

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31年度入学資格試験問題

（平成30年8月20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 16：15～17：45）

(下書き用紙)

問題 I (100点) (無機化学・選択問題)

問1 次の文章を読んで(1)～(5)の問いに答えよ。

元素の周期表において Ag は 11 族元素であり、同じ 11 族元素の Cu と Au の間に位置する。Ag の基底状態の電子配置は  であり、Ag の単体は①金属に分類される。ハロゲン化物中において、Ag は一般に +I の酸化状態をとる。そのような化合物の 1 つである AgI の結晶には、大気圧下では② $\alpha$  型、 $\beta$  型、 $\gamma$  型の 3 種類の構造がある。室温では③ウルツ鉱型構造をとる  $\beta$  型が安定であり、④せん亜鉛鉱型構造をとる準安定な  $\gamma$  型がしばしば混在する。147 °C 以上になると  $\alpha$  型が安定となり、優れたイオン伝導性を示す。 $\alpha$  型では、I の体心立方単位格子当たり  $\text{Ag}^+$  が  個あり、 個ある等価な四面体間隙に等しい確率で分布している。

(1) 文中の空欄  に当てはまる電子配置を、次の例にならって記せ。

例 (Sc の場合) :  $[\text{Ar}](3d)^1(4s)^2$

(2) 下線部①に関して、金属の電気伝導率は温度の上昇とともに減少する。その理由を簡潔に説明せよ。

(3) 下線部②に関して、化学式が同じであるが構造の異なる結晶のことを何というか答えよ。

(4) 下線部③と④の構造上の違いを AgI の I の配列に基づいて簡潔に説明せよ。

(5) 図 1 は隣接する 2 つの体心立方単位格子を示しており、灰色の四面体は体心立方格子の四面体間隙を表している。この図に基づいて文中の空欄  と  に当てはまる数値を答えよ。

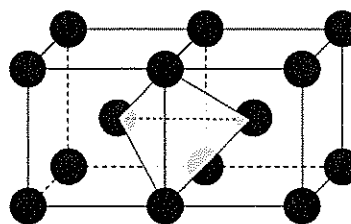


図 1. 体心立方格子の四面体間隙

(次頁へ続く)

問2 プールベ図は、水中で化学種が安定であるような電位 ( $E$ ) と pH の条件の範囲を示したものである。図2は亜鉛のプールベ図の一部であり、安定な亜鉛化学種の活量を1、温度を298 Kとして作図されている。縦軸の電位は標準水素電極基準の値である。(1) ~ (3)の問いに答えよ。なお、 $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ 系の標準電位は $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.763 \text{ V}$ 、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ の溶解度積は $K_{\text{sp}} = 1.20 \times 10^{-17}$ である。必要であれば、気体定数 $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、ファラデー定数 $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ を用いよ。

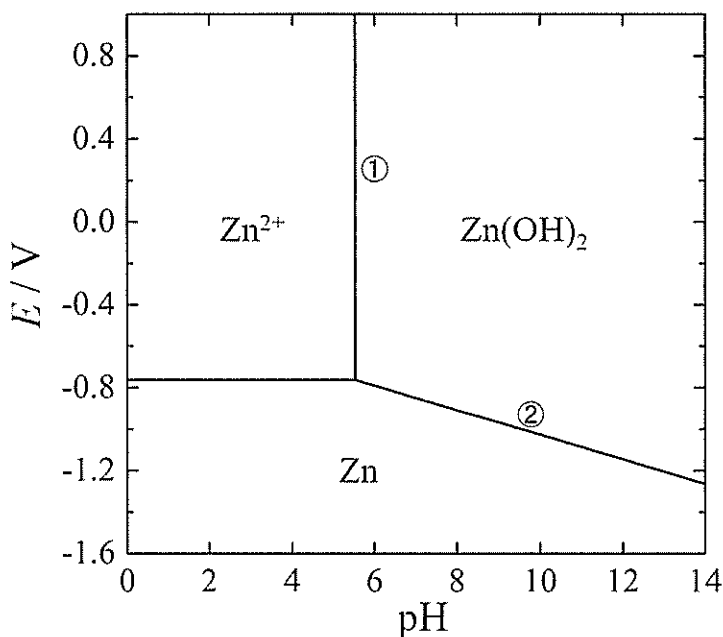


図2. 亜鉛のプールベ図

- (1) 図2中の垂直線①に対応するpHの値を求めよ。導出過程も示すこと。
- (2) 図2中の直線②で示される酸化還元系の還元電位  $E(\text{Zn}(\text{OH})_2/\text{Zn})$  を pH の関数として表せ。導出過程も示すこと。
- (3) Znの単体が酸性水溶液中で安定かどうかを調べよう。次の(a)と(b)の問いに答えよ。 $\text{Zn}^{2+}$ の活量は1、水素の圧力は1 bar、温度は298 Kとする。
  - (a)  $\text{H}^+/\text{H}_2$ 系の還元電位  $E(\text{H}^+/\text{H}_2)$  を pH の関数として表せ。
  - (b) pH = 3の酸性水溶液において、Znの酸化に伴って $\text{H}_2$ が発生する反応の反応ギブズエネルギーを計算し、その反応が熱力学的に自発的に進行するか否かを答えよ。

(次頁へ続く)

問3 金属錯体に関する次の文章を読んで(1)～(5)の問いに答えよ。

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ は正八面体構造をとり、①点群  $O_h$  に属する。この錯体の分子軌道エネルギー準位図は、②金属-配位子間の  $\sigma$  結合を考慮して図3のように模式的に表せる。基底状態において、結合性軌道と非結合性軌道をそれぞれ  個と  個の電子が占有し、反結合性軌道を電子は占有しない。したがって、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ は不対電子をもたず、反磁性を示す。

一方、③正八面体錯体  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  (点群  $O_h$ ) では、基底状態において反結合性  $e_g^*$  軌道を電子が占有する。このため、 $[\text{CoF}_6]^{3-}$ は  個の不対電子をもち、常磁性を示す。 $[\text{CoF}_6]^{3-}$ の配位子場分裂パラメーターは  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ の配位子場分裂パラメーターより小さい。これら2つの錯体の配位子場分裂パラメーターの大小関係は、④配位子の分光化学系列の順序 ( $\text{F}^- < \text{NH}_3$ ) と一致する。

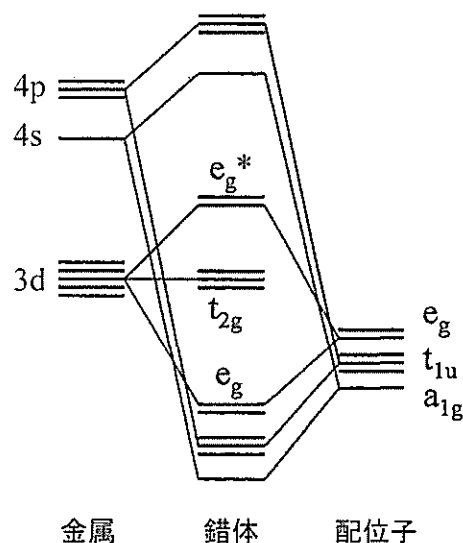


図3. 正八面体錯体の分子軌道エネルギー準位(金属-配位子間の  $\sigma$  結合のみが考慮されている)

(1) 下線部①に関して、次の対称操作のうち点群  $O_h$  の対称要素ではないものを選び。

$$C_2, C_3, C_4, C_6, S_4, S_6, \sigma_h, \sigma_d$$

(2) 文中の空欄  ～  に当てはまる数値を答えよ。

(3) 下線部②に関して、金属の5つの3d軌道 ( $d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}, d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$ ) うち、金属-配位子間の  $\sigma$  結合に寄与するものはどれかを答えよ。

(4) 下線部③に関して、軌道エネルギーだけを考えると反結合性軌道への電子の占有は不利である。どのような原因で  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  の場合のような電子配置が安定化されるのか説明せよ。

(5) 下線部④に関して、配位子の分光化学系列の順序が  $\text{F}^- < \text{NH}_3$  となる理由を金属-配位子間の  $\pi$  結合の効果に基づいて説明せよ。なお、解答欄に図3の  $t_{2g}$  軌道と  $e_g^*$  軌道のエネルギー準位を書き写し、それらが  $\pi$  結合の効果によりどのように変化するかも明示すること。

問題 II (100点) (分析化学・選択問題)

問1 溶液中で反応がどの程度進行するかを解析するためには、平衡定数の値が必要である。分析化学的に重要な反応には下表のようなものがある。表を参照して(1)～(6)の問いに答えよ。なお、すべての溶質の活量係数は簡単のため1とみなす。また、[X]は化学種Xのモル濃度を表す。解答に際して、数値を算出する場合には導出過程も示すこと。

表. 種々の反応の平衡定数

反応	平衡定数の式	平衡定数 (25.0 °C)
(ア) $\text{HOAc(aq)} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OAc}^-$ ( $\text{OAc}^-$ は $\text{CH}_3\text{COO}^-$ を示す)		$1.8 \times 10^{-5}$
(イ) $\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$		$1.8 \times 10^{-5}$
(ウ) $\text{CaF}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{F}^-$	$[\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2$	$4.0 \times 10^{-11}$
(エ) $\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$		$1.4 \times 10^7$
(オ) $\text{Ca}^{2+} + \text{Y}^{4-} \rightleftharpoons \text{CaY}^{2-}$	$\frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{Y}^{4-}]}$	$4.5 \times 10^{10}$
(カ) $\text{Sn}^{2+} + 2\text{Ce}^{4+} \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+} + 2\text{Ce}^{3+}$	$\frac{[\text{Sn}^{4+}][\text{Ce}^{3+}]^2}{[\text{Sn}^{2+}][\text{Ce}^{4+}]^2}$	$5.4 \times 10^{43}$

- (1) (ア)の化学平衡に関して、以下の問いに答えよ。  
 (a) 平衡定数の式を記せ。  
 (b) この平衡定数から、 $\text{HOAc(aq)}$ と $\text{OH}^-$ の反応の平衡定数を算出せよ。
- (2) (イ)の化学平衡の平衡定数から、 $\text{NH}_4^+$ の水溶液中での解離平衡定数を算出せよ。

(次頁へ続く)

- (3) (ウ) の化学平衡の平衡定数をもとに、以下の問いに答えよ。
- (a)  $\text{CaF}_2$  の水への溶解度を算出せよ。
  - (b)  $\text{CaF}_2$  の  $0.020 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{CaCl}_2$  水溶液への溶解度を算出せよ。
- (4) (エ) の化学平衡に関して、以下の問いに答えよ。
- (a) 逐次生成定数の式を記述せよ。
  - (b) 逐次生成定数と全生成定数の関係を説明せよ。
- (5) (オ) の化学平衡は  $\text{Ca}^{2+}$  とエチレンジアミン四酢酸 (EDTA) の錯生成反応に関連するものである。以下の問いに答えよ。
- (a)  $\text{Y}^{4-}$  は EDTA のどのような状態を表すか述べてよ。
  - (b)  $\text{Ca}^{2+}$  と EDTA の錯生成平衡の解析には、(オ) の平衡定数である錯生成定数だけでなく、条件生成定数が用いられる。錯生成定数と条件生成定数の関係を説明せよ。
- (6) (カ) の化学平衡と平衡定数をもとに、以下の問いに答えよ。
- (a)  $\text{Ce}^{4+}$  と  $\text{Sn}^{4+}$  の標準還元電位はどちらが正か理由を付して答えよ。
  - (b)  $\text{Ce}^{4+}$  と  $\text{Sn}^{4+}$  の標準還元電位の差を算出せよ。なお、必要があれば、気体定数  $R = 8.31 \text{ V C K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、ファラデー定数  $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$  を用いること。

(次頁へ続く)

問2 水系有機溶媒を移動相に用いる逆相高速液体クロマトグラフィー (RP-HPLC) における主要な分離機構は、一般に  相互作用であるとされ、移動相の極性が  すると試料の保持は増大する。ある RP-HPLC 条件下において 2 成分 A 及び B からなる混合試料を分析したところ、得られたクロマトグラム上に 2 本のピークが観測された。成分 A 及び B に対応するピークをそれぞれピーク A、ピーク B とし、各ピークの保持時間をそれぞれ  $t_A$ ,  $t_B$  ( $t_A < t_B$ )、ピーク幅 (時間単位) をそれぞれ  $w_A$ ,  $w_B$ 、同じ分析条件下での保持されない物質の検出時間 (非保持物質の保持時間) を  $t_0$  とする。また、この分析において分離カラムの段数 ( $N$ ) は試料によらず一定で、得られたピークの形状はガウス分布に従うとして、以下の問いに答えよ。

(1) ,  にあてはまる適切な語を答えよ。

(2)  $N$  を  $t_A$ ,  $w_A$  で表せ。

(3) 成分 A の保持係数を  $k_A$ 、分離カラム内での移動相及び固定相中の A のモル数をそれぞれ  $n_M(A)$  及び  $n_S(A)$  としたとき、 $k_A$  を  $n_M(A)$  及び  $n_S(A)$  で表せ。

(4)  $t_A = (1 + k_A) t_0$  が成り立つことを示せ。

(5) ピーク A-B 間の分離度 ( $R_s$ ) は次の①式で定義される。

$$R_s = \frac{t_B - t_A}{\frac{1}{2}(w_A + w_B)} \quad \text{①}$$

両ピークが近接していて  $w_A = w_B$  とみなせるとき、①式を変形して、 $R_s$  を  $N$ ,  $\alpha$  及び  $k_B$  を用いて表せ。ただし、 $\alpha$  はピーク A-B 間の分離係数、 $k_B$  は成分 B の保持係数である。

(次頁へ続く)



- (6) 一般に  $R_s$  の値が 1.5 以上のとき、隣接するピークは完全分離であると定義される。 $R_s = 1.5$  のときの分離状態を、図に書いて説明せよ。
- (7)  $w_A = w_B$  が成り立ち  $R_s = 1.5$  のとき、 $t_A$  と  $t_B$  の差  $\Delta t (= t_B - t_A)$  を、ピーク A の標準偏差  $\sigma$  を用いて表せ。
- (8) 一般に、 $\alpha$  の値がより大きいほど隣り合うピークの保持時間の差は大きくなるが、 $\alpha$  が大きいことが必ずしも良好な分離 ( $R_s > 1.5$ ) を示すことにはならない。その理由を分かりやすく説明せよ。
- (9) 成分 A 及び B の 

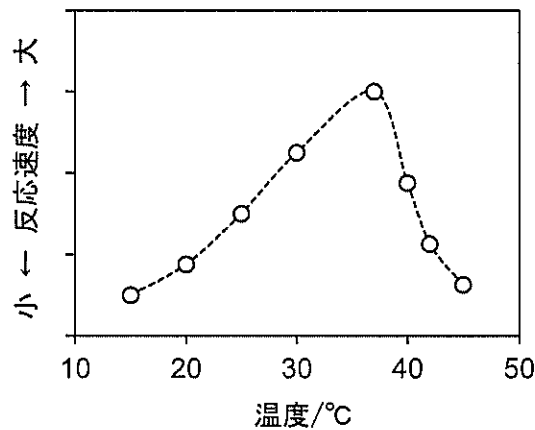
ア
---

 の違いについてどのようなことが言えるか、簡潔に述べよ。

問題 III (100点) (生化学・選択問題)

問1 タンパク質に関連する以下の(1)~(4)の問いに答えよ。

- (1) 酵素反応は、一般の有機化学反応と同じ自然法則に従うが、金属触媒などの通常的人工的な触媒とは顕著な違いがいくつかある。その違いを3つあげよ。
- (2) ある酵素について、その酵素反応速度の温度依存性を測定したところ、以下のような結果が得られた。このような温度依存性を示す理由を述べよ。



- (3) 酵素は通常、タンパク質からなるが、ある種の核酸分子にも酵素活性をもつものがある。その名称を答えよ。
- (4) 種々の免疫グロブリンは非常に多様な一群のタンパク質である。ある免疫グロブリンが23 kDaの2つの同一軽鎖と53 kDaの2つの同一重鎖から形成されるとする。この免疫グロブリン試料について、その分子量を (a) 充分量の2-メルカプトエタノール存在下でのSDS-PAGEで求めた場合、および、(b) 2-メルカプトエタノール非存在下でのSDS-PAGEで求めた場合、において、それぞれその分子量を予想し、解答欄 (a), (b)にその値を示せ。

(次頁へ続く)

問2 次の文章を読み、(1)～(3)の問いに答えよ。

糖は(a)エネルギー貯蔵、構造支持、核酸の一部として遺伝情報の貯蔵と伝達、などに関わる。また、細胞の表面に存在して細胞間相互作用、サイトカインの結合、ウイルス及び細菌の感染、などにおける(b)リガンドとして機能している。細胞表面に存在する糖のほとんどがオリゴ糖や多糖であり、それらがタンパク質や脂質と共有結合した複合糖質として存在する。このような複合糖質の糖鎖としてグリコサミノグリカンと総称される多糖がある。このグリコサミノグリカンは硫酸基を含むものが多く、細胞外に分泌されるほか、(c)ヘパラン硫酸のように細胞表面にも存在して様々な増殖因子を保持し、細胞の増殖と分化を制御するものがある。

- (1) 下線部 (a) について、エネルギー貯蔵体および構造支持成分として知られる多糖のうち、それぞれ1つを選びその名称と構造式をそれぞれ記せ。
- (2) 下線部 (b) について、糖鎖をリガンドとして認識するタンパク質を一般に何と呼ぶか。また、それらの認識を可能にする代表的な相互作用2つを答えよ。
- (3) 下線部 (c) と構造類似性が高く、抗凝血活性の高いグリコサミノグリカンとして医療応用されている多糖の名称と、典型的な構造式を記せ。

(次頁へ続く)

問3 生体膜に関連する以下の(1)～(3)の問いに答えよ。

- (1) 1972年にS. Jonathan SingerとGarth Nicolsonにより生体膜の膜構造モデルが提案された。このモデルの名称と特徴について簡単に説明せよ。
- (2) 生体膜を形成する脂質膜において、脂質分子が膜の同じ面内を移動（側方拡散）することは容易なのに対して、脂質分子が脂質膜の反対の面に移動するフリップフロップは容易ではない。この理由を説明せよ。
- (3) 動物細胞内でタンパク質が合成され、細胞外に放出される一連の過程について、以下の語句をすべて使って説明せよ。

語句：細胞膜，小胞体，リボソーム，分泌小胞，ゴルジ体，膜融合

(次頁へ続く)

問4 次の文章を読み、(1)～(4)の問いに答えよ。

細胞が活動する上で必要不可欠なものにヌクレオチドが挙げられる。ヌクレオチドは(a)糖・塩基・リン酸からできており、ヌクレオチドのポリマーが核酸である。核酸は遺伝情報の貯蔵と伝達の主役であり、DNAは2本のポリヌクレオチド鎖が相補的な塩基同士で対をなして逆平行に並んだ(b)2重らせん構造をとり、真核細胞では核内、原核細胞では核様体に存在し、必要に応じて複製、転写される。

(c)2本鎖DNAの複製は半保存的に行われる。即ち、1対のポリヌクレオチド鎖(親鎖)がほどかれながら、1本鎖となったDNAに相補的なヌクレオチドを配置して5'→3'方向へ繋いでいくことにより新たなポリヌクレオチド鎖(娘鎖)が生成し、親鎖—娘鎖を1対とする2本鎖DNAが生成する。

(1) 下線部 (a) について、塩基をアデニンとして1本鎖DNAの構造式を記せ。

(2) 下線部 (b) について、DNAが取り得る3種類の2重らせん構造の名称を答えよ。また、それぞれの構造の特徴について、必要に応じて、次の語句を使って簡単に述べよ。

語句：右巻らせん、左巻らせん、主溝、副溝

(3) 下線部 (c) のDNA複製過程について、原核DNAの場合について以下の語句を全て使って説明せよ。

語句：複製起点、ヘリカーゼ、リーディング鎖、ラギング鎖、DNAリガーゼ

(4) DNA複製機構に従うと、環状の原核DNAでは問題とならないが、線状の真核DNAでは複製が起こるたびに娘鎖DNAの5'末端が少しずつ欠損し、遂には重要な遺伝情報を持つ領域に欠損が起こることになる。真核生物の生殖細胞においてこの問題の影響を最小限にするためのシステムについて説明せよ。