

2010年2月11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

以下の設問 [1] ~ [4] から 2問 選択して答えよ。

[1] 次式であらわされる相律を導け。

$$F = C - P + 2$$

またこの式の  $F, C, P$  はそれぞれ何を表すか。

[2] 平衡定数  $K$  と標準状態での反応の Gibbs 自由エネルギー  $\Delta G^\circ$  は次式で関係づけられる。

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

この式を溶液中の化学ポテンシャル  $\mu$  を濃度  $x$  に関係づける次式をもとに導け。

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln x$$

( $A + 2B \rightarrow C + D$  の (平衡) 反応を例にして導いて良い。)

[3] ファンデルワールスは実在気体の近似的な状態方程式として、以下の式を提案した。

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - a \left( \frac{n}{V} \right)^2$$

ここで、 $a, b$  は定数であり、他は慣用的に用いられるパラメータである。

- (1) 右辺第1項の物理的な解釈(根拠)を述べよ。
- (2) 分子間の引力的相互作用が無視できるとき、上式をさらに簡素化せよ。
- (3) ファンデルワールス式が与える等温線の特徴を解説せよ。

[4] 次の文中の (ア) から (カ) に当てはまる数式あるいは文字・記号を書け。

ある分解反応 (反応次数 2) の半減期を求める。反応物 A の初濃度は  $a$  ( $\text{mol/dm}^3$ )、速度定数を  $k_2$  として、分解反応の半減期を求める。時間  $t$  の後、A の  $x$  ( $\text{mol/dm}^3$ ) が分解していたとすると、

$$\frac{dx}{dt} = (\text{ア})$$

が成り立つ。これを積分すると、

$$\int_0^x \frac{dx}{(\text{イ})} = \int_0^t (\text{ウ}) dt$$

これを解くと、 $t$  と  $x$  の関係式 (エ) が得られる。半減期  $\tau$  では、 $x = (\text{オ})$  になるので、

$$\tau = (\text{カ})$$

が得られる。

# 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] 分子に対する代表的な混成軌道を3種類挙げ、それぞれについて説明せよ。また、それぞれの混成軌道を有する分子の例も示せ。

[2]  $\text{Na}^+$  (イオン半径: 0.96 Å) と  $\text{Ca}^{2+}$  (イオン半径: 0.99 Å) の水和エネルギーはそれぞれ  $-406 \text{ kJ mol}^{-1}$  と  $-1577 \text{ kJ mol}^{-1}$  であり、イオン半径はほぼ同じにも関わらず、水和エネルギーは大きく異なっている。この理由を定性的に説明せよ。

[3] ド・ブロイの物質波の理論を拡張したシュレーディンガー方程式は、次の式で示される。

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \Psi = 0$$

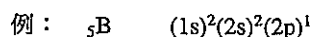
(1) この式は、シュレーディンガー方程式以外に、人名を用いない名称でも呼ばれている。人名を用いない、その名称を答えよ。

(2)  $\Psi$ 、 $m$ 、 $h$ 、 $E$ 、 $V$  はそれぞれ何を示すか。

(3)  $|\Psi|^2$  はどんな量に関係するか。

(4)  $\Psi_{311}$  と書くとき、311 は何を意味するか。

[4] 次の原子の基底状態における電子配置を例にならって書け。



(1)  ${}_{16}\text{S}$

(2)  ${}_{20}\text{Ca}$

(3)  ${}_{24}\text{Cr}$

(4)  ${}^{13}\text{C}$

(5)  ${}_{48}\text{Cd}$

# 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

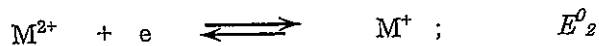
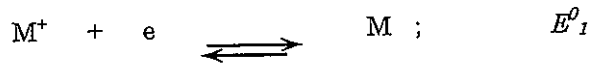
### 3. 分析化学

[I] 難溶性塩  $\text{CaF}_2$  の酸性溶液中でのモル溶解度 ( $s \text{ mol/L}$ ) を、以下の手順で計算せよ。以下の問いでは、水の解離を無視し、 $[\text{OH}^-] \gg [\text{Cl}^-]$  が成立する範囲で考えるものとする。また、フッ化カルシウムの溶解度積を  $K_{sp}$ 、フッ化水素の酸解離定数を  $K_a$  とする。

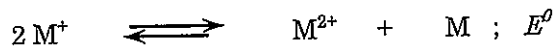
(1) フッ化水素は弱酸であり、その水溶液中での解離度は溶液の pH に依存する。 $2c \text{ M} \cdot \text{HF}$  溶液と  $2c \text{ M} \cdot \text{HCl}$  とをそれぞれ  $500 \text{ mL}$  ずつ混合して  $1 \text{ L}$  の溶液としたとき、溶液中に存在する水素イオンとフッ化物イオンそれぞれの濃度を求めるための式を示せ。 $f(K_a, c, [\text{H}^+]) = 0$ 、 $g(K_a, c, [\text{F}^-]) = 0$  のような形式で示すこと。

(2)  $c \text{ M} \cdot \text{HCl}$  溶液におけるフッ化カルシウムのモル溶解度を計算せよ。 $s = f(K_a, K_{sp}, c, [\text{H}^+])$  の形で示せ。

[II] 2種類の電荷をもつ金属イオンの溶液では、下に示すような2段階の酸化還元反応が存在する。



このような場合、中間の電荷を示すイオン ( $\text{M}^+$ ) の溶液では、自発的に下の反応式のような不均化反応が進行することがある。



$E^{\circ}_1, E^{\circ}_2, E^{\circ}$  は、それぞれの反応の標準酸化還元電位を示し、以下の設問では、気体定数  $R$ 、ファラデー定数  $F$ 、測定温度を  $T$  を用いよ。

(1) この不均化反応の平衡定数を示せ。

(2) 反応  $\text{M}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{M}$  の標準酸化還元電位 ( $E^{\circ}$ ) を  $E^{\circ}_1$  と  $E^{\circ}_2$  を用いて示せ。

(3) この金属イオン溶液が不均化し平衡に達したとき、 $\text{M}^{2+}$  の濃度は  $c \text{ M}$  であった。このときの  $\text{M}^+$  の濃度を示せ。

[III] 紫外-可視光の吸収量と吸収媒質の光路長や吸収物質の濃度との関係は、ランベルト-ベールの法則として知られている。この法則によれば、吸収物質のモル濃度に対して吸光度をプロットすると直線関係を示すことになる。しかし、実際の化学系では広い濃度範囲にわたって直線関係を示さないことがしばしば見受けられる。これは「ランベルト-ベール則からのずれ」と呼ばれているが、この現象の原因を説明せよ。

立命館大学大学院理工学研究科（博士課程前期課程）

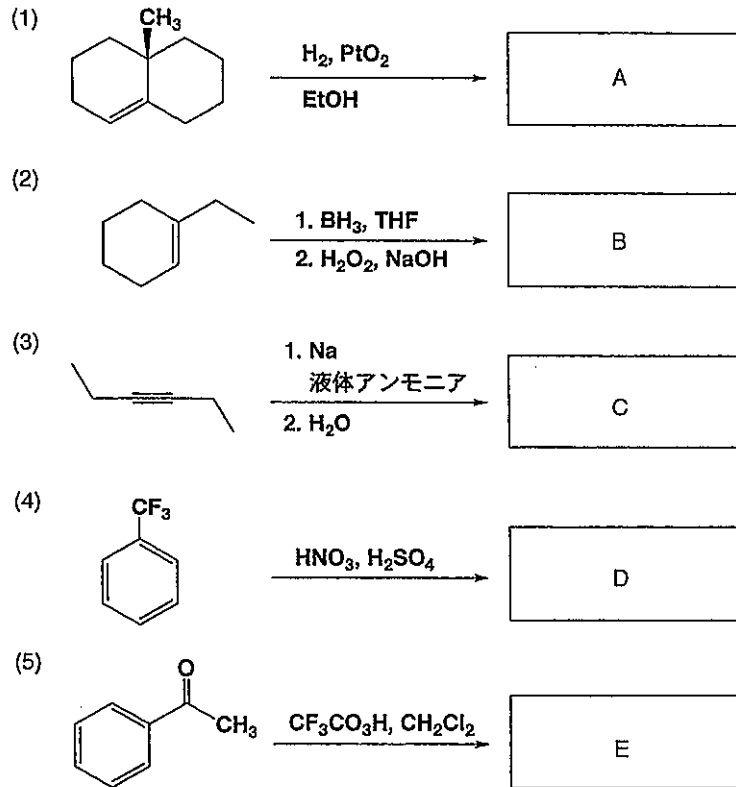
[専門科目] 応用化学型

4. 有機化学

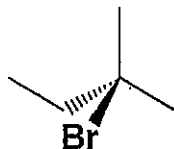
(4. 有機化学の設問は3ページあります。[1]は4. 有機化学を選択した全員が解答し、[2]、[3]はいずれか1問を選択して解答してください。)

[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) 2-ブromo-2-メチルブタン (下の構造式) を (a) *tert*-ブチルアルコール中で *tert*-ブトキシドを用いた場合、(b) エタノール中でエトキシドを用いた場合、異なる主生成物が得られる。それぞれの主生成物の構造式を示し、理由を述べよ。



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〕、〔3〕はいずれか1問を選択して解答してください。）

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

- （a） 3-メチル-3-ペンタノールの構造式を示せ。
- （b） 3-メチル-3-ペンタノールの  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルを予測し、その概略図を描くとともに、各ピークを帰属せよ。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。また、ヒドロキシ基の H は最も低磁場に観測されるものとする。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が、基準物質の TMS および不純物の水のピークを描く必要はない。
- （c） 3-メチル-3-ペンタノールの IR スペクトルには、 $3400\text{cm}^{-1}$  付近にヒドロキシ基に起因するブロード（幅広）な吸収が観測される。このピークがブロードである理由を簡潔に述べよ。
- （d） 3-メチル-3-ペンタノールの MS スペクトル（EI（電子イオン化）法）に観測されると予想されるフラグメントイオンピークのうち、 $m/z=87$ ,  $84$ ,  $73$ , および  $69$  にピークを与えるカチオンもしくはラジカルカチオンの構造をそれぞれ示せ。
- （e） 3-メチル-3-ペンタノールのヒドロキシ基の位置が2位となったもの、すなわち3-メチル-2-ペンタノール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  $S$  の記号をつけよ。
- （f）（e）で示した3-メチル-2-ペンタノールのすべての立体異性体に、①, ②, ③・・・と記号を付した上で、互いにエナンチオマーの関係にあるものの組み合わせ、および互いにジアステレオマーの関係にあるものの組み合わせを、それぞれ記号を用いて（「①と②」、「①と③」、・・・のように）すべて示せ。
- （g） 3-メチル-3-ペンタノールと 3-メチル-2-ペンタノールの IR スペクトルは、互いにきわめて良く似たものとなるが、 $1400\text{cm}^{-1}$  付近から  $900\text{cm}^{-1}$  付近には違いが認められる。この領域は一般に何と呼ばれているか。

# 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]、[3]はいずれか1問を選択して解答してください。）

[3]

(a) AIBN を用いてスチレンをラジカル重合する。開始反応（一次ラジカル生成および成長ラジカル生成反応）、成長反応、停止反応（不均化および再結合）の3つの反応をそれぞれ化学反応式で示せ。

(b) ポリエチレンは高圧法と低圧法とよばれる方法で合成することができる。両重合法とそれらから得られるポリマーについて下記の三点を比較して述べよ。

- 1) それぞれの方法の特徴（触媒や重合様式）
- 2) 得られるポリマーの構造上の特徴
- 3) 得られるポリマーの物性

(c) 表1にいろいろな高分子の熱物性を示す。

- 1) 各ポリマーの構造を示せ。
- 2) 表中の高分子が下記（ア）、（イ）のような種々の用途で利用され、文中に述べたような性質を示す理由を表1のデータから各ポリマーの物性と関連づけて説明せよ。この際、表中のデータの他に結晶領域、非晶領域、固体構造、結晶性、非晶性、結晶化度、弾性（率）、ガラス状態、ゴム状態、熔融状態などのキーワードを適当に組み合わせて説明せよ。

(ア) PVAc はチューインガムの基材（ガムベース）として利用される。PMMA はガムベースとしては利用できないが、アクリル樹脂として透明な窓板や樹脂製の水槽などに利用できる。

(イ) ポリエステル繊維（ポリエチレンテレフタレート）やナイロン繊維（ナイロン-6）でできた衣服に100℃程度でアイロンをかけるとシワが伸び折り目がつく。

表1 いろいろな高分子の熱物性

| 高分子の名称             | $T_g$ (°C) <sup>a)</sup> | 融点 (°C)         |
|--------------------|--------------------------|-----------------|
| ポリメタクリル酸メチル (PMMA) | 105                      | - <sup>b)</sup> |
| ポリ酢酸ビニル (PVAc)     | 29                       | - <sup>b)</sup> |
| ポリエチレンテレフタレート      | 69                       | 267             |
| ナイロン-6             | 50                       | 225             |

a) ガラス転移点, b) 融点は観察されない

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

5. 微生物学

[1] 細菌の培養に関する次の問いに答えよ。

- (1) 液体培養法と固体培養法について、各々の培養法の特徴を比較しながら説明せよ。また、あるサンプルから種々の微生物を分離するのにどちらの培養法が適しているかを、理由とともに述べよ。
- (2) 集積培養法と連続培養法について、各々の培養法の概略を説明せよ。また、各々の培養法がどのような目的に適しているかを述べよ。

[2] 微生物に関して次の問いに答えよ。

- (1) 微生物の分類を分かりやすく説明せよ。
- (2) 微生物の細胞構造をグラム染色に基づいて説明せよ。
- (3) 微生物の特徴を動物や植物と比較しながら解説せよ。
- (4) 有用微生物について種名・属名を挙げ解説せよ。
- (5) 微生物の育種について具体的方法を挙げ説明せよ。

# 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

### 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。

以下のプリンヌクレオチドおよびピリミジンヌクレオチドの生合成の概説を読み、下記の問いに答えよ。

プリンヌクレオチドの生合成は、糖類の[ 1 ]とアミノ酸[ 2 ]から 5-ホスホ-β-D-リボシルアミンが生じる反応から始まる。途中、アミノ酸として、再度、[ 2 ]と[ 3 ]と[ 4 ]が利用され、まず、基本となる IMP が合成される。[ 3 ]は、唯一光学異性体の存在しないアミノ酸である。その後、アミノ化反応とリン酸化反応を経て (a)2 種類のプリンリボヌクレオシド三リン酸が生じる。一方、ピリミジンヌクレオチドの生合成は、アミノ酸である[ 4 ]とリン酸化合物[ 5 ]から[ 6 ]が生じる反応から始まる。この反応を触媒する(b)[ 酵素名 ]は、(c)基質である[ 4 ]の濃度に対して S 字型の反応速度曲線を示す。この生合成系では、[ 1 ]は塩基部分のオロト酸が生成した後にリボース源として取り込まれる。その後、リン酸化反応およびアミノ化反応を経て、(d)2 種類のピリミジンリボヌクレオシド三リン酸が生じる。こうして合成されたリボヌクレオシド三リン酸は RNA 合成の原料となる。DNA の合成原料であるデオキシリボヌクレオシド三リン酸は、(e)[ 酵素名 ]がリボヌクレオシド三リン酸に作用し、デオキシリボヌクレオシド三リン酸が生成した後、リン酸化反応により合成される。

問1. [ 1 ]から[ 6 ]に入る化合物名として最も適当なものを答えよ。(略号でも良い)

問2. 下線部(a)の2種類のプリンリボヌクレオシド三リン酸の名称を略号で答えよ。(inosine monophosphate ----→略号 IMP)

問3. 下線部(d)の2種類のピリミジンリボヌクレオシド三リン酸の名称を略号で答えよ。(inosine monophosphate ----→略号 IMP)

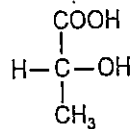
問4. 下線部(b)[ 酵素名 ]に入る最も適当な酵素名を答えよ。

問5. 下線部(c)のような特徴を持つ酵素は一般的に何酵素と呼ばれるかを答えよ。

問6. 下線部(e)[ 酵素名 ]に入る最も適当な酵素名を答えよ。

問7. [ 3 ]のアミノ酸の構造式を例に倣って記せ。

例



# 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

[2] 以下の問いに答えよ。

問1 酵素分子では、様々な弱い相互作用がその高次構造の形成・保持に重要な働きをしている。酵素の立体構造の安定化に寄与する非共有結合性の相互作用を3つあげ、それぞれについて簡潔に説明せよ。

問2 下の文章中の【A】～【C】にあてはまる語句を記せ。

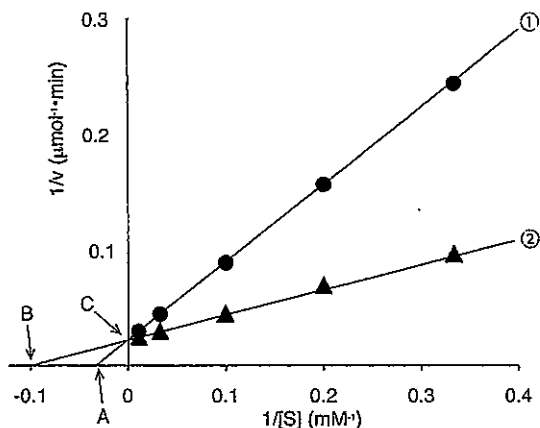
酵素にはタンパク質だけから構成されているものもあるが、多くの酵素は低分子有機化合物や金属イオンを含み、それらのほとんどすべては触媒作用に必須である。このように酵素活性発現に不可欠な非タンパク質部分のうち、有機化合物であるものを【A】とよぶ。【A】を持つ活性型の【B】酵素を熱処理すると【A】が外れることがある。このような場合、残りのタンパク質部分を【C】酵素とよぶ。

問3 上記問2の文章の【A】について具体例を示し、簡潔に説明せよ。

問4 酵素によって触媒される反応について、酵素が存在するときと存在しないときとで、その反応速度と平衡定数はどのように変化するか説明せよ。

問5 ある酵素の反応速度を阻害剤の存在下または非存在下で測定し、得られた結果を解析するために下図のプロットを作製した。直線①と横軸との交点Aの数値は  $-0.025$  であり、直線②と横軸との交点Bの数値は  $-0.1$  である。直線①と直線②は縦軸上のCで交わり、その数値は  $0.02$  である。

- (1) 下図のプロットを一般に何と呼ぶか答えよ。
- (2) 阻害剤存在下での反応結果を示している直線はAとBのどちらか答え、阻害剤の非存在下および存在下それぞれにおける  $K_m$  と  $V_{max}$  を求めて単位を付けて記せ。
- (3) この阻害剤の阻害様式を答えよ。



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] 以下の問いに答えよ。

- (1) DNA と RNA の相違を説明せよ。
- (2) あるタンパク質の熱安定性を増強するための方法を説明せよ。

[2] 遺伝子発現に関する以下の問いに答えよ。

- (1) 原核生物の mRNA の構造と真核生物の mRNA の構造をそれぞれ図示せよ。ただし、いずれの図にも mRNA の 5' 端と 3' 端、開始コドンと終止コドンの位置を示せ。また、SD 配列（シャイン・ダルガーノ配列）、5' キャップ、または、ポリ A 鎖をもつ場合には、これらの位置も示せ。
- (2) リボソームが mRNA の開始コドンを見つけ出すしくみを、原核生物の場合と真核生物の場合についてそれぞれ説明せよ。
- (3) 異なる遺伝子から転写された mRNA では、SD 配列の塩基配列に違いがみられる。この違いが翻訳（タンパク質合成）の効率におよぼす影響について考えられることを述べよ。
- (4) 真核生物の多くの遺伝子において、ある遺伝子から転写された転写直後の RNA（プレ mRNA）と mRNA の間に見られる違いについて述べよ。さらに、この違いを生み出すしくみを説明せよ。