

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27年度入学資格試験問題

（平成26年8月25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9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）

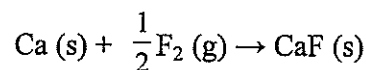
(下書き用紙)

問題 I (100点) (無機化学・選択問題)

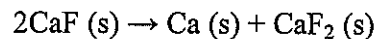
問1 次の文章を読んで下記の問いに答えよ。

フッ化カルシウムは CaF_2 の組成式をもつイオン性結晶であり、螢石型構造をとる。この結晶においては、 Ca^{2+} が面心立方格子の位置に配列され、その 面体間隙すべてを F^- が占有している。 Ca^{2+} には 個の F^- が配位しており、その配位構造は、 型構造におけるカチオン周囲のアニオンの配位構造と同じである。

CaF_2 結晶は実際に存在するが、 CaF 結晶は存在しない。この理由を考えるため、次のようにイオン結晶の安定性を検討した。まず、ボルン・マイヤー式を用いて仮想的な CaF 結晶の格子エンタルピーを類推すると、 $\Delta H_L^\circ = 842 \text{ kJ mol}^{-1}$ となった。次に、ボルン・ハーバーサイクルを組み立てて、上記の ΔH_L° ならびに表1に示す熱力学的データを用いて、 CaF の生成反応



の生成エンタルピー ΔH_f° を計算すると、 kJ mol^{-1} となった。ここで、(s)と(g)はそれぞれ固体状態と気体状態を表わす。一方で、 CaF_2 (s)の生成エンタルピーは $\Delta H_f^\circ = -1215 \text{ kJ mol}^{-1}$ であり、この値と の値を用いて、不均化反応



のエンタルピー変化を計算すると、 kJ mol^{-1} となった。

表1 熱力学データ

	標準エンタルピー (kJ mol^{-1})
Ca (s) の昇華 ($\Delta H_{\text{sub}}^\circ$)	+176
Ca (g) の第一イオン化 ($\Delta H_{\text{ion}}^\circ$)	+589
$\text{F}_2 (\text{g})$ の解離 ($\Delta H_{\text{dis}}^\circ$)	+160
F (g) への電子の付加 ($\Delta H_{\text{eg}}^\circ$)	-328

- 文中の空欄 ~ に当てはまる適切な語句あるいは数字を答えよ。
- 文中の空欄 と に当てはまる数値を答えよ。導出過程も解答欄に記せ。
- (2)の結果に基づいて、 CaF が実在しないことを説明せよ。

(次頁へ続く)

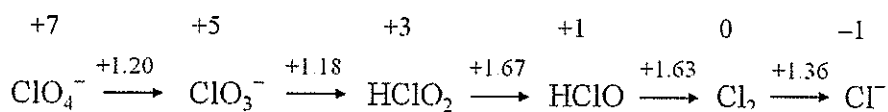
問2 次の文章を読んで下記の問いに答えよ。

16族元素の中で酸素は常温常圧で唯一の気体であり、①二原子分子 O_2 として存在する。また、16族元素の水素化合物 H_2X ($X=O, S, Se, Te$) の構造を比較すると、 H_2O 分子の $H-O-H$ 結合角は 104.5° であるが、他の水素化合物の $H-X-H$ 結合角はいずれの場合も約 90° である。すなわち、 H_2O では O 原子が [ア] 混成軌道を形成し、これらの軌道を介して H 原子と結合をつくるが、他の水素化合物の $H-X$ 結合に対しては X 原子の [イ] 軌道の寄与が相対的に大きい。

酸素原子は、炭素、窒素、硫黄、ハロゲンなどの非金属元素とも結合をつくり酸化物を形成する。これらの酸化物の多くは水と反応してオキシ酸あるいはオキソアニオンとなる。②塩素のオキシ酸として $HClO_4, HClO_3, HClO_2, HClO$ があり、酸素原子の数が減少するにつれて酸性度は [ウ] する。

非金属元素の酸化物やオキソアニオンは、金属元素に配位して錯体を形成する。中心金属が M 、配位子 L をもつ正八面体錯体 $[ML_6]$ は、4 回回転軸を [エ] 本、3 回回転軸を [オ] 本、2 回回転軸を合計 9 本もち、点群は O_h に属する。複数の種類の配位子が結合した錯体には幾何異性体が見られる。たとえば、2 種類の配位子 A, B をもつ錯体 $[MA_3B_3]$ において *mer* 異性体と *fac* 異性体が存在する。それらの錯体の構造の対称性に基づくと、*mer* 異性体が属する点群は [A] であり、*fac* 異性体が属する点群は [B] である。③錯体の中心金属が遷移元素であるとき、 d 電子のエネルギー状態は配位子の種類によって変わる。

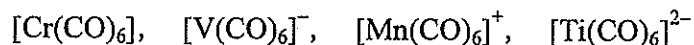
- (1) 下線部①のように酸素は O_2 として存在するが、同じ 16 族の硫黄の場合、 S_8 環状分子が安定に存在する。仮想的な気体状 O_8 分子が S_8 分子と同じ構造をもつと考えると、 O_8 は O_2 と比べて不安定であることを、平均結合エンタルピーを用いた計算によって示せ。二重結合 $O=O$ と単結合 $O-O$ の平均結合エンタルピーはそれぞれ 497 kJ mol^{-1} と 146 kJ mol^{-1} である。
- (2) 文中の空欄 [ア] ~ [オ] に当てはまる適切な語句あるいは数字を答えよ。
- (3) 下線部②に関連して、酸性水溶液 ($\text{pH}=0$) における塩素に関するラチマー図を描くと次のようになる。矢印の上の数値は標準電位を V (ボルト) 単位で示している。(a) と (b) に答えよ。



- ClO_4^- から Cl_2 への還元反応の標準電位を求めよ。半反応式も解答欄に記せ。
- $HClO_2$ が ClO_3^- と $HClO$ に不均化する化学反応式を示し、不均化反応が自発的に進むかどうかを標準電位に基づいて説明せよ。

(次頁へ続く)

- (4) 文中の空欄 **A** と **B** に当てはまる点群の記号を答えよ。
- (5) 下線部③に関連して、中心金属が 3d 系列の遷移元素、配位子が一酸化炭素 (CO) である八面体錯体の分子軌道を考える。(a) ~ (d) に答えよ。
- (a) 3d 軌道と配位子の原子軌道との σ 結合のみを考えたとき、分子軌道において非結合性軌道を形成する 3d 軌道をすべて挙げよ。
- (b) 配位子 CO の反結合性空軌道 (最低空軌道 LUMO) は 3d 軌道より高いエネルギーを有する。(a) の σ 結合に加えて、3d 軌道と配位子 LUMO との π 結合を考えたとき、3d 軌道がかかわるエネルギー準位がどのように変化するかを、模式図を描いて示せ。
- (c) (b) において π 結合を考えた結果として、配位子場分裂の大きさはどのように変化するか。
- (d) (b) における π 結合の結果、中心金属から配位子への電子の逆供与が起こり、配位子 CO の伸縮振動の振動数は気体の CO のそれに比べて低下する。以下の金属カルボニル錯体の中で、CO 伸縮振動の振動数が最も低いものを解答用紙に記せ。



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、単位 M は mol dm^{-3} を表す。

問1 水溶液中での平衡に関する以下の問いに答えよ。計算問題の解答には、計算過程も明示すること。水のイオン積 (自己プロトリス定数) K_w の値は 1.0×10^{-14} とする。

- (1) 濃度 C_a (M) の弱酸 HA の水溶液中での水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ は、近似的に次式で表されることを示せ。

$$[\text{H}^+] = \sqrt{C_a K_a}$$

ただし、 K_a は HA の酸解離定数である。

HA の水中での解離反応は、 $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$ とする。

- (2) 1.0×10^{-1} M HCl を百万倍 (10^6 倍) 希釈した溶液の pH を小数点以下 2 桁まで求めよ。なお HCl は水溶液中で完全に解離しているものとする。
- (3) CaF_2 の水溶液中での溶解度積 K_{sp} の値は 4.0×10^{-11} である。以下のそれぞれの場合について、モル溶解度 s を有効数字 2 桁で求めよ。ただし、HF の pK_a は 3.20 であり、 1.0×10^{-3} M NaF 水溶液の pH は 7.00 とする。

(a) pH 3.20 の塩酸水溶液中、(b) 1.0×10^{-3} M NaF 水溶液中

(次頁へ続く)

問2 エチレンジアミン四酢酸 (EDTA) 滴定に関する以下の問いに答えよ。ただし、EDTA の完全な酸型を H_4Y と表記する。

(1) EDTA と 2 価の金属イオン M^{2+} の錯体について、pH 4.50 において全 M^{2+} 濃度 $C_{M^{2+}} = 2.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ で、錯形成していない EDTA 濃度を $[Y'] = 5.0 \times 10^{-7} \text{ M}$ としたとき、 $[M^{2+}]$ を求めよ。
ただし、pH 4.50 での Y^{4-} のモル分率 (全 EDTA 濃度に対する Y^{4-} の濃度分率) $\alpha_{Y^{4-}}$ 、 M^{2+} と EDTA の錯生成定数 $K_{MY^{2-}}$ は、それぞれ 3.7×10^{-8} 、 6.3×10^{18} とする。

(2) EDTA との錯生成定数 K_f が十分大きい ($K_f > 10^{10}$) 金属イオン M^{n+} の EDTA 滴定を考える。

アンモニアを含む $p(\text{M})$ の M^{n+} 溶液に対して、塩基性条件下で EDTA 溶液を滴下する。このとき、(a) 半当量点、(b) 当量点、(c) 倍当量点、それぞれにおける $[M^{n+}]$ を求めよ。

ただし、アンモニアは錯化助剤として働き、 M^{n+} とアンモニアの錯生成定数は K_f に対して十分小さいものとする。また、この条件における M^{n+} のモル分率、 Y^{4-} のモル分率をそれぞれ $\alpha_{M^{n+}}$ 、 $\alpha_{Y^{4-}}$ とし、EDTA 溶液による希釈の影響は無視できるものとする。

問3 紫外可視吸光光度計を用いた測定に関して、以下の問いに答えよ。

(1) ある波長で、モル吸光係数 $\varepsilon = 3.0 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ の錯体溶液の透過率を、光路長 2.0 cm のセルで測定したところ、50%であった。この錯体溶液の濃度を求めよ。

(2) 化学種 P, X の平衡 $P + X \rightleftharpoons PX$ の平衡定数を知るため、初期濃度 $[P]_0$ の P 溶液に X 溶液を加えて、光路長 1.0 cm のセルを用いて波長 λ における吸光度 A を測定した。

初期の吸光度を A_0 、化学種 P, PX の波長 λ におけるモル吸光係数をそれぞれ ε_P 、 ε_{PX} とし、 $\Delta A/[X]$ を平衡定数 K 、 ε_P 、 ε_{PX} 、 $[P]_0$ 、 ΔA を用いて表せ。ただし、 $\Delta A = A - A_0$ とし、化学種 X は波長 λ において吸収を示さないこととする。

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。

タンパクのアミノ酸配列決定法に関連した下記の問いに答えよ。

(1) ペプチド鎖の切断について、ア～カの空欄に適切な語句を入れよ。

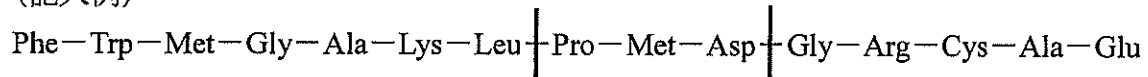
酵素法：トリプシンなどのアは、ペプチド鎖内部のペプチド結合を加水分解する酵素である。トリプシンは正電荷をもつアミノ酸 イおよびウのエ端側が Pro でないかぎり、そこを加水分解する。

化学法：プロモシアン (BrCN) は、オ残基のカ端側で切断する。

(2) 下記の配列を有するポリペプチドをトリプシンまたは BrCN で別々に分解した。

Phe-Trp-Met-Gly-Ala-Lys-Leu-Pro-Met-Asp-Gly-Arg-Cys-Ala-Glu
それぞれの方法で分解される位置を記入例のように図示せよ。

(記入例)



問2 次の文章を読み、それに続く問いに答えよ。

単糖は炭素原子 3 個以上を含む直鎖のポリヒドロキシアルデヒドまたはポリヒドロキシケトンである。アルデヒドならア, ケトンならイという。

D-グルコース (開環型) では、C1 と C6 以外の炭素原子はみなキラル中心である。したがって、グルコースは、 $2^4 = 16$ の立体異性体の一つである。カルボニル基から一番遠いキラル中心の炭素がウと同じものを D とする。C 原子の一つだけ立体配置の異なる糖を互いにエという。例えば、D-グルコースは、単糖が環化する元のカルボニル炭素がキラル中心になるので二つの立体配置図ができる。この二つの立体異性体を互いにオという。

多糖はグリカンと総称し、単糖がグリコシド結合で結びついたものである。グリコシド結合とは糖のカとアルコールとの結合をいう。例えば、植物細胞のおもな構造支持成分はキで、15,000 個もの D-グルコースが $\beta(1-4)$ グリコシド結合でつながったポリマーである。甲殻類、昆虫、クモなどの外骨格のおもな構造成分はクである。クは $\beta(1-4)$ 結合でつながるケのホモポリマーである。

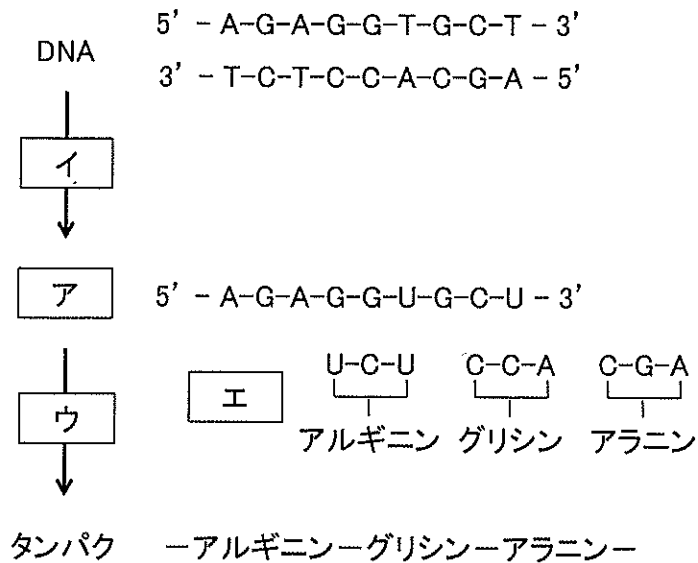
(1) ア～ケの空欄に適切な語句を入れよ。

(2) D-グルコース (開環型), α -D-グルコピラノース (ハース式) の構造を書け。

(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。

DNA はすべての細胞や多くのウイルスの遺伝情報の担い手である。下図に示したように遺伝子の DNA がそれに相補的な ア に イ され、その ア がタンパクをつくるアミノ酸の配列に ウ される。



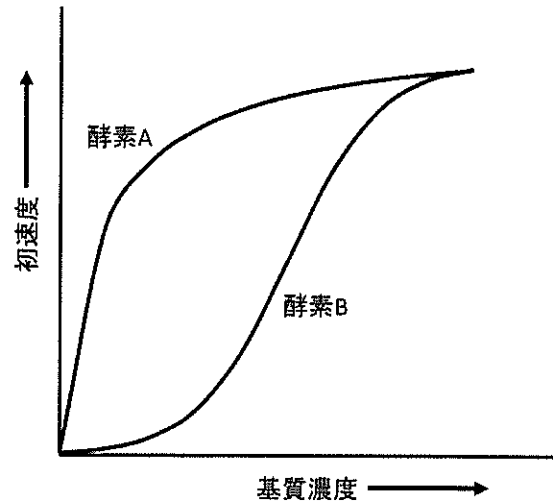
ア に イ されたメッセージは オ に エ の塩基が相補的につくことで ウ される。(a) 4 種のヌクレオチド塩基の オ で 20 種のアミノ酸配列を規定している。

- (1) ア ~ オ の空欄に適切な語句を入れよ。
- (2) 下線部(a)について、20 種のアミノ酸配列を規定できる理由を述べよ。

(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。

酵素反応速度の測定は、酵素反応の触媒機構を解明する方法の一つである。右図は異なる基質濃度に対して、酵素反応の初速度をプロットした結果を示す。



酵素 A では、反応速度は、基質濃度の増加とともに飽和へと至る曲線を示した。この曲線は、式であらわすことができる。一方、酵素 B では、酵素 A とは異なり、反応速度は、S 字型（シグモイド）曲線を示した。酵素 B のような酵素を酵素という。これら二つの酵素は、異なる触媒機構をもつことが考えられる。

酵素活性の調節は、生きものが代謝過程の調和を保つ方法の一つである。この酵素活性の調節は、基質親和性などに影響する酵素タンパクのコンフォメーション変化により直接調節される。酵素 B は、(a)機構により、酵素活性が調節されていると考えられる。このような機構で酵素活性が調節されている酵素反応では、一連の反応の最終生成物が、この連鎖のはじまりか、はじまり付近の一つの酵素の的阻害剤として作用することがある。このような阻害を阻害とよぶ。一方、機構のほかに、多くのタンパクが共有結合修飾による調節を受ける。真核生物で顕著に多い修飾は、セリン、トレオニン、チロシンに対するである。

- (1) ～の空欄に適切な語句を入れよ。
- (2) 下線部(a)に示す酵素活性の調節について 80 字程度で説明せよ。

(次頁へ続く)

問5 次の文章を読み、それに続く問いに答えよ。

ロドプシンや β_2 アドレナリン受容体などの[ア]は、細胞膜を7回貫通する特徴的な構造をもち、ヒトでは700種類以上が確認されている。細胞外シグナル分子がこの受容体に結合すると、受容体の構造が変化する。この構造変化は、細胞内でこの受容体に共役している α 、 β 、 γ の3種類のサブユニットからなる[イ]を活性化する。すなわち、シグナルが伝達されると、構造変化した[イ]は[ウ]に対する親和性を弱め、[エ]と交換することによって活性化される。この活性化により、 α サブユニットはヘテロ三量体から切り離される。(a)この活性化は長続きせず不活性なヘテロ三量体に戻る。これにより受容体の活性は制御されている。一方、同様に[ウ]と[エ]とを交換することにより活性が調節される細胞内シグナル伝達として、単量体[イ]の一つであるRasがある。Rasは、細胞増殖因子などの細胞外シグナル分子が受容体に結合することによって[オ]が活性化され、細胞の増殖や運動性などの数多くの細胞機能を調節する。このRasが変異することによって、受容体からのシグナルと無関係に常時活性化されると、細胞の増殖が促進され、がんを発症する場合がある。

- (1) [ア]～[オ]の空欄に適切な語句を入れよ。
- (2) 下線部(a)の理由について50字程度で説明せよ。