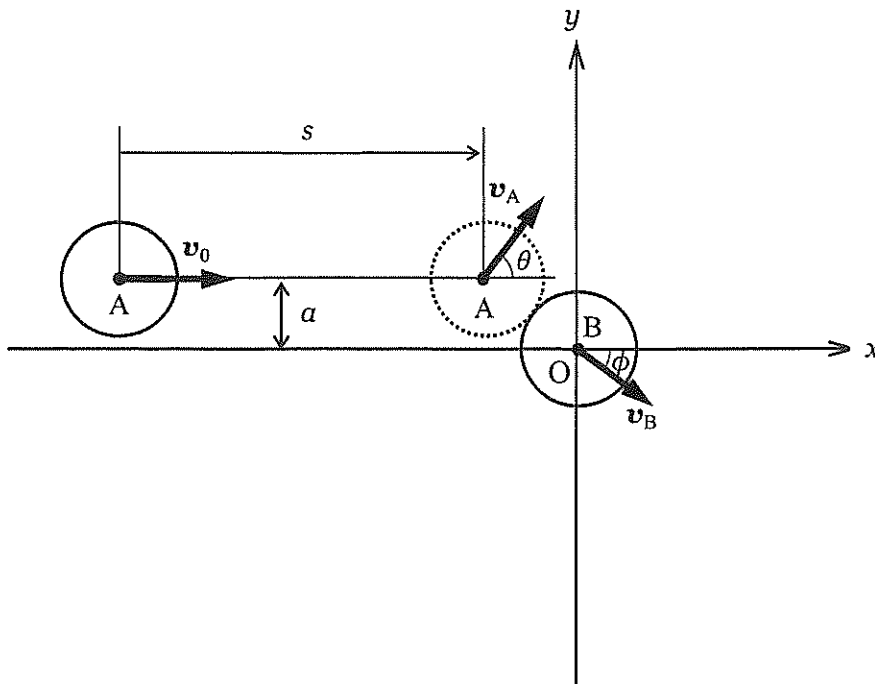
(d) 衝突前後の円板の x 方向と y 方向との運動量保存則を、 m 、 v_1 、 v_A 、 v_B 、 θ 、 ϕ のうち必要なものを用いて表せ。

(e) 衝突時に B が受ける力積の大きさと向きを、 m 、 v_1 、 v_A 、 v_B 、 θ 、 ϕ のうち必要なものを用いて表せ。

(f) v_B を v_1 、 ϕ を用いて表せ。

(g) 衝突時の時刻を $t = 0$ として、衝突後の B の速さの時間変化 $v(t)$ を、 t 、 m 、 v_B 、 ϕ 、 μ_k のうち必要なものを用いて表せ。また t に対する $v(t)$ の変化を解答用紙のグラフに示せ。グラフには特徴的な点の座標も記すこと。

(h) 衝突後に B が静止する位置の座標を、 m 、 v_B 、 ϕ 、 μ_k のうち必要なものを用いて表せ。



図

問2 以下の文を読み、文中の(ア)、(イ)に最適な物理量を、(ウ)～(オ)には「正」か「負」かを記入し、問(a)～(e)に答えよ。

質量 m 、電荷 q 、速度 \mathbf{v} をもつ荷電粒子が、電場 \mathbf{E} および磁場 \mathbf{B} の中で運動するとき、荷電粒子に作用するローレンツ力は以下のように書ける：

$$\mathbf{F} = q(\text{ア}) + q\mathbf{v} \times (\text{イ})$$

この式で、右辺の第1項は電気力を、第2項は磁気力を表す。(この式の「 \times 」は外積の記号を表す。)

まず、特定の速度をもつ荷電粒子を発生させることを考える。これは、図1に示すように、荷電粒子ビーム源と電場、および磁場を配置した装置により実現できる。この装置では、まず、電荷 q ($q > 0$) の荷電粒子が、ビーム源から紙面の右向き (x 軸正の向き) に射出される。また、一对の平行板を正および負に帯電させることによって、荷電粒子ビームに紙面に平行な上下方向 (y 軸方向) の一様な電場を加える。図1では、紙面の上方の板に正電荷 (図1で「+」で表示されている)、下側の板に負電荷 (図1で「-」で表示されている) が溜まっているので、電場は y 軸の (ウ) の向きに印加されている。一方、紙面に垂直に手前から奥に向けて (z 軸負の向きに) 磁場を加える (図1で「 \times 」で表示されている)。 q は正であるので、電気力は y 軸の (エ) の向きに働き、磁気力は y 軸の (オ) の向きに働く。

- (a) 荷電粒子が水平方向の直線に沿って運動し、右側のスリットから射出されるには、電気力と磁気力との間に、どのような関係が必要か、関係を表す数式を理由と共に記せ。
- (b) 荷電粒子が水平方向の直線に沿って運動するときの荷電粒子の速さ v を、荷電粒子の質量 m 、電荷 q 、および電場ベクトル \mathbf{E} と磁場ベクトル \mathbf{B} の中から必要なものを用いて数式で表せ。
- (c) 上で求めた速さ v よりも大きな速さをもつ荷電粒子は、スリットを通り抜けるか、スリットの上側に到達するか、下に到達するか、理由と共に記せ。ただし、電荷の溜まった一对の平行板の x 軸方向の長さは (荷電粒子が電場 \mathbf{E} の影響を受ける距離は) $\pi m|E|/q|B|^2$ より充分短いとする。

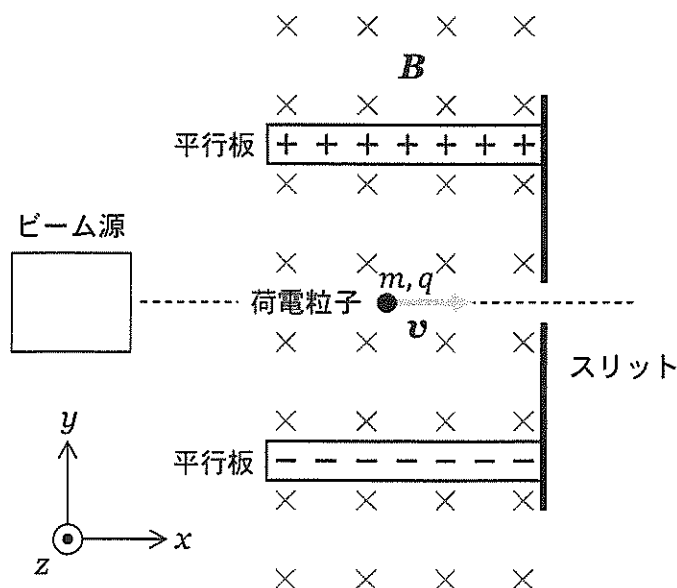


図1

次に、スリットを出た後の荷電粒子は、図2のように、紙面に垂直に手前から奥に向かう磁場 B の中に入る。(注意：スリットの右側で、荷電粒子には図1と同じ磁場 B だけが加わり、電場 E の影響は受けないものとする。) 荷電粒子はスリットを出た直後から磁場中で紙面に平行に (xy 面に平行に) 半径 r の等速円運動を始める。

- (d) スリットを出た荷電粒子は、 y 軸に対し、正の向きに曲がるか、負の向きに曲がるか、理由と共に記せ。
- (e) 荷電粒子の回転半径 r を、荷電粒子の質量 m 、電荷 q 、および電場ベクトル E と磁場ベクトル B の中から必要なものを用いて数式で表せ。

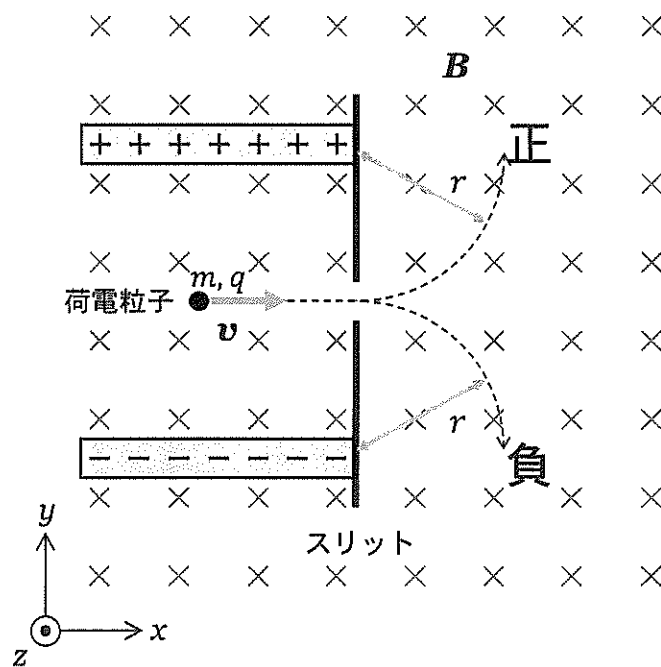


図2

問3 図のように x 軸の正の向きに伝わる調和波の波動関数が

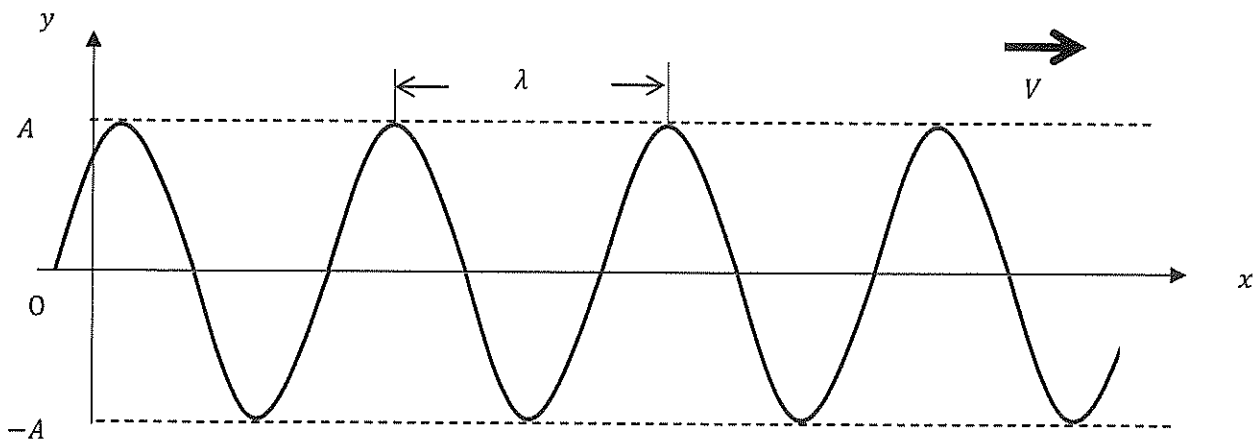
$$y = A \sin(kx - \omega t - \varphi) \quad (1)$$

で表されている。ここで、 A は振幅、 t は時間、 k は波数、 ω は角振動数、 φ は初期位相である。

- (a) 波長を λ 、振動数を f とするとき、 k と ω を λ 、 f のうち必要なものを用いて表せ。
- (b) $t = 0$ のとき、 $y = \frac{A}{2}$ となる x をすべて答えよ。
- (c) ある位置 x での変位 y の速度を v とする。変位 y を時間 t で偏微分することによりこの v を求めよ。
(波の速度 V と混同してはならない。)
- (d) ある位置 x での変位 y の加速度 a を求めよ。
- (e) v 、 a の最大値をそれぞれ求めよ。
- (f) 一次元の波動方程式は波の速度を V として

$$\frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = V^2 \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} \quad (2)$$

で表される。式(1)がこの式(2)を満たすことから、波の速度 V を k 、 ω で表せ。



図

令和6年度（令和6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Ⅳ－

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、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. 計算機を貸与する。計算機は、試験終了後に回収する。
4. 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 次の設問(a)および(b)に答えよ。

(a) 2個以上の電子をもつ原子、多電子原子の性質について、以下の問(1)~(4)に答えよ。

多電子原子の基底状態の電子配置を導き出すには、構成原理を用いなければまず間違いない。構成原理では、中性原子の軌道がある部分は主量子数で、また別の部分は貫入と遮蔽で決まる順番にしたがって電子が占められていくとする。

電子の占める順番： $1s$ $2s$ $2p$ $3s$ $3p$ ……

[ア]の排他原理によれば、2個を超える電子が1個の軌道を占めることはできない。つまり、上記の各軌道には、2個までの電子が入ることができる。もし2個の電子が同じ軌道を占めるとき、それらのスピンは対にならなければならない。ここで、 p 副殻には同じエネルギーの軌道が3個存在することに注目する。 p 副殻のように、いくつかの軌道が同じエネルギーであるとき、これらの軌道は[イ]しているという。2個以上の[イ]した軌道に電子を配置する場合、それらのすべての軌道が半分占有されるまで、電子は1個ずつ別の軌道に入り、それぞれの電子のスピンは互いに平行になる。これを[ウ]の規則とよぶ。

- (1) 文章中の[ア]~[ウ]にあてはまる最も適切な語句あるいは人名を書け。
- (2) $2p$ 軌道の主量子数、方位量子数および磁気量子数を書け。複数ある場合はすべて書け。
- (3) Li から Ne までの第2周期の原子のうち、平行スピンの数が最も多い原子の元素記号を答えよ。また、その原子の平行スピンの数も書け。
- (4) 一般に、同じ周期の原子の第一イオン化エネルギーは、原子番号の増加と共に大きくなる。しかし、第3周期の原子のうち P から S へ原子番号が増える場合、 S の第一イオン化エネルギーは P の第一イオン化エネルギーより小さくなる。この理由を説明せよ。

(b) O₂分子とそれに関連したイオンについて、以下の問(1)~(5)に答えよ。

図 1(a) には、O₂の分子軌道のエネルギー準位図が描かれている。それぞれのエネルギー準位には対応する分子軌道の対称性を表すラベルが記載されている。

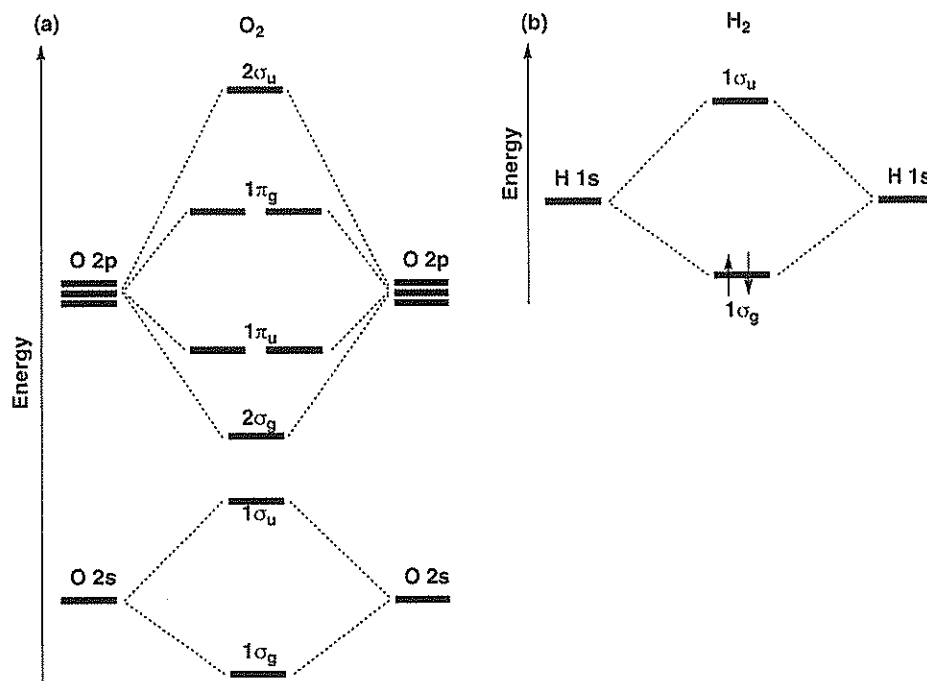


図 1 (a) O₂の分子軌道エネルギー準位図と (b) H₂の分子軌道エネルギー準位図と電子配置

- (1) H₂分子の電子配置 (図 1(b)) を参考にして、O₂分子の電子を分子軌道エネルギー準位図 (図 1(a)) に配置せよ。電子のスピンの向きも考慮して所定の解答欄に描け。
- (2) 図 1(a) に示された 2σ_g 軌道を、図 2 を参考にして描け。この図では、二つの原子核を結ぶ軸を便宜的に z 軸とした。

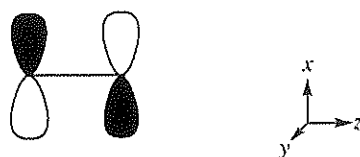


図 2 O₂の分子軌道の例

- (3) O₂⁻イオンの結合次数を答えよ。計算過程も書け。
- (4) O₂分子、O₂⁻イオンおよび O₂²⁻イオンを、結合長の短い方からならべよ。
- (5) O₂⁻イオンの最低空軌道 (lowest unoccupied molecular orbital、LUMO) を、図 1(a) に記載された軌道の対称性を表すラベルを用いて答えよ。

問2 次の設問(a)および(b)に答えよ。なお、活量係数を1として考え、モル濃度を用いて解答せよ。

(a) 図1は、濃度 $0.1000 \text{ mol L}^{-1}$ のアンモニア水 25.00 mL を、濃度 $0.1000 \text{ mol L}^{-1}$ の塩酸で滴定して得られた滴定曲線である。

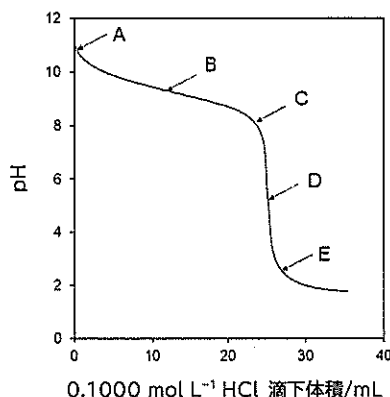
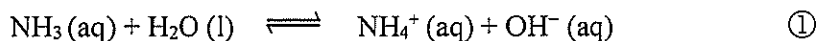


図1 濃度 $0.1000 \text{ mol L}^{-1}$ のアンモニア水 25.00 mL を濃度 $0.1000 \text{ mol L}^{-1}$ の塩酸で滴定したときの滴定曲線

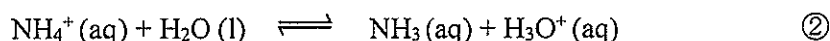
アンモニアのブレンステッド塩基の強さをあらわす塩基性度定数 K_b は 1.800×10^{-5} であり、水中でのプロトン移動平衡をあらわす式①にしたがい、以下のように表現される。ここで $[\text{NH}_3]$ 、 $[\text{NH}_4^+]$ および $[\text{OH}^-]$ は、それぞれ NH_3 、 NH_4^+ および OH^- のモル濃度をあらわしている。



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

図1の滴定曲線について、以下の問(1)~(4)に答えよ。

- (1) 図1のA点~E点より、当量点として適切なものを選び、記号で答えよ。
- (2) 濃度 $0.1000 \text{ mol L}^{-1}$ のアンモニア水 25.00 mL に濃度 $0.1000 \text{ mol L}^{-1}$ の塩酸を 12.50 mL を加えたB点では、式②で示されるプロトン移動平衡が生じる。式②に示す NH_4^+ の酸性度定数 K_a 、および、B点におけるpHを計算し、有効数字3桁で答えよ。計算過程も示せ。必要に応じて、水の自己プロトリス定数(水のイオン積) $K_w = 1.000 \times 10^{-14}$ を用いよ。



- (3) 濃度 $0.1000 \text{ mol L}^{-1}$ のアンモニア水 25.00 mL に濃度 $0.1000 \text{ mol L}^{-1}$ の塩酸 20.00 mL を添加したときのpHを計算し、有効数字2桁で答えよ。計算過程も示せ。
- (4) 図1のように、濃度 $0.1000 \text{ mol L}^{-1}$ のアンモニア水 25.00 mL に濃度 $0.1000 \text{ mol L}^{-1}$ の塩酸を5~20 mLまで滴下した場合、pHは大きく変化せずB点のpHに近い値を示す。これを緩衝作用という。この作用は、水溶液のpHの調整に利用されており、弱塩基とその共役酸、または弱酸とその共役塩基を添加した水溶液は緩衝溶液となる。表1に、プロトンを1個のみ供与する化合物ア~エの酸性度定数 K_a が示されている。化合物ア~エのうち、pHを5付近に調整するのに適したものを選び、記号で答えよ。

表1 化合物ア~エの酸性度定数 K_a

化合物	ア	イ	ウ	エ
K_a	1.55×10^{-3}	5.31×10^{-4}	8.20×10^{-6}	1.35×10^{-10}

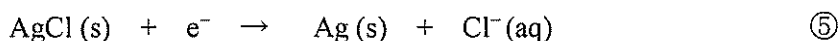
(b) 難溶性化合物 AgCl の水への溶解は、式③の反応であらわすことができる。



この溶解反応の平衡定数は、溶解度積 (K_{sp}) とよばれる。この溶解反応に対応する標準反応ギブスエネルギー ΔG° は K_{sp} を用いて式④で与えられる。

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{\text{sp}} \quad \text{④}$$

ここで、 T は温度、 R は気体定数、 \ln は自然対数を表す。一方、この溶解反応は、式⑤および式⑥の還元半反応式の標準電位の差から評価することができる。



式⑤および式⑥の還元半反応の標準電位を、それぞれ $E^\circ(\text{AgCl/Ag, Cl}^-)$ および $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag})$ とする。

以下の問(1)~(4)に答えよ。

- (1) 下線部の溶解度積 K_{sp} を、 Ag^+ のモル濃度 $[\text{Ag}^+]$ および Cl^- のモル濃度 $[\text{Cl}^-]$ を用いて書け。
- (2) 式⑥の還元半反応式の電位 E をネルンストの式を用いて書け。ファラデー定数 F 、温度 T 、気体定数 R 、 $\text{Ag}^+(\text{aq})$ のモル濃度 $[\text{Ag}^+]$ 、標準電位 $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag})$ を用いよ。
- (3) 式③の標準反応ギブスエネルギー ΔG° を、 $E^\circ(\text{AgCl/Ag, Cl}^-)$ 、 $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag})$ およびファラデー定数 F を用いて書け。
- (4) 式⑤の還元半反応の標準電位が $+0.222 \text{ V}$ 、および式⑥の還元半反応の標準電位が $+0.799 \text{ V}$ と与えられた場合、 298.15 K における溶解度積 K_{sp} を有効数字 2 桁で答えよ。計算過程も示せ。ファラデー定数 $F = 96485 \text{ J mol}^{-1} \text{ V}^{-1}$ および気体定数 $R = 8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ を用いよ。

問3 次の設問(a)および(b)に答えよ。

金属固体の構造の多くは、立方最密充填構造もしくは(あ)最密充填構造に分別することができる。金属固体を構成する原子を同じ大きさの剛体球とみなした場合、最密充填構造における、これらの球の配位数は(い)である。また、最密充填構造には、球に占められていない空間として、四面体間隙と八面体間隙の二種類の間隙が存在する。すべての球が接している場合、半径 r の球から成る最密充填構造の八面体間隙の中に入れられる球の最大半径は(i) r であり、四面体間隙の中に入れられる球の最大半径は $0.225r$ である。

遷移金属元素からなる金属酸化物の結晶構造の多くは、金属イオンのイオン半径に比べて O^{2-} イオンのイオン半径が大きい。そのため、 O^{2-} イオンが最密充填構造を形成し、その間隙に金属イオンが入り込んだ構造をとる。例えば、(う)構造を持つNiOは、 O^{2-} イオンからなる立方最密充填構造の全ての八面体間隙に Ni^{2+} イオンが占有する構造をとる。また、正スピネル型構造をもつ $NiCr_2O_4$ では、 Ni^{2+} イオンが O^{2-} イオンからなる立方最密充填構造の四面体間隙の(え)分の1を占有し、 Cr^{3+} イオンが八面体間隙の(お)分の1を占有する。

(a) 結晶構造について、以下の問(1)~(4)に答えよ。

- (1) (あ)~(お) に適切な語句もしくは数字を入れよ。
- (2) (i) に入る値を有効数字3桁で答えよ。計算過程も書け。
- (3) Ni 金属は立方最密充填構造をとり、Ni 金属の単位格子の格子定数は 0.358 nm であった。Ni 原子の原子半径を有効数字3桁で答えよ。計算過程も書け。なお、すべてのNi 原子は接しているものとする。
- (4) NiO に対してCu K α X線を用いた粉末X線回折分析を行ったところ、図1に示す回折パターンが得られた。回折線1および回折線2は、NiOの(111)面もしくは(200)面に由来している。それぞれの回折線がいずれの結晶面に対応するかを答えよ。また、その理由についても説明せよ。

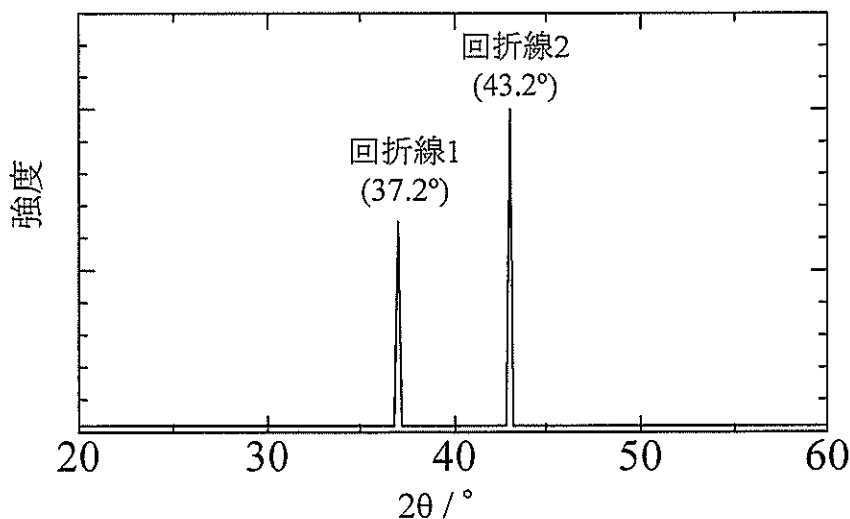


図1 NiOの粉末X線回折パターン

(b) 金属酸化物中の O^{2-} イオンを金属イオンの配位子と捉え、以下の問(1)~(3)に答えよ。すべての金属イオンは、弱配位子場の電子配置をもつものとして答えよ。Cr、Fe および Ni の原子番号は、それぞれ 24、26 および 28 である。

- (1) NiO および $NiCr_2O_4$ 中の Ni^{2+} イオンの d 軌道の電子配置を $[(t_2g)^m(e_g)^n]$ もしくは $[(e)^m(t_2)^n]$ の形でそれぞれ記せ。
- (2) $NiCr_2O_4$ 中の Ni^{2+} イオンと Cr^{3+} イオンの配位子場安定化エネルギー (LFSE) を書け。その際、八面体結晶場の配位子場分裂パラメーターを Δ_o 、四面体結晶場の配位子場分裂パラメーターを Δ_T として答えよ。
- (3) $NiFe_2O_4$ は正スピネル型構造ではなく、逆スピネル型構造をとる。その理由を LFSE の観点から説明せよ。なお、逆スピネル型構造では、 Ni^{2+} イオンは八面体間隙を占有し、 Fe^{3+} イオンは四面体間隙および八面体間隙を占有する。また、八面体結晶場の配位子場分裂パラメーターである Δ_o は、四面体結晶場の配位子場分裂パラメーターである Δ_T より大きいものとする。

令和6年度（令和6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 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 次の設問(a)~(c)に答えよ。

- (a) 3種類の単分散な高分子から成る混合物がある。それぞれの高分子のモル質量は、30,000、60,000、180,000 である。混合物中における3種類の高分子の質量はそれぞれ等しい。この混合物について、数平均分子量と重量平均分子量を答えよ。また、多分散度 (polydispersity index) を有効数字2桁で答えよ。
- (b) 鎖状高分子の立体構造を表す用語に立体配置 (configuration) と立体配座 (conformation) がある。立体配置と立体配座についてそれぞれ簡潔に説明せよ。
- (c) 次の文章を読んで、以下の問(1)~(3)に答えよ。

鎖状の高分子鎖の主鎖骨格は、図1のように模式的に表される。高分子の主鎖の原子を、端から 0, 1, …… , n 番目とし、 $i-1$ から i へ結んだベクトル \mathbf{b}_i をボンドベクトルと呼ぶ。すべてのボンドベクトルを足し合わせると、式①の両末端間ベクトル \mathbf{R} になる。

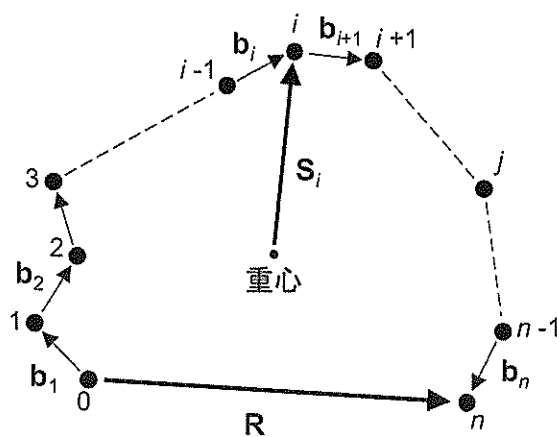


図1

$$\mathbf{R} = \mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \cdots + \mathbf{b}_{n-1} + \mathbf{b}_n = \sum_{i=1}^n \mathbf{b}_i \quad \text{①}$$

なお、 \mathbf{S}_i は主鎖の重心から i 番目の原子まで結んだベクトルを表す。

高分子の形態は、ボンドベクトルの組 $(\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \cdots, \mathbf{b}_n)$ で決まるが、分子鎖は様々な形態を有し、等方的状態では \mathbf{R} の向きや大きさは空間的にランダムなので、様々な形態について \mathbf{R} の平均 $\langle \mathbf{R} \rangle$ をとると、0 になる。そこで、 \mathbf{R} の2乗の平均 $\langle \mathbf{R}^2 \rangle$ を調べることになる。式②の平均二乗両末端間距離 $\langle \mathbf{R}^2 \rangle$ は、鎖状高分子鎖の全体的な広がりを目安となる最も単純な量である。なお、 $\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{b}_j$ は、 i 番目と j 番目のボンドベクトルの内積を表す。

$$\langle \mathbf{R}^2 \rangle = \langle \mathbf{R} \cdot \mathbf{R} \rangle = \sum_{i=1}^n \langle \mathbf{b}_i^2 \rangle + 2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \langle \mathbf{b}_i \cdot \mathbf{b}_j \rangle \quad \text{②}$$

- (1) 鎖状高分子が自由連結鎖であると仮定したときの $\langle \mathbf{R}^2 \rangle$ を答えよ。なお、結合長はすべて b とする。
- (2) $\langle \mathbf{R}^2 \rangle$ のほかに、高分子鎖の広がりを表す値として、平均二乗回転半径 $\langle \mathbf{S}^2 \rangle$ がある。図1のモデルにおいて、 n と \mathbf{S}_i の大きさ S_i を用いて、 $\langle \mathbf{S}^2 \rangle$ を答えよ。なお、主鎖の原子は1種類の原子から成るものとする。
- (3) 自由連結鎖よりも、より現実に近いモデル鎖として、束縛回転鎖がある。束縛回転鎖は、自由連結鎖からさらに近似を上げ、角と角を考慮している。
とに入る適切な語句を答えよ。

問2 次の設問(a)～(c)に答えよ。

(a) 繊維材料の曲げ剛性について考える。繊維のヤング率を E 、断面二次モーメントを I 、曲げ剛性を G とすると、 $G = (\text{ア})$ で表される。

繊維の断面形状を円形、円周率を π 、直径を d とすると、 $I = \frac{(\text{イ})}{64}$ で表され、繊維が細くなると曲がりやすくなる。

(1) 文中の記号を用いて、空欄 (ア)、(イ) に入る適切な式を答えよ。ただし、繊維の断面形状、長さ、およびヤング率は、変形に対して変化しないものとする。

(b) 高分子材料について、一定速度で引張試験をおこなった。初期長 L_0 および初期断面積 A_0 の試験片を、試験片の全長が L 、断面積が A 、荷重が F になるまで引張った。

以下の問(1)から(4)に答えよ。ただし、引張試験時における試験片の体積は変わらないものとする。

(1) 引張ったときの試験片の公称ひずみ ε_n を、 L_0 、 L を用いて表せ。

(2) 引張ったときの試験片の真ひずみ(対数ひずみ) ε_t を、 L_0 、 L を用いて表せ。

(3) 引張ったときの試験片の公称応力 σ_n を、 A_0 、 F を用いて表せ。

(4) 引張ったときの試験片の真応力(実応力) σ_t を、 ε_n 、 σ_n を用いて表せ。

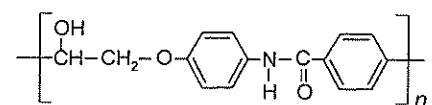
(c) 高分子の分子鎖が理想的に一軸配向している状態での複屈折を固有複屈折 Δn^* と定義する。分子鎖が理想的に一軸配向している状態での配向軸方向の屈折率を n^*_{\parallel} 、配向軸に対して垂直方向の屈折率を n^*_{\perp} とすると、 $\Delta n^* = n^*_{\parallel} - n^*_{\perp}$ で表される。

表1に、poly(bisphenol A carbonate) (PC)、poly(ethylene terephthalate) (PET)、poly(ethylene 2,6-naphthalene dicarboxylate) (PEN)、および atactic polystyrene (a-PS) に関する固有複屈折 Δn^* の代表的な値を示す。

以下の問(1)から(3)に答えよ。ただし、表1の高分子AおよびBは、一般的に非晶性を示す。

表1 高分子の固有複屈折

高分子	固有複屈折 Δn^*	
	結晶部	非晶部
A		-0.10
B		0.19
C	0.22	0.19
D	0.79	0.75



構造式の記入例(I)

(1) PC、PET、およびPENの構造式を、記入例(I)にならって書け。

(2) 表1の高分子A～Dは、PC、PET、PEN、およびa-PSのどの高分子に該当するか答えよ。

また、その理由を簡潔に述べよ。

(3) 光学レンズに用いられる透明高分子の固有複屈折 Δn^* の絶対値は、小さい(0に近い)ほうがよい。その理由を簡潔に説明せよ。

問3 次の文を読んで、下記の設問 (a)～(e)に答えよ。

天然ゴムは、ゴムの木の樹液に含まれており、主な成分は1,4-(ア)-ポリイソプレンである。樹液から取り出したゴムは、外力を加えれば力を加えた方向に容易に変形し、力をとり除いても元の形には戻らない。しかしながら、ゴムの主成分を(イ)と反応させると、分子間を架橋して三次元網目構造を形成する。そのため、外力を加えてからその力を取り除くと元の形に戻る。このような(イ)を使ったゴムの架橋を(ウ)と呼ぶ。

架橋された天然ゴムを伸長させた状態で、試料長 l を一定にして張力 f の温度依存性を調べた。ヘルムホルツの自由エネルギー A は、内部エネルギー U 、エントロピー S 、絶対温度 T により、 $A=(エ)$ と表される。準静的変化に対して、変形による体積変化が無視できるとき、 $dU=TdS+fdl$ と表せるため、 $dA=-SdT+fdl$ となる。その結果、 f は T の関数として、 $f=(\partial U/\partial l)_T-T(\partial S/\partial l)_T=(\partial U/\partial l)_T+T(\partial f/\partial T)_l$ と表せる。

①張力 f の温度 T 依存性は、ある温度を境に挙動が異なる。その境界となる温度よりも温度が低い場合は $(\partial U/\partial l)_T > 0$ 、 $(\partial S/\partial l)_T > 0$ であり、伸長により内部エネルギーが増加するために弾性が生じる。エントロピー項は弾性を低下させる方向に寄与するが、この寄与は小さい。そのため、このような弾性を(オ)と呼ぶ。その境界となる温度よりも温度が高い場合は、 $(\partial U/\partial l)_T \approx 0$ 、 $(\partial S/\partial l)_T < 0$ である。ゴムを伸長させるとエントロピーが低下して不安定になる。②伸長させても内部エネルギーが変化しない。このような弾性を(カ)という。(カ)は主に③架橋点間での部分鎖の形態エントロピーと形態分布関数から求められる。

(a)空欄(ア)から(カ)に当てはまる適切な語句または式を答えよ。

(b)下線部①に対応する温度の名称を答えよ。

(c)下線部②について、内部エネルギーが関与しない理由を、高分子主鎖のC-C結合に関連づけて簡潔に述べよ。

(d)下線部③について、部分鎖が分布関数 $P(\mathbf{R}) \propto \exp(-3\mathbf{R}^2/(2\langle \mathbf{R}^2 \rangle))$ で与えられる理想鎖を考える。ここで、 \mathbf{R} は部分鎖の両末端間ベクトル、 $\langle \mathbf{R}^2 \rangle$ は平均二乗両末端間距離である。理想鎖の分布関数の名称を答えよ。また、文中の記号を用いてヘルムホルツの自由エネルギーを表す適切な式を答えよ。この分布は、平衡状態でボルツマン定数 k_B のボルツマン分布に合致するとする。

(e)縦軸に f 、横軸に T をとったグラフを図示せよ。グラフには原点、境界となる温度も示せ。

令和6年度（令和6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

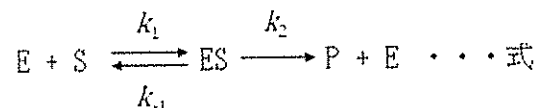
－ 専門基礎科目Ⅵ －

1. 問題冊子は、A4相当で表紙を含めて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。
3. 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。
4. 定規を貸与する。定規は、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 以下の文章を読み、設問(a)～(e)に答えよ。

酵素とは生命現象を根源的に支える触媒である。生体内の化学反応の多くは酵素なしでは進行しない。酵素の働きは古代より(ア)発酵食品を中心に、経験的に利用されてきたが、酵素が初めて単離されたのは1833年のことであった。PayenとPersozは麦芽抽出液からデンプンを分解する成分を単離し、ジアスターゼと命名した。その後、ペプシン、トリプシンなどが続いて単離された。19世紀後半の消化や発酵に関する一連の研究から、酵素の働きについての理解は進んだが、酵素の本体がタンパク質であるかどうかについては20世紀になっても依然として議論の分かれるところであった。1926年にSumnerはウレアーゼの結晶化に成功し、酵素の本体がタンパク質であることを強く主張した。その後、トリプシンやキモトリプシンなどが次々に結晶化され、(イ)純度の高いタンパク質の酵素活性の報告事例が増えるに従って、酵素の本体はタンパク質であることが信じられるようになった。酵素の結晶化の成功は、X線構造解析による(ウ)タンパク質の立体構造の決定に繋がった。1965年にPhillipsによりリゾチームの立体構造が決定された。

酵素反応の速度論は、1900年代初頭、Brownによるβ-フルクトフラノシダーゼの反応解析に始まった。1913年に、MichaelisとMentenは、酵素反応が以下の式に従うとして、酵素反応の初速度と基質濃度の関係を表す酵素反応速度式を発表した。ただし、下式におけるEは酵素、Sは基質、ESは酵素-基質複合体、Pは反応生成物をそれぞれ表す。また、 k_1 、 k_2 、 k_{-1} はそれぞれ速度定数である。



MichaelisとMentenの提案では、上式に示す反応の第一段階が迅速に平衡に達するという仮定に基づき反応速度式が導出された。しかし、この仮定が成立するのは限られた反応であることから、1925年にBriggsとHaldaneはこの考え方に修正を加え、より一般的な反応速度式を発表した。BriggsとHaldaneの提案では、酵素に対して基質が大過剰のときには、(エ)反応のごく初期を除きESの濃度はほぼ一定であるという仮定に基づき反応速度式が導出された。

(a) 下線部(ア)に関して、真核細胞においては嫌氣的条件下で、ピルビン酸を原料としてアセトアルデヒドを経る二段階の反応でエタノールが合成される。各段階の反応を触媒する酵素の名称を答えよ。

(b) 下線部(イ)に関して、酵素タンパク質の純度を調べるのに SDS-PAGE が一般的に用いられる。

(1) SDS および PAGE は何の略称であるかをそれぞれ答えよ。

(2) SDS-PAGE では、タンパク質を SDS および 2-メルカプトエタノールの存在下で加熱する。この処理を行うことで、タンパク質の立体構造によらず分子量の違いによりタンパク質を分離することが可能になる。その理由を答えよ。

(c) 下線部(ウ)に関して、酵素タンパク質が活性を示すためにはある一定のコンフォメーションを形成することが必要であり、酵素タンパク質は変性により失活する。極端な pH へのばく露は、酵素タンパク質の変性を引き起こす一因である。極端な pH へのばく露により酵素タンパク質が変性する理由を答えよ。

(d) 下線部(エ)の仮定に基づいて、Michaelis-Menten 式を導く過程を説明せよ。ただし、基質 S、酵素 E、酵素-基質複合体 ES、生成物 P の濃度をそれぞれ [S]、[E]、[ES]、[P] とし、全酵素濃度を $[E]_T$ とする。また、P の生成する反応の初速度を v_0 とする。Michaelis 定数 K_M および最大速度 V_{max} を下記のように定義する。

$$K_M = (k_1 + k_2) / k_1$$

$$V_{max} = k_2 [E]_T$$

(e) 阻害剤 A、阻害剤 B、および阻害剤 C はいずれも Michaelis-Menten 型酵素により触媒される反応の競合阻害剤である。以下の問いに答えよ。

(1) 阻害剤 A~C を一種類ずつ添加して、基質濃度 [S] と反応初速度 v_0 の関係を調べたところ、図 1 に示す結果が得られた。阻害剤 A~C のうち、阻害定数が最も大きいものはどれか、理由とともに答えよ。ただし、阻害剤濃度、酵素濃度は 3 つの実験で全て同じとする。

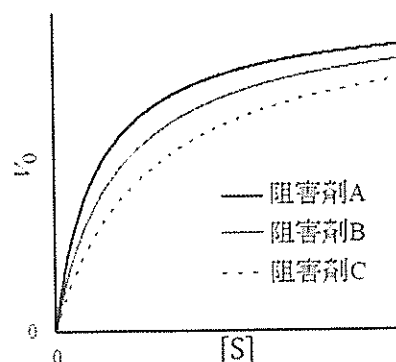


図 1 基質濃度 [S] と反応初速度 v_0 の関係

[次頁に続く]

(2) 図1をもとに作成したLineweaver-Burkプロットとして最も適切なものを図2の(i)～(iv)から選び、理由とともに答えよ。

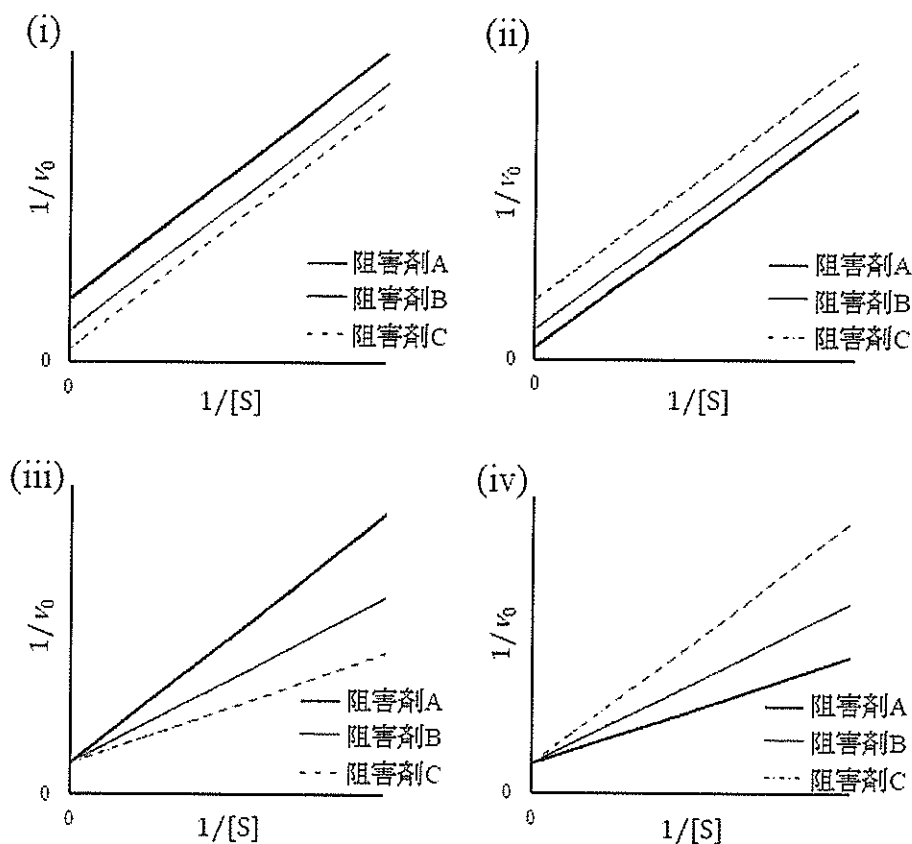


図2 Lineweaver-Burk プロット

(3) 阻害剤 A の濃度 $[A]$ を変えて酵素反応を行い、阻害剤 A 存在下での見かけの K_M である K_M^{app} を調べたところ、表1に示す結果が得られた。表1の結果を解答用紙のグラフ用紙にプロットせよ。また、阻害剤 A の阻害定数を K_i とするとき、本実験で用いた酵素の K_M および阻害定数 K_i の値を求めよ。有効数字を2桁とし、計算過程も示すこと。グラフには縦軸と横軸のタイトル名、単位および目盛りを明記すること。

表1 阻害剤濃度 $[A]$ と K_M^{app} の関係

$[A]$ [mmol/L]	5.0	10	15	20	30
K_M^{app} [mmol/L]	4.5	6.0	7.5	9.0	12

問2 以下の文章を読み、設問(a)～(f)に答えよ。

タンパク質の構造は、疎水効果を主として、極性残基間の相互作用などによって支配される。疎水効果とは非極性物質と水との接触をできるだけ(ア)しようとする効果である。ネイティブなタンパク質の3次元構造は水素結合などの(イ)結合により安定化されるが、その結合が切断されると容易に変性してしまう。1957年、AnfinsenはリボヌクレアーゼAを用いた以下の実験により、タンパク質は可逆的に変性でき、ネイティブな三次元構造に(ウ)的に折りたたまれることを示した。すなわち、タンパク質の(エ)により三次元構造が決まる。

リボヌクレアーゼAは124残基からなる一本鎖タンパク質で、8 mol/L尿素中2-メルカプトエタノールで(オ)すると4つの(カ)結合が切断され、高次構造が完全にほどける【図1-反応①】。しかし、尿素と2-メルカプトエタノールを除去し、pH 8で溶液を酸素にさらすと酵素活性が完全に回復し、物理的性質もネイティブなリボヌクレアーゼAと区別できないタンパク質が再生する【図1-反応②】。

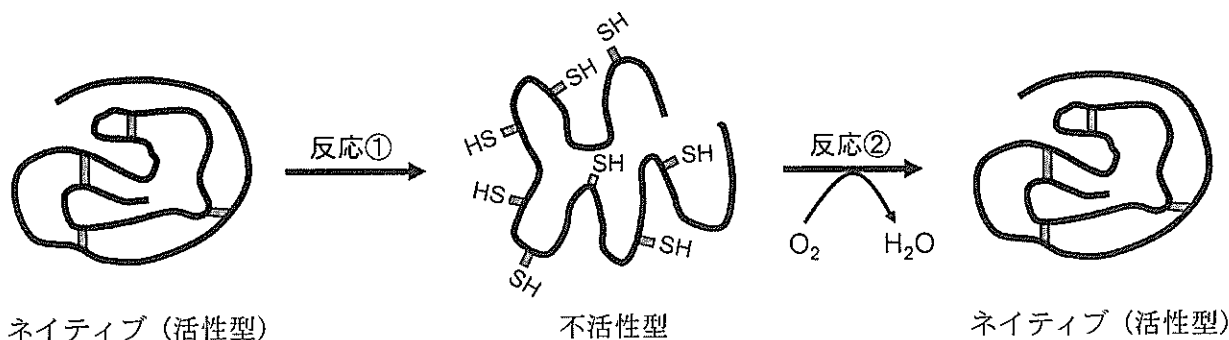


図1 リボヌクレアーゼAの変性・再生と構造の模式図

(a) 文中の(ア)～(カ)にあてはまる適切な語句を下記の語群から選んで答えよ。

語群：イオン、一次構造、大きく、還元、共有、酸化、ジスルフィド、自発、修飾、
小さく、二重、二次構造、非共有、不可逆

(b) 【反応②】に関して、尿素とメルカプトエタノールを同時に除去せず、最初にメルカプトエタノールのみを除いてpH 8で溶液を酸素にさらし、その次に尿素を除いた場合、リボヌクレアーゼAはどのような構造および活性をとると考えられるか。図1の書き方にならない、構造の模式図、およびその活性の有無について書け。

(c) 下線部に関して、球状タンパク質を構成する以下のアミノ酸の中で、(1) タンパク質の内部に存在する確率が高いと考えられるアミノ酸、および(2) タンパク質の表面に露出している確率が高いと考えられるアミノ酸に共通する特徴をそれぞれ答えよ。また、(1)および(2)にあてはまるアミノ酸を以下の四角の中から3つずつ選択せよ。

Arg、Ser、Leu、Lys、His、Phe、Val、Trp、Met、Glu

- (d) 真核生物は核をもち、その中に長大なゲノム DNA を保持している。DNA がヒストンタンパク質に巻き付き、コンパクトな形で収納されている。このことを実現するため、ヒストンタンパク質には DNA と結合するためのアミノ酸残基が多く含まれる。ヒストンタンパク質に多く含まれるアミノ酸を 2 つ挙げ、どのような相互作用で DNA と結合するか答えよ。
- (e) ゲルろ過クロマトグラフィーの原理について説明せよ。
- (f) 以下の酵素 (1) ~ (3) について、どの酵素に分類され、その代表的な基質が何であるか、それぞれ語群の中から選べ。

【酵素】

- (1) グルコース-6-リン酸イソメラーゼ
- (2) クエン酸シンターゼ
- (3) セルラーゼ

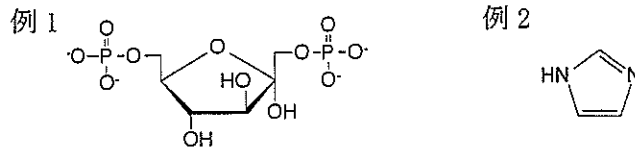
【分類群】

酸化還元酵素、転移酵素、加水分解酵素、脱離酵素、異性化酵素、合成酵素

【基質】

D-フルクトース 1, 6-ビスリン酸、D-フルクトース 6-リン酸、グルコース、
ピルビン酸、オキサロ酢酸、フマル酸、アミロース、 β -1, 4-グルカン、キシラン

問3 以下の文章を読み、設問(a)～(c)に答えよ。なお、化学構造を描く場合には、例1、2にしたがって描け。



分子生物学のセントラルドグマには、DNA の情報をもとにして RNA が合成される(ア)転写と、mRNA の情報をもとにしてタンパク質が合成される(イ)翻訳の2つのステップがある。転写、翻訳の基本的な仕組みは原核生物と真核生物でほとんど同じであるが、異なる点も多く存在する。例えば、真核生物の転写には原核生物にはない(ウ)RNA プロセッシングが含まれる。

- (a) 下線部(ア)に関して、以下の問いに答えよ。
- DNA を構成する4種類のヌクレオシドとRNA を構成する4種類のヌクレオシドの化学構造は非常に似ているが、大きく異なる2点が存在する。その2点の化学構造の違いを説明しなさい。説明に図を用いてもよい。
 - 細胞中で発現している mRNA を調べるためには、極低濃度の RNA を解析する手法が必要となる。極低濃度の RNA を解析する手法の例を一つ挙げ、その手法を用いることで極低濃度の RNA が解析可能となる理由を答えよ。
 - RNA ポリメラーゼが結合するプロモーター領域は、ゲル電気泳動法を応用したフットプリント法により推測することができる。この方法により、RNA ポリメラーゼの結合部位が推測可能となる理由を答えよ。
- (b) 下線部(イ)に関して、以下の問いに答えよ。
- tRNA 中に含まれる配列でコドンと対になる3塩基の名称を答えよ。
 - tRNA や mRNA には4種類の典型的なヌクレオシド以外に、これらが化学的に修飾されたヌクレオシドが含まれる。(i)～(iii)のヌクレオシドの化学構造を例にならって描け。
(i) *N*⁶-メチルアデノシン (ii) 2'-*O*-メチルグアノシン (iii) 2-チオウリジン
 - 原核生物のタンパク質の翻訳はメチオニンで始まるが、翻訳開始にはアミノ基が化学修飾されたメチオニンが用いられる。翻訳開始時に用いられる当該メチオニンの化学構造を例にならって描け。
- (c) 下線部(ウ)に関して、以下の問いに答えよ。
- 原核生物の mRNA と異なり、真核生物の mRNA は、RNA プロセッシングにより、5'末端、3'末端が修飾されている。5'末端、3'末端に受けた修飾の名称をそれぞれ答えよ。
 - ニワトリ卵白アルブミンをコードする DNA とその mRNA をハイブリダイズさせた際の電子顕微鏡写真と、その解釈のための模式図を図1に示す。複合体の電子顕微鏡写真に示されるように、一般に真核生物の成熟 mRNA と鋳型 DNA からなる複合体は、二本鎖領域と DNA 部からなるループ領域を形成する。その理由を答えよ。

著作権の関係で掲載しておりません

図 1. ニワトリ卵白アルブミンをコードする DNA とその mRNA をハイブリダイズさせた際の(上図)電子顕微鏡写真と、(下図)その解釈のための模式図。下図中の 1～7 は DNA(実線)と mRNA(破線)の二本鎖領域、I～VIIは DNA ループ領域を表す。 *Sci. Am.* 244(5), 61(1981)より抜粋、改編