

2022年9月・2023年4月入学試験
大学院先進理工学研究科修士課程

応用化学専攻

問題表紙

- ◎問題用紙が 14 ページあることを試験開始直後に確認しなさい。
◎解答用紙が 3 枚綴りが 3 組あることを試験開始直後に確認しなさい。

問題は全部で5科目ある。このうち3科目を選びなさい。1科目ごとに大問が4問（生物化学のみ3問）ある。4問ある場合はそのうち3問を選んで解きなさい。

詳しくは科目ごとに記載した指示に従いなさい。

解答に際しては、どの科目を選んだのかを解答用紙の「科目名」の欄に記載しなさい。また、Q.1からQ.4のうち、選んだ問題番号を解答用紙の「選択問題番号」欄に○で囲んで示しなさい。

解答は日本語または英語で書きなさい。

2022年9月・2023年4月入学試験問題

大学院先進理工学研究科修士課程応用化学専攻

科目名：無機化学 / Inorganic Chemistry

以下の4つの設問(Q. 1~Q. 4)より3問を選択し、解答用紙の問題番号に○をつけたうえで解答しなさい。

Q. 1 以下の問いに答えなさい。

- 1-1) 面心立方(face-centered cubic, fcc)構造について、a) 単位格子中の原子数 (number of atoms in a unit cell), b) 原子の配位数 (coordination number), c) 四面体孔(tetrahedral hole)と八面体孔(octahedral hole)の数の比をそれぞれ求めなさい。
- 1-2) 塩化ナトリウム(NaCl)のX線回折(X-ray diffraction)では、X線の波長(wavelength)が0.1541 nm のとき、(111)面からの回折線が $2\theta = 27.42^\circ$ に観測される。このとき、塩化ナトリウムの格子定数(lattice constant)を求めなさい。また、塩化ナトリウムの(100)面や(110)面からの回折線が観測されない理由について説明しなさい。
- 1-3) 以下の語句のなかから3項目を選択し、それらについて簡潔に説明しなさい。必要なら図や式を用いてよい。

閃亜鉛鉱型構造 (zinc blende structure)
イットリア安定化ジルコニア (yttria-stabilized zirconia)
光ファイバー (optical fiber)
ゾル-ゲル法 (sol-gel method)
ヤング率 (Young's modulus)
圧電体 (piezoelectrics)

Q. 2 以下の問いに答えなさい。

- 2-1) 窒化ホウ素(h-BN)はグラファイト(graphite)と同様に、平面のシートが積層した構造を有する。h-BNの構造について、窒素とホウ素の原子配列を図示して説明しなさい。また窒化ホウ素の性質について、グラファイトと大きく異なる点を挙げなさい。
- 2-2) 過酸化カリウム(K_2O_2)と超酸化カリウム(KO_2)が常磁性(paramagnetism)を示すかについて、過酸化物イオンと超酸化物イオンの分子軌道のエネルギー準位図(molecular orbital energy level diagrams)をそれぞれ示して説明しなさい。
- 2-3) 四塩化炭素(carbon tetrachloride)と四塩化ケイ素(silicon tetrachloride)の水との反応性(reactivity with water)の違いについて説明しなさい。また、四塩化鉛(lead tetrachloride)は不安定で、室温で二塩化鉛(lead dichloride)と塩素に分解する。この理由について簡潔に説明しなさい。
- 2-4) 以下の化合物について、トリメチルアミン(trimethylamine)との反応において強いルイス酸性(Lewis acidity)を示す順に並べなさい。また、その理由についても説明しなさい。

BF_3 , BCl_3 , BBr_3

2022年9月・2023年4月入学試験問題

大学院先進理工学研究科修士課程応用化学専攻

科目名：無機化学／Inorganic Chemistry

Q.3 以下の問いに答えなさい。ただし、O=16.00, Cl=35.45, Cr=52.00, Ag=107.9。AgCl の溶解度積 (solubility products)は 1.0×10^{-10} ($\text{mol}^2 \text{L}^{-2}$)、 Ag_2CrO_4 の溶解度積は 1.9×10^{-12} ($\text{mol}^3 \text{L}^{-3}$)。

3-1) AgCl と Ag_2CrO_4 の沈殿平衡(solubility equilibria)を反応式(reaction formulae)で表し, AgCl と Ag_2CrO_4 の溶解度(solubilities) (g L^{-1})を算出なさい。

3-2) 沈殿滴定(precipitation titration)の1つである Mohr 法(Mohr method)による Cl^- イオンの定量における, 終点(end point)検出について説明なさい。

3-3) Mohr 法による Cl^- イオンの定量において, 終点での $[\text{CrO}_4^{2-}]$ が $0.0010 \text{ mol L}^{-1}$ であった。終点の $[\text{Cl}^-]$ を計算なさい。

Q.4 錯体(complexes)に関する以下の問いに答えなさい。

4-1) 結晶場理論(crystal field theory)に基づき, 以下の錯体のエネルギー準位図(energy diagrams) (d 軌道 (orbitals)のみ)を描き, 結晶場安定化エネルギー(crystal field stabilization energies)を結晶場分裂 (crystal field splitting)の大きさを $10 Dq$ として計算なさい。八面体型(octahedral)錯体で複数の電子配置(electron configurations)がある場合は, すべての電子配置(electron configurations)に対してエネルギー準位図と結晶場安定化エネルギーを答えなさい。

八面体型 d^4 錯体 八面体型 d^8 錯体 四面体型(tetrahedral) d^4 錯体

4-2) 配位子場理論(ligand field theory)に基づき, 八面体錯体のエネルギー準位図(energy diagram)を描き, これを簡潔に説明なさい。(π 結合の生成がない(no π bond formation)場合)

4-3) 以下の錯体の異性体(isomers)の構造を全て描きなさい。

$\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2$ $\text{IrCl}_3[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_3$ $[\text{Ru}(\text{en})_3]^{2+}$ (en: ethylenediamine)

2022年9月・2023年4月入学試験問題

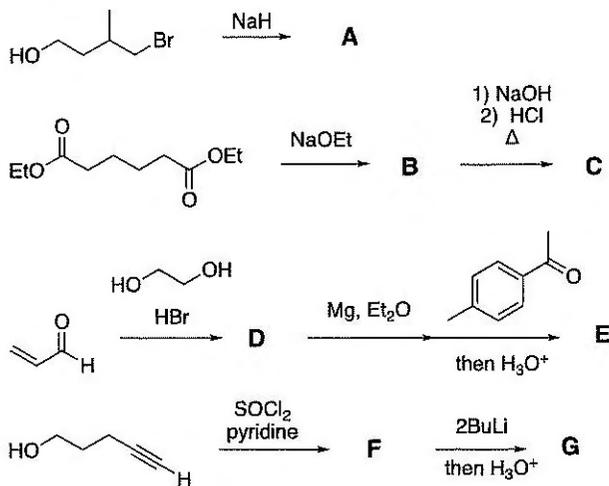
大学院先進理工学研究科修士課程応用化学専攻

科目名: 有機化学 / Organic Chemistry

以下の問題 Q.1 から Q.4 のうち、Q.1 と Q.2 の両方、および Q.3 と Q.4 のいずれかを選択し、解答用紙の問題番号に○をつけたうえで解答しなさい。

Q.1 以下の問いに答えなさい。

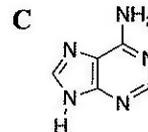
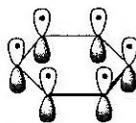
以下の反応式(reaction formulas)において主生成物(major products)となる有機化合物 **A** から **G** (organic compounds from **A** to **G**)の構造式(structures)を示しなさい。



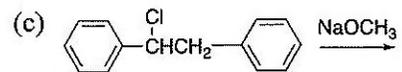
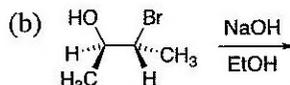
Q.2 以下の問いに答えなさい。

2-1) 次の環状化合物 **A** から **C** (cyclic compounds from **A** to **C**)に p 軌道と電子(\cdot) (p orbital and electron(\cdot))を書き加え、芳香族性(aromaticity)を示すか判定しなさい。なお、環を構成するヘテロ元素(heteroatom)については残りの sp^2 軌道や不対電子(lone pair)も示しなさい。

例: benzene



2-2) 次の反応の生成物(reaction product)を示しなさい。但し、主生成物(major products)と副生成物(minor products)がある場合や立体配置(configuration)なども必要に応じて示すこと。



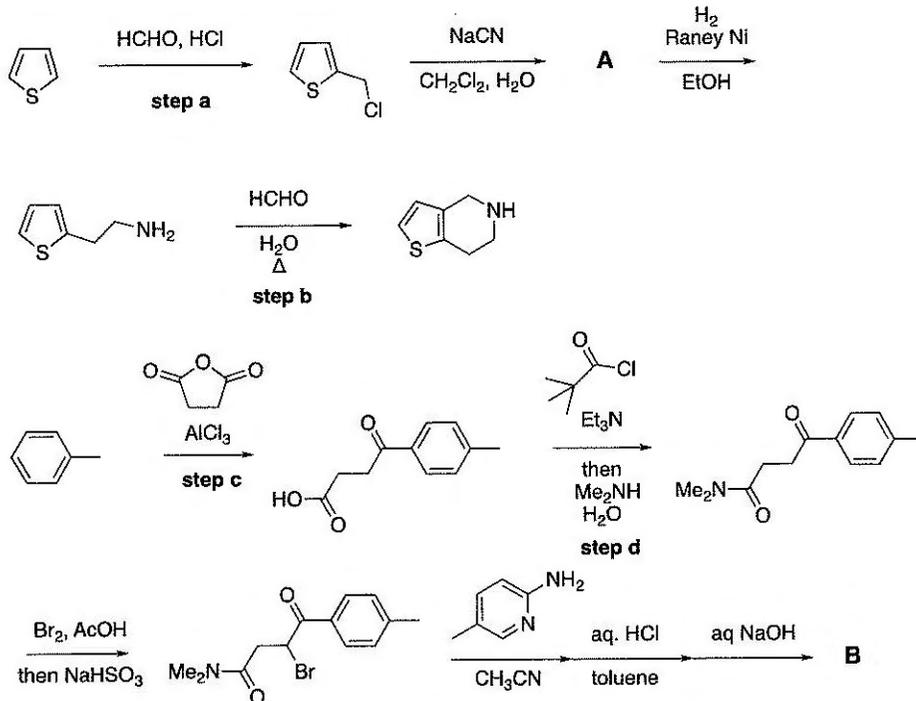
2-3) ベンゼン(benzene)を出発原料(starting material)として以下の化合物 **X** および **Y** (compounds **X** and **Y**)をそれぞれ合成する(synthesize)際の合成経路(synthetic route)を示しなさい。必要な試薬(reagents)を全て示すこと。

X: 4-Chlorostyrene

Y: 4-Chloro-1-nitro-2-propylbenzene

2022年9月・2023年4月入学試験問題
大学院先進理工学研究科修士課程応用化学専攻
科目名： 有機化学 / Organic Chemistry

Q.3 以下の反応(reactions)に関する問いに答えなさい。



3-1) **step a** から **step d** の反応機構(reaction mechanism)を書きなさい。

3-2) 主生成物(major product)となる有機化合物 **A** と **B** (organic compounds of **A** and **B**)の構造式(structures)を示しなさい。

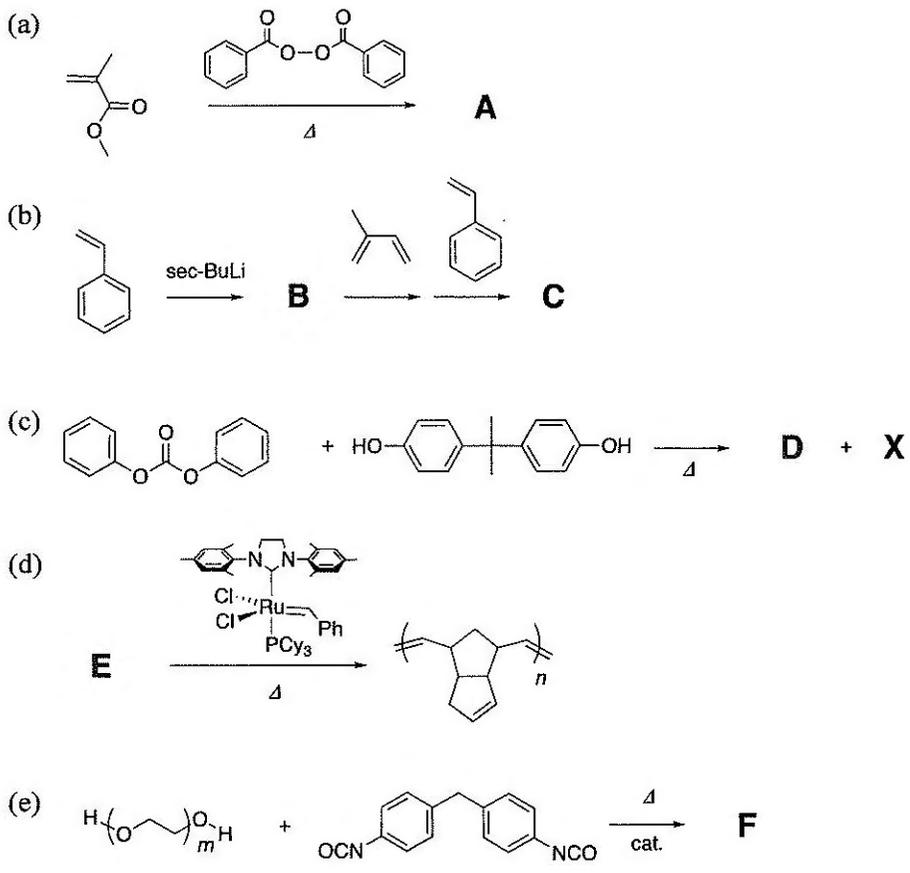
2022年9月・2023年4月入学試験問題

大学院先進理工学研究科修士課程応用化学専攻

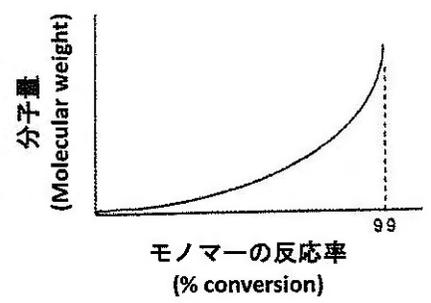
科目名: 有機化学 / Organic Chemistry

Q.4 以下の問いに答えなさい。

4-1) 以下のポリマー(polymer)を生成する重合反応(polymerization reaction) (a)~(e)において、原料やポリマーA~F および副生成物 X の構造式(structures)を示しなさい。



4-2) 重合反応(a)~(e)の中から、反応の進行に伴い、分子量が右図のように増加する挙動を示すものを全て選び、記号で答えなさい。



4-3) 精密重合(precision polymerization)が可能な重合反応を(a)~(e)の中から選びなさい。また精密重合の特徴について知るところを述べなさい。

2022年9月・2023年4月入学試験問題

大学院先進理工学研究科修士課程応用化学専攻

科目名： 物理化学/Physical Chemistry

以下の4つの設問(Q. 1~Q. 4)より3問を選択し、解答用紙の問題番号に○をつけたうえで解答しなさい。
必要であれば以下の数値を用いなさい。

気体定数(Gas constant) $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ファラデー定数(Faraday constant) $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ アボガドロ定数 $N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ボルツマン定数 $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

- Q. 1 窒素ガス分子の衝突断面積は 0.43 nm^2 であり、298 K での空気中の窒素分子(dinitrogen molecule)の根平均二乗(root mean square)速さは 515 m s^{-1} である。以下の問いに答えなさい。
- 1-1) 298 K での水素分子(dihydrogen molecule)の根平均二乗速さは窒素分子と比較して大きいか、小さいか、答えなさい。
- 1-2) 101 kPa, 298 K での窒素分子の衝突頻度(collision frequency)を答えなさい。
- 1-3) 298 K の窒素ガスを体積一定の容器に入れ、598 K まで加熱した。この時、窒素分子の平均自由行程(mean free path)は、298 K の時に比べ 598 K になった際に何倍になったか、答えなさい。
- 1-4) 気体の状態方程式(equation of state)の一つであるファンデルワールス方程式(the van der Waals equation)を示しなさい。さらに、理想気体(完全気体) (ideal gas)の状態方程式と比べて加えられた補正に関して、どのような概念のもと、どのように加えられたのかを説明しなさい。
- 1-5) 298 K の窒素ガスを圧力一定の下、598 K まで加熱する。圧力が 101 kPa の時、この窒素ガス 1 モルあたりのエンタルピー変化(enthalpy change)を求めなさい。なお、この温度及び圧力範囲では、窒素ガスは完全気体として振る舞うとする。

2022年9月・2023年4月入学試験問題

大学院先進理工学研究科修士課程応用化学専攻

科目名： 物理化学/Physical Chemistry

Q. 2 ある液相反応(liquid phase reaction) $A \rightarrow B$ を考える。この反応をフラスコの中で行い、反応途中の原料 A の濃度(concentration)変化を測定した。この場合、反応中に液相の体積変化(volume-change)はなく、外部との物質の出入りもないものとする。以下の問いに答えなさい。なお解いている過程も必ず示すこと。

2-1-1) まず 305 K の一定の温度で行ったところ、Table 3-1 に示す結果が得られた。この反応の反応次数(reaction order)を求め、整数(integer)で答えなさい。

Table 3-1 (305 K)

Reaction period / s	0	60	120	180	240
Concentration of A / mol L ⁻¹	0.80	0.71	0.64	0.57	0.51

2-1-2) 305 K における反応速度定数(rate constant) k_{305} を求めなさい。

2-1-3) 反応物が 80%消費されるまでにかかる時間を求め答えなさい。

2-2-1) 次にこの反応を 320 K と 335 K のそれぞれ一定の温度で行ったところ、Table 3-2 と Table 3-3 に示す結果が得られた。これらデータより、反応速度定数 k_{320} と k_{335} を求めなさい。

Table 3-2 (320 K)

Reaction period / s	0	60	120	180	240
Concentration of A / mol L ⁻¹	0.80	0.64	0.51	0.40	0.32

Table 3-3 (335 K)

Reaction period / s	0	60	120	180	240
Concentration of A / mol L ⁻¹	0.80	0.54	0.35	0.22	0.14

2-2-2) これら結果をもとに、本反応のみかけ活性化エネルギー(apparent activation energy)を求めなさい。

2022年9月・2023年4月入学試験問題

大学院先進理工学研究科修士課程応用化学専攻

科目名: 物理化学/Physical Chemistry

- Q.3 二酸化炭素の再資源化(carbon dioxide utilization)が注目されている。この反応を触媒化学的(catalytic)に行う場合と、電気化学的(electrochemical)に行う場合を考える。
- 3-1) 触媒化学的手法で、水素を用いて二酸化炭素を再資源化し、一酸化炭素(carbon monoxide)を合成する反応、ならびにメタン(methane)を合成する反応について、それぞれ反応式を答えなさい。
- 3-2) 電気化学的手法で、水をプロトン源として二酸化炭素を電解還元(electrolytic reduction)し、一酸化炭素を合成する反応、ならびにメタンを合成する反応について、それぞれ反応式を答えなさい。
- 3-3) 二酸化炭素からメタンを合成する際に、触媒化学的手法を用いた場合と電気化学的手法を用いた場合のそれぞれの長所・短所をそれぞれ簡潔に説明しなさい。
- 3-4) 上記のうちどれか1つの方法を取り上げ、用いられる触媒の活性点(active site)の金属種やその構造などの要件について、知ることを簡潔に説明しなさい。
- 3-5) 3-4)で選んだ手法において、より効率よく反応を進めるための研究を行う上で必要となる解析手法(analytical method)を3つ、簡潔に説明しなさい。
- Q.4 以下の問いに答えなさい。
- 4-1) 電気化学セル(electrochemical cell)を用いた分析において、基準電極(参照電極)(reference electrode)の役割と3電極式セル(three-electrode cell)を用いる理由を述べなさい。
- 4-2) 可逆的に酸化還元(redox)可能な基が電極表面(surface of electrode)に固定されている場合のサイクリックボルタモグラム(cyclic voltammogram)を模式的に示し、そのボルタモグラムの特徴を説明しなさい。
- 4-3) 室温下にある標準状態における酸素電極(oxygen electrode)では、平衡状態(equilibrium state)は下式で示される。 H_2O は以下の熱力学的数値を持つ。標準生成モルエンタルピー $\Delta_f H^\ominus = -286 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、標準生成モルギブズエネルギー $\Delta_f G^\ominus = -237 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。プロトンの活量が1.00である電解液に酸素電極を導入し、標準状態とした。この時、酸素電極の電位はAg/AgCl電極基準でいくらになるのか答えなさい。なお、Ag/AgCl電極はSHE基準で0.199 Vである。なお解いている過程も必ず示すこと。
- 式 $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$
- 4-4) プロトンの活量が1.00である電解質(electrolyte)を用いた理想的な燃料電池(fuel cell)がある。酸素電極に酸素分圧 $2.00 \times 10^{-2} \text{ MPa}$ の空気を供給し、水素極には活量1.00の水素ガスを供給して燃料電池を室温で作動させた時、その燃料電池の開回路電圧(open circuit voltage)はいくらになるか、答えなさい。なお解いている過程も必ず示すこと。

2022年9月・2023年4月入学試験問題

大学院先進理工学研究科修士課程応用化学専攻

科目名： 化学工学/Chemical Engineering

以下の4つの設問(Q. 1~Q. 4)より3問を選択し、解答用紙の問題番号に○をつけたうえで解答しなさい。

Q. 1 流動状態(condition of fluid)に関して以下の問いに答えなさい。

- 1-1) 円管(cylindrical pipe)内を流体が流れるとき、流れの状態は層流(laminar flow)か乱流(turbulent flow)に分けられる。この流動状態を表すレイノルズ数(Reynolds number)を、管内径(inner diameter) D [m], 流体の平均線流速(average linear velocity) \bar{u} [m s^{-1}], 流体密度(density) ρ [kg m^{-3}], 流体粘度(viscosity) μ [Pa s]を使って表しなさい。
- 1-2) 断面積が変化する流路(flow path with variable cross-sectional area)を定常状態で流体が流れている。高さが異なる断面1と断面2に関しそれぞれ、流体の線流速 u_1, u_2 [m s^{-1}], 圧力 P_1, P_2 [Pa], 基準面からの高さ z_1, z_2 [m]を用いてベルヌーイの式(Bernoulli's equation)を書きなさい。ただし、重力加速度は位置によらず g [m s^{-2}]で一定とする(gravitational acceleration is constant regardless of position)。また、この式は何に関する保存則(conservation law)を表しているか説明しなさい。
- 1-3) 液体を入れた容器の側面に小さな穴を開けたとき(make a small hole in the side of a vessel), 液体の流出速度を表すトリチェリの式がある。この式をベルヌーイの式より導出しなさい(derive Torricelli's equation from Bernoulli's equation)。
- 1-4) ベルヌーイの式を応用した流量計に、オリフィス流量計(orifice flowmeter)がある。オリフィス流量計での体積流量を表す式をベルヌーイの式より導出しなさい(derive volumetric flow rate in an orifice flowmeter from Bernoulli's equation)。ただし、密度変化のない流体とする(assume fluid with no density change)。

Q. 2 分離操作(separation operation)に関して以下の問いに答えなさい。

- 2-1) 膜を用いた分離方法(membrane separation)に「ろ過(filtration)」と「透析(dialysis)」があるが、これらの違いを簡潔に説明しなさい(briefly explain these differences)。
- 2-2) 二室回分での透析(dialysis with two chambers)では、溶質の透過流量が経時的に下がっていく(solute permeation rate drops with time)。一方で、膜内の物質移動係数の経時変化は一般的に無い場合が多い(changes in mass transfer coefficient in the membrane with time is generally negligible)。この理由を説明しなさい(explain the reason for this phenomenon)。
- 2-3) 逆浸透膜(reverse osmosis membrane)を用いた装置で海水を淡水化(desalination of seawater)することを考える。海水を温度 20°C , 濃度 3.5 wt%の NaCl 水溶液と考えた場合、必要な圧力を計算しなさい(calculate required pressure)。
- 2-4) 限外濾過(ultrafiltration)において、膜間圧力差(transmembrane pressure)を増加させた時、透過流束はどのように変化するか定性的な傾向が分かるようにグラフに示しなさい(draw the graph to show the qualitative trend)。また、その変化のメカニズムを説明しなさい(explain the mechanism of this trend)。

2022年9月・2023年4月入学試験問題

大学院先進理工学研究科修士課程応用化学専攻

科目名： 化学工学/Chemical Engineering

- Q.3 A+B→C で表される液相反応(liquid-phase reaction)を反応温度 300 K で行う。反応速度(reaction rate) r_1 が A, B の濃度(concentration) C_A, C_B に対して下表で与えられるとき、以下の問いに答えなさい。なお、反応溶液の密度は常に一定とする。
- 3-1) この反応の速度式(rate equation)は、 r_1 ($\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$) = $k_1 C_A^a C_B^b$ で表される。 k_1, a, b を求めなさい。
- 3-2) 反応物(reactants) A, B を初濃度(initial concentration) $C_{A0} = C_{B0} = 3.0 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3}$ で供給して反応を行う。CSTR (continuous stirred tank reactor) で $x_A = 0.80$ の反応率(conversion)を得るために必要な空間時間(space time) τ を求めなさい。
- 3-3) 反応物 A, B を $C_{A0} = C_{B0} = 3.0 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3}$ で供給して反応を行う。PFR (plug flow reactor) で $x_A = 0.80$ の反応率を得るために必要な空間時間 τ を求めなさい。
- 3-4) $r_2 = k_2[A][B]$ で表される副反応(side reaction) A+B→D が共存するとき、CSTR および PFR で同じ反応率まで反応させると、C の収率(yield)は CSTR と PFR のどちらの方が高いか、理由とともに答えなさい。
- 3-5) この反応が大きな発熱を伴う (highly exothermic) 場合、大型の反応器(large reactor)を設計するうえで注意すべき点を述べなさい。

C_A mol m^{-3}	C_B mol m^{-3}	r_1 $\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$
1.0×10^3	1.0×10^3	1.0
2.0×10^3	1.0×10^3	2.0
3.0×10^3	1.0×10^3	3.0
3.0×10^3	2.0×10^3	1.5
3.0×10^3	3.0×10^3	1.0
4.0×10^3	4.0×10^3	1.0

2022年9月・2023年4月入学試験問題

大学院先進理工学研究科修士課程応用化学専攻

科目名: 化学工学/Chemical Engineering

Q.4 円管内(cylindrical pipe)を流れる流速分布の十分に発達した水(water flow with well-developed velocity distribution)を定常状態(steady state)で加熱する。円管の直径(diameter)が $d = 0.010$ m, 加熱部長さ(heating-zone length)が $L = 4.0$ m, 水の質量流量(mass flow rate)が $m = 0.20$ kg s⁻¹ で, 管壁の温度(wall temperature)が $T_w = 40.0$ °C のとき, 入り口(inlet temperature)で $T_{in} = 20.0$ °C の水はどの程度温まるか以下の手順で計算しなさい。なお, 水の粘度(viscosity)を $\mu = 8.0 \times 10^{-4}$ Pa s, 熱伝導率(thermal conductivity)を $\kappa = 0.62$ W m⁻¹ K⁻¹, 密度(density)を $\rho = 1.0 \times 10^3$ kg m⁻³, 定圧比熱(specific heat at constant pressure)を $C_p = 4.2 \times 10^3$ J kg⁻¹ K⁻¹ とする。

- 4-1) レイノルズ数(Reynolds number) Re_d を計算し, 層流か乱流か(laminar or turbulent)判定しなさい。
- 4-2) プラントル数(Prandtl number) Pr を計算しなさい。
- 4-3) 温度分布は入口付近で十分に発達するとし(assume well-developed temperature distribution), 以下の式を参考に, 伝熱係数(heat transfer coefficient) h を求めなさい。

$$Nu_d = 3.66 \text{ (laminar flow)}$$

$$Nu_d = 0.023 Re_d^{4/5} Pr^n \text{ (turbulent flow), } n = 0.4 \text{ (heating), } 0.3 \text{ (cooling)}$$

- 4-4) 入り口からの距離(distance from the inlet) $x \sim x + dx$ の微小区間の熱収支式(heat balance equation)を示しなさい。記号に数値を代入しないこと(do not substitute symbols with numbers)。
- 4-5) 入り口からの距離 x での平均温度 T_m を x の関数として記述しなさい。記号に数値を代入しないこと。
- 4-6) 出口 $x = L$ での温度(temperature at the outlet $x = L$) T_{out} を求めなさい。

2022年9月・2023年4月入学試験問題

大学院先進理工学研究科修士課程応用化学専攻

科目名： 生物化学/Biochemistry

下記問題番号 Q. 1~Q. 3 の 3 題全てについて、解答用紙の問題番号に○をつけたうえで解答しなさい。

Q. 1 以下の説明文を読み、設問に解答しなさい。

酵素(enzyme)の (1a) とは、ある酵素が特定の基質(substrate)にしか反応しない性質のことをいう。酵素の立体構造を考えた場合、反応に直接関与する領域は (1b) と呼ばれ、基質をとらえる部位としての (1c) と反応を行う部位としての触媒部位(catalytic site)が (1b) には存在する。酵素の本体はタンパク質(protein)であるが、ある種の酵素では活性(activity)を示すためにタンパク質以外の成分を補因子(cofactor)として必要とするものがある。このような酵素では、活性を示す完全なかたちの酵素を (1d), タンパク質の部分を (1e) と呼び、(1d) = (1e) + (補因子) のように示すことができる。酵素による反応では、反応溶液中に存在する化合物によって酵素活性が変化することがある。とくに、酵素に結合してその活性を低下または消失させる化合物が阻害剤(inhibitor)で、基質が結合するのと同じ部位に阻害剤が結合して反応を妨げるような形式を拮抗阻害(競争阻害, competitive inhibition), 酵素または酵素-基質複合体(enzyme-substrate complex)で基質が結合するのとは別の部位に阻害剤が結合して反応を妨げるような形式を非拮抗阻害(非競争阻害, non-competitive inhibition)と呼ぶ。Michaelis-Menten 型の速度式(rate equation)にしたがう酵素が、基質 S に作用して、生成物(product) P を与えるものとする。P が生成する初期反応速度(initial reaction rate)を v_0 と表す。温度や pH, 酵素の初期濃度を一定にしたある測定条件下における酵素の最大反応速度(maximum rate)を V_{max} , Michaelis constant を K_m とする。このとき、阻害剤の濃度を変化させて Lineweaver-Burk plot (横軸 $1/[S]$, 縦軸 $1/v_0$) に相当するグラフ(graph)を描いてみる。阻害剤無添加の場合と比較して、拮抗阻害(競争阻害)の場合はグラフの縦軸($1/v_0$)の切片の値が (1f) で変化しない。また、非拮抗阻害(非競争阻害)の場合は横軸($1/[S]$)の切片の値が (1g) で変化しない。

- 1-1) 上記の文章の (1a) ~ (1g) に当てはまる最も適切な用語(terms)または文字式(character equation)を書きなさい。日本語でも英語でも構わない。
- 1-2) 酵素には最適反応温度(optimum temperature)が存在する。この理由について温度を横軸、反応速度を縦軸とするグラフを模式的に(schematically)描いて説明しなさい。
- 1-3) Michaelis-Menten 型の速度式にしたがう酵素について、 $[S] = K_m$, $[S] = 3K_m$ のときのそれぞれの v_0 を文字式で表しなさい。

2022年9月・2023年4月入学試験問題

大学院先進理工学研究科修士課程応用化学専攻

科目名： 生物化学/Biochemistry

Q.2 以下の説明文を読み、設問に解答しなさい。必要であれば、図を描いて説明しなさい。

遺伝子発現の調節によって細胞内(in the cells)でのタンパク質の生合成(protein biosynthesis)の調節が行われる。これはタンパク質の生産量の調節(regulation of protein production)であり、遺伝情報(genetic information)の流れでいえば、主に転写(transcription)の段階が調節される。ある条件が整った場合にだけ発現するものを誘導タンパク質(induced protein)という。原核生物(prokaryotes)では、このタイプのタンパク質をコードする遺伝子(gene)に関しては、遺伝子上流にある(2a)と呼ばれる部位に、通常は(2b)と呼ばれるタンパク質が結合している。したがって、DNAの情報をもとにRNAを合成する酵素である(2c)がDNAに結合することを妨げている。したがって、通常は該当するタンパク質は合成されない。しかし、細胞内である条件が整ったときには(2b)がはずれ、(2c)のはたらきによってメッセンジャーRNA(messenger RNA, mRNA)の合成が開始される。タンパク質を主成分とする(2d)がmRNAに結合し、(2e)が開始コドン(initiation codon)に対応するアミノ酸を運搬してくることで、タンパク質の生産が開始される。原核生物と真核生物(eukaryotes)では、細胞の内部構造が異なっている。²⁻³⁾ また、転写と翻訳の機構にも一部に違いがある。原核生物では、タンパク質をコードするDNAの情報がmRNAに写し取られ、mRNAの情報をもとに翻訳(translation)が行われる。真核生物では、翻訳の前段階でmRNA前駆体(precursor of mRNA)のスプライシング(splicing)²⁻⁴⁾が行われ、完全なタンパク質配列を示すmRNAが生成されてから翻訳が開始される。

- 2-1) 上記の文章の(2a)~(2e)に当てはまる最も適切な用語(terms)を書きなさい。日本語でも英語でも構わない。
- 2-2) 遺伝情報の流れを示す概念としてセントラルドグマ(central dogma)がある。逆転写(reverse transcription)の段階を入れて、セントラルドグマを示す模式図を描きなさい。
- 2-3) 原核生物と真核生物で、細胞の内部構造(internal structures of the cells)に関して異なる点を文章中で2つ書きなさい。
- 2-4) スプライシングではどのようなことが起こるのかを説明しなさい。また、スプライシングがないと真核生物のタンパク質生合成ではどのような障害が起こる可能性があるのかを書きなさい。
- 2-5) あるタンパク質の1次構造(primary structure of the protein)は、その遺伝子をコードするDNAの塩基配列(DNA sequence)を解読することで決定できる。この理由を、以下の3つのTermsをすべて使用して、数行で説明しなさい。

Terms: 遺伝暗号(genetic code), コドン(codon), アミノ酸配列(amino acid sequence)

2022年9月・2023年4月入学試験問題

大学院先進理工学研究科修士課程応用化学専攻

科目名： 生物化学/Biochemistry

Q.3 以下の設問に解答しなさい。必要であれば、図を描いて説明しなさい。

3-1) ビタミンB群(vitamin B group)とビタミンC(vitamin C)について、共通点と異なる特徴(または細胞内ではたらき)をそれぞれ1つずつ書きなさい。

3-2) 発酵(fermentation)と腐敗(decay or rot)について、共通点と相違点を1つずつ答えなさい。

3-3) 中性(pH 7.0)の緩衝溶液(buffer solution)中に、以下の塩基配列(base sequence)をもつ2つのオリゴマーDNA (oligodeoxyribonucleotide)を混合した。ただし、それぞれのオリゴマーDNA については、それらの塩基配列だけを示してある。

5'-GCGCTCTAATCAGCTA-3'

5'-TACCGTTAGCTGATTAGAGCGCA-3'

3-3-1) この2分子は生理条件(physiological condition: pH 7.0, 25 °C, 0.8%(w/v) NaCl)において、自発的に部分二重鎖(partial duplex)を形成する。その会合様式(association mode)を図示しなさい。解答では、問題文のオリゴマーDNA の書き方にしたがって塩基配列を示し、二重鎖を形成する領域(塩基)については結合している部分に線(line, —)を引いて示しなさい。

3-3-2) 上記のようにして形成させた部分二重鎖に、DNA ポリメラーゼ(DNA polymerase)を加えて伸長反応(elongation reaction)を進行させた。添加する基質混合液(mixture containing substrates)を以下の2条件(a)(b)とした場合、何個のヌクレオチドが付加されるか。それぞれについて、塩基の種類がわかるように部分二重鎖の図を描いて説明するとともに、付加されるヌクレオチドの個数を答えなさい。なお、ここで用いるDNA ポリメラーゼは、(a)(b)に示す全ての基質を利用できるものとし、かつ、鋳型(template)に対して相補的ではない塩基(non-complementary base)を持つヌクレオチド(nucleotide)は全く取り込まないものとする。dCTPは2'-deoxycytidine-5'-triphosphateを、ddCTPは2',3'-dideoxycytidine-5'-triphosphateを示す。

(a) dATP, dGTP, dCTP を含む基質混合液を添加した場合

(b) dATP, dTTP, dGTP, ddCTP を含む基質混合液を添加した場合

受験番号					
氏名					

2022年9月・2023年4月入学試験解答用紙
大学院先進理工学研究科修士課程応用化学専攻

No.

1	/	3
---	---	---

採点欄

※裏面の使用
は不可

科目名	
-----	--

選択 問題番号	Q.1 ・ Q.2 ・ Q.3 ・ Q.4
------------	-----------------------

受験番号					
氏名					

2022年9月・2023年4月入学試験解答用紙
大学院先進理工学研究科修士課程応用化学専攻

No.

2	/	3
---	---	---

採点欄

※裏面の使用
は不可

科目名	
-----	--

選択 問題番号	Q.1 ・ Q.2 ・ Q.3 ・ Q.4
------------	-----------------------

受験番号					
氏名					

2022年9月・2023年4月入学試験解答用紙
大学院先進理工学研究科修士課程応用化学専攻

No.

3	/	3
---	---	---

採点欄

※裏面の使用
は不可

科目名	
-----	--

選択 問題番号	Q.1 ・ Q.2 ・ Q.3 ・ Q.4
------------	-----------------------