

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

2022年度入学資格試験問題

（2021年8月23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13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 I (100点) (無機化学・選択問題)

問1 次の文章を読んで(1)～(3)の問いに答えよ。

理想的な結晶では、すべての格子点が規則正しく、イオンや原子によって占められている。しかし、実際の結晶では、格子点の一部が空孔または不純物で占められ、このような構造の不規則性を格子欠陥という。格子欠陥の種類の一つに点欠陥があり、代表的な二つのタイプが知られている。一つは①ショットキー欠陥であり、電荷の釣り合いが崩れないように、陽イオンと陰イオンが対になって正規の位置から除かれて生じる。もう一つはフレンケル欠陥であり、陽イオンあるいは陰イオンが正規の位置から格子間位置に移動して生じる。ショットキー欠陥は②塩化ナトリウム型構造、塩化セシウム型構造、ウルツ鉱型構造のような様々な構造で観察される。フレンケル欠陥はウルツ鉱型構造や閃亜鉛鉱型構造のような配位数が低い構造や③蛍石型構造でよく見られる。

- (1) 下線部①に関して、それぞれ N 個の陽イオンと N 個の陰イオンからなる理想的な塩化ナトリウム型構造の結晶中に、それぞれ n 個の陽イオン空孔と n 個の陰イオン空孔の対がランダムに配置される場合の数 W_c は次式で与えられる。

$$W_c = \left\{ \frac{N!}{(N-n)!n!} \right\}^2$$

このとき、空孔が生成した結晶と理想的な結晶のエントロピーの差 ΔS_c は、

$$\Delta S_c = 2k_B \{ N \ln N - (N-n) \ln(N-n) - n \ln n \}$$

と表すことができる。ここで、 k_B はボルツマン定数である。次の (a)～(c) の問いに答えよ。なお、空孔が生成したとき、上記の配置エントロピー ΔS_c 以外のエントロピー変化は無視できるものとする。

- (a) 1 個の陽イオン空孔と 1 個の陰イオン空孔の対が生成するときのエントロピー変化を Δh として、温度 T において、 n 個の陽イオン空孔と n 個の陰イオン空孔の対が生成する際のギブズエネルギー変化 ΔG を、 N 、 n 、 k_B 、 Δh 、 T を用いて示せ。
- (b) 温度 T において、平衡状態にあるショットキー欠陥の割合 n/N を、 k_B 、 Δh 、 T を用いて示せ。 $1-n/N \approx 1$ の近似を用い、導出過程も示すこと。

(次頁へ続く)

- (c) ある塩化ナトリウム型構造の結晶において、一対の陽イオン空孔と陰イオン空孔が形成するときのエンタルピー変化は $\Delta h = 2.30 \text{ eV}$ と見積もられている。ショットキー欠陥の割合が $n/N = 1.00 \times 10^{-6}$ であるときの結晶の温度を求めよ。ただし、 $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ 、 $1 \text{ eV} = 1.60 \times 10^{-19} \text{ J}$ とする。
- (2) 下線部②に関して、塩化ナトリウム型構造，塩化セシウム型構造，ウルツ鉱型構造のうち，マーデルング定数が一番小さい構造を答えよ。その理由も簡潔に示せ。
- (3) 下線部③に関して，蛍石型構造をもつ二酸化ウラン (UO_2) は，格子間酸素が導入されることによって，格子定数が 544 pm ，密度が 11.3 g cm^{-3} に変化した。酸素に対するウランのモル比 U/O を求めよ。ただし， U と O の原子量はそれぞれ 238 ， 16.0 ，アボガドロ定数は $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ とする。

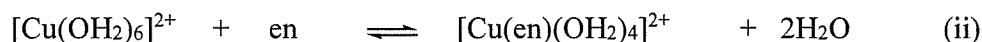
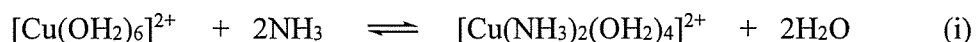
(次頁へ続く)

問2 金属錯体に関する次の文章を読んで、(1)～(6)の問いに答えよ。

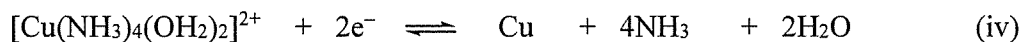
アンモニアをはじめとするアミン類は金属錯体に対する配位子として広く用いられる。このとき、①アミン類はルイス塩基として働く。 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ は代表的な正八面体型の金属錯体であり、その点群は O_h である。一つの配位子を塩素で置換した② $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ の点群は C_{4v} に帰属される。③ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ と $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ はともに低スピンの Co^{3+} を含むが、異なった色を示す。

2種類以上の配位子や多座配位子が八面体の中心金属に配位することによって、いくつかの異性体が生じることがある。 $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$ には幾何異性体が存在し、二座配位子のエチレンジアミン $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (en) をもつ④ $[\text{CoCl}_2(\text{en})(\text{NH}_3)_2]^+$ には幾何異性体と鏡像異性体が存在する。

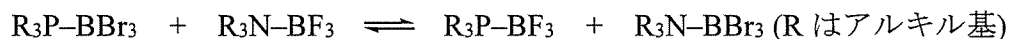
水溶液における金属錯体の生成定数は配位子の種類に依存して変化する。たとえば、次の反応(i)と(ii)の生成定数の大きさを比較すると、



⑤反応(ii)の逐次生成定数 ($\log K_2 = 10.6$)の方が反応(i)の全生成定数 ($\log K_1 = 7.7$)より大きい。また、水溶液中での錯体の形成は、酸化還元系の標準電位に影響を与える。水溶液中の Cu^{2+} はアクア錯体として存在しており、反応(iii)に基づく Cu^{2+}/Cu 系の標準電位は $E^\circ([\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}/\text{Cu}) = 0.339\text{V}$ である。 Cu^{2+} を含む水溶液に NH_3 を加えると、アンミン錯体が形成される。アンミン錯体として $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)_2]^{2+}$ のみが存在する場合、反応(iv)に基づく Cu^{2+}/Cu 系の標準電位は $E^\circ([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)_2]^{2+}/\text{Cu}) = \boxed{\text{A}}\text{V}$ になる。



(1) 下線部①に関連して、硬い酸・塩基と軟らかい酸・塩基の概念を用いて、以下の平衡が右に偏るか左に偏るか説明せよ。



(2) 下線部②に関連して、 $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ と同じ点群に属する分子を以下の五つの分子から一つ選び、その分子構造を原子価殻電子対反発則に基づいて図示せよ。なお、中心原子に非共有電子対がある場合はそれを図に含めること。また、結合角についても簡潔に説明せよ。



(次頁へ続く)

- (3) 下線部③において, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ と $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ の色が異なる原因を配位子場理論に基づいて考える。次の (a) ~ (e) に答えよ。なお, $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ は正八面体構造をとり, 図 1 のように Cl は主軸 (z 軸) 上にあるようにおく。

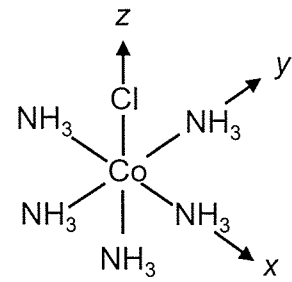


図 1

- (a) $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ の中心金属の五つの 3d 軌道 (d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} , d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$) のうち, Cl の原子軌道と σ 結合によって分子軌道を形成する 3d 軌道を答えよ。
- (b) $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ の中心金属の五つの 3d 軌道 (d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} , d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$) のうち, Cl の孤立電子対と π 結合によって分子軌道を形成する 3d 軌道を答えよ。
- (c) $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ の中心金属の (ア) ~ (オ) の各軌道の対称性から, それぞれの軌道が, 表 1 の C_{4v} の指標表のどの対称種 (既約表現) に属するかを記せ。

(ア) d_{xy} , (イ) d_{yz} , (ウ) d_{zx} , (エ) d_{z^2} , (オ) $d_{x^2-y^2}$

表 1

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	1	-1
B_2	1	-1	1	-1	1
E	2	0	-2	0	0

- (d) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ に対して, 中心金属の 3d 軌道が主に寄与する分子軌道のエネルギー準位図は模式的に図 2 のように表せる。図中の Δ_o は配位子場分裂パラメーターである。 $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ について, 中心金属の 3d 軌道が主に寄与する分子軌道のエネルギー準位図を示せ。中心金属-配位子間の σ 結合と π 結合を考慮し, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ と比較して, $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ のエネルギー準位と配位子場分裂パラメーターがどのように変化するか明示すること。各軌道の電子の占有を矢印で示して, 基底状態の電子配置も描くこと。なお, NH_3 と比べて, Cl の σ 供与性は小さい。

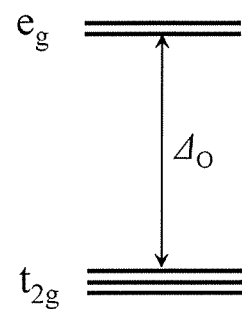


図 2

(次頁へ続く)

(e) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ と $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ は、d-d 遷移による光吸収に起因してピンク色か黄色のいずれかを示す。ピンク色と黄色の補色はそれぞれ緑色と青紫色であることを考慮して、それぞれの錯体の色を記せ。そのように選んだ理由も配位子場分裂パラメーターの大きさに基づいて簡潔に説明せよ。

(4) 下線部④に関して、 $[\text{CoCl}_2(\text{en})(\text{NH}_3)_2]^+$ における可能な異性体をすべて図示せよ。簡略化のため、en の表記は図3のように円弧を使ってよい。

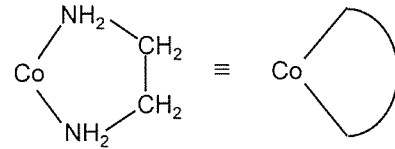
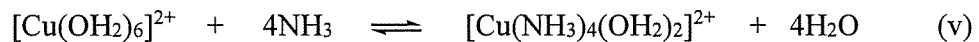


図 3

(5) 下線部⑤の理由をエントロピーの観点から説明せよ。

(6) 文中の空欄 に当てはまる標準電位を計算し、 $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ と $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)_2]^{2+}$ のどちらが強い酸化剤として働くか答えよ。標準電位の計算については導出過程も示せ。なお、以下の反応(v)の全生成定数は $\log K_3 = 12.6$ である。また、水溶液中の化学種の活量係数はすべて 1 とする。必要であれば、 $\ln 10 \times (RT/F) = 0.059 \text{ V}$ (F : ファラデー定数, R : 気体定数, $T = 298 \text{ K}$) を用いよ。



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 のモル濃度を、単位 M は mol dm^{-3} を表す。また、すべての溶質の活量係数は 1 とみなせるものとする。

問 1 EDTA 滴定に関する次の文章を読み、以下の問いに答えよ。

一定の pH で行う錯化助剤を用いた金属イオン (M^{n+}) のエチレンジアミン四酢酸 (EDTA) による滴定では、条件生成定数を考慮して、滴定曲線を描くことができる。この場合、通常、縦軸に pM^{n+} ($= -\log [M^{n+}]$)、横軸に EDTA の滴定量もしくは滴定率 (X) をプロットする。ここで、 X は EDTA の当量点における滴定量に対する実際の滴定量の割合である。

滴定曲線を描くために、EDTA の滴定率に対する pM^{n+} の変化を考える。このとき、非解離状態の EDTA (H_4Y と表記する) と解離状態の EDTA (H_3Y^- , H_2Y^{2-} など) をすべて含んで EDTA と称する。また、溶液中で M^{n+} と結合していない EDTA の全濃度 (C_{EDTA}) に対する Y^{4-} の分率を $\alpha_{\text{Y}^{4-}}$ 、金属イオンの初期濃度を $C^0_{M^{n+}}$ 、溶液中で EDTA と結合していない M^{n+} の全濃度 ($C_{M^{n+}}$) に対する $[M^{n+}]$ の分率を $\alpha_{M^{n+}}$ 、 M^{n+} と Y^{4-} の錯生成定数を $K_{\text{MY}^{(4-n)-}}$ とすると、以下の通り pM^{n+} を求めることができる。なお、滴定中に錯化助剤の濃度は変化しないものとし、滴定に伴う希釈は考慮しなくてよい。

① 当量点前

$C_{M^{n+}}$ を $C^0_{M^{n+}}$ と X で表すと、

$$[M^{n+}] = \alpha_{M^{n+}} \cdot C_{M^{n+}} = \boxed{\text{(a)}}$$

$$\text{pM}^{n+} = -\log [M^{n+}] = \boxed{\text{(b)}}$$

② 当量点

当量点では、 $\text{MY}^{(4-n)-} \rightleftharpoons M^{n+} + \text{EDTA}$ が成立しており、条件生成定数を $K''_{\text{MY}^{(4-n)-}}$ とすると、 $K''_{\text{MY}^{(4-n)-}} = [\text{MY}^{(4-n)-}] / (C_{M^{n+}} \cdot C_{\text{EDTA}})$ である。

このとき、 $K''_{\text{MY}^{(4-n)-}}$ と $K_{\text{MY}^{(4-n)-}}$ の関係は、

$$K''_{\text{MY}^{(4-n)-}} = \boxed{\text{(c)}}$$

(次頁へ続く)

また、濃度近似から、 $C_M^{n+} = C_{EDTA}$ 、 $[MY^{(4-n)-}] = C_M^{n+} - [M^{n+}] \approx C_M^{n+}$ と考えることができるので、これらをもとに、 $[M^{n+}]$ と $K_{MY^{(4-n)-}}$ の関係は、

$$[M^{n+}] = \alpha_M^{n+} \cdot C_M^{n+} = \boxed{\hspace{2cm}} \quad (d)$$

$$pM^{n+} = \frac{\boxed{\hspace{2cm}} \quad (e)}{2}$$

③ 当量点後

$$C_{EDTA} = (X - 1) C_M^{n+}$$

$[MY^{(4-n)-}] = C_M^{n+} - [M^{n+}] \approx C_M^{n+}$ と考えることができるので、 $[M^{n+}]$ と $K_{MY^{(4-n)-}}$ の関係は、

$$[M^{n+}] = \alpha_M^{n+} \cdot C_M^{n+} = \frac{1}{\boxed{\hspace{2cm}} \quad (f)}$$

$$pM^{n+} = \boxed{\hspace{2cm}} \quad (g)$$

となり、 pM^{n+} は、当量点前までは α_M^{n+} のみに依存し、当量点後は α_Y^{4-} のみに依存することがわかる。

- (1) (a)~(g) に入る適切な数式を示せ。
- (2) アンモニアを錯化助剤として、pH 10.00 で 2 価の金属イオン M^{2+} の 1.0×10^{-4} M の溶液を 5.0×10^{-3} M の EDTA 溶液で滴定する。このとき、 M^{2+} の EDTA に対する錯生成定数を $K_{MY^{2-}}$ ($\log K_{MY^{2-}} = 12.00$)、 α_M^{2+} を 0.30、pH 10.00 における α_Y^{4-} を 0.35 とし、以下の (h)~(n) における pM^{2+} を計算せよ。
 - (h) 滴定前、(i) 滴定率 90%、(j) 滴定率 99%、(k) 当量点、
 - (l) 滴定率 101%、(m) 滴定率 110%、(n) 滴定率 200%
- (3) (2) の滴定の結果、得られる滴定曲線の概形を描け。
- (4) 金属イオンの EDTA 滴定において、錯化助剤を用いる理由を述べよ。

(次頁へ続く)

問2 硫酸水溶液中の Cu^{2+} を電解して分析する。このとき、 Cu^{2+} の半電池反応式と標準還元電位は、



である。以下の問いに答えよ。なお、必要であれば、 $\ln 10 \times (RT/F) = 0.059 \text{ V}$ (F : ファラデー定数, R : 気体定数, $T = 298 \text{ K}$) を用いよ。

- (1) Cu^{2+} を電解還元して重量分析を行う際に、陰極として用いるのに好ましい電極の材料と形状などの特徴を述べよ。
- (2) Cu^{2+} の電解還元は、陽極と陰極を一槽型のセル内に設置して行うことができる。この理由を説明せよ。
- (3) 可変電圧電源を用いて陽極と陰極の間に電圧を印加して Cu^{2+} を電解還元する場合、陽極と陰極の各反応から計算される値より過剰の電圧を印加する必要がある。この原因を二つ述べよ。また、 Cu^{2+} の還元が進行する電圧から、さらに過剰の電圧をかけるとどのような反応が起こるか答えよ。
- (4) 三電極を用いた定電位電解で Cu^{2+} を還元して、電気化学的情報から溶液中の Cu^{2+} 濃度を決定したい。この場合、どのような測定を行えばよいか述べよ。また、濃度を算出できる根拠を説明せよ。
- (5) 定電位電解中の硫酸水溶液中の Cu^{2+} 濃度を $[\text{Cu}^{2+}] \text{ (M)}$ とした場合、水溶液の電位 $E \text{ (V)}$ と $[\text{Cu}^{2+}]$ の関係式を答えよ。
- (6) 0.010 M Cu^{2+} 水溶液を定電位電解で還元する場合、銅の析出反応は何 V より負の電位で進行するか答えよ。また、 0.010 M Cu^{2+} 水溶液を 99%還元するのに必要な印加電位を計算せよ。
- (7) アノードイックストリップングボルタンメトリーを用いると Cu^{2+} を高感度で定量分析できる。この方法の原理と高感度分析が可能な理由を説明せよ。また、この方法で得られるボルタモグラムの概形を特徴がわかるように描け。

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。

DNA は、①ヌクレオチドが縮合することで形成される高分子であり、遺伝子として生物情報を次世代に引き継ぐために必要不可欠な分子である。DNA を構成する塩基は、②アデニンとチミン、グアニンとシトシンが選択的に水素結合を形成し、特徴的な二重らせん構造を形成することが知られている。真核生物の染色体を構成するDNA は、③ヒストンにより折り畳まれ、さらにクロマチンを形成する。④ヒストン H2A, H2B, H3, H4 のアミノ酸配列は非常に良く保存されている。

- (1) 下線部①について、塩基としてアデニンを持つデオキシリボヌクレオチド二つが縮合した構造を描け。ただし、塩基としてアデニンを持つデオキシリボヌクレオチドの構造は下図の通りである。

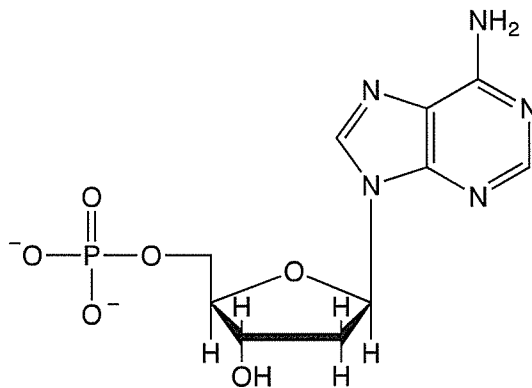


図1. 塩基としてアデニンを持つデオキシリボヌクレオチド

- (2) 下線部①について、DNA を構成するリン酸の結合であり、ヌクレオチドが縮合することで形成される結合の名称を答えよ。

(次頁へ続く)

- (3) 下線部②について、数十塩基の DNA の融解温度 T_m (°C) は、経験的に下記の式 (i) で見積もることができる。式中の 2 と 4 が持つ意味について、塩基間で形成される水素結合に基づいて説明せよ。なお、A, T, C, および G は、DNA 配列における各塩基の数を示す。

$$T_m = 2(A + T) + 4(C + G) - 7 \quad (i)$$

- (4) 下線部③について、ゲノム DNA はヒストンなどにより折り畳まれ、クロマチンなどの高次構造を形成する。この高次構造は、DNA が遺伝情報を担う機能と関係している。DNA が折り畳まれている理由を二つ説明せよ。
- (5) 下線部④について、これらのヒストンのアミノ酸配列が、進化の過程で良く保存されている理由を説明せよ。

(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。

タンパク質は、アミノ酸が縮合した高分子である。多くの α -アミノ酸は、アミノ基とカルボキシ基を持ち、①生理的条件下では両性イオンとなる。同様に、アミノ酸の側鎖も pH 条件に応じて、異なるイオン化を示す。側鎖のイオン化は、アミノ酸の重合体であるタンパク質においても重要である。例えば、差し引き電荷が0になるタンパク質の等電点(pI)では、②タンパク質が特徴的な性質を示す。タンパク質の性質は、アミノ酸配列により決定する側鎖の化学的特徴に加えて、③翻訳後修飾などにより変化することが知られている。翻訳後修飾によるタンパク質の機能改変は、アミノ酸の側鎖が共有結合修飾を受ける例が多く報告されている。

- (1) 下線部①について、pH 1, pH 7, および pH 12 における、セリンおよびリシンの構造式について、主たるイオン化状態がわかるように描け。立体化学は考慮しなくてよい。
- (2) 下線部②について、タンパク質を溶液中で回収する際に、pI 付近に pH を調整する場合がある。pI におけるタンパク質の特徴を考慮して、その理由を説明せよ。
- (3) 下線部③について、翻訳後修飾を説明した下記の文章 (a) ~ (e) のうち、間違っているものを二つ挙げ、その間違いを説明せよ。
 - (a) アラニンの側鎖はヒドロキシ化される場合がある。
 - (b) プロリンは翻訳後修飾によりヒドロキシプロリンに変換され、コラーゲンのトリプルヘリックス構造の形成に寄与する。
 - (c) 翻訳後修飾として、リン酸化やユビキチン化がある。
 - (d) グリシン、チロシン、およびセリンは、リン酸化される例が多く報告されている。
 - (e) バリン、ロイシン、およびイソロイシンは、翻訳後修飾の例が報告されていない。

(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。

代謝分解の大きな特徴は、糖質、脂質、タンパク質が少数の共通中間体になり、それが酸化経路でさらに代謝されることである。多くの場合その共通中間体は、炭素2個の①アセチル基が補酵素Aに結合したアセチル補酵素A(アセチルCoA)である。グルコース貯蔵体であるグリコーゲンは、②グリコーゲンホスホリラーゼによりグルコース1-リン酸に分解される。その後、グルコース6-リン酸を経て、数段階の酵素反応により [ア] に変換された後にアセチルCoAとなり、 [イ] と呼ばれる反応経路でCO₂にまで酸化される。この過程で、還元型補酵素である [ウ] とFADH₂が合成される。これらの補酵素を介して、O₂に電子を与えてH₂Oを生じる。この反応はミトコンドリア膜で行われ、電子伝達と [エ] がたくみに制御されて、生命のエネルギー通貨と呼ばれる③ATPが合成される。

- (1) [ア] ~ [エ] の空欄に適切な語句を入れよ。
- (2) 下線部①において、アセチル基と補酵素Aの結合は、原始の高エネルギー化合物に含まれる結合の候補とも呼ばれているが、その結合の総称を答えよ。
- (3) 下線部②の酵素は、アデノシン-リン酸が関与するアロステリック機構により反応が調節されている。一般的なアロステリック調節機構の特徴について説明せよ。
- (4) 下線部③において、ミトコンドリア膜で行われているATP合成の仕組みに関する化学浸透説について、以下の語句をすべて使って説明せよ。

合成酵素, 電子伝達反応, 駆動力

(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。

動物細胞では、主に①エンドサイトーシスという機構により小胞を形成して、外来のタンパク質を細胞内に取り込む。この後、その小胞は②様々な酵素を含むオルガネラ小胞と融合することでそのタンパク質を分解する。この融合した小胞内の pH は約 5 であり、そこに存在する多くの③加水分解酵素の至適 pH も約 5である。インフルエンザウイルスなどの膜で囲まれたウイルスも同様にエンドサイトーシスにより細胞内に取り込まれるが、ウイルスはその積荷である④核酸を細胞質に効率よく運ぶことで、感染を引き起こす。

- (1) 下線部①, ②に関連する小胞の名称それぞれを答えよ。
- (2) 下線部③で、小胞内の酵素の至適 pH が約 5 であることによる生物学的利点について考えられることを記せ。
- (3) 一般に、酵素には至適温度も存在する。その理由を説明せよ。
- (4) 下線部④で、膜で囲まれたウイルスが、分解されることなく細胞質内に核酸を運ぶしくみについて説明せよ。