

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

平成20年度入学資格試験問題

（平成19年8月27日）

専門科目

<<200点>>

注意：問題は全部で5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11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 16：00～17：30）

問題 I (100点) (無機化学・選択問題)

問1 次の文章を読み、下記の問いに答えよ。

原子中の個々の電子の状態は原子軌道によって記述される。原子軌道は量子数によって規定され、たとえば4f軌道では主量子数が 、方位量子数が であり、磁気量子数 m は $\leq m \leq$ の範囲の整数となる。原子やイオンの電子配置は原子軌道の種類とそこに収まる電子の数を明記して表現することができる。たとえば基底状態において水素は $1s^1$ 、ヘリウムは $1s^2$ と表すことができ、^(a)ヘリウムの電子配置を $[\text{He}]$ とすればリチウムの電子配置は $[\text{He}]2s^1$ と書ける。また、カリウムの電子配置は $[\text{Ar}]4s^1$ である。原子の電子配置は、^(b)原子半径、^(c)イオン化エネルギー、電子親和力、^(d)電気陰性度など原子のもつさまざまな性質と関係する。

イオンの電子配置は結晶における陽イオンの分布に影響を及ぼす。常温・常圧で MgCr_2O_4 と ^(e) MgFe_2O_4 はともにスピネル型構造をとるが、前者は正スピネル型構造であり、すべての Cr^{3+} の配位数が となるのに対し、後者では Fe^{3+} は四面体間隙と八面体間隙の両方の位置を占める。この事実は各イオンの電子配置に依存する配位子場安定化エネルギーに基づいて説明できる。また、結晶や錯体中の金属イオンの電子構造や性質はこれと結合している陰イオンや配位子の影響を受ける。たとえば、同じ Ni^{2+} の錯体であっても、^(f) $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ は反磁性であるが、 $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ は常磁性である。

(1) 文中の空欄 ~ に当てはまる数値を入れよ。

(2) 文中の下線部 (a) ~ (f) に関して答えよ。

(a) 次の原子やイオンの電子配置を記せ。解答にあたり、希ガス元素の電子配置として $[\text{He}]$ 、 $[\text{Ar}]$ などを用い、文中のリチウムやカリウムの例と同様に表せ。

(i) Rb (ii) Cr (iii) I^-

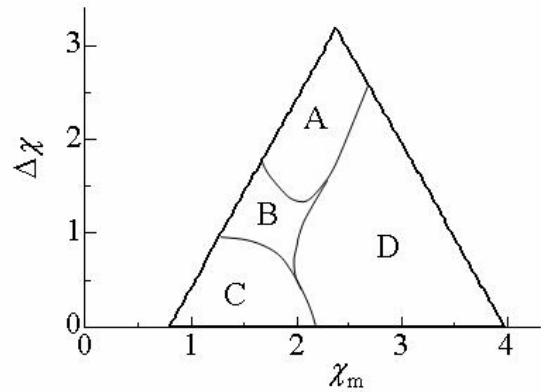
(b) 4族元素である Ti, Zr, Hf の原子半径はそれぞれ、147 pm, 160 pm, 159 pm である。Hf は Zr より原子番号が大きいかかわらず、原子半径は小さい。理由を述べよ。

(c) 周期表の第2周期の元素の第一イオン化エネルギー I は下の表のようになる。原子番号が増えると第一イオン化エネルギーが増加する傾向が見られるが、N から O への変化では第一イオン化エネルギーが減少する。N と O の間にこのような不規則な変化が見られる理由を述べよ。

元素	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
I/eV	5.32	9.32	8.30	11.26	14.53	13.62	17.42	21.56

(次頁へ続く)

(d) 2種類の元素からなる化合物について、二つの元素の電気陰性度の平均値 χ_m を横軸に、電気陰性度の差 $\Delta\chi$ を縦軸にとって図のような三角形を描けば、原子間の化学結合の種類に応じて化合物を分類することができる。主として金属結合が化学結合を担う化合物は図のA~Dのどの領域に存在するか。理由を付して答えよ。



(e) MgFe_2O_4 は立方晶であり、格子定数は $a = 0.836 \text{ nm}$ である。この結晶の(111)面の面間隔を計算せよ。有効数字3桁まで求めよ。計算過程も示せ。

(f) $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ が反磁性、 $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ が常磁性となる理由を配位子場の観点から説明せよ。

問2 次の文章を読み、下記の問いに答えよ。

分子は化学結合の性質に応じて特徴的な形をとる。たとえば、 H_2O は折れ線、 NH_3 は三角錐、 BF_3 は平面三角形、 PCl_5 は三方両錐形の構造になる。これらの分子の形を点群で表わせば、 H_2O は C_{2v} 、 NH_3 は C_{3v} 、 BF_3 は 、 PCl_5 は となる。

H_2O 分子には 個の独立な基準振動がある。そのうち、逆対称伸縮振動の C_2 操作に対する指標は である。また、酸素原子と2個の水素原子を含む平面を鏡映面とする鏡映操作に対して、逆対称伸縮振動の指標は となる。

(1) 文中の空欄 、 に当てはまる記号を入れよ。

(2) 文中の空欄 に当てはまる数値を入れよ。求め方も説明せよ。

(3) 文中の空欄 、 に当てはまる数値を入れよ。

(4) 電子構造ならびにルイスの酸塩基の概念に基づき、 NH_3 と BF_3 との反応を説明せよ。

問題 II (100点) (分析化学・選択問題)

以下の問題において、単位 M は mol dm^{-3} を、単位 L は dm^3 を表す。

問1

酸 H_2A の解離によって生じる陰イオン A^{2-} は金属イオン Q^{3+} と錯体 QA^+ を形成する。塩 Na_2A と塩 QCl_3 を水に溶解し、緩衝溶液を加えて、pH 5 の水溶液 (Na_2A , QCl_3 のいずれについても全濃度は $3.0 \times 10^{-4} \text{ M}$) を調製した。

以下の問いに答えよ。

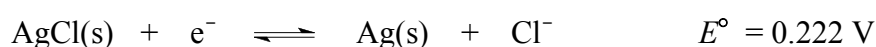
- (1) 溶液内の化学種の濃度を使って、A および Q に関する質量収支式を表せ。
- (2) 化学種 A^{2-} , HA^- , H_2A の中での A^{2-} の濃度の分率 α_{A} を、 H_2A の第1解離定数 $K_{\text{a}1}$, 第2解離定数 $K_{\text{a}2}$, 水溶液中のプロトン濃度 $[\text{H}^+]$ を用いて表す式を導出せよ。
- (3) 調製した上記の水溶液について、光路長 1.0 cm のセルで吸収スペクトルを測定したところ、580 nm で吸光度 0.85 を観測した。この波長での Q^{3+} と QA^+ のモル吸光係数はそれぞれ、 $500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, $3000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ であり、溶液中の他の化学種はこの波長で吸収を示さない。錯体 QA^+ の生成定数を計算せよ。ただし、 A^{2-} 以外の溶液中の化学種と Q^{3+} との反応は無視できるものとし、この測定条件下では濃度と吸光度の関係はベール則に従うものとする。また、 H_2A の $K_{\text{a}1}$, $K_{\text{a}2}$ はそれぞれ、 $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$, $1.0 \times 10^{-6} \text{ M}$ である。
- (4) 上記の錯形成反応を利用して、吸光度法によって金属イオン Q^{3+} を定量しようとしたところ、試料中に共存する他の金属イオン R^{3+} が A^{2-} と錯体を形成して、580 nm で無視できない吸収を示したために、正確に定量するのが困難であった。錯体 QA^+ 生成反応の利用と吸光度測定を前提として、 Q^{3+} を正確に定量するための対策として、どのようなことが考えられるか。具体的な方法と必要な条件を簡潔に答えよ。

(次頁へ続く)

問2

0.0500 M NaCl 水溶液 20.0 mL を, 0.100 M AgNO₃ 水溶液で滴定する。

電極として, 銀線 (A), 表面を塩化銀で被覆した銀線 (B), ダブルジャンクション型 銀-塩化銀参照電極 (C) (銀-塩化銀が接する内部液は 3.30 M KCl 水溶液であり, 試料液側の内部液は KNO₃ 水溶液であるもの) のいずれかを使用し, 塩橋などはいずれに一槽型の容器で電位差測定を行うとき, 下記の問いに答えよ。ただし, AgCl の溶解度積 K_{sp} は $1.80 \times 10^{-10} \text{ M}^2$ であり, 標準水素電極基準の標準電極電位 (E°) は



である。また, $X + n e^- \rightleftharpoons Y$ に対するネルンスト式は, 25.0 °Cにおいて V 単位で

$$E = E^\circ - (0.0592/n) \log (a_Y/a_X) \quad (a \text{ は活量を表す})$$

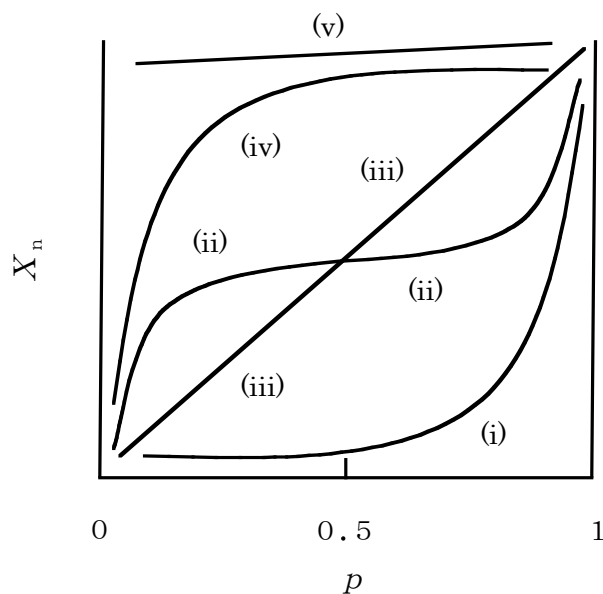
で表されるものとし, 溶質の活量は濃度と等しいと仮定する。

- (1) 塩化銀の還元反応に対するネルンスト式を書け。
- (2) 電極 C の電位は, 標準水素電極基準で何 V か計算せよ。
- (3) 滴定前の NaCl 水溶液に対して, A と B を用いて電位差を測定した場合と, A と C を用いて電位差を測定した場合とで, Cl⁻ の濃度を反映した電位差が測定できる組み合わせはどちらか答えよ。また, その理由も説明せよ。
- (4) 0.100 M AgNO₃ 水溶液を 5.00 mL 加えた後に, A と C を用いて電位差を測定した場合, 得られた電位差は何 V か計算せよ。
- (5) (4) で測定された電位差は, A と B を用いて測定した場合に比べて大きいかわ小さいか, 理由とともに答えよ。
- (6) A と C を用いて測定できる滴定曲線を図示せよ。そのとき, 当量点の電位を図中に明示すること。

問題 III (100点) (高分子合成・選択問題)

問1 アジピン酸とヘキサメチレンジアミンの重縮合によりポリアミドを合成する反応について、次の問いに答えよ。

- (1) 生成するポリマーの構造式を示せ。
- (2) 工業的によく用いられているのは、まずアジピン酸とヘキサメチレンジアミンを反応させてナイロン塩を生成し、その熔融重縮合によりポリアミドを合成する手法である。この方法が、高重合体を得るために優れている理由を簡潔に述べよ。
- (3) 得られたポリアミドの数平均重合度 X_n と 重合反応における反応度 p との関係を示したものを下記の図 (i)～(v) の中から選べ。ただし、重合開始時においてアジピン酸とヘキサメチレンジアミンは等モル存在し、環状化合物は生成しないものとする。



- (4) このポリアミドと同じ構造のポリマーは、ジアミンと化合物Aとの重付加反応によっても合成することができる。化合物Aの構造式を示せ。
- (5) アジピン酸を塩化チオニルと反応させた後、その生成物 (B) を単離し、ヘキサメチレンジアミンとの間で界面重縮合を行い、ポリアミドを合成した。化合物Bとヘキサメチレンジアミンのモル比を厳密に1:1に調整しなくても高分子量のポリマーが得られる。その理由を簡潔に述べよ。

(次頁へ続く)

- (6) 化合物Bとの重縮合において、ヘキサメチレンジアミンの代わりに1,6-ヘキサジオールを用いてポリエステルを合成する際は、さらにトリエチルアミンなどの塩基を加える必要がある。その理由を簡潔に述べよ。

問2 次の文章を読み、各下線部に関係する以下の問いに答えよ。

エチレンおよびその置換体は^(a)ラジカル重合、イオン重合、配位重合などの連鎖重合によりポリマーを生成する。ラジカル重合、カチオン重合、アニオン重合は、それぞれ過酸化物、プロトン酸、有機アルカリ金属などを開始剤として進行し、それぞれ^(b)固有の特徴を示す。^(c)モノマーの重合反応性は反応機構により大きく変化する。

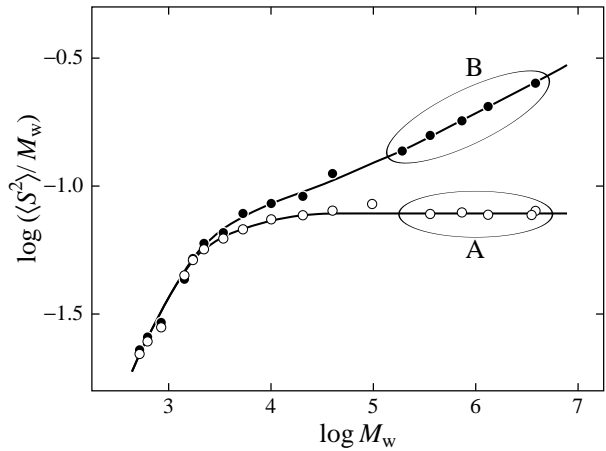
^(d)ビニルモノマーの立体特異性重合により立体規則性ポリマーを合成することができる。ビニルポリマーのタクティシティーは2連子のメソとラセモを基本として表すことができる。配位重合の立体規制には主に末端規制とサイト規制がある。触媒設計により^(e)立体規則性の高いポリプロピレンなどを合成することができる。

- (1) 下線部(a)： ラジカル重合における4つの素反応の名前を述べ、それらの一般式を示せ。
- (2) 下線部(b)： ラジカル重合と比べてイオン重合はどのような特徴を示すか。2つの項目を挙げてそれらを簡潔に説明せよ。
- (3) 下線部(c)： ラジカル重合しやすいモノマー、カチオン重合しやすいモノマー、およびアニオン重合しやすいモノマーを1つずつ（それぞれ別のモノマー、合計3つを）挙げ、化合物名と構造式を示せ。
- (4) 下線部(d)： 一般にラジカル重合、イオン重合、配位重合のなかで最も立体特異性重合が困難なものはどれか。その重合を挙げ、さらにその理由を簡潔に述べよ。
- (5) 下線部(e)： メタロセン触媒の構造の対称性とポリプロピレンの立体規則性との関係を簡潔に述べよ。

問題 IV (100点) (高分子物性・選択問題)

問1 次の文章を読み、それに続く問いに答えよ。

高分子希薄溶液の光および小角X線散乱実験から、溶質高分子の M_w と $\langle S^2 \rangle$ を決定することができる。 $\langle S^2 \rangle$ は、1本の高分子鎖の重心からその高分子鎖を構成する繰返し単位への距離の2乗の平均であり、希薄溶液中における1本の高分子鎖の平均的な大きさを表す。種々の M_w をもつ分子量分布の狭い線状ポリスチレン試料の散乱実験結果を右に示す。 $\langle S^2 \rangle$ の単位は \AA^2 である。



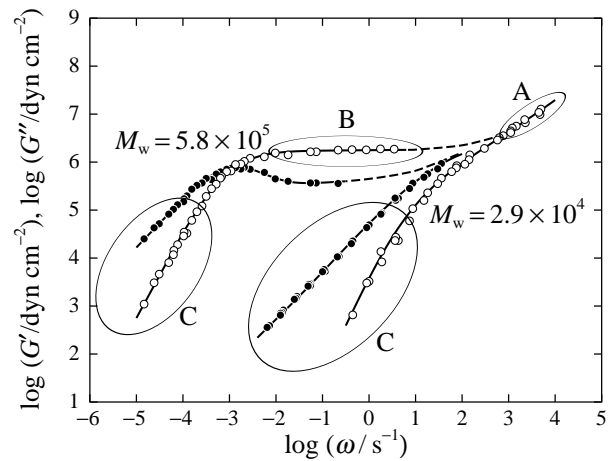
○, ●はそれぞれシクロヘキサン中 $34.5\text{ }^\circ\text{C}$, トルエン中 $15.0\text{ }^\circ\text{C}$ における実験結果を表す。溶媒条件, M_w の範囲によって, $\langle S^2 \rangle$ の M_w 依存性が異なることがわかる。

- (1) M_w , $\langle S^2 \rangle$ はそれぞれ , とよばれる。, に適切な用語を入れよ。
- (2) 図の領域 A にある実験点は, $\langle S^2 \rangle \propto M_w$ の関係に従っているが, このような結果から1本の高分子鎖の形態についてわかることを簡潔に述べよ。
- (3) 領域 B にある実験点の挙動が領域 A にある実験点の挙動と異なる理由を簡潔に述べよ。
- (4) $M_w \gtrsim 10^5$ のポリスチレンのシクロヘキサン溶液について浸透圧を測定すると, その第2ビリアル係数 A_2 はどのような値となるか。 A_2 の物理的意味に基づいた理由とともに答えよ。
- (5) 剛直な棒状高分子, 繰返し単位が一様で密に詰まった球状高分子の $\langle S^2 \rangle$ と M_w の関係はそれぞれ $\langle S^2 \rangle \propto M_w^\alpha$, $\langle S^2 \rangle \propto M_w^\beta$ となる。指数 α , β の値を答えよ。
- (6) ○の実験点の挙動は, M_w が小さくなると, 領域 A における挙動と異なってくる。その理由を, 1本の高分子鎖の全体的な形態の M_w 依存性に基づいて簡潔に述べよ。

(次頁へ続く)

問2 次の文章を読み、それに続く問いに答えよ。

高分子溶融体の粘弾性的性質を表す物理量に、溶融体に加えられたせん断ひずみ γ とせん断応力 σ の比例係数である剛性率 (せん断弾性率) G がある。実際の実験では、角周波数 ω の周期的な複素せん断ひずみ $\gamma = \gamma_0 e^{i\omega t}$ (γ_0 は振幅, t は時刻, i は虚数単位) を加え、定常状態になったときの複素せん断応力 $\sigma = \sigma_0 e^{i(\omega t + \delta)}$ (σ_0 は振幅, δ は位相差) を用いて $\sigma = G\gamma$ で定義される



複素剛性率 G の実部 G' 、虚部 G'' が ω の関数として求められる。二つの分子量分布の狭い線状ポリスチレン試料の実験結果 (160 °C に換算したもの) を右上に示す。ただし、○, ● はそれぞれ G' , G'' の値を表す。図の領域 A, B, C はそれぞれガラス転移領域, ア 領域, イ 領域とよばれる。

- (1) 上の文中の ア , イ に適切な用語を入れよ。
- (2) ガラス転移領域における高分子鎖の運動を簡潔に説明せよ。
- (3) 領域 B が, $M_w = 5.8 \times 10^5$ の試料のみで明確に観察される理由を簡潔に述べよ。
- (4) 領域 B の高さがゴム弾性理論で説明できると仮定する。温度 T_1 における高さが G'_1 のとき, 温度 T_2 における高さを求めよ。ただし, 温度による体積変化はないものとする。
- (5) 領域 C における G' , G'' の挙動を, 弾性率 k のフックばねと粘性係数 η のダッシュポットとを直列につないだマクスウェル模型に基づいて考察する。マクスウェル模型の γ と σ は次の微分方程式で関係づけられる。

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{k} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta}$$

$\gamma = \gamma_0 e^{i\omega t}$ としてこの微分方程式を解き, マクスウェル模型の G' , G'' が次のように与えられることを示せ。

$$G' = k \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad G'' = k \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

ただし, $\tau = \eta/k$ である。

また以上の結果より, $\omega \ll \tau^{-1}$ である領域 C における $\log G'$ 対 $\log \omega$ プロットと $\log G''$ 対 $\log \omega$ プロットの傾斜はそれぞれ ウ , エ と推測される。
 ウ , エ に適切な数値を入れよ。

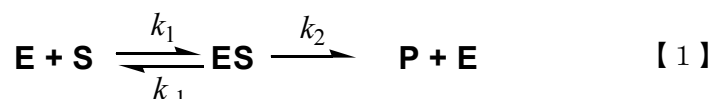
問題V (100点) (生化学・選択問題)

問1 次の文章(1)～(3)を読み、それに続く問いに答えよ。

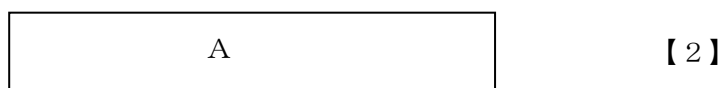
(1) 消化酵素であるキモトリプシンは、活性中心に 残基を有することから、 プロテアーゼと呼ばれる加水分解酵素群の一つである。 残基の側鎖にある水酸基は、活性中心において近接して存在する 基により水素を引き抜かれ、芳香族アミノ酸を含む基質のアミド基を求核的に攻撃する。その結果、基質の切断を受ける平面構造のアミド基は 構造を有する中間体へと変化する。

(2) 酵素による基質の加水分解反応において、酵素の基質結合部位に可逆的に結合する阻害剤が存在する場合、基質の加水分解反応速度がどのように影響を受けるかを考える。

一般的な酵素反応モデルは、次のように記すことができる。



ここに **E** は酵素，**S** は基質，**ES** は酵素－基質複合体，**P** は生成物を表す。**I** を阻害剤とし，【1】に阻害剤との平衡を書き加えると【2】となる。



一般に、この酵素反応の初速度 v_0 と基質濃度[**S**]との関係は、 式で表せる。さらに、この関係を の式に変換し、阻害剤の存在しない場合と存在する場合との反応結果を、縦軸に $1/v_0$ 、横軸に $1/[S]$ をとって表すと、 が同じで が異なるプロットとなる。逆に、このような結果が得られると、この阻害剤は 阻害剤に分類できる。

(3) 生体内において、タンパク質の発現量や機能は様々な要因や機構で調節されている。フィードバック阻害，アロステリック効果，^(a)タンパク質の生成調節，分解調節，等が挙げられる。

(i) ～ の空欄に適切な語句を入れよ。

(ii) の空欄に適切な化学反応式を【1】にならって入れよ。

(iii) 下線部(a) のタンパク質の生成調節について、RNA 干渉を80字程度で説明せよ。

(次頁へ続く)

問2 次の文章を読み、それに続く問いに答えよ。

生体膜は脂質と膜タンパク質からなり、膜構造について S. Jonathan Singer と Garth Nicolson により モデルが提案されている。内在性膜タンパク質は二次元の脂質（脂質二分子膜）の“海”に漂う“冰山”のイメージである。脂質二分子膜のおもな脂質成分はグリセリン脂質で化学的にはグリセロール 3-リン酸の誘導体である。その構造式は であり、グリセロール骨格に脂肪酸（ R^1 -COOH, R^2 -COOH）とリン酸基がエステル結合し、さらに、リン酸基には一連の物質 X がエステル結合している。X がコリンの化合物の総称は であり、細胞膜で最も良く見出される。グリセリン脂質は、非極性の脂肪族炭化水素鎖の“尾”を2本と、極性のリン酸-Xを持つ 分子である。動物の脂質二分子膜の他の主な成分として、シクロペンタノペルヒドロフェナントレン誘導体である がある。いずれの分子も 分子であり、この の性質は、脂質分子が二分子膜を形成する原因の一つである。

リン脂質は、炭化水素の尾部が2本あるので円筒形の分子である。リン脂質は、水に懸濁して水を封じ込めた脂質二分子膜一層で囲んだ小包である を形成する。 は生体膜のモデルであり、実用的には薬の運び手として研究されている。二分子膜中の脂質分子は水平方向へは容易に動き、たとえば細菌細胞の大きさに相当する距離（約 2 μm ）をほぼ 単位の時間で拡散する。一方、脂質分子が二分子膜の反対面側に動くフリップフロップはまず起こらない。

細胞膜の透過障害としての役割は脂質二分子膜が果たしているが、膜の機能のほとんどは膜タンパク質が担っている。膜タンパク質は膜との相互作用の様式から内在性膜タンパク質、表在性膜タンパク質、脂質結合タンパク質に分けられる。タンパク質の規則的な二次構造として と とがあるが、内在性膜タンパク質では、膜を貫く部分は であることが多い。他の内在性膜タンパク質では を円筒状に丸めた という底の抜けた樽のような構造を作るものもある。 構造の典型例がポリンで、ミトコンドリアや細菌に存在する水で満ちた小孔を形成している。

- (i) ~ の空欄に適切な語句を入れよ。
- (ii) の空欄に適切な構造式を、 R^1 , R^2 , X を用い、グリセロール骨格を明示して記せ。
- (iii) 内在性膜タンパク質では脂質二分子膜を貫通するために、 の構造をとる場合が多いが、その理由を 120 字程度で説明せよ。

(次頁へ続く)

問3 次の文章を読み、それに続く問いに答えよ。

遺伝子発現の過程では、まず転写という過程を経て、遺伝子情報が RNA に写しとられる。DNA の情報が転写された RNA を という。RNA の合成は によって行われる。DNA の 鎖を鋳型として 鎖と相同な塩基配列をもった一本鎖として合成される。転写は、遺伝子の上流部分に存在する と呼ばれる特異的な塩基配列に が結合して開始され、転写終結配列まで達すると合成が終了する。真核生物のゲノム DNA は と とから構成されており、その初期転写物から による 領域の除去、5' 末端へのキャップの付加、3' 末端の を経て成熟 になる。 を逆転写することで得られる は、 に対応する配列を含まないため、塩基配列に基づくアミノ酸配列の解析や^(a)組換えタンパク質の生産に有用である。

- (i) ~ の空欄に適切な語句を入れよ。
- (ii) 下線部 (a) には様々な宿主細胞が用いられる。なかでも、大腸菌がもっとも頻繁に用いられる。大腸菌を用いた組換えタンパク質の生産についてその特徴を 120 字程度で説明せよ。