

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30年度入学資格試験問題

（平成29年8月21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 16：15～17：45）

問題 I (100点) (無機化学・選択問題)

問1 次の文章を読んで(1)～(7)の問いに答えよ。

周期表において水素は1族元素とみなされることが多いが、<sup>①</sup>基底状態の電子配置の観点から17族元素の一種と考えることもできる。他の1族元素はアルカリ金属であり、単体は反応性に富む。リチウムは酸素と反応して酸化物を生じる。これは逆蛍石型構造をとる結晶であり、 $\text{Li}^+$ には  個の  $\text{O}^{2-}$  が配位し、 $\text{O}^{2-}$  には  個の  $\text{Li}^+$  が配位する。酸素との反応でナトリウムは過酸化物を生じる。過酸化物イオンの結合次数は、 である。 $\text{Cs}^+$  は、アルカリ金属イオン  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Rb}^+$ 、 $\text{Cs}^+$  のなかで、。

13族元素には、B、Al、Ga、In、Tlが含まれる。ホウ素はもっぱら+IIIの酸化数をとるが、タリウムでは+IIIに加えて  の酸化数も安定となる。<sup>②</sup>ホウ素のハロゲン化物はルイス酸であり、ルイス塩基である  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$  との反応で生じる化合物は、 $\text{BF}_3 < \text{BCl}_3 < \text{BBr}_3$  の順で安定性が増す。最近見いだされた原子番号が113のニホニウム(元素記号はNh)も13族元素であり、<sup>③</sup>質量数が70の亜鉛の原子核1個と原子番号が83のビスマスの原子核1個とが反応して、最終的に、質量数が278のニホニウムの原子核1個と、1個の中性子が生じる。

13族元素と同様、3族元素も主な酸化数は+IIIであるが、基底状態の電子配置が  $[\text{Xe}]4f^76s^2$  であるユウロピウムは+IIIに加えて  の酸化数が安定になる。ここで、 $[\text{Xe}]$  はキセノンの基底状態の電子配置を示す。

(1) 文中の空欄  ～  に当てはまる数値を答えよ。

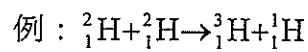
(2) 文中の空欄  に当てはまる文を、次の(a)～(e)のうちから二つ選び、(a)～(e)の記号で答えよ。

- (a) 分極率が最も大きい
- (b) 分極能が最も大きい
- (c) 標準水和エンタルピーの絶対値が最も大きい
- (d) 酸性溶液中での標準電位が最も高い
- (e) 最も軟らかい酸である

(3) 文中の空欄  に当てはまる酸化数を答えよ。

(次頁へ続く)

- (4) 文中の空欄 カ に当てはまる酸化数を答えよ。また、なぜそのような酸化数となるか、ユウロピウムの基底状態の電子配置に基づいて説明せよ。
- (5) 下線部①に関して、水素原子と 17 族の原子の類似性を基底状態の電子配置に基づいて説明せよ。
- (6) 下線部②のような現象が見られる理由を、ホウ素原子とハロゲン原子との化学結合に基づいて説明せよ。
- (7) 下線部③の原子核反応を次の例にならって示せ。

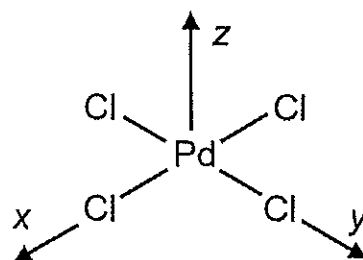


問2 金属錯体に関する次の文章を読んで(1)～(7)の問いに答えよ。必要であれば、以下の点群  $D_{4h}$  の指標表を用いよ。

$D_{4h}$	$E$	$2C_4$	$C_2$	$2C_2'$	$2C_2''$	$i$	$2S_4$	$\sigma_h$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	$h=16$
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2+y^2, z^2$
$A_{2g}$	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	$R_z$
$B_{1g}$	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	$x^2-y^2$
$B_{2g}$	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	$xy$
$E_g$	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	$(R_x, R_y)$ $(zx, yz)$
$A_{1u}$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
$A_{2u}$	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	$z$
$B_{1u}$	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	
$B_{2u}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	
$E_u$	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0	$(x, y)$

10 族元素の四配位錯体のうち、①  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$  は常磁性であるが、②  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  は反磁性を示す。これは、③ 中心金属が 3d 系列から 4d 系列になると結晶場が強くなり、錯体の構造が正四面体から平面四角形に変化するためである。

振動分光法は錯体の構造を同定するのに用いられる。ここで、点群  $D_{4h}$  に属する平面四角形錯体  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  について右図のように直角座標をとり、各原子の  $x, y, z$  方向の変位を組み合わせる表現される分子運動がどのような既約表現(対称種)を張るかを考えよう。まず、五つの原子による 15 個の変位に対して、点群  $D_{4h}$  の対称操作を施して可約表現の指標を求めよう。



たとえば、 $C_2$  回転の場合、位置が変わらない原子は 1 個であり、その原子の  方向の変位は変化せず、 方向と  方向の変位は反転するので、 $C_2$  回転の指標は  $\chi(C_2) = -1$  となる。他の対称操作の場合も同様に考えると、15 個の変位が張る可約表現の指標は下表のようになる。

対称操作 $R$	$E$	$C_4$	$C_2$	$C_2'$	$C_2''$	$i$	$S_4$	$\sigma_h$	$\sigma_v$	$\sigma_d$
$\chi(R)$	15	<input type="text" value="エ"/>	-1	<input type="text" value="オ"/>	-1	<input type="text" value="カ"/>	-1	<input type="text" value="キ"/>	3	1

次に、可約表現  $\Gamma$  を以下の公式により簡約し、既約表現の対称種に分解する。

$$c_i = \frac{1}{h} \sum_R g(R) \chi_i(R) \chi(R) \quad (i)$$

(次頁へ続く)

ここで、 $c_i$ は可約表現を簡約したとき各対称種が何回現れるかを表す。 $h$ は位数、 $\chi(R)$ は対称操作  $R$  に対する可約表現の指標、 $\chi_i(R)$ は既約表現の各対称種についての対称操作  $R$  に対する指標、 $g(R)$ は各類の対称操作の数である。式(i)を用いると、錯体の分子運動の可約表現は、

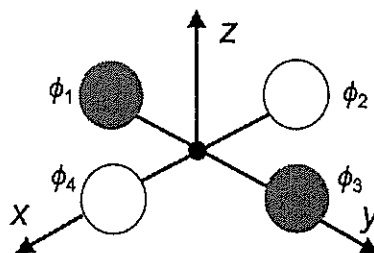
$$\Gamma = A_{1g} + A_{2g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g + \boxed{\text{ク}} A_{2u} + B_{2u} + \boxed{\text{ケ}} E_u \quad (\text{ii})$$

となる。このうち分子全体の並進は  $\boxed{\text{コ}}$  を張り、重心周りの回転は  $\boxed{\text{サ}}$  を張る。式(ii)からこれらの寄与を除くと、分子の基準振動の対称種が決定される。得られた基準振動のうち、たとえば、対称種  $A_{2u}$  を張る振動モードは  $\boxed{\text{シ}}$  である。

(1) 下線部①に関して、 $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ は正四面体構造をとる。正四面体錯体の結晶場（配位子場）分裂パラメータを  $\Delta_T$  として、 $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ の結晶場（配位子場）安定化エネルギーを  $\Delta_T$  を用いて表せ。

(2) 下線部②に関して、 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ の反磁性は平面四角形構造に起因している。点群  $D_{4h}$  に属する平面四角形錯体の配位結合において、中心金属の軌道と配位子の対称適合線形結合の  $\sigma$  結合によって形成される分子軌道を考える。次の (a) ~ (c) の問いに答えよ。

(a) 配位子の対称適合線形結合の一つである  $\phi = \phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4$  を右図に示す。 $\phi_1, \phi_2, \phi_3, \phi_4$  は各配位子の原子軌道であり、色の違いは原子軌道の位相の違いを表している。ただし、 $\phi$  は規格化されていない。この対称適合線形結合  $\phi$  の対称種を示せ。



(b) 中心金属の五つの  $d$  軌道のうち、(a) の配位子の対称適合線形結合  $\phi$  と分子軌道を形成する  $d$  軌道を記せ。

(c) 反磁性の  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  の場合、(b) で形成された分子軌道の (A) 結合性軌道と (B) 反結合性軌道を占有する電子の数をそれぞれ記せ。

(3) 下線部③になる理由を、結晶場理論に基づいて説明せよ。

(4) 文中の空欄  $\boxed{\text{ア}} \sim \boxed{\text{ウ}}$  に  $x, y, z$  のいずれかを記入せよ。

(次頁へ続く)

(5) 文中の空欄  ～  に当てはまる数値を答えよ。 については計算過程も示すこと。

(6) 文中の空欄  と  に、例にならって対称種を記入せよ。例： $A_1 + T_2$

(7) 文中の空欄  に当てはまるものを下記の (a) ～ (d) から選んで記せ。また、それを選んだ理由を述べよ。

(a) 赤外活性かつラマン活性

(b) 赤外活性かつラマン不活性

(c) 赤外不活性かつラマン活性

(d) 赤外不活性かつラマン不活性

問題 II (100点) (分析化学・選択問題)

以下の問題において、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 のモル濃度を表し、単位 M は  $\text{mol dm}^{-3}$  を表す。

問 1 酸塩基平衡に関する以下の問いに答えよ。

(1) HA は酸および塩基として振る舞う両性の化合物である。HA を水に溶解したとき、次の問いに答えよ。ただし、 $\text{H}_2\text{A}^+$ 、HA の酸解離定数をそれぞれ  $K_1$ 、 $K_2$  とする。また、解答にあたっては計算過程も示すこと。

(a)  $\text{A}^-$  を含む化学種の総濃度に対する  $\text{H}_2\text{A}^+$ 、HA、 $\text{A}^-$  のそれぞれの分率 ( $\alpha_{\text{H}_2\text{A}^+}$ 、 $\alpha_{\text{HA}}$ 、 $\alpha_{\text{A}^-}$ ) を、物質収支を考慮して、 $[\text{H}^+]$  および  $K_1$ 、 $K_2$  を用いて表せ。

(b) 電荷収支を考慮して  $[\text{H}^+]$  を  $K_1$ 、 $K_2$ 、 $[\text{HA}]$  および水のイオン積  $K_w$  を用いて表せ。

(c) 等電点における pH を  $K_1$  および  $K_2$  を用いて表せ。

(2) 酸解離定数が  $K_z$  である弱酸 HZ を水に溶解し、光路長  $b$  cm のセルを用いて吸光度を測定した。その結果、波長  $p$  および  $q$  nm においてそれぞれ、 $A_p$ 、 $A_q$  の吸光度が得られた。化学種 HZ、 $\text{Z}^-$  は波長  $p$  および  $q$  nm において異なるモル吸光係数を持ち、それぞれのモル吸光係数を  $\varepsilon_{p,\text{HZ}}$ 、 $\varepsilon_{p,\text{Z}^-}$ 、 $\varepsilon_{q,\text{HZ}}$ 、 $\varepsilon_{q,\text{Z}^-}$  とするとき、次の問いに答えよ。

(a) pH が次式で表されることを示せ。

$$\text{pH} = \text{p}K_z + \log \left\{ \frac{\left(\frac{A_q}{A_p}\right) - e_1}{e_2 - e_3 \left(\frac{A_q}{A_p}\right)} \right\}$$

ただし、 $e_1 = \varepsilon_{q,\text{HZ}}/\varepsilon_{p,\text{HZ}}$ 、 $e_2 = \varepsilon_{q,\text{Z}^-}/\varepsilon_{p,\text{HZ}}$ 、 $e_3 = \varepsilon_{p,\text{Z}^-}/\varepsilon_{p,\text{HZ}}$  とする。

(b) HZ は波長  $p$  nm、 $\text{Z}^-$  は波長  $q$  nm で極大吸収を持ち、また、HZ は波長  $q$  nm、 $\text{Z}^-$  は波長  $p$  nm で吸収が無い場合の pH を求めよ。

(次頁へ続く)

問2 次の文章を読んで下記の問いに答えよ。なお、温度は  $25.0\text{ }^{\circ}\text{C}$  とし、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。

ガラス膜電極を用いる pH 測定は電位差測定の一様である。ガラス膜を介して内部と外部に存在する二つの参照電極の電位差  $\Delta E\text{ (V)}$  を測定すると、 $\Delta E$  と外部液の pH との間に直線関係が成り立つ。ガラス膜電極が pH に対して直線応答する範囲は広いが、(A) pH が (a) 低い場合と (b) 高い場合には直線からのずれを生じる。また、実際に pH 測定を行う際には校正を行う必要があるが、(B) 一点校正でなく測定範囲に応じた二点校正を行うことが望ましい。

ガラス膜電極はイオン選択性電極の一様であるが、そのほかにイオン選択性電極には  を測定対象とする  に代表される (c) 固体膜電極 や、特定のイオンに親和性を示す  を膜中の溶媒中に保持する液膜電極などがある。

イオン選択性電極を用いる電位差測定では、測定対象イオンに対する妨害イオンの反応性で表される選択係数を考慮する必要がある。ともに 1 価のカチオンである X イオンと Y イオンがあり、X イオン測定における Y イオンの選択係数が 0.0043 であるとき、溶液中に X イオンが 1.0 mM、Y イオンが 0.20 M 存在すると、観測される電位差は Y イオンが存在しない場合に比べて  mV 正の値になる。この値は、もし Y イオンの妨害を認識しないと X イオンの量を  % 多く見積もってしまうことを示している。

- (1) 下線部 (A) に関して、(a) および (b) で直線からのずれを表すそれぞれの誤差の名称とそれらが生じる理由を説明せよ。
- (2) 下線部 (B) に関して、二点校正が望ましい理由を  $\Delta E$  と pH の関係式を示して説明せよ。また、pH 5 付近で測定を行う場合、どのような溶液を用いて二点校正するか述べよ。
- (3)  に当てはまるイオンの名称を答えよ
- (4)  に当てはまる物質の名称を答えよ。

(次頁へ続く)



- (5) 下線部 (C) に関して、固体膜の電気伝導性を向上させるために一般に用いられる手法を答えよ。
- (6)  に当てはまる物質の総称を答えよ。
- (7)  の一例を、親和性があるイオンの名称とともに答えよ。
- (8) ,  に当てはまる数値を有効数字2桁で答えよ。
- (9) イオン選択性電極による定量分析の特徴的な点を三つ挙げよ。

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。

キモトリプシンは、タンパク質のペプチド結合を切断する消化酵素であり、基質特異性が高く、例えば、 や  などの疎水性アミノ酸に隣接するアミド結合を切断する。その酵素活性部位には、 残基が存在し、(a)その近傍にヒスチジン残基とアスパラギン酸残基が存在する。基質が活性部位に結合すると、切断されるアミド結合のカルボニル基を  残基が攻撃して、四面体中間体を経て反応は進行する。

は、細菌の細胞壁に存在するペプチドグリカン中の *N*-アセチルムラミン酸と *N*-アセチルグルコサミンの間の結合を選択的に切断する酵素であり、触媒する反応の性質から  に分類される。その酵素活性部位には、 残基とアスパラギン酸残基が存在し、それらの  触媒作用や共有結合触媒作用により反応は促進され、至適 pH は、5 付近にある。ニワトリ卵白の  は (b)アミノ酸 129 残基からなる分子量 14300 のペプチド単鎖よりなるタンパク質で、内部に 4 個のジスルフィド結合が存在する。

- (1)  ~  の空欄に適切な語句を入れよ。
- (2) 下線部(a)のヒスチジン残基の酵素触媒作用における役割を説明せよ。
- (3) 下線部(b)のように、一般に、酵素は分子量が 1 万以上のポリペプチドからなるが、このような大きな分子量を必要とする理由を、構造と機能発現の観点から説明せよ。

(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。

細胞内のすべての RNA は DNA を鋳型とする転写産物であり、DNA から RNA への転写反応においては、 が触媒として働いている。一般に、細胞には主に 3 種類の RNA が存在する。リボソーム RNA は、リボソーム重量の 2/3 を占める。 は小さくコンパクトな RNA で、アミノ酸をリボソームに配達する役割を果たしている。また、(a)タンパク質合成の指令がコードされている  がリボソームに送られてくる。

真核細胞では、転写直後の  は、 と呼ばれるタンパク質合成の指令をコードしている領域と  と呼ばれる指令をコードしていない領域を含んでいるが、 と呼ばれる過程を経て不要な  が除去される。最後に、その RNA の下流に 50~250 塩基からなる  を付加して成熟型となる。その他にもタンパク質合成の指令をコードしていない多数の (b)ノンコーディング RNA が様々な生体機能を担っていることが明らかになっている。

- (1)  ~  の空欄に適切な語句を入れよ。
- (2) 下線部(a)のタンパク質合成において、塩基配列がアミノ酸配列を規定しているしくみを以下の語句をすべて使って説明せよ。  
語句：2 塩基コドン，3 塩基コドン，縮退
- (3) 下線部(b)の代表的な例として、マイクロ RNA が知られているが、この構造と機能を簡単に説明せよ。

(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。

生体内の糖鎖はほとんどの場合、タンパク質や脂質と共有結合した複合糖質として存在している。タンパク質と結合した糖鎖はその結合様式の違いにより、ア 糖鎖と イ 糖鎖に分けられる。

ア 糖鎖は小胞体で翻訳途中のペプチド鎖中にある ウ 残基の側鎖に付加される。このとき付加される ア 糖鎖の構造は真核細胞全てで共通した 14 糖からなる 1 種類のオリゴ糖 (図 1) である。その後 12 糖までトリミングされて小胞体に局在するタンパク質に認識されることにより、生成したポリペプチドは (a) 正しくフォールディング される。正常にフォールディングが行われた後、小胞体から エ へ輸送され、ア 糖鎖はさらに 7 糖までトリミングされる。この後、エ において各種の酵素の作用を受け、多様な糖鎖構造を持つ糖タンパク質が生成する。これにより、同一のタンパク質骨格を持っていても糖鎖構造が異なる糖タンパク質が生成してくる。

イ 糖鎖は エ において完成したポリペプチド鎖中にある オ 残基あるいは カ 残基の側鎖に糖残基が一つずつ付加していくことにより作られる。オ あるいは カ と結合する糖としては *N*-アセチルガラクトサミンが最も多いが、他の糖も結合する。したがって、ア 糖鎖と比べて多様な構造を取り得る。ウロン酸とヘキソサミンが交互に結合した キ と総称される多糖類も イ 糖鎖に分類され、その繰り返し 2 糖単位が 1000 個もつながる場合がある。

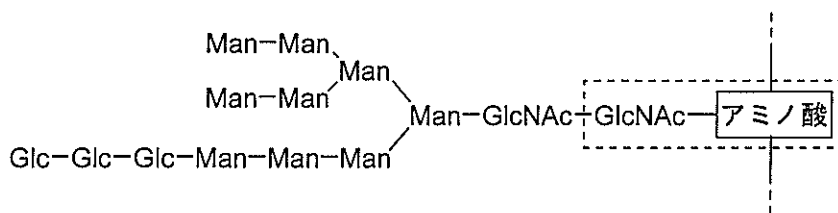


図 1. 共通 14 糖の構造

- (1) ア ~ キ の空欄に適切な語句を入れよ。
- (2) ア の結合様式を含む図 1 の破線で囲んだ部分の化学構造を具体的に描け。ただし、アミノ酸の立体化学は無視してよい。
- (3) 下線部(a)のようにタンパク質が正しくフォールディングするのを助ける物質のことを一般に何と呼ぶか。
- (4) キ に分類される多糖類の物質名を二つ挙げよ。

(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。

様々な細胞の代謝エネルギー源となるグルコースが代謝される過程で高エネルギー中間体の一種であるアデノシン三リン酸 (ATP) が産生され、エネルギーが保存される。(a)好氣的条件下、細胞内の [ア] では、グルコース 1 分子から ATP を 32 分子産生できる。一方、(b)嫌氣的条件下ではグルコース 1 分子から [イ] 分子の ATP を産生する。

嫌氣的条件下では、グルコース 1 分子から 2 分子のピルビン酸が産生するまで 10 段階の反応を経る。このうち、第 4 段階の反応で [ウ] の作用により炭素数 6 の化合物フルクトース-1,6-ビスリン酸 1 分子から炭素数 3 の化合物 [エ] および [オ] を 1 分子ずつ産生する。[オ] はそのままでは代謝経路の先へ進めないため、第 5 段階の酵素であるトリオースリン酸イソメラーゼによって異性化されて [エ] となる。続いて、[エ] は脱水素酵素とリン酸 1 分子により高エネルギー中間体の一種である [カ] となるが、この際に  $\text{NAD}^+$  を  $\text{NADH}$  へ還元する。続くキナーゼによる反応で [カ] が [キ] となるときに ATP が産生される。[キ] は転移酵素により [ク] となり、エノラーゼによって高エネルギー中間体の一種である (c)ホスホエノールピルビン酸 となる。ホスホエノールピルビン酸がピルビン酸キナーゼによりピルビン酸になるとき、ATP が産生する。嫌氣的条件下での ATP の産生速度は好氣的条件下より 100 倍ほど速いため、(d)迅速に ATP を供給し続ける必要がある場合、こちらの代謝経路が優先される。

- (1) [ア] ~ [ク] の空欄に適切な語句または数字を入れよ。
- (2) 下線部(a)および(b)に対応する代謝経路の名称を答えよ。
- (3) 下線部(c)のホスホエノールピルビン酸の構造式を示せ。
- (4) 下線部(d)のような状況は具体的にどのようなときが考えられるか。また、迅速な ATP 供給を持続するためのメカニズムも説明せよ。