

2011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、・・・ごとに解答用紙1枚を使用して下さい。
2. 受験番号、氏名、問題番号を解答用紙すべてに記入して下さい。
3. 無記名答案は無効、問題用紙および解答用紙の持ち帰りは認めていません。
4. 解答用紙はホッチキス止めしてあるので、はずさないで下さい。
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下さい。

応用化学型：以下の7問から3問選択。

- ① 物理化学
- ② 無機化学
- ③ 分析化学
- ④ 有機化学
- ⑤ 微生物学
- ⑥ 生物化学
- ⑦ 分子生物学

6. 専門科目試験時間

数車型・物理型

13:00～15:00（120分）試験時間中の途中退室は認めていません。

数車型・物理型以外

13:00～16:00（180分）試験時間中の途中退室は認めていません。

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 3問選択 して答えよ。必要なら気体定数  $R=8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  を用いよ。また、貸与の電卓を用いてよい。

[1] 理想溶液中の化学ポテンシャル  $\mu$  は(a)式で濃度  $x$  に関係づけられる。 $\mu^*$  は純物質の化学ポテンシャルである。このことに関連して以下の設問(1)、(2)、(3)に答えよ。

$$\mu = \mu^* + RT \ln x \quad (\text{a})$$

- (1) (a)式より物質Aと物質Bを、それぞれ  $n_A$  mol と  $n_B$  mol 混合するときの混合Gibbsエネルギー  $\Delta_{\text{mix}}G$  を表す式を導け。
- (2) 同様に混合エントロピー、混合エンタルピー、混合の体積変化について導け。
- (3) 298 K で A 2 mol と B 3 mol を混ぜて理想溶液を調製する。このときの混合エントロピーを計算せよ。

[2] 以下の設問(1)、(2)に答えよ。

- (1) エンタルピー  $H$ 、エントロピー  $S$ 、Gibbsエネルギー(関数)  $G$  の定義式を記せ。
- (2) 熱力学基本式  $dU = TdS - pdV$  を内部エネルギー  $U$  の全微分形と比較して、 $(\partial U/\partial S)_r$  と  $-(\partial U/\partial V)_s$  はそれぞれ温度  $T$  と圧力  $p$  であることを導け。同様にして  $(\partial G/\partial p)_r = V$  であることを導け。また、 $(\partial G/\partial T)_p$  はどうなるか導け。

[3] 理想気体の速さ  $v$  の分布は下の式で表されるMaxwell分布で与えられる。ここで、 $M$ 、 $R$ 、 $T$  は、それぞれ分子量、気体定数、熱力学温度である。これより最も確率の大きい速さ(最確の速さ)を表す式を導出せよ。また、これを用いて、298Kでの水素分子の最確の速さを求めよ。

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

[4] ある反応が以下の速度式(微分型)に従う。

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

ここで、 $[A]$  は容量モル濃度、 $t$  は時間、 $k$  は速度定数を表す。このことに関連して、以下の設問(1)、(2)、(3)に答えよ。

- (1) 積分型速度式を導け。ただし、初濃度を  $[A]_0$  とする。
- (2) 実験により、 $t$  と  $[A]$  に関するデータがいくつか見積もられている。このとき、速度定数  $k$  を決定する方法を解説せよ。
- (3)  $k$  の単位を書け。

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] 単体の金属 M は立方最密充填構造である。また、金属原子 M は半径が  $r_M$  である。八面体すき間に入り得る球状の不純物の最大半径  $r_O$  と四面体すき間に入り得る球状の不純物の最大半径  $r_T$  を答えよ。答えは  $r_O = \square r_M$  あるいは  $r_T = \square r_M$  のように記述し、 $\square$  内は無理数を含んだままで記入せよ。

[2] 主量子数が 3 の 3s、3p、3d 電子軌道について、これらの電子軌道と方位量子数および磁気量子数の組合せを答えよ。答えには以下のような表を作成せよ。

量子数	方位量子数	磁気量子数
3s		
3p		
3d		

[3]  ${}_{13}\text{Al}$  の第 1 から第 5 までのイオン化エネルギーの値は、順に、6.0 eV、18.8 eV、28.4 eV、120.0 eV、153.7 eV である。 ${}_{13}\text{Al}$  の電子配置を示し、イオン化エネルギーの値がこのような傾向を示す理由を記述せよ。

[4]  $d^4$  の電子配置を有する金属イオンが正八面体型の結晶場に置かれているとき、結晶場分裂エネルギーを  $\Delta_0$ 、電子対反発エネルギーを  $B$  ( $B$  は正の値) として、高スピン型電子配置ではなく、低スピン型電子配置をとるときの  $\Delta_0$  と  $B$  の関係を導け。

# 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] 容量分析では、定量しようとする物質が溶存している試料溶液に、その物質と反応する滴定液を加えて反応させ、加えた滴定液の量から試料中の物質の濃度を求める。この定量操作を滴定と呼んでいる。  
滴定で用いることができる反応が満たしている必要がある特徴として3つ以上あげ、できる限り具体的に説明せよ。
- [2] 水溶液中の酸塩基平衡において、酸解離定数を示し、酸塩基の強さ、酸塩基反応が進行する方向について説明せよ。また、水平化効果について説明せよ。
- [3] 水溶液中の酸化還元平衡において、標準酸化還元電位を示し、酸化剤ならびに還元剤の強さ、酸化還元反応が進行する方向について説明せよ。また、酸化還元反応の反応速度との関係についても説明せよ。
- [4] 2種類の金属イオン ( $M_1^{n+}$ ,  $M_2^{m+}$ ) が含まれる水溶液から、溶媒抽出法によりそれぞれの金属イオンを分離する実験に関する以下の設問に答えよ。  
(1) 水と混じり合わない有機溶媒中に金属イオンを抽出するにはどのような手法を用いるべきか、その原理も含めて操作を説明せよ。  
(2) 2種類の金属イオンの分離を可能にするには、どのような条件が必要か。
- [5] 沈殿滴定の終点検出に、もう一つ別の沈殿生成反応が利用されることがある。クロム酸塩を指示薬として、塩化物イオン溶液を銀イオン溶液で滴定するモール法もその一つの例である。  
 $c$  M-NaCl 溶液  $V$  dm<sup>3</sup> を  $c$  M-AgNO<sub>3</sub> 溶液で滴定する場合、それに関連する以下の設問に答えよ。  
ただし、塩化銀の溶解度積を  $K_{sp1}$ 、クロム酸銀の溶解度積を  $K_{sp2}$  とし、 $M$  は mol/dm<sup>3</sup> を示すものとする。  
(1) 上記の滴定を行ったときの当量点における銀イオンの濃度を求めよ。  
(2) 指示薬としてクロム酸イオンを添加して滴定を行った場合、ちょうど当量点でクロム酸銀の沈殿が生成し始めるためには、当量点付近におけるクロム酸イオンの濃度を  $x$  M にすればよい。 $x$  を計算するための式を示せ。

立命館大学大学院理工学研究科（博士課程前期課程）

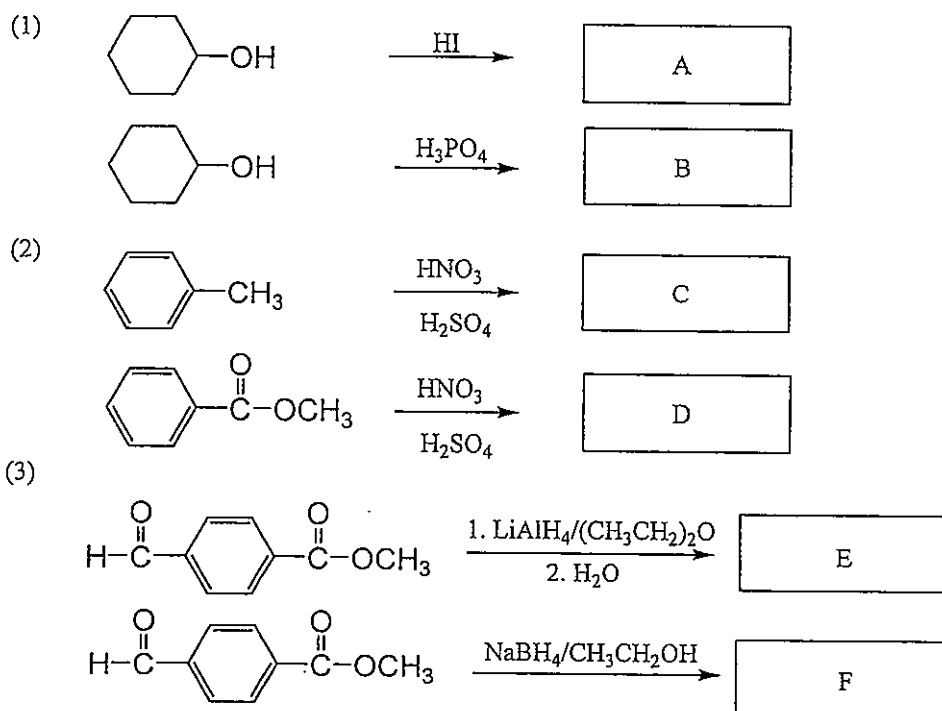
[専門科目] 応用化学型

4. 有機化学

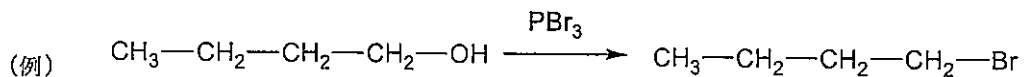
(4.有機化学の設問は3ページあります。[1]は4.有機化学を選択した全員が解答し、[2]、[3]はいずれか1問を選択して解答してください。)

[1]

(a) 次の反応で得られる主生成物の構造(A~F)を書け。主生成物が2つ以上ある場合は、それらを併記せよ。ただし、光学異性については無視してよい。



(b) 1-ブタノールを原料として、次の(1)~(4)の化合物を合成する経路を、例にならって、反応式で示せ。ただし、二段階以上の合成経路になってよい。



- (1) ブタナール
- (2) 1-ペンタノール
- (3) ブタン
- (4) 1-プロパンアミン

立命館大学大学院理工学研究科（博士課程前期課程）

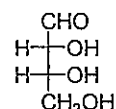
[専門科目] 応用化学型

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] 立体異性体および各種分光法に関する以下の(1)~(4)の問いに答えよ。

(1) 2,3,4-トリヒドロキシブタールの鎖状構造を右図に示す。この構造図を用いて、ジアステレオマーとエナンチオマーについて、それぞれ簡単に説明せよ。



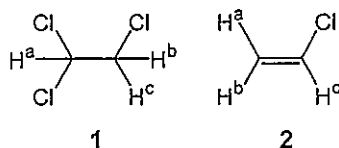
(2) 下表の空欄部①~③に入る語句を記入せよ。記入に際し、表中の表現を参考に記載すること。

各種分光法に用いられる光の波長とその特徴.

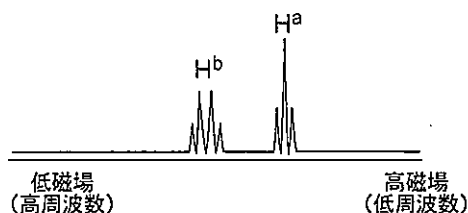
分光法	波長 / m	物理現象
核磁気共鳴	~1	①
電子スピン共鳴	~10 <sup>-2</sup>	電子スピンの反転
赤外吸収	~10 <sup>-6</sup>	②
③	~10 <sup>-7</sup>	電子状態の励起
X線回折	~10 <sup>-10</sup>	電子密度の分布

(3) 下図に示す化合物1及び2の予想される<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを、例を参考にして描け。また、その根拠を以下の語句を交えて簡単に説明せよ。ただし、一つの化合物の説明に、語句群のすべての語句を用いる必要はない。化合物中の水素原子は、上付き文字 a, b, c で区別することとする。

語句群： スピン-スピンカップリング、ビシナルカップリング、ジェミナルカップリング、(n+1)則、2<sup>n-1</sup>則、遮蔽効果、反遮蔽効果、環電流効果、等価、非等価



化合物1および2の構造.



(例) <sup>1</sup>H-NMR スペクトルの模式図.

(4) 赤外吸収の特徴を簡潔に説明せよ。記述に際し、<sup>1</sup>H-NMR で得られる情報も考慮し、赤外吸収の長所に焦点を絞ること。

# 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。）

〔3〕

（a）下記のポリマーの合成法を必要な試薬の化学構造とともに反応式で示せ。必要であれば中間体も示すこと。ただし、高分子と考えることができる分子量の化合物が得られれば、どのような重合法でもよい。

- (I) 6,6-ナイロン
- (II) ポリスチレン

（b）高分子の固体について下記の事項を簡潔に説明せよ

- (I) 固体中で結晶領域と非晶領域が混在していることが高分子の特徴の一つである。結晶と非晶質（ガラス状態）の違いを説明せよ。
- (II) ポリスチレンやポリメタクリル酸メチルが透明なプラスチック材料として水槽や窓板などに利用されるのはなぜか。結晶と非晶という言葉を使って説明せよ。
- (III) 高密度ポリエチレンと低密度ポリエチレンの物性の違いと同じポリマーでなぜそのような違いがあるのかを結晶と非晶という言葉を使って説明せよ。

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

5. 微生物学（5. 微生物学の設問は2ページあります。すべてに解答してください。）

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

5. 微生物学 （つづき2枚目。すべてに解答してください。）

# 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

### 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。)

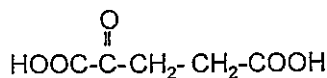
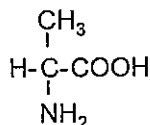
[1] 以下の問いに答えよ。

グルコースが嫌氣的に分解される過程を( あ )と言う。厳密には、グルコース 1 分子から(a)10 段階の酵素反応によって生じるケト酸である( い )を経て2分子の( う )を生じる過程である。しかし、大部分の組織や好気代謝を行う細胞においては、酸素供給が十分なら( う )はほとんどできず、(b)( い )を直接酸化してアセチル-CoAを生じ、好氣的代謝が進行する。一方、酵母やある種の微生物では、( い )が脱炭酸されて生成した( え )が還元されて( お )が生じる。

問1. ( あ )に入る最も適切な用語を記せ。

問2. ( い )から( お )には、それぞれ有機化合物の名称が入る。( い )から( お )に入る有機化合物の構造を例にならって記せ。

(例)



問3. 下線部(a)に関して、( あ )の過程を制御する大切な調節箇所は3つあり、それぞれ、(1)グルコースからグルコース 6-リン酸へ、(2)フルクトース 6-リン酸からフルクトース 1,6-ビスリン酸へ、(3)ホスホエノール( い )から( い )への変換反応である。(1)~(3)の反応を触媒する酵素名を記せ。

問4. 下線部(a)の一連の酵素反応において、ADP から ATP が生じる反応が2箇所ある。(例えば、1,8-ビスホスホグリセリン酸から3-ホスホグリセリン酸が生じる反応)このようなリン酸化反応のことを一般に何レベルのリン酸化反応というか。漢字2文字で答えよ。

問5. 下線部(b)の反応は、3つの酵素からなる( い )脱水素酵素複合体により触媒され、その一連の反応には5つの補酵素が関与する。5つの補酵素のうち、キャリアー型補酵素とも呼ばれ、( え )から( お )が生じる還元反応の補酵素としても用いられる化合物の正式名称を記せ。(ATP などの様な略記号は不可)

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。

代謝経路の最終産物が、経路の開始点に近い反応を触媒する酵素の活性を阻害する代謝制御方式を【A】といい、1961年に Umbarger によりイソロイシン生合成経路に見出された。

【A】において、阻害剤分子は、阻害される酵素の基質分子と構造的に【B】。このような例として、細菌のアスパラギン酸代謝における【C】と【D】の生合成経路が知られる（図1）。【C】はホモセリンデヒドロゲナーゼの活性に対して【A】を示す。一方、【D】はジヒドロピコリン酸合成酵素に作用して【A】をひき起こす。しかし、本経路の上流に位置する(a)アスパラギン酸キナーゼの活性は【C】と【D】が共存する場合に阻害される。

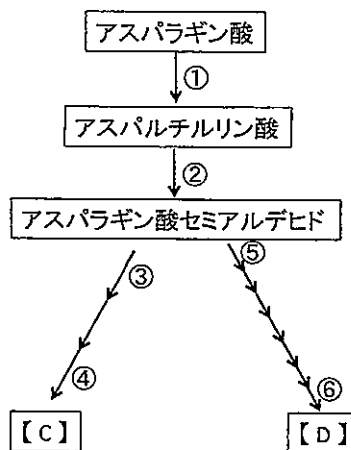


図1

問1. 文章中の【A】～【D】にあてはまる語句を解答用紙に記せ。ただし、【C】と【D】はアミノ酸名で記せ。

問2. アスパラギン酸、【C】、および【D】それぞれの化学構造式を記せ。

問3. ホモセリンデヒドロゲナーゼ、ジヒドロピコリン酸合成酵素、アスパラギン酸キナーゼが触媒する反応に対応するものを、それぞれ図1の①～⑥のうちから選べ。

問4. 下線部(a)に関して、このような【A】を特に何というか記せ。

問5. 【A】において、一般に、阻害剤分子は酵素分子のどのような部位に結合し、どのような作用を及ぼすか述べよ。また、そのような影響、効果のことを何というか記せ。

問6. 生物にとって【A】はどのような意義があるか論述せよ。

# 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

### 7. 分子生物学

[1] 以下の問いに答えよ。

- (1) DNA の 3'-ホスホジエステル結合の加水分解における標準自由エネルギー変化は約 $-16.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。それにもかかわらず、DNA ポリメラーゼにより DNA 鎖にデオキシリボヌクレオチドを付加する場合、ATP などを必要としないのはなぜかを説明せよ。
- (2) 転写レベルでの制御様式（正の制御と負の制御）を説明せよ。また、誘導性オペロンと抑制性オペロンはどのように違うかを説明せよ。

[2] 次の文章を読んで、以下の問いに答えよ。

DNA 複製は、A と呼ばれるゲノム DNA 中の特定の場所で開始され、複製フォークで新しい鎖の合成が行われる。DNA 複製には、DNA ポリメラーゼの他に、塩基間の水素結合を解消して DNA の二重らせんを開く B、DNA ポリメラーゼが DNA 合成を開始するために必要な短い核酸を合成する C、ラギング鎖で新生された DNA 鎖を連結する D、複製フォークで二重らせんを開くことで生じる DNA の構造のひずみを解消する E など多くのタンパク質が関与する。

DNA 複製時、DNA ポリメラーゼが間違ったヌクレオチドを重合し、ゲノム DNA の塩基配列に変異を導入する可能性がある。しかし、DNA ポリメラーゼの DNA 重合反応の正確さに加え、DNA ポリメラーゼによる <sup>(1)</sup>プルーフリーディング (proofreading) 反応、さらに複製後の修復機構によって、DNA 複製による変異率は低く抑えられている。ただ、変異率はゼロにはならず、かなり低い確率だが、DNA 複製が原因で変異が生じる。

また、<sup>(2)</sup>突然変異は、細胞がおかれた環境からの <sup>(3)</sup>さまざまな要因によって DNA が損傷し、それが適切に修復されなかったことが原因で起こることもある。

- (1) A にあてはまる語句を答えよ。
- (2) B-E にあてはまるタンパク質の名称を答えよ。
- (3) 大腸菌のゲノム DNA のサイズを  $4.7 \times 10^6 \text{ bp}$  (塩基対)、DNA ポリメラーゼの重合速度を 1 秒あたり 800 ヌクレオチドとしたとき、大腸菌においてゲノム DNA の複製にかかる時間を計算して答えよ。
- (4) 下線部(1)の反応を説明せよ。
- (5) 下線部(2)について、タンパク質をコードする遺伝子 X の異なる部位にミスセンス変異を持つ突然変異体 A と突然変異体 B がある。突然変異体 A と野生型株の表現型は大きく異なるのに対し、突然変異体 B と野生型株の表現型はほとんど変わらない。この違いが現れた理由を考察せよ。
- (6) 下線部(3)の要因の総称を答えよ。さらに具体例を 1 つ挙げよ。