

2009年8月27日実施

2010年度立命館大学大学院理工学研究科
博士課程前期課程
入学試験問題（専門科目）

応用化学型

【注意事項】

1. 解答は問題番号1、2、3・・・ごとに解答用紙1枚を使用すること。
2. 解答用紙には専攻名、課程、受験番号、氏名、問題番号を解答用紙すべてに記入すること。
3. 無記名答案は無効、問題用紙および解答用紙は持ち帰らないこと。
4. 解答用紙はホッチキス止めしてあるので、はずさないこと。
5. 専門科目の選択方法
問題用紙が事前に届け出ている型の問題であるか確認し、以下のような専門科目の選択方式に従って解答してください。

応用化学型：物理化学、無機化学、分析化学、有機化学、微生物学、生物化学、分子生物学
の7問から3問選択。

6. 専門科目試験時間

- 数学科型・物理型 13:00～15:00(120分)試験時間中の途中退室は認めない。
数学科型・物理型以外 13:00～16:00(180分)試験時間中の途中退室は認めない。

立命館大学大学院理工学研究科（博士課程前期課程）

[専門科目] 応用化学型

1. 物理化学

以下の〔1〕～〔4〕の問題のうち3問を選択して解答せよ。貸与の電卓を用いてよい。

〔1〕水 1 molが0.10 MPaで温度(T)上昇とともに固体→液体→気体と変化するときGibbs関数(G_m)がどのように変化するか（増加するのか減少するのか、直線的か上に凸の曲線か等）、縦軸に G_m 、横軸に T をとって図示せよ（縦軸の数値は記入する必要はない）。ただし図示に必要な説明も記述せよ。

〔2〕以下の設問(1)(2)に答えよ。

(1) エントロピーとエンタルピーの定義(式)を示せ。

(2) 1.00 molのエタノールを250 Kから330 Kまで加熱したときのエンタルピーとエントロピーの変化を計算せよ。ただし、常圧下のエタノールの定圧熱容量(C_p)は

$$C_p / (\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}) = 54.18 + 10.03 \times 10^{-3}(T/\text{K}) - 9.45 \times 10^{-5}(T/\text{K})^2 \quad \text{である。}$$

〔3〕理想気体の速さ分布 $f(v)$ は下式で表される。ここで、 M, R, T は、それぞれ分子量、ボルツマン定数、熱力学温度である。すなわち、 $f(v)$ は v から $v+dv$ の速さをもつ確率を表す。

(1) この式を用いて、平均二乗速さを求める式を導け。

(2) 最も確率の大きい速さ(最確速さ)を式で表せ。必要であれば、公式を用いてよい。

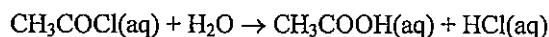
$$f(v) = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp\left(-\frac{Mv^2}{2RT} \right)$$

公式：

$$\int_0^{\infty} x^{2n+1} e^{-ax^2} dx = \frac{n!}{2a^{n+1}} \quad (n \text{ は正の整数})$$

$$\int_0^{\infty} x^{2n} e^{-ax^2} dx = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2n-1)}{2^{n+1} a^n} \left(\frac{\pi}{a} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (n \text{ は正の整数})$$

〔4〕塩化アセチルの加水分解反応：



は2分子反応である。

(1) 反応速度式を書け。ただし、用いた記号はすべて定義を明記すること。

(2) 上記反応を例に、「擬一次反応」の概念を解説しなさい。具体的には、擬一次反応の速度式とその成立条件を示すこと、および「擬一次反応」は反応次数の決定にいかん利用できるかを解説しなさい。

立命館大学大学院理工学研究科（博士課程前期課程）

[専門科目] 応用化学型

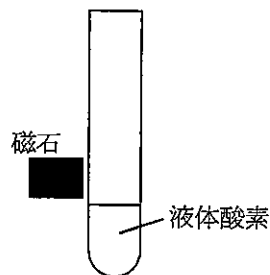
2. 無機化学

- [1] 1モルのNaCl結晶の格子エネルギー U は次式で与えられる。この式から反発係数 B を消去して、 U の理論値を求める式を導く。

$$U = -\frac{N_A M_{\text{NaCl}} e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{N_A B e^2}{r^n}$$

ここで、 N_A はアボガドロ定数、 M_{NaCl} はNaCl構造のMadelung定数、 e は電気素量、 ϵ_0 は真空の誘電率、 r は Na^+-Cl^- の距離、 n はBorn指数、である。

- (1) r が平衡距離 r_0 ($r=r_0$)にあるとき、 U は最小値（極小値）を示す。このとき、 r_0 を含む B の式を求めよ。計算過程も示せ。
 - (2) 上記(1)の結果を用いて、 B を含まない U の式を求めよ。計算過程も示せ。
- [2] 水素原子について Schrödinger 波動方程式を解いて得られる原子軌道関数に含まれる3つの量子数の名称と、それぞれの量子数がとりうる値の範囲を答えよ。また、第4周期の元素はK、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、As、Se、Br、Krであるが、これらの電子配置を水素原子の原子軌道を用いて解釈したとき、量子数の組み合わせによって3つのグループに分類できる。第4周期の元素をそのようにして3グループに分けよ。その分類の根拠とした量子数の組み合わせも答えよ。
- [3] O_2 分子の基底状態の分子軌道準位図と電子配置を描き、結合次数を答えよ。また、下図の様な磁石を用いた実験を行った場合に液体酸素がどのような挙動をするかを予想し、電子配置からわかる知見を用いてその理由を説明せよ。なお、 O_2 分子の基底状態の電子配置は温度によって変化しないものとする。



- [4] 内部軌道錯体と外部軌道錯体とは何か。また両錯体の具体例も示せ。

立命館大学大学院理工学研究科（博士課程前期課程）

[専門科目] 応用化学型

3. 分析化学

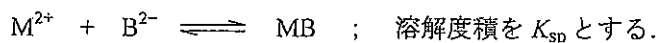
- [1] $0.0500 \text{ mol dm}^{-3}$ 炭酸ナトリウム水溶液 10.00 cm^3 に $0.1000 \text{ mol dm}^{-3}$ 塩酸 $x \text{ cm}^3$ を滴下していく実験（中和滴定）を行った場合、滴定途中の溶液中の水素イオン濃度 $([\text{H}^+])$ は以下のような 4 次方程式の解として得られる。

$$[\text{H}^+]^4 + a[\text{H}^+]^3 + b[\text{H}^+]^2 + c[\text{H}^+] + d = 0$$

係数 a, b, c, d を x, K_{a1}, K_{a2}, K_w を用いて表現せよ。

ただし、炭酸の第一酸解離定数を K_{a1} 、第二酸解離定数を K_{a2} とし、水のイオン積を K_w とする。また、水の解離を考慮すること。

- [2] 二塩基酸 H_2B は水溶液中で一部解離して B^{2-} となり、以下のような平衡反応に従って金属イオン M^{2+} と難溶性の沈澱を生じる。



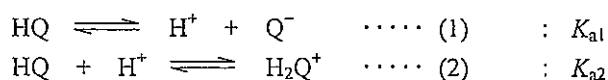
H_2B の第一、第二酸解離定数を K_{a1}, K_{a2} として、 MB のモル溶解度 (S) を溶液中の水素イオン濃度 $([\text{H}^+])$ を含む式で示せ。

解答は、 $S = f(K_{a1}, K_{a2}, K_{sp}, [\text{H}^+])$ の形式で示すこと。また、水の解離は無視すること。

- [3] 8-オキシキノリン（オキシシン）は、金属イオンの溶媒抽出に利用されるキレート剤の一つである。そこで、オキシシンがクロロホルムと水の間で分配されるときその分配比 D について考える。

オキシシンは、水溶液中で (1), (2) 式で示すような 2 つの解離平衡があり、それぞれの酸解離定数を K_{a1}, K_{a2} とする。また、 HQ が水からクロロホルム相へ抽出されるときの分配係数を K_D とする。

- (1) オキシシンは中性の分子 (HQ) のみがクロロホルム相へ抽出され、クロロホルム中では解離平衡やその他の反応は存在しないものとしたとき、与えられた定数と水相の水素イオン濃度を用いてオキシシンの分配比 D を示せ。



- (2) $K_{a1} = 1 \times 10^{-5}$, $K_{a2} = 1 \times 10^{-10}$ として、 $\log D$ と pH の関係を図示せよ。

グラフはフリーハンドで作成し、適当な目盛りと特徴点を示すこと。また、特徴点を求めたときの計算過程も示すこと。

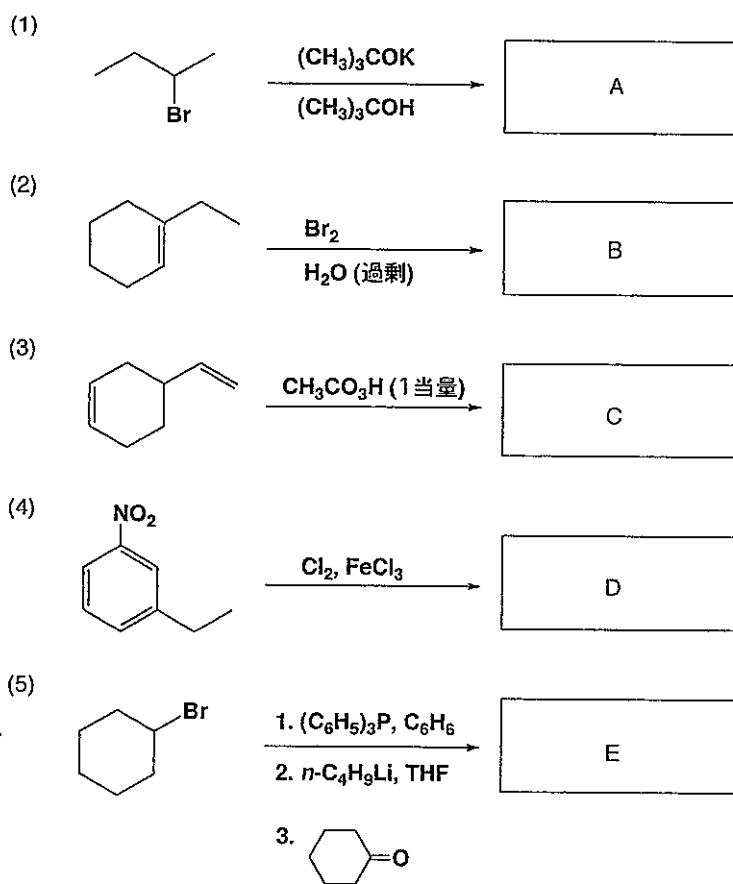
立命館大学大学院理工学研究科（博士課程前期課程）

[専門科目] 応用化学型

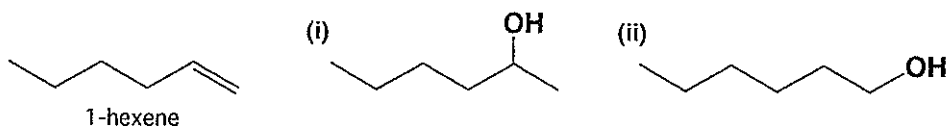
4. 有機化学 （4. 有機化学 の設問は 3 ページあります。[1] は 4. 有機化学を選択した全員が解答し、[2] または [3] はいずれか 1 問を選択して解答して下さい。）

[1]

(a) 次の反応で得られる主生成物の構造 (A~E) を書け。ただし、主生成物が 2 つ以上ある場合は、それらを併記せよ。立体構造を区別する必要がある場合は、違いを明確にして構造を示せ。



(b) 1-ヘキセンを出発原料として、以下のアルコール (i, ii) を主生成物として得る条件をそれぞれ示せ。



立命館大学大学院理工学研究科（博士課程前期課程）

[専門科目] 応用化学型

4. 有機化学（4. 有機化学の設問は3ページあります。[1]は4. 有機化学を選択した全員が解答し、[2]または[3]はいずれか1問を選択して解答して下さい。）

[2] 各種分光法および分子構造に関する以下の(a)～(f)の問いに答えよ。

(a) ブタン酸（慣用名：*n*-酪酸）の¹H-NMRスペクトルを予測し、その概略図を描くとともに、各ピークがどの水素に対応するかを示せ。その際、化学シフト値、*J*値、および積分値の厳密な値は考慮しなくてもよいが、各ピークの位置関係（化学シフト値の大小）、およびピークの分裂パターンがはっきりとわかるように描くこと。ただし、NMR装置は十分に分解能が高く、非等価なHのカップリングがすべて見えるものとする。また、C2に結合した水素とC3に結合した水素との*J*値 J_{23} と、C3に結合した水素とC4に結合した水素との*J*値 J_{34} とは、 $J_{23} < J_{34}$ の関係にあるものとして分裂様式を考えよ。

(b) ブタン酸のIRスペクトルには3000 cm⁻¹付近と1700 cm⁻¹付近とに特徴的な吸収が現れる。それぞれどのような振動に起因するピークであるか。例にならって答えよ。

（例：アミノ基のN-H結合の変角振動）

(c) 上の(b)の二つのピークのうち、いずれか一方は、他方に比べて、よりブロード（幅広）なピークである。どちらのピークがよりブロードであるか、また、ブロードになる理由は何か、簡潔に述べよ。

(d) ブタン酸のMSスペクトル（EI法：電子イオン化法）では、最も強度の強いフラグメントイオンピークは $m/z=60$ に観測される。ブタン酸の分子イオンから、どのようにして $m/z=60$ のフラグメントイオンが生成するか、その機構を示す式を書け。その際、必ず電子対の流れを示す矢印、およびフラグメント化で同時に生成する中性分子も式中に示すこと。

(e) ブタン酸の2位の水素1個を臭素で置換した化合物には立体異性体が存在する。すべての立体異性体のFischer投影式を示すとともに、すべての立体中心に、*R*、*S*表記法にもとづき、*R*もしくは*S*の記号を記入せよ。

(f) 上の(e)のいずれの立体異性体も、そのMSスペクトルには小さいながらも分子イオンピークが $m/z=166$ に観測され、さらに $m/z=168$ にも分子イオンピークとほぼ同じ大きさのピークが観測される。 $m/z=168$ のピークが観測される理由を簡潔に述べよ。

立命館大学大学院理工学研究科（博士課程前期課程）

[専門科目] 応用化学型

4. 有機化学 （4. 有機化学の設問は3ページあります。[1]は4. 有機化学を選択した全員が解答し、[2]または[3]はいずれか1問を選択して解答して下さい。）

[3]

(a) ポリ酢酸ビニルを経由するポリビニルアルコール (PVA) の合成について下記の問いに答えよ。

(a-1) アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を開始剤として酢酸ビニルをラジカル重合を行う場合の素反応 (開始反応, 成長反応, 停止反応) を化学反応式で示せ。

(a-2) 一般にポリマーは対応するモノマーを重合することで合成されるが、PVA の場合は対応するモノマー (ビニルアルコール) からではなくポリ酢酸ビニルの加水分解反応により通常は合成される。なぜ、PVA はビニルアルコールの重合により合成されないのか、化学式を用いながら理由を述べよ。

(b) ポリプロピレンの構造と物性について下記の問いに答えよ。

(b-1) イソタクチックポリプロピレンとアタクチックポリプロピレンの5連子 (モノマー単位が5個分) の構造を立体化学が分かるように示せ。

(b-2) イソタクチックポリプロピレンとアタクチックポリプロピレンの物性の違いについて述べよ。

立命館大学大学院理工学研究科（博士課程前期課程）

[専門科目] 応用化学型

5. 微生物学

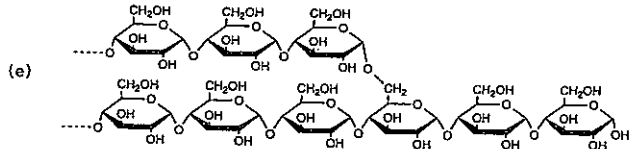
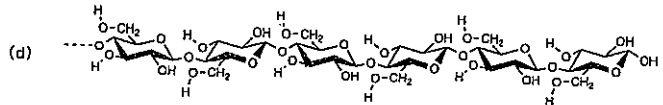
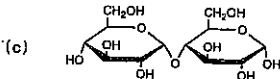
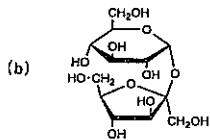
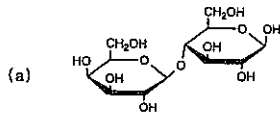
立命館大学大学院理工学研究科（博士課程前期課程）

〔専門科目〕 応用化学型

6. 生物化学

(6.(生物化学)の設問は, [1]と[2]の2ページにわたります。すべてに解答してください。)

[1] 以下の問いに答えよ。



(1) 上記の(a)–(e)は糖類の構造を示している。(a)–(e)の中から3つの糖類を選び、その糖類に最も相応しい名称をそれぞれ記せ。但し、3つ以上を選んで答えた場合は、減点するので注意すること。

(2) (1)で選んだ3つの糖類の加水分解反応を触媒する酵素の名称をそれぞれ記せ。

(3) (a)から(e)の糖類を加水分解すると、(a)–(e)に共通の成分として含まれている、ある単糖(A)が生成する。この単糖(A)の名称を記せ。

(4) 単糖(A)の代謝について述べた以下の文章を読み, [ア]から[エ]に入る相応しい化合物名および数値を答えよ。

激しく運動中の筋肉組織の細胞中においては、1分子の単糖(A)が、最終的に、カルボン酸である [ア] 2分子へ変換され、その変換反応の間に、正味[イ]分子の ATP が生成する。一方、嫌氣的条件下において、単糖(A)を炭素源としてパン酵母を培養すると、1分子の単糖(A)が、最終的に、2原子の炭素を含む化合物 [ウ] 2分子へ変換され、その変換反応の間に、正味[エ]分子の ATP が生成する。

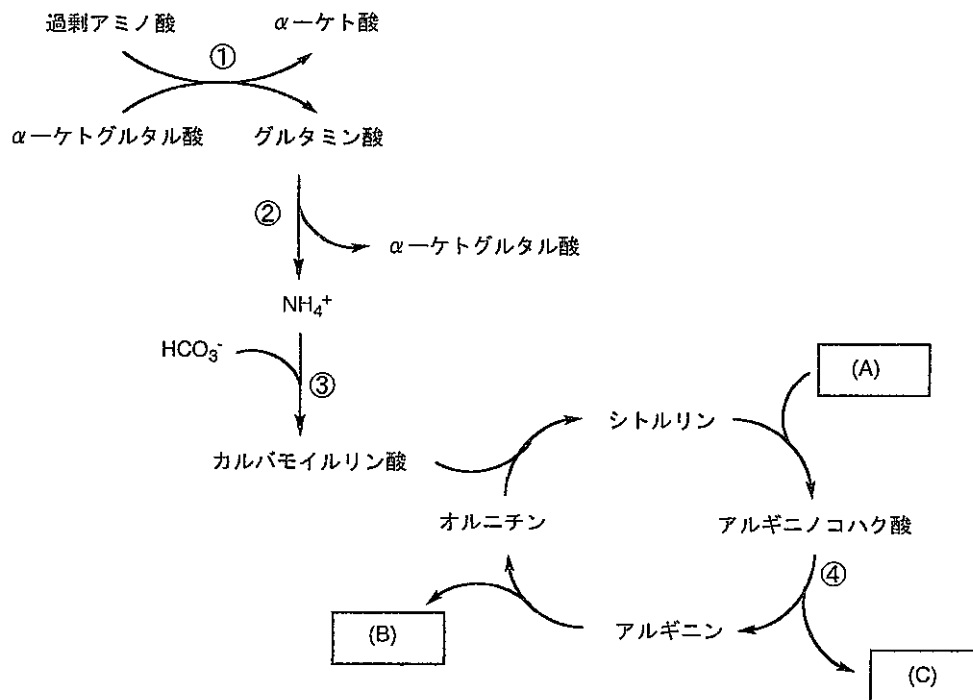
(5) (4)の文章では、筋肉組織およびパン酵母における単糖(A)の代謝について述べられているが、これらの代謝において [ア]と[ウ]がそれぞれ生成することの生理的意義について述べよ。

(生物化学) 続き

6. 生物化学

[2] 以下の問いに答えよ。

ヒトにおいては、食餌タンパク質由来のアミノ酸が、ほとんどのアミノ基の供給源になっている。新たなアミノ酸やその他の含窒素化合物の合成に再利用されない過剰アミノ酸は、下記に示す経路により代謝されてから排泄される。



- (1) アミノ基転移反応①を触媒する酵素が要求する補酵素名を答えよ。
- (2) 酸化的脱アミノ反応②を触媒する酵素の名称とそれが要求する補因子を答えよ。
- (3) カルバモイルリン酸シンターゼ I の触媒作用により、2分子の ATP を消費してアンモニアと HCO_3^- からカルバモイルリン酸が生成する反応③を化学式で示せ。ただし、カルバモイルリン酸は構造式で表せ。
- (4) 図中の (A) および (B) に該当する化合物それぞれの名称と構造式を記せ。
- (5) アルギニノコハク酸の分解④で生じる分子 (C) は何か。また、この分子がリンゴ酸を経てオキサロ酢酸に変換される代謝系路は何とよばれるか。
- (6) (B) の合成は主としてどの器官で行われているか。また、なぜアンモニアを (B) に変換して排泄する必要があるのか述べよ。

立命館大学大学院理工学研究科（博士課程前期課程）

[専門科目] 応用化学型

7. 分子生物学

[1] 次の文章を読んで、以下の問いに答えよ。

20世紀半ばにワトソンとクリックによってDNAの二重らせん構造が発見され、さらにこの構造の特徴から、複製の機構として半保存的複製モデルが提唱された。①半保存的複製モデルの正しさは後に実験的に証明された。一方、コーンバーグのグループは、大腸菌から②DNAポリメラーゼを発見し、試験管内で酵素を用いてDNAを合成できることを示した。DNAポリメラーゼの活性を試験管内で調べることで、③DNAポリメラーゼは5' → 3'の方向のみにDNAを合成すること、④DNAポリメラーゼ自身ではDNAの合成を開始できないことが分かった。

- 問1 下線部(1)に関して、半保存的複製モデルを証明するにはどのような実験を行えばよいか。実験方法とその実験から得られる結果を具体的に述べよ。
- 問2 下線部(2)のDNAポリメラーゼを利用して行う次の方法についてそれぞれ説明せよ。
- (a) PCR法
- (b) ジデオキシ法（サンガー法）
- 問3 下線部(3)に関して、細胞内ではリーディング鎖とラギング鎖を複製する方法が異なる。それぞれの鎖の合成方法を違いが分かるように説明せよ。
- 問4 下線部(4)は、DNA合成の鋳型DNAと基質のデオキシヌクレオチドが存在していても、DNAポリメラーゼはDNAを合成できないことを表している。DNAポリメラーゼが、DNA合成開始に必要とするもの、細胞内でそれが合成されるしくみを述べよ。
- 問5 線状DNAを複製する場合には、複製のたびにDNA末端が短縮されていくと予想される。そのように予想される理由を説明せよ。さらに、真核生物の染色体DNAは線状であるが、末端の短縮を防ぐしくみが働いている。そのしくみを説明せよ。

[2] 以下の問いに答えよ。

- 問1 RNAの種類を3種類あげ、その特徴を述べよ。
- 問2 遺伝子上の「プロモーター」の役割について述べよ。
- 問3 遺伝子上の「オペレーター」の役割について述べよ。
- 問4 「フィードバック抑制」について説明せよ。
- 問5 「点変異」と「フレームシフト変異」の違いについて説明せよ。