

2023年度名古屋大学大学院工学研究科

有機・高分子化学専攻、応用物質化学専攻、生命分子工学専攻

博士前期課程 入学試験問題

専門部門

注 意

1. 「物理化学」「有機化学」「無機化学」「生化学」から出題された8問から4問を選択して解答せよ。
2. この表紙の下にある所定欄に、受験番号と選択解答した4問に○印を記入すること。
3. 受験番号は表紙も含めてすべての答案用紙に記入すること。
4. 選択しなかった問題の答案用紙には大きく斜線を記入すること。
5. 解答は答案用紙内の解答欄に直接記入すること。
6. 各問題に取りかかる前に、それぞれの問題のはじめに記入されている解答上の注意事項をよく読み、それに従って解答すること。
7. 冊子は取り外さずに解答を記入し、試験終了後に表紙も含めてすべて提出すること。
8. この冊子とは別に配布する草稿用紙（試験終了後回収する）にも受験番号を記入すること。

課 程	志 望 専 攻	受 験 番 号
前 期	専攻	

選択解答した4問の番号に○印を記入

1	2	3	4	5	6	7	8

専 門	1	(1/4)	受 験 番 号	2023 年度大学院入試
				答案用紙
			問題は4頁にわたり2問ある。全問解答せよ。	名古屋大学大学院工学研究科

問 1 水の生成・状態変化のため以下の5つの操作を行った。これらに関連した設問 (1)~(5)に答えよ。なお、100℃における水の気化熱は 41 kJ mol^{-1} 、液体の水の定圧熱容量は温度に依存せず $76 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ で一定とする。また気体は全て理想気体の状態方程式が適用できるものとし、液体の水の体積は同じモル数の気体の水（すなわち水蒸気）と比較して無視できるほど小さいものとする。必要なら、次の値を使って計算せよ。気体定数 $R=8.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、 $\log_e(2)=0.69$ 、 $\log_e(373/298)=0.22$ 答えは全て有効数字2桁で答えよ。

(操作1) 酸素 0.50 mol と水素 1.0 mol のみを密閉されたピストン付きの容器に入れて反応させ、水 1.0 mol を得た。

(操作2) 容器内に生成した液体の水を、 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ の定圧条件下で 25℃ から 100℃ まで加温した。

(操作3) 100℃ まで加温した液体の水を、そのまま $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ の定圧条件下で全て沸騰させて 100℃ の水蒸気にした。

(操作4) 得られた 100 ℃ $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ 体積 V_0 の水蒸気を、100℃ のままピストン操作で体積を $2V_0$ に増加させた。

(操作5) 操作4 で体積を $2V_0$ に増加させた水蒸気を、温度を 100℃ に保ったままピストンを十分な時間をかけてゆっくりと操作し、体積を $1/2V_0$ まで減少させた。

- (1) 操作1で、液体の水 1.0 mol 生成に伴う 25℃ $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ でのエンタルピー変化 (ΔH) とエントロピー変化 (ΔS) が、それぞれ -286 kJ 、 -163 J K^{-1} であった。25 ℃ $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ の条件下で、この反応から取り出せる最大の非膨張仕事を求めよ。導出過程も記せ。
- (2) 操作2で、昇温に伴う液体の水のエンタルピー変化 (ΔH) とエントロピー変化 (ΔS) を求めよ。導出過程も記せ。
- (3) 操作3における、液体の水の沸騰に伴うエントロピー変化 (ΔS) と Gibbs エネルギー変化 (ΔG) を求めよ。導出過程も記せ。
- (4) 操作4における、水蒸気の Gibbs エネルギー変化 (ΔG) と Helmholtz エネルギー変化 (ΔA) を求めよ。導出過程も記せ。
- (5) 操作5で、ピストンが水蒸気に対して行った仕事を算出せよ。導出過程も記せ。

専 門	1	(2/4)	受 験 番 号	2023 年度大学院入試
				答案用紙
			名古屋大学大学院工学研究科	
問題は4頁にわたり2問ある。全問解答せよ。				

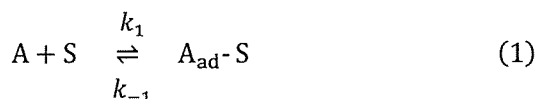
問1 解答欄

(1)	最大の非膨張仕事: <u> </u> kJ 導出過程 :	
(2)	<u>$\Delta H =$ kJ</u> 導出過程 :	<u>$\Delta S =$ JK⁻¹</u> 導出過程 :
(3)	<u>$\Delta S =$ JK⁻¹</u> 導出過程 :	<u>$\Delta G =$ kJ</u> 導出過程 :
(4)	<u>$\Delta G =$ kJ</u> 導出過程 :	<u>$\Delta A =$ kJ</u> 導出過程 :
(5)	答え : <u> </u> kJ 導出過程 :	

専 門	1	(3/4)	受 験 番 号	2023 年度大学院入試
				答案用紙
			問題は4頁にわたり2問ある。全問解答せよ。	名古屋大学大学院工学研究科

問2 以下の文章を読んで、設問（１）、（２）に答えよ。

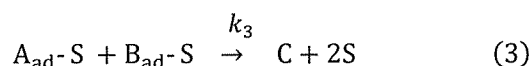
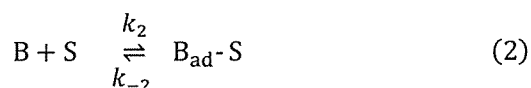
気体の分子 A は、固体 S の表面にラングミュア型の吸着をとり、単分子層吸着し、吸着分子 A_{ad} を生じる（式(1)）。吸着 A 分子同士の相互作用は無視する。固体 S 上の吸着点は等価でその総数を N とする。吸着点のうち、A が吸着している吸着点の割合（被覆率）を θ_A ($0 \leq \theta_A \leq 1$) とする。この反応における吸着反応速度定数を k_1 、脱離反応速度定数を k_{-1} 、吸着平衡定数 $K_A = k_1/k_{-1}$ とする。



（１）式(1) が平衡であるとき、以下の問い (a)~(d) に答えよ。

- (a) A の吸着していない固体 S 上の吸着点の数はいくらか。 N 、 θ_A を用いて示せ。
- (b) A の吸着過程における吸着速度 v_1 を、気相中の A 分子の分圧 P_A 、および N 、 θ_A 、 k_1 、 k_{-1} のうち適切なものを用いて表せ。
- (c) A の脱離過程における脱離速度 v_{-1} を P_A 、 N 、 θ_A 、 k_1 、 k_{-1} のうち適切なものを用いて表せ。
- (d) K_A を θ_A 、 P_A を用いて表せ。

（２）式(1)が成り立っている反応系に、気体の分子 B を添加すると、C が一定の速度で気相中に生成し、定常状態となった。このとき、A が吸着していない固体 S 表面の吸着サイトに B が単分子層吸着し B_{ad} を生じる（式(2)）。 B_{ad} は A_{ad} と反応して C を生じ、C はすぐに気相中に脱離する（式(3)）。以下の問いに答えよ。式(2)の吸着反応速度定数を k_2 、脱離反応速度定数を k_{-2} 、式(3)の反応速度定数を k_3 、A および B の分圧をそれぞれ P_A および P_B とせよ。また、固体 S 表面の全吸着点の数を N 、 A_{ad} および B_{ad} による固体 S 表面の被覆率をそれぞれ θ_A および θ_B とする。以下の問い (a)~(c) に答えよ。



- (a) 式(2)において、B の吸着速度 v_2 、および脱離速度 v_{-2} を k_1 、 k_{-1} 、 k_2 、 k_{-2} 、 P_A 、 P_B 、 θ_A 、 θ_B 、 N のうち適切なものを用いてそれぞれ表せ。
- (b) 式(3)の反応速度が遅いとき、A 分子の吸着と脱離の速度が等しく、さらに B 分子の吸着と脱離の速度が等しいとみなせる。B の吸着平衡定数を $K_B = k_2/k_{-2}$ とする。被覆率 θ_A および θ_B をそれぞれ K_A 、 K_B 、 P_A 、 P_B のうち適切なものを用いてそれぞれ表せ。また、導出過程も示せ。
- (c) C が生成するときの反応速度 v_3 を k_3 、 K_A 、 K_B 、 P_A 、 P_B のうち適切なものを用いて表せ。

専 門	1	(4 / 4)	受 験 番 号	2023 年度大学院入試
				答案用紙
				名古屋大学大学院工学研究科
問題は4 頁にわたり2問ある。全問解答せよ。				

問 2 （続き）

解答欄

(1)	(a)		(b)	
	(c)		(d)	
(2)	(a)	$v_2=$	$v_2=$	
	(b)	導出過程	導出過程	
		$\theta_A=$	$\theta_B=$	
	(c)			

専 門	2	(1/4)	受 験 番 号	2023 年度大学院入試
				答案用紙
				名古屋大学大学院工学研究科
問題は4頁にわたり2問ある。全問解答せよ。				

問1 次の固体の弾性に関する文章を読み、設問 (1)～(5)に答えよ。

長さ L の固体を、一定温度 T 、一定体積 V の下、外力 f により dL だけ伸長する場合、内部エネルギー U とエントロピー S を用いると、 f は次式のように表せる。

$$f = \left(\frac{\partial U}{\partial L} \right)_{T,V} - T \left(\frac{\partial S}{\partial L} \right)_{T,V} \quad [1]$$

弾性体として振る舞う固体を変形させると、それを元に戻そうとする内部的な力（応力） f_U 、および、 f_S が生じ、それぞれ、 $\left(\frac{\partial U}{\partial L} \right)_{T,V}$ および、 $-T \left(\frac{\partial S}{\partial L} \right)_{T,V}$ と表される。以下に、 f_U 、もしくは、 f_S 、が主に生じる系について説明する。

“ f_U を主とする系” 結晶性の固体の変形では、原子間距離の変化が生じるため、応力は原子間のポテンシャルエネルギー $U(r)$ に支配される f_U が主となる。 f_U により元の状態に戻ろうとする性質を、(A) 弾性と呼ぶ。ここで、簡単のために、孤立した 2 原子間の $U(r)$ を考える。この $U(r)$ が主にファンデルワールス力と交換斥力で表される場合、 $U(r)$ と原子間距離 r との関係は、次式で示すレナード-ジョーンズポテンシャルによって近似される。

$$U(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad [2]$$

ε および σ は、それぞれ、エネルギーと距離の次元を有するレナード-ジョーンズパラメーター（共に正の定数）である。 $U(r)$ は、ファンデルワールス力と交換斥力が釣り合った状態で最小値を示し、そのときの 2 原子間距離を r_0 とする。2 原子間の位置が r_0 から dr 変化し、 $U(r)$ が $dU(r)$ だけ変化すると、元に戻そうとする力、 $\frac{(ア)}{dr} dU(r)$ が働く。

“ f_S を主とする系” 高分子から成る一般的なゴムの変形に伴って生じる応力は、 f_S が主となり、式[1]は次式のように近似できる。

$$f = -T \left(\frac{\partial S}{\partial L} \right)_{T,V} \quad [3]$$

f_S により元の状態に戻ろうとする性質を、(B) 弾性と呼ぶ。[3]式は、ボルツマン定数 k_B と状態数 Ω より表されるボルツマンの定理： $S = \text{（イ）} \log_e \text{（ウ）}$ を用いて、次式のように書き換えることができる。

$$f = -\text{（イ）} T \left(\frac{\partial \log_e \text{（ウ）}}{\partial L} \right)_{T,V} \quad [4]$$

ゴムの変形では、断熱状態でゴムを伸長した場合の温度変化 dT は、次式で与えられる。

$$dT = \frac{-T}{C} \left(\frac{\partial S}{\partial L} \right)_{T,V} dL \quad [5]$$

なお、 C は、ゴムの熱容量である。

- (1) 上記文中の(A)、(B)に適切な語句、(ア)～(ウ)には適切な数式もしくは符号を入れよ。
- (2) r_0 における $U(r)$ の値を ε で示せ。また、 r_0 を σ で示せ。それぞれの導出過程も示せ。
- (3) 式[2]において、2 原子間の位置が r_0 より長くなった場合、原子間に働く力は引力か斥力か。
- (4) 下線における状態数としての Ω は、高分子から成るゴムの場合、具体的には何を示すのかを説明せよ。また、ゴムを引き伸ばした際、 Ω は大きくなるか、小さくなるかを答えよ。
- (5) 式[5]より、ゴムが引き伸ばされた場合、ゴムの温度はどのようになるか。その判断理由とともに述べよ。

専 門	2	(2/4)	受 験 番 号	2023 年度大学院入試
				答案用紙
			問題は4 頁にわたり2 問ある。全問解答せよ。	名古屋大学大学院工学研究科

問1（続き）

解答欄

(1)	(A)	(B)
	(ア)	(イ)
	(ウ)	
(2)（導出過程）		(答) ポテンシャルエネルギー (答) 原子間距離
(3)		
(4)（ Ω の説明）		(Ω の変化)
(5)（温度の変化）	(判断理由)	

専 門	2	(3/4)	受 験 番 号	2023 年度大学院入試
				答案用紙
			問題は4 頁にわたり 2 問ある。全問解答せよ。	名古屋大学大学院工学研究科

問2 次の文章を読んで以下の問いに答えよ。

図1のような H_2^+ の分子軌道とそのエネルギー (E) について考える。 (ア) 近似により、電子よりも質量の大きい原子核の運動は止まっているものとして、運動エネルギーは電子についてのみ扱う。 H_2^+ のハミルトニアン ($\hat{H}$) は原子単位で

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{R} \quad \text{--- ①}$$

となる。 H_2^+ の分子軌道 ψ に対するシュレーディンガー方程式は $\hat{H}\psi = E\psi$ であり、 ψ を原子軌道 χ の線形結合により $\psi = c_A\chi_A + c_B\chi_B$ と表す。ここで χ_A と χ_B はそれぞれ図1のAとBに中心をもつ水素原子の1s関数であり、 c_A と c_B は実数係数である。これらを用いると、

$$E = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi dv}{\int \psi^* \psi dv} = \frac{\text{(イ)}}{c_A^2 + 2c_A c_B S + c_B^2}$$

となる。ここで、 $H_{AA} = \int \chi_A^* \hat{H} \chi_A dv$, $H_{BB} = \int \chi_B^* \hat{H} \chi_B dv$, $H_{AB} = \int \chi_A^* \hat{H} \chi_B dv = \int \chi_B^* \hat{H} \chi_A dv$, $S = \int \chi_A^* \chi_B dv = \int \chi_B^* \chi_A dv$ であり (H_{AA} , H_{BB} , H_{AB} は負の値をとり、 $0 < S < 1$ となる)、 dv は体積要素である。変分法により、次の永年行列式が得られ、

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - E & H_{AB} - ES \\ H_{AB} - ES & H_{BB} - E \end{vmatrix} = 0 \quad \text{--- ②}$$

これより ψ に対する二つの E (基底状態: E_1 , 励起状態: E_2) が求められる。 E について具体的に考えるため、①式と χ_A , χ_B により H_{AA} , H_{AB} を求め、 E_1 , E_2 に適用すると、

$$E_1 = E_H + \frac{1}{R} + \text{(ウ)}, \quad E_2 = E_H + \frac{1}{R} + \frac{J - K}{1 - S}$$

となる。ここで、 E_H を水素原子の1s軌道のエネルギー、 $J = -\int \chi_A^* \left(\frac{1}{r_B}\right) \chi_A dv$ 、

$K = -\int \chi_A^* \left(\frac{1}{r_A}\right) \chi_B dv$ とする。 S , J , K のいずれも R の関数として表すことができ、

E を原子核間距離 R に対しプロットすると図2が得られる。このとき E_1 の極小値は真空準位に対して -15.37 eV ($R=0.133 \text{ nm}$) であった。

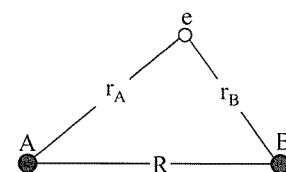


図1 H_2^+ の核と電子の間の距離の定義

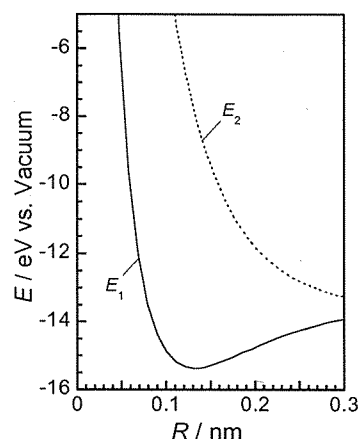


図2 H_2^+ の原子核間距離 (R) に対するエネルギー変化

- (1) (ア) に入る語句を答えよ。
- (2) (イ) に入る式を、 c_A , c_B , H_{AA} , H_{BB} , H_{AB} , S から適切なものを用いて表せ。
- (3) 水素原子は区別できないため、 $H_{AA}=H_{BB}$ としてよい。②の永年行列式を解き、 E_1 および E_2 を H_{AA} , H_{AB} , S により表せ。答えだけでなく導出過程を示せ。
- (4) S , J , K を用いて (ウ) に入る式を表せ。答えだけでなく導出過程を示せ。
- (5) E_H は真空準位に対して -13.61 eV である。 H_2^+ の結合エネルギーを計算し有効数字3桁で示せ。単位は eV とする。答えだけでなく導出過程を示せ。
- (6) E_2 に対応する軌道に電子が入った場合、 H_2^+ の結合距離はどのようにになると予想できるか、その理由とともに記せ。

専 門	2	(4/4)	受 験 番 号	2023 年度大学院入試
				答案用紙
				名古屋大学大学院工学研究科
問題は4 頁にわたり2 問ある。全問解答せよ。				

問2（続き）

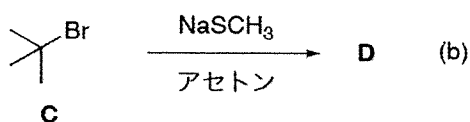
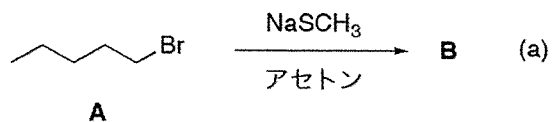
解答欄

(1)	(ア)	(2)	(イ)
(3)	導出過程：	E_1	
		E_2	
(4)	導出過程：		
		(ウ)	
(5)	導出過程：	答：	
(6)			

専 門	3	(1/2)	受 験 番 号	2023 年度大学院入試
				答案用紙
			問題は2 頁にわたり 2 問ある。全問解答せよ。	名古屋大学大学院工学研究科

問1 以下の問いに答えよ。

(1) 反応式(a)と(b)に関する以下の問いに答えよ。



(i) 化合物 **B** と **D** の構造式を示せ。

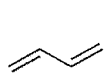
(ii) 反応式(a)の反応経路における遷移状態の構造式を示せ。

(iii) 反応式(a)および(b)において求核剤を NaSCH_3 から酢酸ナトリウムに替えると、反応式(a)の場合では反応速度の著しい低下が見られたが、反応式(b)では反応速度はほとんど変化しなかった。この理由を「 $\text{S}_{\text{N}}1$ 」「 $\text{S}_{\text{N}}2$ 」「律速段階」「求核性」という用語をすべて用いて説明せよ。

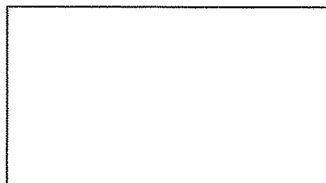
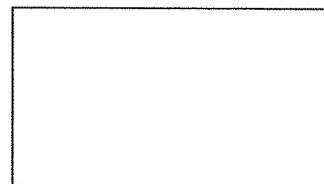
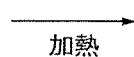
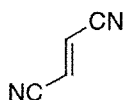
(iv) 化合物 **C** にメタノール中で CH_3ONa を反応させた際の主生成物 **E** の構造式を示せ。

(i) B	(i) D	(ii)	(iv)
		$\left[\quad \quad \quad \right]^\ddagger$	
(iii)			

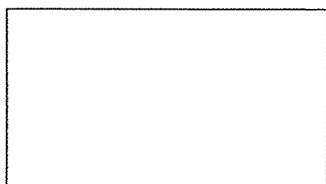
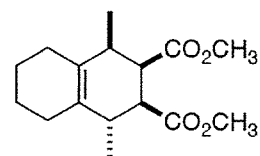
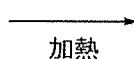
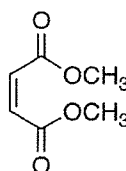
(2) 次の Diels-Alder 反応における にあてはまる反応剤や生成物の構造式を記せ。立体化学が生じる場合には立体化学がわかるように示すこと。



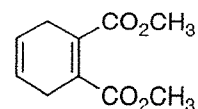
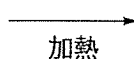
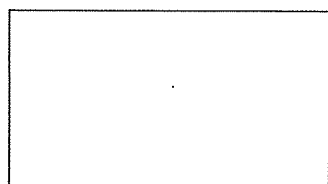
+



+

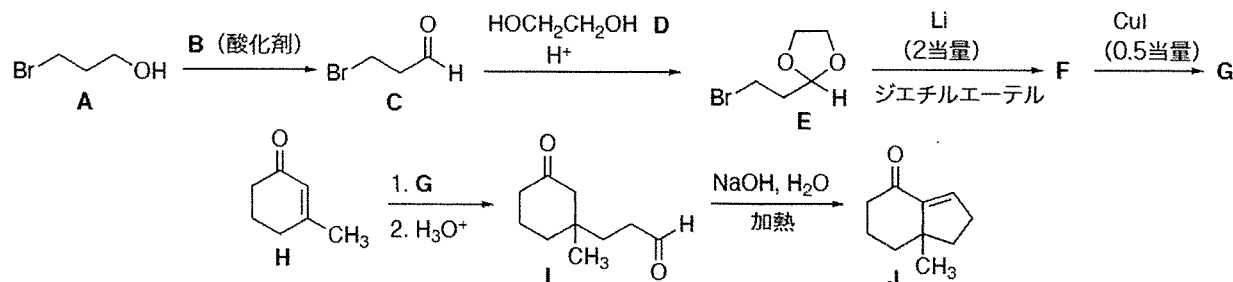


+



専 門	3	(2/2)	受 験 番 号	2023 年度大学院入試
				答案用紙
			問題は2頁にわたり2問ある。全問解答せよ。	名古屋大学大学院工学研究科

問2 下の反応式について以下の問いに答えよ。



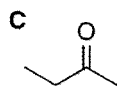
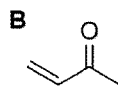
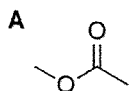
- (1) A を C に変換する酸化剤としてクロム酸 (H_2CrO_4) は適していない。その理由とこの変換に適する酸化剤 B の名称または構造式を示せ。
- (2) F および G の構造式を示せ。
- (3) C と D から E が生成する反応機構を電子の動きを表す曲がった矢印を用いて示せ。
- (4) I から J が生成する反応機構を電子の動きを表す曲がった矢印を用いて示せ。
- (5) 本来は G と H を反応させるはずであったが、F から G への変換のための CuI による処理を忘れた結果、F と H を反応させてしまった。反応溶液を中和して得られる生成物の構造を示せ。

(1)	理由	適する酸化剤
(2)	F	G
(3)		
(4)		
(5)		

専 門	4	(1/3)	受 験 番 号	2023 年度大学院入試
				答案用紙
			問題は3頁にわたり2問ある。全問解答せよ。	名古屋大学大学院工学研究科

問1 以下の問いに答えよ。

- (1) 次の化合物を赤外吸収スペクトルにおけるC=Oの伸縮振動が高波数であるものから順に記号を用いて並べよ。



高波数 > > 低波数

- (2) 次の化合物**D**、**E**の¹HNMRスペクトルにおいて、下線部の水素のNMR化学シフトが低磁場側に観測されるものほど、記号を解答欄に示し、その理由を「電気陰性度」と「遮蔽」という言葉を用いて説明せよ。

D: (CH₃)₃N

E: (CH₃)₂O

記号	理由

- (3) 分子式C₄H₈で表される化合物には6つの異性体が存在する。次の条件に当てはまる化合物**F**~**H**の構造式を示せ。ただし、¹³CNMRスペクトルはブロードバンドデカップリング測定で得られたものとする。

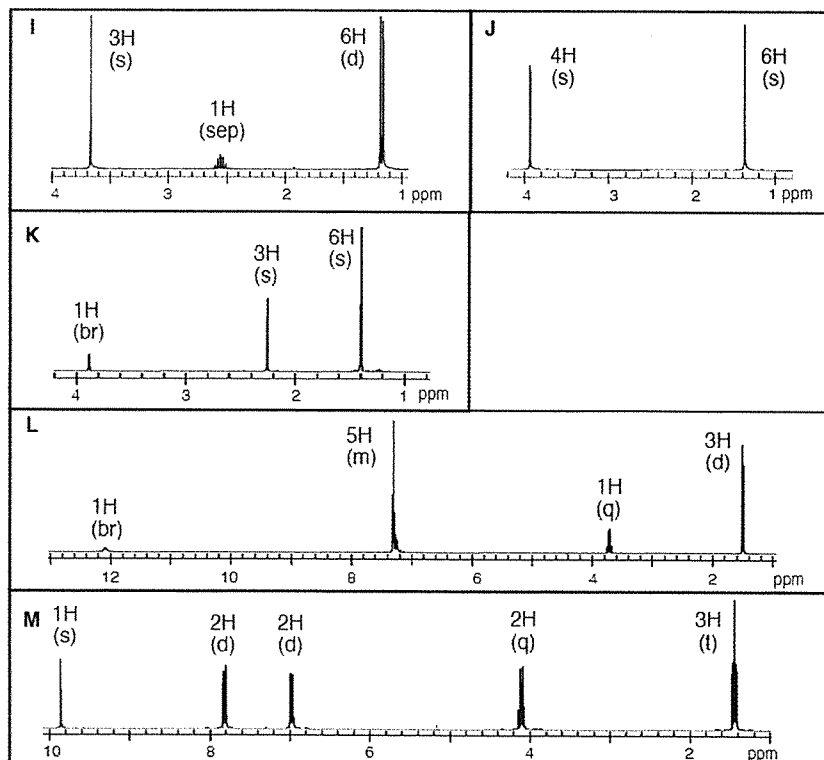
F: ¹HNMRスペクトルにおいて1種類のシグナルのみが観測される。

G: ¹³CNMRスペクトルにおいて4種類のシグナルが観測される。

H: ¹HNMRスペクトルにおいて2種類のシグナルが観測され、また、¹³CNMRスペクトルにおいて3種類のシグナルが観測される。

F		G		H	
----------	--	----------	--	----------	--

- (4) 化合物**I**~**K** (分子式C₈H₁₀O₂) と芳香族化合物**L**、**M** (分子式C₉H₁₀O₂) はそれぞれ下の¹HNMRスペクトルを示した(CDCl₃、室温)。図中で、多重度(おおよそカップリングを除いて示してある (s: singlet, d: doublet, t: triplet, q: quartet, sep: septet, br: broad, m: multiplet)。brのシグナルは重水の添加により消失した。赤外線スペクトルでは、**I**は1740 cm⁻¹、**K**は3451、1717 cm⁻¹、**L**は3032、1705 cm⁻¹、**M**は1692 cm⁻¹に特徴的な吸収を示した。**I**~**M**の構造式を示せ。

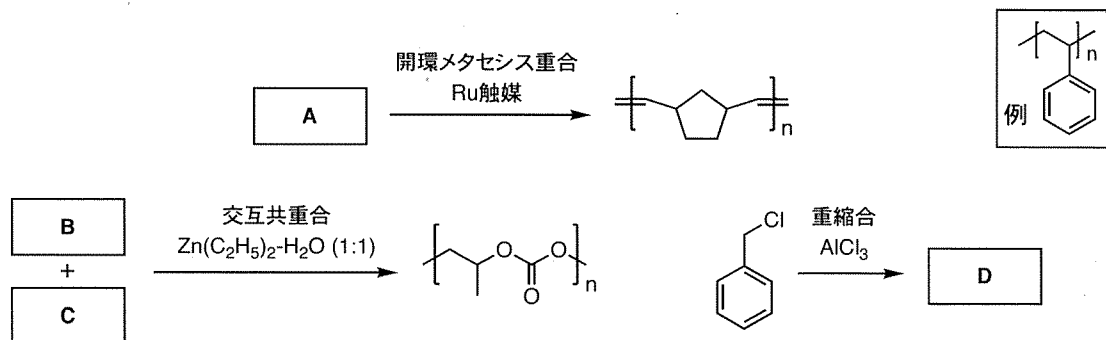


I
J
K
L
M

専 門	4	(2/3)	受 験 番 号	2023 年度大学院入試
				答案用紙
			問題は3頁にわたり2問ある。全問解答せよ。	名古屋大学大学院工学研究科

問2 以下の問いに答えよ。

- (1) 次の反応を行うために必要なモノマー (A~C) および生成するポリマー (D) の構造式を示せ。ただし、D の構造は例にならって示すこと。

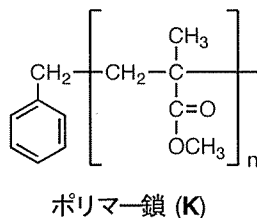


- (2) エチレン (E)、プロピレン (F)、イソブチルビニルエーテル (G)、スチレン (H) について、単独重合により高分子量体を与える重合法を、(a) ラジカル重合、(b) カチオン重合、(c) アニオン重合、(d) 配位重合、から当てはまるものをすべて選択し、解答欄に記号で記入せよ。

- (3) スチレン (H)、 α -メチルスチレン (I)、メタクリル酸メチル (J) の重合反応に伴うエンタルピー変化 (ΔH) およびエントロピー変化 (ΔS) を以下に示す。同一のモノマー濃度で重合を行う場合、H~J を、天井温度が高い順に記号を用いて並べよ。

モノマー	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol·K)
スチレン (H)	-73	-104
α -メチルスチレン (I)	-35	-100
メタクリル酸メチル (J)	-56	-117

- (4) 開始剤に過酸化ベンゾイル (BPO) を用いるメタクリル酸メチル (J) のラジカル重合をトルエン中、80℃で行うと、開始末端にベンジル基を含むポリマー鎖 (K) が一部生成する。開始末端にベンジル基が組み込まれる反応機構を、電子の動きを表す曲がった矢印を用いて示し、簡潔に説明せよ。



- (5) 重縮合において高分子量体を合成するために注意すべき点を3つ述べよ。

【解答欄は次頁】

専 門	4	(3/3)	受 験 番 号	2023 年度大学院入試
				答案用紙
			問題は3頁にわたり2問ある。全問解答せよ。	名古屋大学大学院工学研究科

問2 (続き)

(1)

A	B
C	D

(2)

エチレン (E)	プロピレン (F)
イソブチルビニルエーテル (G)	スチレン (H)

(3)

天井温度	>	>
------	---	---

(4)

反応機構
説明

(5)

注意点1
注意点2
注意点3

専 門	5	(1/4)	受 験 番 号	2023 年度大学院入試
				答案用紙
			問題は 4 頁にわたり 2 問ある。全問解答せよ。	名古屋大学大学院工学研究科

問1 ガラス・非晶質に関する次の文を読み、以下の問いに答えよ。

高温で溶融状態にある物質（融液）を冷却してゆくと、結晶を形成しやすい物質（ M_{crist} ）では、融点よりわずかに低い温度に至ると、融液は凝固熱を放出しながら結晶質の固体に変化し、このとき急激な体積変化が起こる（経路1）。このような変化は M_{crist} の固液転移として知られる。他方、融液の粘度が高く結晶化しにくい物質（ M_{amorph} ）は、融点より低い温度域まで冷却されても結晶相を形成しないまま徐々に粘度が高くなり、その体積は融液とほぼ同等な熱膨張率で連続的に収縮してゆくことがある。融点より低い温度で結晶化が起こっていない状態を ア とよぶ。さらに冷却を続けると、 M_{amorph} の融液の熱膨張率は結晶に近い値へと連続的に変化する（経路2）。この変化が起こる温度領域を イ 領域とよび、この温度より低温では M_{amorph} は融液と類似した構造のまま、ほぼ流動することのない非晶質固体となる。非晶質固体は対応する組成の完全結晶よりもギブズエネルギーの高い ウ 状態にある。

二酸化ケイ素（ SiO_2 ）の融液を急冷すると、硬度、弾性率が高く、1000℃程度の高温での使用に耐えるシリカガラス（石英ガラス）が得られる。しかし、二酸化ケイ素の結晶を溶融し成形するためには1700℃以上的高温が必要であり、原料から微量の不純物が混入しやすい。より純度の高いシリカガラスを得るために、近年では気相法や液相法も用いられている。

- (1) 空欄 ア ～ ウ に当てはまる最も適切な語句を答えよ。
- (2) 経路1および経路2について、縦軸にモル体積、横軸に温度をとって、冷却時の変化の様子を定性的に描け。経路1には融点に相当する温度を、経路2には融点および イ に対応する温度領域を示せ。
- (3) SiO_2 組成をもつ結晶質および非晶質の大多数に見られる構造において、(a) Si の周りの O の配位数、(b) Si-O 結合に基づく配位多面体の形、(c) 配位多面体同士の結合様式、をそれぞれ答えよ。
- (4) いずれも SiO_2 を主成分とする、シリカガラス、シリカゲル、クリストバライトの X 線回折プロファイルを、下図(a)～(c)に模式的に示す。それぞれの X 線プロファイルがどの物質に対応するか、またその根拠を簡潔な文章で答えよ。
- (5) シリカガラスの液相法および気相法による合成について、以下の作製プロセスに用いられる反応式を示せ。
 - (a) 液相法：テトラエトキシシランを出発物質とする、加水分解反応（水のモル数は n とせよ）。
 - (b) 気相法：四塩化ケイ素を出発物質とする、火炎加水分解反応。
- (6) 非晶質固体は ウ 状態にあるため、加熱してゆくと熱力学的により安定な状態に向かう変化を起こすことがある。その現象を利用して作製される材料の例を挙げよ。

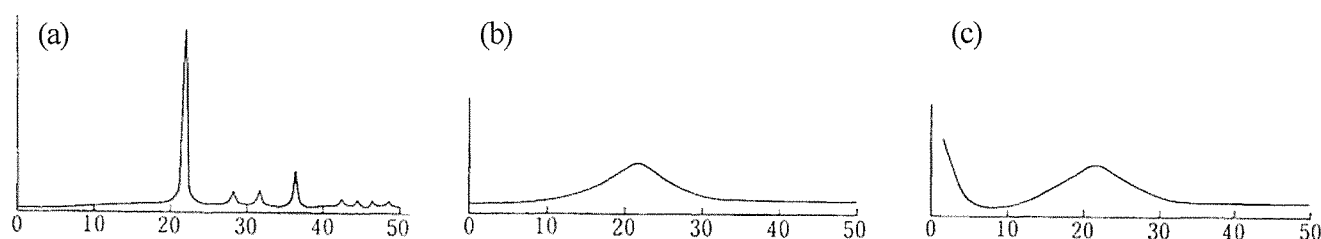


図 SiO_2 化合物の X 線回折プロファイル。縦軸：任意強度、横軸：回折角 $2\theta(\text{degree})$ 、線源： $\text{CuK}\alpha$

専 門	5	(2/4)	受 験 番 号	2023 年度大学院入試
				答案用紙
				名古屋大学大学院工学研究科
問題は4頁にわたり2問ある。全問解答せよ。				

問1 解答欄

(1)	ア		イ		ウ	
(2)	経路 1		経路 2			
(3)	(a)	Si の周りの O の配位数	(b)	配位多面体の形	(c)	配位多面体同士の結合様式
(4)	(a)		(b)		(c)	
	根拠		根拠		根拠	
(5)	(a)					
	(b)					
(6)						

専 門	5	(3/4)	受 験 番 号	2023 年度大学院入試
				答案用紙
			問題は4頁にわたり2問ある。全問解答せよ。	名古屋大学大学院工学研究科

問2 次の文章を読んで (1) ～ (6) の問いに答えよ。

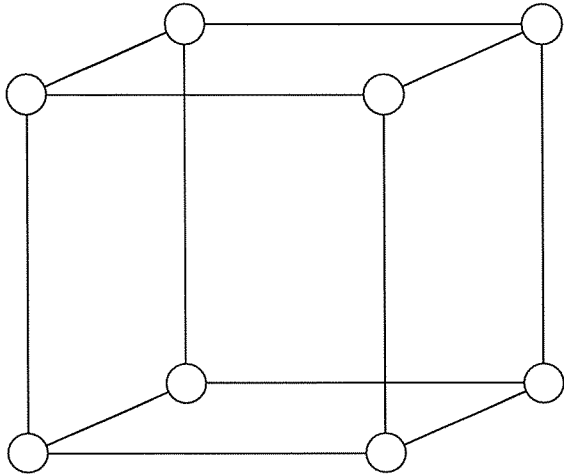
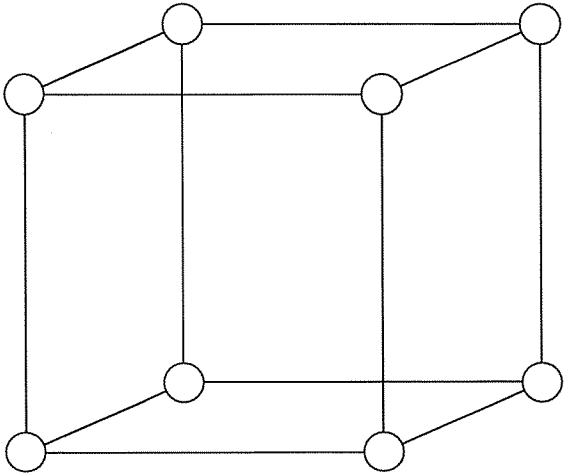
陰イオンが陽イオンより大きい NaCl、 Al_2O_3 、 Na_2O 、ZnO などのイオン性結晶の構造は、常温、常圧では陰イオンが最密充填構造を形成し、その隙間に陽イオンが配置された構造として考えることができる。実際には、陰イオン同士は接触していない構造となっていたり、さまざまな欠陥を含んだ構造となっているため、イオン結晶は多様な構造と物性を示す。

- (1) NaCl、 Na_2O 、ZnO の結晶が常温、常圧においてとり得る構造の一般名称をそれぞれ記せ。なお、構造の名称には化学式を含まないこととする。
- (2) NaCl、 Na_2O の結晶の単位構造をそれぞれ図に描け。ただし、陰イオンを○、陽イオンを●で表すこと。また、図中の単位格子の各頂点には陰イオンが配置されている。
- (3) NaCl 結晶の単位構造に存在する回転対称要素をすべて記し、それぞれについてその本数を例にならって記せ。
- (4) 一般に結晶のエンタルピー (H)、エントロピー (S) およびギブズエネルギー (G) は、結晶中の欠陥濃度の増加に伴って変化する。温度 (T) が一定のとき、それぞれのエネルギーの欠陥濃度に対する変化 (ΔH 、 $-T\Delta S$ 、 ΔG) を定性的に図示せよ。ただし、欠陥の無い完全結晶のそれぞれの値を原点 0 にとること。
- (5) NaCl 結晶には化学量論性欠陥としてショットキー欠陥がみられ、フレンケル欠陥はほぼ存在しないとされる。NaCl 結晶中のショットキー欠陥をクレージャー・ピンクの表記方法ですべて記せ。また、フレンケル欠陥が存在できない理由を 50 字程度で記せ。
- (6) NaCl 結晶に色中心を生成させる手法を 2 つ記せ。

【解答欄は次頁】

専 門	5	(4/4)	受 験 番 号	2023 年度大学院入試
				答案用紙
				名古屋大学大学院工学研究科
問題は4頁にわたり2問ある。全問解答せよ。				

問2 解答欄

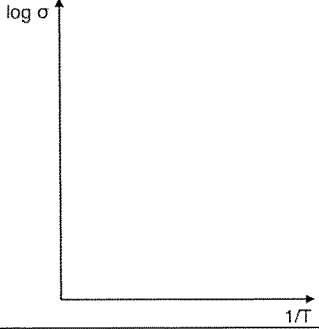
(1)	NaCl	Na ₂ O	ZnO
(2)	NaCl		Na ₂ O
			
(3)	(例) 9回回転軸・8本	回転対称要素と本数：	
(4)	エネルギー ↑ 0 ↓ 欠陥濃度 →		ショットキー欠陥：
			理由：
(6)			

専 門	6	(1 / 2)	受 験 番 号	2023 年度大学院入試
				答案用紙
				名古屋大学大学院工学研究科
問題は2頁にわたり3問ある。全問解答せよ。				

問 1 固体の電気伝導率 (σ) は、 $\sigma = nq\mu$ の関係式で示される。ここで、 n は電荷担体 (キャリア) の数、 q は電荷、 μ は移動度である。以下の設問に答えよ。

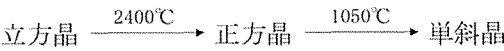
- (1) 金属の電気伝導率は温度上昇とともに小さくなる。この理由を述べよ。
- (2) 真性半導体および不純物半導体の電気伝導率 (σ) の温度依存性を解答欄に図示し、それぞれの特徴について論じよ。

解答欄

(1)		
(2)	電気伝導率の温度変化： 	特徴： <u>真性半導体</u> ： <u>不純物半導体</u> ：

問 2 次の文章を読み、以下の設問に答えよ。

ジルコニア (ZrO_2) は、高融点をもつ有用なセラミックスであり、冷却の際にいくつかの相転移が生じる。



正方晶→単斜晶転移では、大きな ア を伴い、冷却により破壊が生じる。破壊抑制のため、① 2 価または 3 価の金属イオンを含む酸化物を固溶し、立方晶の イ 構造を安定化させたジルコニアが利用される。

- (1) 空欄 ア、イ に当てはまる適切な語句を記せ。
- (2) 立方晶を安定化させたジルコニアでは、下線部①により酸化物イオン伝導性が発現する。下線部①の固溶体形成に好適な金属酸化物を 1 つ挙げよ。さらに、この固溶体形成に伴う酸化物イオンの生成反応をクレーガー・ピンク表記で記し、酸化物イオン伝導性が発現する理由を 50 字程度で説明せよ。

解答欄

(1)	ア)	イ)
(2)	金属酸化物の例：	
	固溶式：	
	理由：	

専 門	6	(2/2)	受 験 番 号	2023 年度大学院入試
				答案用紙
				名古屋大学大学院工学研究科
問題は2頁にわたり3問ある。全問解答せよ。				

- 問3 化学式 ABO_3 で表されるペロブスカイト型酸化物（図1）は、A イオンおよびB イオンの組み合わせにより多様な物性を示す。以下の設問に答えよ。
- (1) A イオンおよびB イオンの配位数を答えよ。またイオン半径の大きなイオンは、どちらのサイトを占めるか示せ。
- (2) 剛体球モデルを仮定し、各イオンは最隣接イオンと接しているとする。A イオン、B イオン、酸化物イオンの半径をそれぞれ r_A 、 r_B 、 r_O とするととき、 r_A 、 r_B 、 r_O 間の関係式を求めよ。
- (3) $SrTiO_3$ 、 $SrVO_3$ はいずれもペロブスカイト型構造をとるが、電気的特性は大きく異なる。それぞれの特性を示し、電気的特性が異なる理由を説明せよ。
- (4) ペロブスカイト型酸化物の代表例である $BaTiO_3$ は、高温では立方晶の常誘電体であるが、 $120^{\circ}C$ 以下で構造相転移し、正方晶の強誘電体となる。この強誘電体で特徴的な性質を3つ記せ。
- (5) 図2は立方晶 $BaTiO_3$ のX線回折パターンを模式的に示したものである。立方晶 $BaTiO_3$ で観測される100、110、111回折ピークのうち、正方晶に構造相転移した時に分裂するものを全て記せ。
- (6) Fe^{3+} や Mn^{3+} 、 Mn^{4+} を含むいくつかの酸化物はペロブスカイト型構造をとり、磁気的性質を示す。化合物の例を1つ挙げよ。

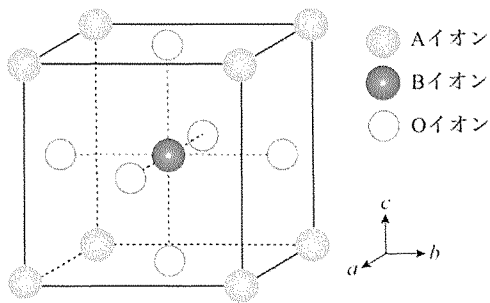


図1

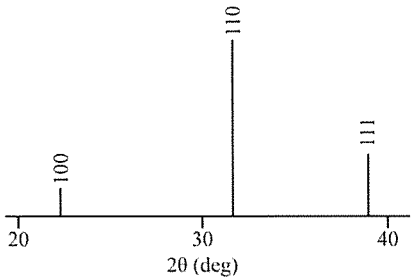


図2

解答欄

(1)	A の配位数：	B の配位数：	イオン半径の大きなイオン：
(2)	関係式：		
(3)	SrTiO ₃ の特性：		SrVO ₃ の特性：
	理由：		
(4)			
(5)			
(6)			

専 門	7	(1/3)	受 験 番 号	2023 年度大学院入試
				答案用紙
			問題は3頁にわたり2問ある。全問解答せよ。	名古屋大学大学院工学研究科

問1 セントラルドグマについて以下の問いに答えよ。

(1) ①～⑤に入る適切な用語を答えよ。

セントラルドグマとは生物が保持している遺伝情報、すなわちゲノム DNA の情報を複製したり、ゲノム DNA の情報を読み取り、主要な生体成分の一つである①のアミノ酸配列に変換したりする際の、一連の情報伝達過程に関する基本原理のことである。ゲノム DNA からアミノ酸配列への最初の情報読み取り段階を②とよび、ゲノム DNA の情報は③に写される。③は次に①を合成するための分子機械である④と結合する。④には、③のほか、各種アミノ酸と結合したアミノアシル⑤が③の塩基配列に従って順次結合し、その際に④上でアミノ酸同士が結合しペプチド鎖を形成する。一連の過程で、ゲノム DNA 上の塩基配列にしたがったアミノ酸配列を持つ①が合成される。

- (2) ③分子についての以下の記載に関して、真核生物に当てはまるものに○、原核生物に当てはまるものに×で答えよ。
- a. 5' cap 構造を持つ。
 - b. 多くはポリシストロニックである。
 - c. 3' ポリアデニル化により③分子の分解が抑制される。
 - d. 多くの場合スプライソソームによりスプライシングを受けて成熟する。
 - e. 多くの場合核膜で覆われた核内で合成される。

(3) アミノアシル⑤が④にアミノ酸を運んでくる際に③分子に含まれる3組の塩基配列に従って、相補的に順次結合し、ペプチド鎖を合成する。この3組の塩基配列のことを何というか。

(4) (3)について、以下の塩基配列を持つ③分子から合成され得る5残基のペプチド鎖はどのような配列となるか、下の表を基に解答せよ。 ③分子の塩基配列:5'-UAGUUUUCUAAUGUCUUACAAAGACUAAGAGACC-3'

1塩基目	2塩基目								3塩基目
	U		C		A		G		
U	UUU	Phe (F)	UCU	Ser (S)	UAU	Tyr (Y)	UGU	Cys (C)	U
	UUC		UCC		UAC		UGC		C
	UUA	Leu (L)	UCA		UAA	Stop	UGA	Stop	A
	UUG		UCG		UAG		UGG	Trp(W)	G
C	CUU	Leu (L)	CCU	Pro (P)	CAU	His (H)	CGU	Arg (R)	U
	CUC		CCC		CAC		CGC		C
	CUA		CCA		CAA	Gln (Q)	CGA		A
	CUG		CCG		CAG		CGG		G
A	AUU	Ile (I)	ACU	Thr (T)	AAU	Asn (N)	AGU	Ser (S)	U
	AUC		ACC		AAC		AGC		C
	AUA		ACA		AAA	Lys (K)	AGA	Arg (R)	A
	AUG *	Met(M)	ACG		AAG		AGG		G
G	GUU	Val (V)	GCU	Ala (A)	GAU	Asp (D)	GGU	Gly (G)	U
	GUC		GCC		GAC		GGC		C
	GUA		GCA		GAA	Glu (E)	GGA		A
	GUG		GCG		GAG		GGG		G
* 開始									

* 開始

専 門	7	(2/3)	受 験 番 号	2023 年度大学院入試
				答案用紙
				名古屋大学大学院工学研究科
問題は3頁にわたり2問ある。全問解答せよ。				

<解答欄 問1>

(1)	①	②	③	④	⑤
(2)	a	b	c	d	e
(3)					
(4)					

専 門	7	(3/3)	受 験 番 号	2023 年度大学院入試
				答案用紙
			問題は3頁にわたり2問ある。全問解答せよ。	名古屋大学大学院工学研究科

問2 真核生物のゲノム DNA の複製について以下の問いに答えよ。

- (1) 真核細胞内でのゲノム DNA の複製と細胞周期について、下記の ① ～ ④ に適切な用語を入れて、説明文を完成させよ。
- 真核生物の細胞分裂は ① , ② , ③ , ④ 期という過程を経る。① 期は DNA 合成準備期とも呼ばれ、細胞分裂を進行するかを判断し、② 期ではゲノム DNA の複製が行われる。③ 期では細胞分裂の準備が行われ、④ 期で細胞分裂を開始する。これらの一連の過程を細胞周期という。
- (2) 細胞分裂を開始するまでの各過程には細胞周期チェックポイントが存在し細胞周期の進行を制御している。細胞周期の ③ 期でその進行が停止した時、どのようなことが原因となりうるか。次の中から当てはまるものを選び。
- a. DNA の損傷 b. 紡錘体形成の不具合 c. 細胞の大きさ不足 d. ヌクレオチドの不足 e. 増殖因子の不在
- (3) 直鎖状の2本鎖 DNA を複製する際に末端が複製されずに短くなってしまうのはなぜか。下記の ⑤ ～ ⑦ に適切な用語を入れて、説明文を完成させよ。
- DNA の複製においては DNA ポリメラーゼが ⑤ とよばれる短い ⑥ 鎖から一方向に DNA を合成していくために、鋳型鎖の ⑦ 末端に結合している ⑤ が除去された後に合成されないため。
- (4) (3) の問題（末端複製問題）に対処する手段として、真核生物の細胞とそのゲノム DNA の配列にはどのような仕組みが存在するか。下記の ⑧ ～ ⑩ に適切な用語を入れて、説明文を完成させよ。
- 真核生物の直鎖状ゲノム DNA 最末端には ⑧ とよばれる配列が存在し、細胞分裂のたびに ⑧ が ⑨ していくことになる。そして、⑧ が ⑨ しすぎると細胞分裂が停止する。永続的に分裂ができる細胞では、⑩ と呼ばれる酵素によって ⑧ の伸張が行われ、分裂のたびに ⑨ するのを防いでいる。
- (5) ゲノム DNA 上の複製開始点（複製起点）の数について、細菌の場合と真核生物の場合の違いを 60 字程度で説明せよ。

<解答欄 問2>

(1)	①	②	③	④	(2)	
(3)	⑤	⑥	⑦			
(4)	⑧	⑨	⑩			
(5)						

専 門	8	(1/2)	受 験 番 号	2023 年度大学院入試
				答案用紙
				名古屋大学大学院工学研究科
問題は2頁にわたり2問ある。全問解答せよ。				

問1 シグナル伝達に関する次の文章を読み、以下の設問（1）～（8）に答えよ。

細胞はその環境内にある分子が閾値を超えて存在しているという情報を受け取り、その情報が最終の生理応答へと変換される。これをシグナル伝達と呼ぶ。例えば、副腎で、ホルモンであるアドレナリンを分泌すると、Ⓐエネルギー貯蔵物質の移動を刺激し、心臓機能の増進へと導く。十分な食事をとると、膵臓のβ細胞がインスリンを分泌して血中からの、Ⓑグルコースの取り込みを促進する。また、傷に応答して分泌された上皮増殖因子が、Ⓒ受容体に結合し、上皮細胞や表皮細胞の成長と分裂を促進する。これらの現象で、シグナル分子は細胞内へは入らず、細胞膜にある受容体と結合するリガンドとして機能する。受容体ーリガンド複合体からの情報はセカンドメッセンジャーと呼ばれる分子が中継し、情報を増幅する。

（1）アドレナリン受容体はGタンパク質共役型受容体である。この受容体の膜タンパク質としての構造的特徴を30字程度で述べよ。

（2）次の文章は下線部Aの機構を説明している。①～③に入る適切な語句を答えよ。

Gタンパク質は、受容体にリガンドが結合しない状態ではα、β、γサブユニットが結合したヘテロ三量体として存在し、①サブユニットに、②が結合している。リガンドが結合すると、①サブユニットが構造変化し、②が③に置換するとともに、サブユニット複合体から解離する。三量体Gタンパク質は、①サブユニットの機能および遺伝子の相違から、いくつかのサブファミリーに分類されている。GsとGiは、それぞれアデニル酸シクラーゼを促進あるいは抑制し、Gqはホスホリパーゼを活性化する。Gsは膜結合性のアデニル酸シクラーゼと相互作用して、これをアする。アドレナリンがリガンドとして作用した場合、細胞内cAMP濃度が上昇したのち、不活性型のプロテインキナーゼの調節部位が外れて活性型になり、最終的にCa²⁺の流入が起き、心筋収縮が起きる。これは、リガンドー受容体の結合を介してGタンパク質が活性化される機構である。一方、ある種の細菌毒素は受容体からの情報伝達を介さずGタンパク質に直接影響を与える。コレラ毒素はGsに④をおこし、アデニル酸シクラーゼをイしつづける。Giは百日咳毒素により、④をうけ、受容体に共役する性質を失う。

（3）上記（2）の文章で、ア、イは活性化、抑制のいずれかである。どちらかを選べ。

（4）上記（2）の文章で、2か所ある④は、同じタンパク質修飾である。下記の選択肢から選べ。

<グルタミル化、グルシル化、リン酸化、ジスルフィド化、ADPリボシル化、SUMO化、ユビキチン化>

（5）Gタンパク質は、上記（2）のような三量体構造を示すもの以外に、分子量20-30kDaでサブユニット構造を持たないタンパク質で、RasやRhoといったサブファミリーが知られているものがある。これを何と呼ぶか。

（6）下線部Aの現象で、シグナル伝達が終結する機構をGタンパク質の観点から30字程度で説明せよ。

（7）下線部Bに関して、インスリン受容体からのシグナル伝達系が障害を受けることで発症する疾患を一つ挙げよ。

（8）下線部Cの受容体が過剰に発現することで発症する疾患を一つ挙げよ。

<解答欄 問1>

(1)						
(2)	①：		②：		③：	
(3)	ア：	イ：	(4)	④：	(5)	
(6)						
(7)			(8)			

【問題は次頁に続く】

専 門	8	(2/2)	受 験 番 号	2023 年度大学院入試
				答案用紙
問題は2頁にわたり2問ある。全問解答せよ。			名古屋大学大学院工学研究科	

問2 次の文章は生体防御に関する設問である。すべて解答せよ。

(1) 次の2つの文章は、自然免疫の際に生体内の細胞が異物を取り込む方法を説明している。それぞれ何という現象か。カタカナ用語で答えよ。

A：異種タンパク質などの異物は、Toll 様受容体に選択的に捕捉されたのち、① 受容体が存在する小器官ごと細胞内に逆Ω型に取り込まれ、根元でくびれ切って細胞内に取り込まれる。

B：一方、死んだ細胞やバクテリアの様な大きな対象物は、大きな小胞に囲み込んで取り込み、② 細胞内消化のための小器官と融合して消化する。

(2) A の下線部 ア)、および B の下線部 イ) の小器官をそれぞれ何と呼ぶか。下記の選択肢から選んで答えよ。

<選択肢：核、細胞膜、細胞骨格、中心体、小胞体、リボソーム、ミトコンドリア、ゴルジ装置、リソソーム>

(3) 上記(1)の作用と同時に血液中の補体が病原体などの異物に結合し目印をつける。この現象を何というか？

(4) 自然免疫だけで防ぎきれなくなると獲得免疫が発動する。上記(1)で取り込まれ、消化されたのち、異物の分解物(ペプチド抗原)はMHC クラスⅡ分子に提示される。この機能を示す細胞を2種類答えよ。

(5) MHC クラスⅠおよびⅡに提示されたペプチド抗原を認識して活性化する細胞で、それぞれCD8 およびCD4 というタンパク質を発現している細胞をそれぞれ答えよ。

(6) 次の文章の①～④に適切な用語を入れて、説明文を完成させよ。

免疫担当細胞のもとなるリンパ球は骨髄で生まれる。上記(5)の細胞も骨髄で生まれ、その後、①で成熟化する。一方、骨髄でそのまま成熟化した免疫細胞である②は細胞表面に②受容体を発現している。抗原が②受容体に結合すると、上記(1)Aの機構で細胞内に取り込まれ、MHC クラスⅡに抗原を挟み込んで提示する。その後、この細胞が活性化し形質細胞になると上記の分子と同一の抗原結合部位を持つ③を産生し、全身で作用する。この免疫反応を④免疫という。

(7) 上記③の分子は生体内で主に5つのクラスに分けられる。そのうち、ア) 抗原にであった際、最初に血中に現れるもの、および、イ) 唾液や涙などの外分泌液中に現れるもの、をそれぞれ何と呼ぶか答えよ。

<解答欄 問2>

(1)	A：			B：	
(2)	ア：			イ：	
(3)		(4)			
(5)	CD8：			CD4：	
(6)	①：	②：	③：	④：	
(7)	ア：			イ：	