

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21年度入学資格試験問題

（平成20年8月25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 16:00～17:30）

問題 I (100点) (無機化学・選択問題)

問1 下記の問いに答えよ。

- (1) ある原子が他の原子と化学結合する場合、その様式は原子の電気陰性度によって決まる。典型的なイオン結合、共有結合および金属結合が、それぞれどのような元素の原子間に生じる傾向があるかを、電気陰性度の大小やその差に基づいてそれぞれ説明せよ。
- (2) 以下の熱化学データを用いて、フッ素 (F) の電子親和力( $\text{kJ mol}^{-1}$ )を求めよ。  
 K の気化熱： $89 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、K の第一イオン化エネルギー： $418 \text{ kJ mol}^{-1}$   
 $\text{F}_2$  の解離熱： $158 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、KF の生成熱： $-567 \text{ kJ mol}^{-1}$   
 KF の格子エンタルピー： $826 \text{ kJ mol}^{-1}$
- (3) 酸性溶液中において  $\text{MnO}_4^-$  が  $\text{Mn}^{2+}$  の状態まで還元される反応の標準還元電位は  $+1.51 \text{ V}$  である。また、 $\text{MnO}_2$  から  $\text{Mn}^{2+}$  への反応の標準還元電位は  $+1.23 \text{ V}$  である。(a)  $\text{MnO}_4^-$  から  $\text{MnO}_2$  への還元半反応を示し、(b) その標準還元電位を求めよ。
- (4) 金属の電気伝導率は温度により変化し、この現象はキャリア散乱により説明することができる。金属の電気伝導率が温度によりどのように変化するかを答え、その理由を簡潔に説明せよ。
- (5) 半導体の電気伝導率は、バンドギャップの  $1/2$  と等しい活性化エネルギーをもつアレニウス型の温度依存性を示す。右の図1は、ある n 型半導体の電気伝導率  $\sigma$  と温度  $T$  との関係を表しており、図中の数値は真性領域および不純物領域の傾斜を示す。この不純物半導体のバンドギャップを求めよ。ただし、ボルツマン定数は  $8.62 \times 10^{-5} \text{ eV K}^{-1}$  である。

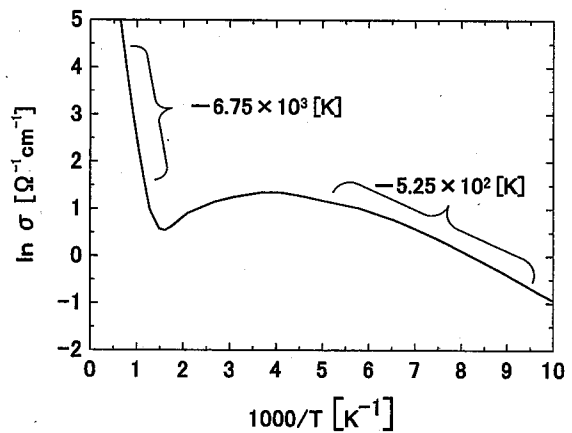


図1

(次頁へ続く)

問2 錯体に関して下記の問いに答えよ。

(1) 図2は3d遷移金属の八面体形錯体の模式的な分子軌道エネルギー準位図を表している。ただし、6個の配位子はすべて同じ種類であり、 $\sigma$ 結合のみを考慮している。

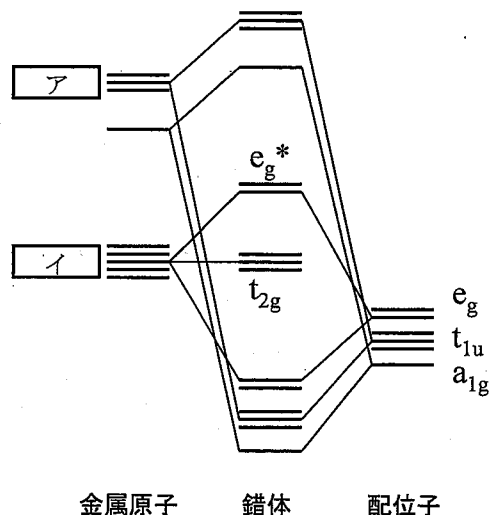


図2

(a) 図中の空欄 **ア** と **イ** に当てはまる原子軌道を入れよ。

(b) 6個の配位子の原子軌道を $\sigma_j$  ( $j=1, 2, \dots, 6$ ) として、配位子の $a_{1g}$ 軌道 $\psi$ を、 $\sigma_j$ を用いて、規格化した形で表せ。ただし、異なる位置の配位子の原子軌道間の重なり積分は無視できるものとする。

(c)  $[\text{CoF}_6]^{3-}$ のエネルギー準位が図2で表されると仮定したとき、基底状態においてこの錯体の (i)  $t_{2g}$  非結合性分子軌道と (ii)  $e_g^*$  反結合性分子軌道を占める電子の個数はそれぞれいくらか。

(2)  $\text{Ti}^{3+}$ は水溶液中で $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ を生じる。この水溶液はd-d遷移に基づく光吸収を示し、波長が493 nmのときに吸光度が極大となる。このことに基づき、 $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ の配位子場安定化エネルギーを計算せよ。ただし、ヤーン-テラー効果は無視できるものとする。また、プランク定数は $6.63 \times 10^{-34}$  J s, 光の速さは $3.00 \times 10^8$   $\text{ms}^{-1}$ である。答はJを単位として有効数字3桁で求めよ。計算過程も示せ。

(3)  $\text{Hg}^{2+}$ は $\text{F}^-$ よりも $\text{I}^-$ と錯形成しやすい。これは、軟らかい酸と軟らかい塩基が安定な錯体をつくりやすいという経験則の一つの例である。軟らかい酸の特徴をイオン半径と分極率の観点から簡潔に説明せよ。

(4) 右の表はいくつかのカルボニル錯体のCO伸縮振動の波数を表している。中心金属原子の正電荷が増えるほど波数は大きくなる。この理由を、分子軌道の概念に基づいて定性的に述べよ。

化合物	波数 ( $\text{cm}^{-1}$ )
$[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$	2090
$[\text{Cr}(\text{CO})_6]$	2000
$[\text{V}(\text{CO})_6]^-$	1860

## 問題 II (100点) (分析化学・選択問題)

問1 次の文章を読んで以下の問いに答えよ。

炭酸ナトリウムと炭酸水素ナトリウムの混合物 (X), および水酸化ナトリウムと炭酸ナトリウムの混合物 (Y) がある。X, Y のいずれかを水に溶かし, その溶液 20.00 mL を試料として, フェノールフタレインおよびメチルオレンジを指示薬に用い 0.1200 M 塩酸で滴定を行ったところ, 二つの終点を確認された。滴定に要した塩酸の量は, 第一終点までに 25.92 mL, 第一終点から第二終点までに 10.98 mL であった。ただし, 単位 M は  $\text{mol dm}^{-3}$  を, 単位 L は  $\text{dm}^3$  を表す。

- (1) 混合物 X および Y の水溶液それぞれを塩酸で滴定した場合, 滴定開始から第一終点まで, および第一終点から第二終点までにどのような反応が起こるか。それぞれ化学反応式で記せ。
- (2) 滴定の試料として用いられた混合物は X, Y いずれであるか。理由を明示して答えよ。
- (3) この滴定に用いられた試料溶液中の二つの成分について, それぞれのモル濃度を求めよ。計算過程も明示せよ。

問2 次の文章を読んで以下の問いに答えよ。

電気化学分析法は, 測定原理に基づいて (A) アンペロメトリー (amperometry), (B) ポテンシオメトリー (potentiometry), (C) ボルタンメトリー (voltammetry), (D) クーロメトリー (coulometry) に大別される。このうち, 通常, 2電極方式で測定を行うのは  であり, 3電極方式で測定を行うのは, ,  である。クーロメトリーについては, 目的に応じて2電極方式と3電極方式のいずれかで測定が行われる。

- (1)  ~  には A, B, C のどれが最もよく当てはまるか。それぞれ記号で答えよ。
- (2) 以下の (a) ~ (f) の電極や測定法などは, A, B, C, D のどの測定原理によるものか, 最も一般的な測定を想定して, それぞれ記号で答えよ。
  - (a) pH 測定用ガラス電極
  - (b) カールフィッシャー法
  - (c) HPLC 用電気化学検出器
  - (d) グルコースセンサー
  - (e) フッ化物イオン選択性電極
  - (f) 電気化学ストリッピング分析法
- (3) クーロメトリーにおける3電極方式について, 分析例を一つ挙げて, その測定原理を説明せよ。

(次頁へ続く)

**問3** 電子イオン化室を備えた磁場型単収束質量分析計で測定して、質量スペクトル I ~ IV を得た。以下の問いに答えよ。必要に応じて、表 1 を参照せよ。

- (1) 質量スペクトル I, II では、いずれも質量/電荷比 ( $m/z$ ) 132 に分子イオンピークが観測されたが、それらの質量数を識別することはできなかった。 $C_9H_8O$ ,  $C_{10}H_{12}$  の二つの分子式が考えられるとき、これらの分子イオンピークを識別するために必要な分解能を計算せよ。また、質量分析において高分解能を実現するための方法を一つ挙げ、その原理を簡略に説明せよ。
- (2) 質量スペクトル III では分子イオンピークが全く観測されなかったが、このような場合でもイオン化法を変えることで分子量を知ることができる。気相イオン化法の中でこの目的に合ったイオン化法を一つ挙げよ。
- (3) 質量スペクトル IV (分子式  $C_9H_{12}$ ) では、 $m/z$  120 に分子イオンピークが観測され、さらに  $m/z$  121 に小さいピークが観測された。この二つのピークの高さ比を有効数字 2 桁で求めよ。計算過程も明示せよ。

表 1. 同位体の質量と存在比

元素	核種	質量 (Da)	同位体存在比
炭素	$^{12}C$	12.0000	100
	$^{13}C$	13.0034	1.08
水素	$^1H$	1.0078	100
	$^2H$	2.0141	0.016
酸素	$^{16}O$	15.9949	100
	$^{17}O$	16.9991	0.04
	$^{18}O$	17.9992	0.20

### 問題 III (100点) (高分子合成・選択問題)

問1 次の文章を読み、問(1)~(5)に答えよ。

重合反応において、成長末端がモノマーと連続して反応することによりポリマーが生成する反応を、ア重合という。該当するモノマーの例として、スチレン等のビニルモノマー、エチレンオキシド等の環状モノマーがある。主なア重合は、その活性種の種類により、(i)ラジカル重合、(ii)アニオン重合、(iii)カチオン重合に分類される。

ラジカル重合は最も汎用性の高い重合法であり、工業的にはポリマーの約半分程度がこの重合法により製造されている。重合開始剤の熱分解等により生じたラジカルがモノマーに付加し、重合が開始する(開始反応)。その後、こうして生成した成長ラジカルは、次々と(A)モノマーへの付加(成長反応)を繰り返し、ラジカル同士の二分子反応(停止反応)により失活するまで重合が進行する。この二分子停止反応には、イとウがある。塊状重合ではしばしば、重合後期に、停止反応の抑制による重合速度の急激な増大が観測され、エ効果と称される。

これと比較して、アニオン重合やカチオン重合では、成長活性種がイオンであるため、成長種間の二分子停止反応は起こらない。すべての停止反応および移動反応を無視しうる重合はオ重合、その成長ポリマーはオポリマーと呼ばれる。この重合は、スチレンのアニオン重合においてはじめて達成され、その後、カチオン重合、ラジカル重合においても達成され、(B)さまざまな特徴あるポリマーの合成法として利用されている。

また、エチレンやプロピレンなど、ラジカル重合やイオン重合には適さないオレフィン類でも、カ重合により、高分子量ポリマーを得ることができる。この重合には、(C)四塩化チタン、トリエチルアルミニウムなどの不均一系遷移金属触媒のほか、チタンやジルコニウム錯体などの均一系触媒が用いられる。近年、触媒の設計により、生成ポリマーの立体規則性、分子量、分子量分布を精密に制御できるようになってきている。

- (1) 空欄ア~カに当てはまる適切な語句を記せ。
- (2) 以下の化合物群より、(i)ラジカル重合、(ii)アニオン重合、(iii)カチオン重合の開始剤として一般的に用いられるものをそれぞれに一つ選び、その記号を答えよ。また、これから生成する開始種にスチレン一分子が付加した最も典型的な活性種の構造式を記せ。
  - (a) 塩化t-ブチル/四塩化スズ、(b) ブチルメルカプタン、
  - (c) ブチルリチウム、(d) ベンゾキノン、(e) トリエチルアミン、
  - (f) 2,2'-アゾビスイソブチロニトリル
- (3) 下線部(A)の反応速度定数について、酢酸ビニルとスチレンを比較すると、どちらが大きいか、その理由も併せて答えよ。
- (4) 下線部(B)の例を二つ挙げよ。
- (5) エチレンは、高温・高圧下ではラジカル重合が可能である。この時生成するポリエチレンと下線部(C)で得られるものを比較して、その構造的特徴を記せ。

(次頁へ続く)

問2 次の文章を読み、問(1)～(4)に答えよ。

重縮合は、縮合反応を繰り返すことで低分子を脱離しながらポリマーを生成する重合反応である。工業的にはポリエステル、ポリアミドなどが重縮合により生産されている。無溶媒で反応温度をモノマーおよびポリマーの融点以上にして行う **ア** 重合法は、ポリマーの単離、精製の容易さ、コストの観点から広く用いられている。一方、実験室では反応操作が簡便な溶液重合法が一般的に用いられている。また、水と有機溶媒の二層系による **イ** 重合法や、モノマー、プレポリマーの融点以下の温度で行う **ウ** 重合法も用いられている。一方、重付加は、付加反応を繰り返してポリマーを生成する反応であり、ポリウレタンが重付加により生産されている。重縮合や重付加はいずれも反応が段階的に進行することから **エ** 重合とよばれる。

(1) 空欄ア～エに当てはまる適切な語句を記せ。

(2) 重縮合で高分子量のポリマーを得るための方策を以下の三つの語句を用いて説明せよ。

平衡      反応率      等量

(3) 重縮合、および重付加の例として、それぞれ (a) *p*-ヒドロキシ安息香酸メチルからのポリエステルの生成、および (b) ヘキサメチレンジイソシアナートと 1,4-ブタンジオールからのポリウレタンの生成が挙げられる。これらのモノマーおよび生成ポリマーの構造を化学式で記せ。ただし、ポリマーの末端基を書く必要はない。

(4) (3)の二つの反応を共に促進する触媒の例を示し、その働きについて説明せよ。

問題 IV (100点) (高分子物性・選択問題)

問1 図1の4つの曲線(A,B,C,D)は平均分子量43, 89, 250, 1270 kDaの単分散に近いポリスチレンの4種の試料を溶媒シクロヘキサンに溶解し、曇点を測定した結果を温度-濃度平面にプロットしたものである。濃度の単位は高分子の体積分率 $\phi$ を用いてある。以下の問い(1)~(6)に答えよ。必要であればボルツマン定数 $k_B$ を用いよ。図中の矢印付きの点線PQおよびRSは、設問のために入れたものであることに注意せよ。

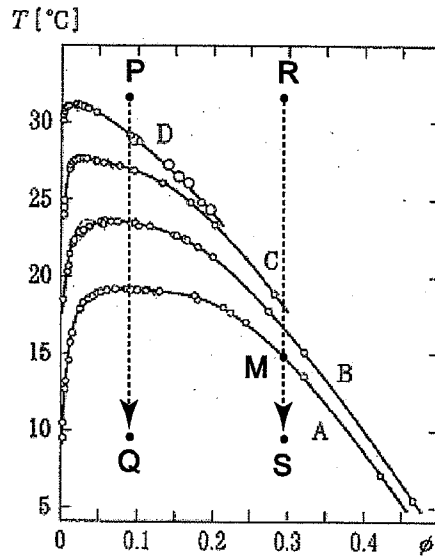


図1: ポリスチレン/シクロヘキサン溶液の曇点曲線

- (1) 平均分子量 250 kDa の試料に対応する曲線はどれか。記号 A~D で答えよ。
- (2) 曲線 A に対応する試料について、濃度を一定に保ち点 P から点 Q まで溶液を急冷した。その後どのような現象が観測されるか。その現象の本質を表現するキーワードを一つ含めて簡潔に記せ。
- (3) (2) と同じ試料について、一定濃度で点 R から点 S まで熱平衡状態を保ちつつ溶液を徐冷した。曇点曲線と交叉する点 M より低温の領域に入ってからどのような現象が観測されるか。その現象の本質を表現するキーワードを一つ含めて簡潔に記せ。
- (4) 格子理論によると、繰返し単位が  $n$  個線状に連結された柔軟な高分子  $N_1$  本を低分子溶媒  $N_2$  個に溶解させた時に、溶解の前後での高分子と溶媒をあわせた全系のエントロピー変化量 (混合エントロピー)  $\Delta_{\text{mix}}S_1$  はどのような式で与えられるか。鎖の繰返し単位と溶媒分子とは同程度の大きさであるとする。
- (5) 同様に格子理論によると、(4) と同一数  $nN_1$  個の繰返し単位が仮に互いに連結されずに (4) と同一数の溶媒に混合したと考えた場合には、混合前後でのエントロピー変化  $\Delta_{\text{mix}}S_2$  はどのような式で与えられるか。
- (6)  $\Delta_{\text{mix}}S_1$  と  $\Delta_{\text{mix}}S_2$  とではどちらがどれだけ大きい。またそれはなぜか。物理的理由を付して答えよ。

(次頁へ続く)



問2 ゴムの弾性に関する以下の文章を読み、問い(1)～(5)に答えよ。

直方体ゴム試料の一端を固定し他端に張力 $f$ を加え、体積 $V$ は一定のままで試料長 $L$ が $dL$ だけ伸長する場合を考える。熱力学の法則より、系の内部エネルギー $U$ の変化 $dU$ は次式で与えられる。

$$dU = TdS + fdL \quad (1)$$

ここで $T$ は温度、 $S$ はエントロピーである。式(1)より、等温下の張力 $f$ は

$$f = \left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T - T\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T = f_U + f_S \quad (2)$$

と求められ、 $f$ は内部エネルギー変化に由来する力 $f_U$ とエントロピー変化に由来する力 $f_S$ の和として表すことができる。マクスウェルの関係式より

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T = \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_L \quad (3)$$

が得られ、これを用いると $f_S$ は

$$f_S = -T\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T = T\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_L \quad (4)$$

と表せる。

あるゴムを初期長の2倍の長さに保ち、昇温すると図2のように $f$ は増加した。この結果と式(4)から、

$$\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T < 0 \quad (5)$$

であることがわかる。また、図2のデータを解析すると $f_S \gg f_U$ であることもわかる。

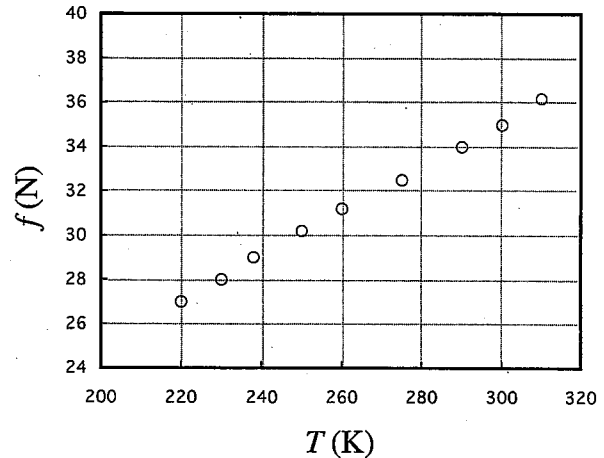


図2

(1) ヘルムホルツ自由エネルギー ( $A = U - TS$ ) の微分式と式(1)を用いることにより、式(3)を証明せよ。

(2) 図2のデータを用いて、 $T = 300$  Kにおける $f_S/f$ を小数点以下1桁の数値で求めよ。計算の過程も示せ。温度変化による試料の膨張は無視できるとしてよい。

(次頁へ続く)

- (3) 不等式(5)を、ゴムを構成する高分子鎖のとりうる形態の観点から、簡潔に文章で説明せよ。
- (4) 不等式(5)は、ゴムを急激（断熱的）に伸長すると温度が上がる[グー-ジュール (Gough-Joule)効果]という観察結果からも導くことができる。このことを示せ。
- (5) エントロピー弾性( $f_s \gg f_0$ )を示すゴムは、エネルギー弾性( $f_0 \gg f_s$ )を示す金属とは伸長弾性率（ヤング率） $E$ の性質が顕著に異なっている。代表的な違いは、ゴムの $E$ は金属の $E$ よりも著しく小さいことである。この点以外で、両者の $E$ の性質の相違点を二つ挙げよ。

## 問題V (100点) (生化学・選択問題)

問1 次の文章を読み、それに続く問いに答えよ。

生物は自律的で自己増殖する化学反応系である。この反応系は、基本的には全生物に共通な、生物特有のごく限られた種類の小さな炭素化合物からできている。主なものは、、、、である。は細胞の化学エネルギー源であり、それが結合でつながったとなってエネルギー源として貯蔵できる。もエネルギー貯蔵のために重要であるが、いちばん大切な働きは細胞膜を作ることである。タンパク質は、がペプチド結合でつながった多様な巨大分子である。はエネルギー運搬において中心的な役割を果たす。また、が結合でつながった巨大分子であるとDNAは遺伝情報を担っている。

タンパク質と多くのは、構成単位の配列によって折りたたまれ方が決まり、特定のコンホメーションをとる。この過程は、非共有結合的な原子間の弱い結合が形成されておこり、独特の分子表面を作り出す。非共有結合には、、、、および水から排除された非極性基間のの四種類がある。非共有結合的な相互作用の中で、タンパク質の構造安定性に最も寄与の大きいのはである。また、タンパク質は、近接したペプチド結合間に生じる局所的なを介して(a)  $\alpha$ ヘリックスや(b)  $\beta$ シートと呼ばれる規則的な二次構造を含むことが多い。さらに、タンパク質分子内のある領域が折りたたまれて安定で密な構造をとったものはと呼ばれ、タンパク質を構築するモジュールとなる。

多糖の中で、アミノ基や硫酸基を含む二糖の反復構造をもつものを(c) グリコサミノグリカンという。このグリコサミノグリカンがタンパク質と結合したものはと呼ばれ、コラーゲンと並び、細胞と細胞との間を埋めるの主要成分となっている。この他、はと結合したとして、また、タンパク質と結合したとして、細胞表面に存在し、細胞間あるいは細胞ととの間の相互作用に寄与している。

(1)  ~  の空欄に適切な語句を入れよ。

(2) 下線部 (a) および (b) の二次構造について、それらの違いがわかるように150字程度で説明せよ。

(3) 下線部 (c) の代表的な物質名を三つ答えよ。

(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。

生体が、その機能を発揮するためには、エネルギーを取り出し、それを利用することが必要である。この過程全体を代謝という。エネルギーを取り出すための過程は 、簡単な物質から生体分子を生合成する過程は  と呼ばれている。 は三つの段階に分かれ、得られたエネルギーは  と  の形で貯えられる。第一段階では、栄養素である巨大分子をその構成分子に小さく分解する。ここではエネルギーの生産はない。第二段階は、得られた小さな構成分子がさらに分解され、エネルギーが得られる。細胞質内でおこる  では、例えば、1分子のグルコースが、2分子の  に変換され、差し引き2分子の  と2分子の  を生じる。次に、 は、ミトコンドリア内で酸化的に脱炭酸され、 になる。第三段階では、得られた  は、 に入り、好氣的な酸化反応によって2分子の  $\text{CO}_2$  と3分子の 、1分子の  $\text{FADH}_2$  と1分子の  $\text{GTP}$  (あるいは ) が生じる。引き続き、ミトコンドリア内膜でおこる  によって、 と  $\text{FADH}_2$  の電子が一連の電子伝達体を経て  $\text{O}_2$  に移動し、32分子の  が生産される。

- (1)  ~  の空欄に適切な語句を入れよ。
- (2)  の構造式を示せ。
- (3)  が高いエネルギーをもつ理由を100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。

細胞のゲノムに書き込まれた遺伝子情報は、タンパク質の合成を指令する。ゲノムからタンパク質合成にいたる過程では、まず、DNA が RNA に写し取られ（転写）、その後、RNA の情報をもとにタンパク質が合成される（翻訳）。このように、遺伝情報は、DNA から RNA を介してタンパク質へという向きに流れる。

タンパク質の合成される翻訳の過程では、 にヌクレオチド配列として写し取られた遺伝情報をもとにして、アミノ酸がペプチド結合によって順番に連結され、ポリペプチド鎖が生成する。 の塩基配列とポリペプチド鎖のアミノ酸配列との対応は、コドンと呼ばれる三連鎖のヌクレオチドが一種類のアミノ酸を規定することで達成される。また、このような対応は、特定のアミノ酸が結合した と呼ばれるアダプタ分子によって仲介される。 にあるアンチコドンというトリヌクレオチドが、 の相補的なコドンに結合する。このような塩基対合が 上で順次おこり、それに伴って運ばれてきたアミノ酸もこの順序にしたがってつなげられる。 は、数種類の とタンパク質から構成されており、複雑な構造をもつ。 は を（ A ）の方向に読みながら、ポリペプチド鎖を（ B ）の方向に延長する。ポリペプチドの合成は、終止コドンが読まれると終結する。

合成されたポリペプチドの折れたたみや他のサブユニットとの結合は、 の助けによって行われる場合がある。また、多くのポリペプチドは様々な<sup>(a)</sup>翻訳後修飾を受けることによって機能タンパク質として働くようになる。

(1)  ～  の空欄に適切な語句を入れよ。

(2) （ A ）および（ B ）の方向として適切なものを次の六つから選択せよ。

- |                         |                |
|-------------------------|----------------|
| ① 3' → 5'               | ② 5' → 3'      |
| ③ 特定のヌクレオチドから 3' および 5' | ④ N 末端 → C 末端  |
| ⑤ C 末端 → N 末端           | ⑥ 特定のアミノ酸から両末端 |

(3) 下線部 (a) の具体的な内容について 150 字程度で説明せよ。