

京都大学大学院工学研究科

化学系（創成化学専攻群）修士課程

2020年度入学資格試験問題

（2019年8月19日）

専 門 科 目

<<200点>>

注意：問題は全部で3題あります。計2題を選択しなさい。この問題冊子の本文は12ページあります。解答はすべて解答冊子の指定された箇所に記入しなさい。

（試験時間 16：15～17：45）

問題 I (100点) (無機化学・選択問題)

問1 イオン固体に関する以下の文章を読み、(1)～(8)の問いに答えよ。

定比化合物の二元系結晶において、カチオン A とアニオン B の比が 1 : 1 の AB 型結晶の多くは、立方晶系の塩化ナトリウム型構造、ア型構造および塩化セシウム型構造と、六方晶系のイ型構造およびウ型構造に属する。これらのうち、塩化ナトリウム型構造とウ型構造は 6 : 6 配位である。ア型構造とイ型構造は 4 : 4 配位であり、硫化亜鉛の①多形として知られている。

カチオン A とアニオン B の比が 1 : 2 の AB₂ 型結晶は、カチオンからなるエ格子の全ての四面体間隙にアニオンが収まっている蛍石型構造や、アニオンとカチオンとの配置が蛍石型構造と反転したオ型構造、アニオンからなる六方最密充填格子の半分の八面体間隙をカチオンが占めるカ型構造などがある。ただし、カ型構造ではアニオンの最密充填層はかなりゆがんでいる。また、定比化合物の三元系結晶の構造としては、CaTiO₃ のようなキ型構造、②MgAl₂O₄ のような正スピネル型構造、③Fe₃O₄ などの逆スピネル型構造が知られている。

絶対温度 $T=0$ での格子エネルギーを表すボルン・マイヤー式において、マーデルング定数が同じであれば、二元系イオン化合物の格子エネルギーは、イオンのクの増加とともに大きくなり、イオンのケの増加とともに小さくなる。また、マーデルング定数は配位数とともに増加する傾向があり、ア型構造では 1.638、④塩化ナトリウム型構造では 1.748、塩化セシウム型構造では 1.763 である。

格子エネルギーの実験値とボルン・マイヤー式より得られた理論値の差を比較した結果、同じハロゲン化リチウムでも LiF の 1 kJ/mol に対して LiI は 27 kJ/mol とその差が大きく、さらに、⑤AgI の実験値と理論値の差は 105 kJ/mol で LiI のそれよりはるかに大きい。

(1) 文中の空欄ア～ケに当てはまる適切な語句を入れよ。

(2) カチオンとアニオンを剛体球と見なした場合に、塩化セシウム型の結晶構造が取り得るカチオン (r^+) とアニオン (r^-) との半径比 (r^+/r^-) の最小値を有効数字 3 桁で答えよ。 $\sqrt{3}$ は 1.732 とし、計算過程も示すこと。

(3) 下線部①の意味を説明せよ。

(次頁へ続く)

- (4) 下線部②と③について，四面体間隙と八面体間隙を占めるカチオンの種類がわかるようにそれぞれ答えよ。
- (5) 下線部④のマーデルング定数を与える無限級数のうち，最近接項から第4項までを答えよ。
- (6) 下線部⑤のようになる理由を，電気陰性度と化学結合の観点から説明せよ。
- (7) 粉末 X 線回折法により，ある立方晶系の結晶の回折パターンを測定したところ， $2\theta = 28.57^\circ$ (θ : 回折角) に回折ピークが観測された。このピークに相当する格子面の面間隔 d を求めよ。また，このピークの結晶面をミラー指数 (等価な面の集合) で示せ。ただし，照射した X 線の波長を 0.154 nm ，結晶の格子定数を 0.541 nm ， $\sin(28.57^\circ/2) = 0.246$ とし，計算過程も示すこと。
- (8) 二酸化ケイ素の粉末と数種類のイオン固体の粉末とを混ぜ，白金ルツボ内で粉末が完全に熔融するまで加熱した後，自然放冷することで無色透明の固体材料が得られた。この固体材料の X 線回折パターンには，鋭いピークが認められなかった。この材料の構造について考えられることを簡潔に述べよ。

(次頁へ続く)

問2 以下の文章を読み、(1)～(5)の問いに答えよ。

無機固体の重要な電氣的性質に電気伝導があり、電気をよく通す金属から、ほとんど電気を通さない絶縁体までさまざまな物質がある。たとえば、①3d 遷移金属一酸化物において、TiO は導電性を示し、NiO は絶縁体である。また、金属と絶縁体の中間的な電気伝導率を示す物質が②半導体である。さらに、イオンが移動して電気伝導に寄与するイオン伝導体が知られており、その結晶中には③空格子点が存在するため、その隙間を利用してイオンが移動できる。一般に、④アニオンの伝導は、カチオンの伝導よりも珍しい。典型的なアニオン伝導体として、安定化ジルコニアがある。ジルコニア (ZrO_2) の室温での結晶構造は単斜晶であり、温度上昇に伴って、正方晶を経由して立方晶に相転移する。しかし、⑤ ZrO_2 に CaO や Y_2O_3 を添加すると、室温でも正方晶や立方晶の構造が安定化される。このような安定化ジルコニアでは、アニオン位置に空格子点が導入され、これらの空格子点が酸化物イオンの拡散経路となり、電気伝導が発現する。

- (1) 下線部①に関して、TiO と NiO の結晶構造は、ともに塩化ナトリウム型構造である。以下の問いに答えよ。
 - (a) Ni^{2+} イオンと Ti^{2+} イオンの d 電子の数をそれぞれ記せ。
 - (b) Ni^{2+} イオンと Ti^{2+} イオンのそれぞれについて、正八面体結晶場における5つの3d軌道のエネルギー準位図を模式的に描き、電子配置を示せ。
 - (c) TiO が導電性を示す理由を説明せよ。

(次頁へ続く)

(2) 下線部②に関して、以下の問いに答えよ。

(a) 金属と半導体の電気伝導率の温度依存性の相違を、その理由とともに述べよ。

(b) 純粋な Si 結晶に微量の不純物を加えた不純物半導体に関する以下の説明文の空欄 ～ に当てはまる語句を答えよ。

微量の Ga 原子を Si 結晶中に加えると、 が生成し電気抵抗が小さくなる。このような不純物半導体を 型半導体といい、 が多数キャリアとなる。 型半導体では、価電子帯の上端近傍に 準位が形成される。一方、As 原子を Si 結晶中に加えると、As 原子から が放出され、電気抵抗が小さくなる。このような不純物半導体を 型半導体といい、 が多数キャリアとなる。 型半導体では、伝導帯の下端近傍に 準位が形成される。

(c) GaAs の室温における禁制帯のバンドギャップは 1.43 eV である。GaAs の価電子帯から伝導帯に電子を励起するのに必要な光の波長の最大値を有効数字 3 桁で nm を単位として求めよ。ただし、プランク定数は 6.63×10^{-34} J s, 真空中の光速は 3.00×10^8 m s⁻¹, $1 \text{ eV} = 1.60 \times 10^{-19}$ J とする。

(3) 下線部③に関して、以下の問いに答えよ。

(a) 空格子点として、ショットキー欠陥とフレンケル欠陥が知られている。これらの違いについて、密度変化の観点から説明せよ。

(b) 鉄の酸化物であるウスタイトは不定比化合物であり、化学量論組成 FeO から Fe 原子が欠損している。あるウスタイト (Fe_{1-x}O) は塩化ナトリウム型構造 (立方晶) をもち、Fe-O の結合距離は 0.216 nm, 実測密度は 5.74 g cm^{-3} であった。格子中の Fe 欠損の割合 (x 値) を有効数字 3 桁で求めよ。ただし、Fe, O の原子量はそれぞれ 55.9, 16.0, アボガドロ定数は $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ とする。

(4) 下線部④に関して、その理由を 50 字以内で説明せよ。

(次頁へ続く)

- (5) 下線部⑤に関して、 ZrO_2 に CaO を添加する際、 Ca^{2+} イオンが Zr^{4+} 位置を置換する場合と格子間に侵入する場合の2通りがある。置換型または侵入型による固溶体の組成式はそれぞれ、 $\text{Zr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2-x}$ 、 $\text{Zr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$ で与えられる。 $x=0.250$ のとき、固溶体は螢石型構造（立方晶）をもち、格子定数は 0.515 nm 、実測密度は 5.18 g cm^{-3} であった。 CaO の ZrO_2 への固溶が置換型であるか、侵入型であるかを理由とともに示せ。ただし、 Zr 、 Ca 、 O の原子量はそれぞれ 91.2 、 40.1 、 16.0 、アボガドロ定数は $6.02\times 10^{23}\text{ mol}^{-1}$ とする。

問題 II (100点) (分析化学・選択問題)

以下の問題において, [X] は化学種 X のモル濃度を, 単位 M は mol dm^{-3} を, 単位 L は dm^3 を表す。また, すべての溶質の活量係数は 1 とみなせるものとする。

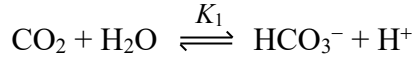
問 1 溶解度積に関する以下の問いに答えよ。

- (1) (a) 水溶液中での AgCl の溶解度積 K_{sp} を表す式を示せ。
(b) C_a (M) の NaCl 水溶液 V_a (L) に, C_b (M) の AgNO_3 水溶液 V_b (L) を加えたときの塩化物イオン濃度 $[\text{Cl}^-]$ を C_a, C_b, V_a, V_b 及び K_{sp} で表せ。ただし, 水の自己解離は無視できるものとする。導出過程も詳述せよ。
- (2) (a) 水溶液中での CaF_2 の溶解度積 K_{sp} を表す式を示せ。
(b) 水溶液中での HF の酸解離反応 $\text{HF} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{F}^-$ について, F に関する化学種の全濃度 C_{F} に対するフッ化物イオン濃度 $[\text{F}^-]$ の分率 α_1 を, 水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ 及び HF の酸解離定数 K_a で表せ。
(c) pH 3.00 の HCl 水溶液中での CaF_2 のモル溶解度 s (M) を, 有効数字 2 桁で求めよ。ただし, HF の K_a 及び CaF_2 の K_{sp} はそれぞれ $K_a = 6.8 \times 10^{-4}$, $K_{\text{sp}} = 3.5 \times 10^{-11}$ である。導出過程も詳述せよ。

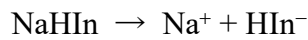
(次頁へ続く)

問2 次の文章を読んで以下の問い(1)～(4)に答えよ。

海水中の溶存二酸化炭素の濃度 $[\text{CO}_2]$ を測定するセンサーの内部では、以下のよう
に CO_2 は、 HCO_3^- 及び CO_3^{2-} と平衡状態になる。ただし、海水に含まれる他の化
学種の影響は考慮しないものとする。



測定時には、センサー内部には一定濃度の指示薬 (NaHIn) と NaOH が供給され、
以下のように指示薬はすべて HIn^- もしくは In^{2-} として存在する。



HIn^- 、 In^{2-} はそれぞれ λ_1 、 λ_2 に極大吸収波長をもつ。 λ_1 、 λ_2 における吸光度はそれ
ぞれ A_{λ_1} 、 A_{λ_2} である。このセンサーでは、 $R_A = A_{\lambda_1} / A_{\lambda_2}$ を再現良く求めることが可
能であり、これを用いることで海水中の $[\text{CO}_2]$ を求めることができる。

HIn^- の λ_1 、 λ_2 におけるモル吸光係数をそれぞれ $\epsilon_{\lambda_1}^{\text{HIn}^-}$ 、 $\epsilon_{\lambda_2}^{\text{HIn}^-}$ とし、 In^{2-} の λ_1 、 λ_2 に
おけるモル吸光係数をそれぞれ $\epsilon_{\lambda_1}^{\text{In}^{2-}}$ 、 $\epsilon_{\lambda_2}^{\text{In}^{2-}}$ とすると、ランベルトベールの法則か
ら A_{λ_1} 、 A_{λ_2} は光路長 b 及びモル吸光係数を用いて、

$$A_{\lambda_1} = \boxed{\text{①}}, \quad A_{\lambda_2} = \boxed{\text{②}}$$

と表され、これを整理すると

$$\frac{[\text{In}^{2-}]}{[\text{HIn}^-]} = \frac{R_A \epsilon_{\lambda_2}^{\text{HIn}^-} - \epsilon_{\lambda_1}^{\text{HIn}^-}}{\epsilon_{\lambda_1}^{\text{In}^{2-}} - R_A \epsilon_{\lambda_2}^{\text{In}^{2-}}}$$

となる。以降では $[\text{In}^{2-}] / [\text{HIn}^-] \equiv R_{\text{In}}$ とする。

(次頁へ続く)

次に、指示薬の初期濃度を C_{In} (M) とすると、物質収支と指示薬の酸解離定数から、

$$[HIn^-] = \frac{C_{In}}{R_{In}+1} \quad (i), \quad [In^{2-}] = \frac{K_{In}C_{In}}{[H^+](R_{In}+1)} \quad (ii), \quad [H^+] = \frac{K_{In}}{R_{In}} \quad (iii)$$

が成り立つ。さらに、炭酸の解離平衡から

$$[HCO_3^-] = \boxed{\text{③}}, \quad [CO_3^{2-}] = \boxed{\text{④}}$$

となる。

系の電荷収支は、すべての化学種の濃度を用いて、

$$\boxed{\text{⑤}}$$

と表され、NaOH の初期濃度を C_{NaOH} (M)、水のイオン積を K_W として、式⑤に上記の各式を代入し整理することで、

$$[CO_2] = \boxed{\text{⑥}}$$

が得られる。モル吸光係数、酸解離定数が明らかな場合、 R_A を測定することで、 $[CO_2]$ を求めることができる。

- (1) 上記の ①～④ にあてはまる適切な式を示せ。
- (2) 式 (i)～(iii) を導出せよ。
- (3) ⑤ にあてはまる適切な式を示せ。
- (4) ⑥を $[H^+]$ を消去した式で表せ。導出の過程も示すこと。

問題 III (100点) (生化学・選択問題)

問1 次の文章を読み、(1)～(4)の問いに答えよ。

DNAは遺伝情報を司り、①4種類のヌクレオチドから構成される2本のポリヌクレオチド鎖からなる。細胞分裂の際には、娘細胞が親細胞と同一の遺伝情報を受け取る必要があり、このような親細胞のDNAを鋳型として相補的なヌクレオチド鎖を正確に合成するプロセスを「ア」という。細胞が遺伝情報を利用するには、DNAのヌクレオチド配列をRNAにコピーし、RNAがタンパク質合成を指図する。前者のプロセスを「イ」、後者のプロセスを「ウ」という。

DNAから「イ」されたRNA(RNA前駆体)は、②種々の修飾を受ける。例えば、メッセンジャーRNAの場合、そのRNA前駆体はタンパク質情報を持つ配列である「エ」と、それに挟まれた非発現配列「オ」を含んでいるが、③スプライシングというプロセスを経て「オ」部分を切り取り「エ」部分をつなぐことで成熟化を受ける。

タンパク質は、メッセンジャーRNAのヌクレオチド配列から規定される、「A」種類のアミノ酸が連結したポリペプチド鎖である。メッセンジャーRNAの3つのヌクレオチドの並びを「カ」とよび、この3連ヌクレオチドを1つの単位として1つのアミノ酸を規定する。すなわち、4つのヌクレオチドから「B」通りの「カ」が存在するが、1つのアミノ酸を複数の「カ」が規定してもよく、これを遺伝暗号の「キ」という。

- (1) 文中の空欄「ア」～「キ」に適切な語句を、「A」、「B」に適切な数字を入れよ。
- (2) 下線部①に関して、DNA配列は各ヌクレオチドに含まれる塩基を表すA, G, C, Tのアルファベットで表記することが多い。各アルファベットに対応させてヌクレオチド塩基の名称を答えよ。
- (3) 下線部②に関して、スプライシング以外のRNA修飾を1つ取り上げて説明せよ。
- (4) 下線部③に関して、スプライシングの生物学的意義について70文字程度で説明せよ。

(次頁へ続く)

問2 次の文章を読み、(1)～(4)の問いに答えよ。

生命のセントラルドグマにしたがって合成されるポリペプチドは、フォールディングして(折りたたまれて)三次元立体構造を形成する。アンフィンゼンは、単離、精製されたリボヌクレアーゼ A を①尿素とメルカプトエタノールで変性させた後に、それらの変性剤を除くことで、再度折りたたみ(巻き戻り)が進行するかどうかの *in vitro* (試験管内)での実験を行った。その結果、変性されたタンパク質は生理条件下で天然状態のコンフォメーションに自発的に折りたたまれること、つまり、タンパク質の三次構造はポリペプチドの一次構造により決まる熱力学的に安定な状態であることを証明した。

- (1) タンパク質の二次構造について、代表的な2つの例を挙げて簡潔に説明せよ。
- (2) タンパク質がフォールディングするために重要な分子内相互作用を3つ答えよ。
- (3) 下線部①に関して、タンパク質は尿素とメルカプトエタノールにより変性する。この変性過程における尿素とメルカプトエタノールの作用機序をそれぞれ説明せよ。
- (4) 変性リボヌクレアーゼ A は *in vitro* で巻き戻り酵素活性が回復するが、一般に変性タンパク質は、*in vitro* ではうまく巻き戻らない場合が多い。巻き戻らない理由を50文字程度で説明せよ。

(次頁へ続く)

問3 次の文章を読み、(1)～(5)の問いに答えよ。

生物は、酵素の働きを制御して多くの代謝過程を調節し、環境の変化に応じて成長などを円滑に進めている。その例として、ピリミジン生合成経路の第一段階の反応を触媒するアスパラギン酸カルバモイルトランスフェラーゼ(ATCアーゼ)が知られている。核酸塩基の合成において重要なこの酵素は、カルバモイルリン酸とアスパラギン酸からN-カルバモイルアスパラギン酸を合成する触媒として働き、①アデノシン三リン酸(ATP)により活性化され、②その後の合成経路の主成分であるシチジン三リン酸(CTP)により阻害される。

そのほかの酵素活性の調節機構として、酵素の共有結合修飾がある。グリコーゲンの加リン酸分解反応によりグルコース-1-リン酸を生成する反応を触媒するグリコーゲンホスホリラーゼは代表的な例であり、③アミノ酸残基のリン酸化と脱リン酸化により酵素活性が制御される。

- (1) アスパラギン酸とグルコース-1-リン酸の化学構造式を示せ。なお、D体、L体の違いは考慮しなくてよい。
- (2) 下線部①について、(a) この調節機構の名称を答え、(b) その酵素活性制御機構の特徴を説明せよ。
- (3) 下線部②の調節機構の名称を答えよ。
- (4) 下線部③に関して、(a) 一般にリン酸化されるタンパク質中のアミノ酸3種類の名称、および(b) リン酸化反応を触媒する酵素の一般名称を答えよ。
- (5) グリコーゲンホスホリラーゼのリン酸化により、酵素活性が変わる理由を、90文字程度で説明せよ。

(次頁へ続く)

問4 次の文章を読み、(1)～(5)の問いに答えよ。

生物の基本単位である細胞は、①内部に膜で囲まれた細胞内小器官（オルガネラ）を持つ **ア** 細胞と、オルガネラを持たない **イ** 細胞の2種に分けられる。オルガネラには、DNA を収納した細胞核の他に、タンパク質の折りたたみや分泌タンパク質の修飾などが行われる **ウ**，異常タンパク質や外来成分を分解するリソソームなどがあり、各オルガネラが各々の役割を果たして細胞活動を担う。動物細胞の内外は **エ** を主成分とする細胞膜で区切られており、細胞膜の物理的強度や各オルガネラの細胞内位置などは②細胞骨格により規定される。

オルガネラの中で、細胞内エネルギー産生のお場となっているのがミトコンドリアである。解糖で生じるピルビン酸は、ピルビン酸デヒドロゲナーゼ複合体の作用で酸化的に脱炭酸されて **オ** を生じる。**オ** はミトコンドリア内での **カ** といわれる代謝経路を経て酸化され、電子が補酵素である **A** や FAD に渡されて、**B** や FADH₂ などの還元型化合物が作られる。これらはミトコンドリア電子伝達系に渡され、O₂ が最終的に **C** へと還元される。この際の電子移動に伴い、ミトコンドリアから **キ** が汲み出され、ミトコンドリア膜に **キ** の濃度勾配が形成され、それによって生じる自由エネルギー差を使って **D** と無機リン酸から **E** を合成する。この全プロセスを酸化リン酸化という。また、ミトコンドリアは、エネルギー産生以外に細胞内カルシウム濃度の調整や③細胞死シグナルの制御など、細胞活動に重要な役割を担う。

(1) 文中の空欄 **ア** ～ **キ** に適切な語句を入れよ。

(2) 文中の空欄 **A** ～ **E** に当てはまるものを、以下から選べ。

ADP, NAD⁺, H₂O, ATP, NADH

(3) 下線部①に関して、(a) 植物細胞にのみ存在する細胞内オルガネラを1つ挙げ、(b) その主たる役割について説明せよ。

(4) 下線部②に関して、細胞骨格の代表例を2つ挙げよ。

(5) 下線部③に関して、細胞は発生プログラムや DNA 障害、細胞外からのシグナル受容の結果として自ら死を選ぶ場合があり、このような遺伝情報により制御される細胞死の1つにアポトーシスが知られている。生体におけるアポトーシスの必要性について50文字程度で説明せよ。