

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

2021年度入学資格試験問題

（2020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10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 1 (100点) (無機化学・選択問題)

問 1 次の文章を読んで (1) ~ (8) の問いに答えよ。

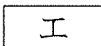
CO 分子のルイス構造式は



のように表される。図 1 は C 原子の 2s 軌道と 2p 軌道および O 原子の 2s 軌道と 2p 軌道からできる CO の分子軌道のエネルギー準位図を模式的に描いたものである。ルイス構造式における O 原子の非共有電子対は、図 1 中の ア 軌道を占める 2 個の電子に対応する。

CO は遷移元素とカルボニル錯体をつくる。たとえば $[\text{Fe}(\text{CO})_6]^{2+}$ では Fe の t_{2g} 軌道 ($3d_{xy}$ 軌道, $3d_{yz}$ 軌道, $3d_{zx}$ 軌道) は、CO の イ 軌道から成る 3 組の対称適合線形結合と分子軌道を形成し、この結合を通して Fe から CO へ電子が流れ込む。この Fe の t_{2g} 軌道と CO の イ 軌道から作られる結合性分子軌道には、基底状態で ウ 個の電子が存在する。

SO₂ は折れ線形の分子であり、ルイス構造式は



と表される。この表現で S 原子と二つの O 原子はいずれもオクテット則を満たす。この分子の結合角は オ 。

SO₂ 分子の構造の対称性は C_{2v} である。次頁の表 1 に C_{2v} の指標表を示す。SO₂ 分子に対して座標軸を図 2 のようにとり、z 軸が C_2 軸となるようにおく。分子は yz 平面上にあり、二つの鏡映面のうち、zx 平面を σ_v 、yz 平面を σ_v' と表す。S 原子の $3p_x$ 軌道と二つの O 原子の $2p_x$ 軌道 (全部で三つの p_x 軌道) から成る一組の原子軌道を考える。これらの原子軌道に恒等操作 E を施すと、三つの原子軌道の位置と位相は変化しないの

で、その指標は、 $\chi(E) = 3$ と表される。同様に、 $\chi(C_2) =$ カ , $\chi(\sigma_v) =$ キ , $\chi(\sigma_v') =$ ク と表現できる。これらの指標で表される可約表現 Γ を簡約すると

$$\Gamma = 2 \text{ ケ } + \text{ コ }$$

となる。

SO₂ と同様に酸素と硫黄から成る化合物 SO₃ の分子の構造は平面三角形である。この分子は対称操作として、恒等操作のほか、 C_2 、 C_3 、 σ_h 、 σ_v 、 サ を持つ。①SO₃ は工業的に硫酸を製造するための重要な原料である。

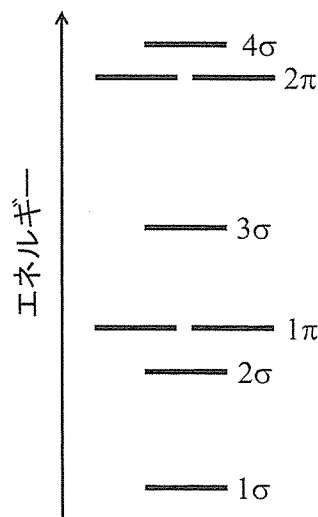


図 1. CO の分子軌道のエネルギー準位図

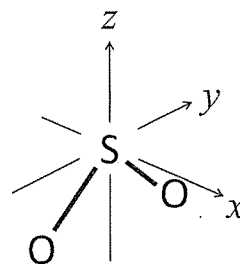


図 2. 直交座標において yz 平面上に置かれた SO₂ 分子

(次頁へ続く)

表 1. C_{2v} の指標表

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(zx)$	$\sigma_v'(yz)$	$h = 4$
A_1	1	1	1	1	z, x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z, xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y, zx
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x, yz

- (1) 文中の空欄 と に当てはまる分子軌道を図 1 に示されている記号を用いて答えよ。
- (2) 文中の空欄 に当てはまる電子の数を答えよ。
- (3) 文中の空欄 に当てはまるルイス構造式を答えよ。
- (4) 文中の空欄 に当てはまる文を次の (a) ~ (f) のうちから一つ選び、(a) ~ (f) の記号で答えよ。また、それを選んだ根拠を原子価殻電子対反発モデルに基づいて説明せよ。
- (a) 90° である
 (b) 90° より大きく、 109.5° より小さい
 (c) 109.5° である
 (d) 109.5° より大きく、 120° より小さい
 (e) 120° である
 (f) 120° より大きく、 180° より小さい
- (5) 文中の空欄 ~ に当てはまる指標の値を答えよ。
- (6) 文中の空欄 と に当てはまる対称種を答えよ。
- (7) 文中の空欄 に当てはまる対称操作を記号で答えよ。
- (8) 下線部①に関して、 SO_3 から硫酸を得る工業的な製造方法では、最初の段階で SO_3 を硫酸に溶解して発煙硫酸を得る。この過程での SO_3 と H_2SO_4 の反応はルイス酸とルイス塩基の反応である。いずれの分子がルイス酸あるいはルイス塩基であるかを明確に示し、各分子のどの原子が反応によって新たな結合を形成するかを具体的に述べよ。

(次頁へ続く)

問2 次の文章を読んで(1)～(6)の問いに答えよ。

主量子数が同じ原子軌道をひとまとめにして①電子殻とよぶ。そのうち、方位量子数が同じである原子軌道を副殻という。副殻の一つであるs軌道は電子が球対称に分布している。原子核から距離 r だけ離れた位置において厚さが dr の球殻を考える。s軌道の波動関数を ψ_s とおくと、s軌道においてこの球殻中に電子を見いだす確率は、 r と ψ_s を用いて、と表すことができる。

一般に、波動関数 ψ を極座標 (r, θ, ϕ) で表現したとき、 $\psi(r, \theta, \phi)$ は、

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi)$$

と表される。また、動径分布関数 $P(r)$ は、 $R(r)$ を用いて

$$P(r) = r^2 R(r)^2$$

と定義される。このことから、s軌道では、 $Y(\theta, \phi) =$ となることがわかる。

基底状態でs軌道が最外殻となる元素は、周期表の第1周期のHとHe、および第2周期以降の1族元素と2族元素である。これらの元素において、Liとの原子半径は、Beより大きく、Naより小さい。Liはリチウムイオン二次電池としての用途がある。この電池の正極として利用される物質として LiCoO_2 が知られている。充放電によってこの物質中に含まれる Li^+ の濃度が変わり、それに応じてCoの酸化数が変化する。放電過程では個々のCoの酸化数は、からへ変わる。Beの酸化物であるBeOはウルツ鉱型構造の結晶であり、酸化物イオンの最密充填構造の四面体間隙のを規則的に Be^{2+} が占めるとみなすことができる。

(1) 下線部①に関して、主量子数が n である電子殻が収容できる電子の最大の個数を、 n を用いて表せ。導き方も示せ。

(2) 文中の空欄に当てはまる式を答えよ。

(3) 文中の空欄に当てはまる式を答えよ。導き方も示せ。

(4) 文中の空欄に当てはまる元素記号を答えよ。

(5) 文中の空欄とに当てはまる酸化数を答えよ。

(6) 文中の空欄に当てはまるものを下記の(a)～(g)から選んで記せ。

- | | | | |
|----------|----------|----------|----------|
| (a) 2分の1 | (b) 3分の1 | (c) 3分の2 | (d) 4分の1 |
| (e) 4分の3 | (f) 6分の1 | (g) 8分の1 | |

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。

(1) 液体クロマトグラフィー (LC) の分離カラム内では、互いに混じり合わない2つの相が示差移動している。通常、一方の相はカラム内に固定されており、他方の相のみが移動している。一般に、前者を , 後者を と呼ぶ。いま 中及び 中に存在する分析対象試料 A をそれぞれ A_S, A_M と表すと, $A_M \rightleftharpoons A_S$ なる平衡を考えることができる。 中及び 中に存在する A の物質量をそれぞれ n_S 及び n_M , 及び の体積をそれぞれ V_S 及び V_M , この平衡反応の平衡定数を K , カラム長さを L とする。

(a) 及び にあてはまる適切な語を記せ。

(b) K を n_M, n_S, V_M, V_S で表せ。

(c) A の保持係数 (k_A) を n_M, n_S で表せ。

(d) A のカラム内での移動速度 u_A を, の線流速 u_0 及び k_A で表せ。

(e) k_A を A の保持時間 (t_A) 及び t_0 を用いて表せ。なお, t_0 は保持されない物質の保持時間である。

(2) 次に, が (1) と同じカラム内を一定速度 u_S で と同じ向きに移動する仮想的な場合を考える。ここで, u_S は u_0 より遅いものとする。

(f) A のカラム内での移動速度 u_A を, u_0, u_S 及び k_A で表せ。

(g) k_A を t_A, t_0 及び t_S を用いて表せ。導出過程も示せ。なお, $t_S = L/u_S$ とする。

(h) この LC 系において, $k_A = \infty$ となるのはどのような場合か, 説明せよ。

(i) 問題文中に「仮想的」とあるように, 実際の LC において u_S が 0 以外の有限の値を取ることは通常起こり得ない。その理由を述べよ。

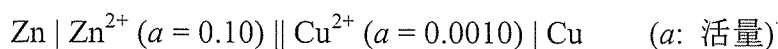
(次頁へ続く)

(3) LC と並ぶ高性能液相分離法の 1 つに、キャピラリー電気泳動 (CE) がある。中空キャピラリーに pH 緩衝液を満たして分析を行うキャピラリーゾーン電気泳動 (CZE) において、①陽極から陰極に向かう電気浸透流が発生する条件下では、通常 ②陰極近傍に検出器を設置して試料の検出を行う。CZE の分離原理は、分析対象試料の の違いに基づいているため、③分析対象試料が限定されるという欠点がある。④イオン性界面活性剤のミセルを CZE の分離溶液に添加して分離を行う CE 手法では、この欠点を克服している。

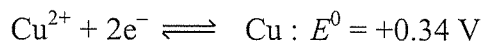
- (j) 下線部①となる条件を記せ。
- (k) 下線部②について、通常陰陽両イオンの検出が可能である。陰極側で陰イオンが検出できる理由を分かりやすく説明せよ。
- (l) にあてはまる適切な語を記せ。
- (m) 下線部③はどのようなことか、分かりやすく説明せよ。
- (n) 下線部④の分離手法の名称を記せ。
- (o) 下線部④の分離手法においては、(2) で仮想的とした分析条件が具現化されている。それはどのようなことか、イオン性ミセルの役割に言及しながら、分かりやすく説明せよ。

(次頁へ続く)

問2 以下のようなガルバニセル（以下，セルという）について考える。



なお，各半電池反応の標準還元電位 (E^0) は次のとおりである。

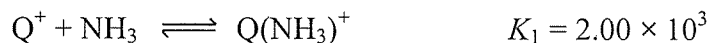


次の問いに答えよ。

- (1) このセルのセル反応式（セルの全反応式）を記せ。
- (2) このセルの起電力を求めよ。
- (3) このセル反応の平衡定数 (K) の値を求めよ。

問3 次の文章を読んで以下の問いに答えよ。

水溶液中での1価の金属イオン (Q^+) とアンモニアとの錯生成反応が，次のような2段階で表される場合を考える。ただし，水和は無視する。



ここで， K_1 ， K_2 は，それぞれ各段階の反応における逐次安定度定数である。

- (1) この錯生成における全反応の生成定数を求めよ。
- (2) $6.00 \times 10^{-1} \text{ (mol dm}^{-3}\text{)}$ のアンモニア水に， $6.00 \times 10^{-3} \text{ (mol dm}^{-3}\text{)}$ $Q\text{NO}_3$ 水溶液を等量混合した。この混合溶液中の各イオンのモル濃度 $[Q^+]$ ， $[Q(\text{NH}_3)^+]$ 及び $[Q(\text{NH}_3)_2^+]$ を求めよ。計算過程も示せ。

問題 III (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。

ある酵素において、水溶液の pH を変えて酵素活性測定を行ったところ、その酵素の活性中心に存在する 2 つのアミノ酸残基が触媒作用に関与していた。その 2 つのアミノ酸の側鎖の pKa は、①それぞれ、約 4 と約 10であった。また、これらのアミノ酸残基を選択的に化学修飾すると、いずれのアミノ酸残基の修飾によっても酵素反応速度は大きく減少し、2 つのアミノ酸とも酵素活性に必須であることが分かった。

この酵素水溶液を 70 °C で、10 分間加熱すると、②水溶液は白濁して酵素活性を失った。生体系では、このような熱などの③ストレスに起因したタンパク質の凝集を防ぐタンパク質が存在している。

- (1) 下線部①について、それぞれどのようなアミノ酸 ((a) pKa 4, (b) pKa 10) であると考えられるか、そのアミノ酸の名称を一つずつ答えよ。
- (2) このような 2 種類のアミノ酸残基が協同で作用する触媒機構の名称を答えよ。
- (3) 下線部②の現象を酵素の高分子構造的特徴を考慮して説明せよ。
- (4) 下線部③のタンパク質の総称名を答えよ。

(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。

脂質は、非極性溶媒に可溶性な生体物質であり、脂肪、油、脂溶性ビタミン、ホルモンなどがある。動植物の脂肪や油は、3つの脂肪酸がエステル結合した が主成分であり、水に不溶性なので、 と呼ばれるタンパク質と複合体ナノ微粒子を形成して、血液中を輸送され臓器に運ばれ、主に、①エネルギー源として貯蔵される。

真核細胞の生体膜を構成する主な脂質には、 とスフィンゴ脂質がある。また、4つの環が縮合したステロイドの1つである も動物生体膜には多く存在する。肺の細胞に多く存在する の1つであるジパルミトイルホスファチジルコリン(DPPC)を水中で分散させると自己組織的に脂質二分子膜を形成する。さらに、超音波処理を行うことでリポソームと言われるベシクルを形成する。また、②DPPCを酵素で加水分解すると③1つの長鎖アルキル鎖からなるリゾリン脂質が得られる。

生体膜の構造としては、膜タンパク質が二次元の脂質二分子膜の海に漂う流動モザイクモデルが提唱されている。脂質二分子膜は、イオンや極性物質を透過しないが、生体膜では、キャリア、、トランスポーターと呼ばれる輸送体タンパク質を用いて物質を選択的に透過させる。濃度勾配による拡散物質輸送を と呼ぶ。一方、④単純な拡散に逆らって物質を移動させる能動輸送が存在する。

- (1) ～ の空欄に適切な語句を入れよ。
- (2) 下線部①に関して、エネルギー物質を産生する脂肪酸の代謝の名称を答えよ。
- (3) 下線部②の反応を触媒する酵素の一般名称を答えよ。
- (4) 下線部③に関して、生体膜の主成分としてリゾリン脂質が生命の進化の過程で選択されなかった理由として考えられることを述べよ。
- (5) 下線部④に関して、膜タンパク質が関与しているが、どのような分子機構で輸送が行われているか簡潔に説明せよ。

(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。

様々な細胞の代謝エネルギー源であるグルコースは、サイトゾルにおいて と呼ばれる経路で分解され、グルコース1分子からピルビン酸、①アデノシン三リン酸 (ATP)、および NADH をそれぞれ 分子ずつ産生する。好氣的条件下ではピルビン酸は へ送られ、そこで、 , CO₂, および NADH が産生される。生じた は、 サイクルにより酸化され、NADH, FADH₂, CO₂, および、 を生成する。この過程で生成した NADH と FADH₂ は、 に存在する 経路によって、それぞれ NAD⁺ および FAD へ酸化され、②ATP シンターゼにより、ATP が合成される。このような ATP 合成のプロセスを という。

- (1) 文中の空欄 ~ に適切な語句または数値を入れよ。
(2) 下線部①の構造を示せ。ただし、アデニンの構造は下記の通りである。

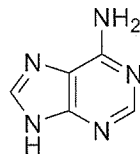


図. アデニン

- (3) 下線部②について、ATP シンターゼにより ATP が合成される仕組みについて簡潔に説明せよ。

(次頁へ続く)

問4 次の文章を読み、それに続く問いに答えよ。

タンパク質のアミノ酸配列情報は核内にある DNA の塩基配列として保存されており、必要に応じて RNA に転写される。配列の転写が行われる DNA 鎖を [ア] 鎖、もう一方の DNA 鎖を [イ] 鎖と呼ぶ。転写は [ア] 鎖のプロモーターと呼ばれる特定の配列において、[ウ] と呼ばれるタンパク質複合体と、[エ] と呼ばれる酵素が結合して転写が開始される。真核細胞においては、[エ] による転写中に 5' 末端にキャップ構造が形成される。さらに、転写が進んで転写終結点まで進むと、その手前の特定位置で切断され、切断箇所の 3' 末端からポリアデニル化が起こる。このようにして生成する RNA は、mRNA 前駆体と呼ばれる。mRNA 前駆体にはタンパク質へ翻訳される [オ] と呼ばれる領域と、翻訳されない [カ] と呼ばれる領域がある。mRNA 前駆体はスプライシングという作用を受けて [カ] が切り出され、隣接する [オ] 同士が繋がれて、成熟 mRNA となりタンパク質へ翻訳される。

また、複数の [オ] の中からそのいくつかが選択的に成熟 mRNA に組み込まれることがある。これを①選択的スプライシングという。成熟 mRNA は翻訳の際、5'→3' の方向で翻訳される。4 種類しかない塩基を使って 20 種のアミノ酸に対応させるため、②連続する 3 塩基を 1 つのアミノ酸に対応させる。この 3 連塩基は [キ] と呼ばれ、それと相補的な [ク] を持つ tRNA には対応するアミノ酸が結合しており、リボソーム内でそのアミノ酸が順に結合することによりタンパク質へ翻訳される。

- (1) 文中の空欄 [ア] ~ [ク] に入る適切な語句を入れよ。
- (2) 下線部①の選択的スプライシングの利点について簡潔に述べよ。
- (3) 下線部②について、3 連塩基の種類は 64 種存在するため、1 種のアミノ酸に対して数種の 3 連塩基が規定することになる。このことをなんと呼ぶか答えよ。
- (4) 真核細胞の翻訳過程において、5'末端キャップと 3'末端ポリアデニル化の役割について説明せよ。