

問題 I (100点) (無機化学・選択問題)

問1 ルイス酸・ルイス塩基は硬い酸・塩基と軟らかい酸・塩基に分類される。硬い酸は硬い塩基とより安定な化合物を形成し、軟らかい酸は軟らかい塩基とより安定な化合物を作ることが知られている。問い(1)と(2)に答えよ。

(1) ハロゲン化物イオン F^- , Cl^- , Br^- はルイス塩基である。これらの中から最も軟らかい塩基を選べ。

(2) 金属イオン M と配位子 L の錯形成反応 $M + nL \rightarrow ML_n$ に対して、生成定数は

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}$$

で定義される。図1は Cu^+ と Cu^{2+} にハロゲン化物イオンが配位した錯体の生成定数 β_1 を示す。図中の A のプロットは Cu^+ と Cu^{2+} のどちらの生成定数を表したのか。理由とともに答えよ。

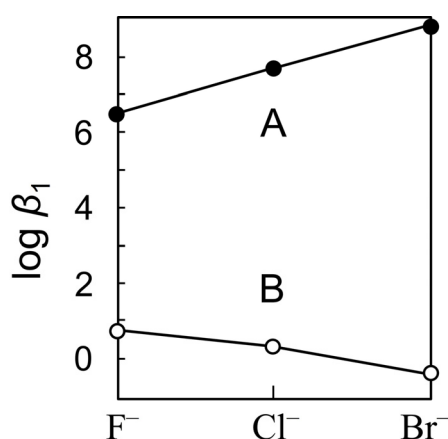


図1 ハロゲン化物イオンが配位した銅錯体の生成定数

(次頁へ続く)

問2 結晶の構造に関する以下の文章を読み、問い(1)～(5)に答えよ。

代表的な二元系結晶の結晶構造を図2のA～Fに示す。図中において、○はアニオン、●はカチオンを表す。A～Fのうち、カチオンとアニオンの組成比が1:2の結晶構造は **ア** と F である。**ア** では、アニオンは **I** を形成し、カチオンはその格子の **II** の位置を一つおきに占有している。**ア** の構造をとる代表例は立方晶系の CaF_2 であり、 TiO_2 は **イ** 系 (格子定数 $a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) の F の構造をとる。

結晶の構成元素とその組成比が同一であっても、その結晶が複数の構造をとることがある。この現象を **ウ** という。たとえば、 NaCl は常温常圧下では **エ** の構造をもつが、圧力を印加すると **オ** の構造に相転移する。これは、高圧下で高配位数で高密度の構造が安定化されることに起因している。常温常圧下で **ウ** を示すイオン結晶も珍しくない。蛍光体として用いられる ZnS はしばしば、立方晶系の **カ** と六方晶系の **キ** の構造をもつ二つの結晶相の混合物として得られる。

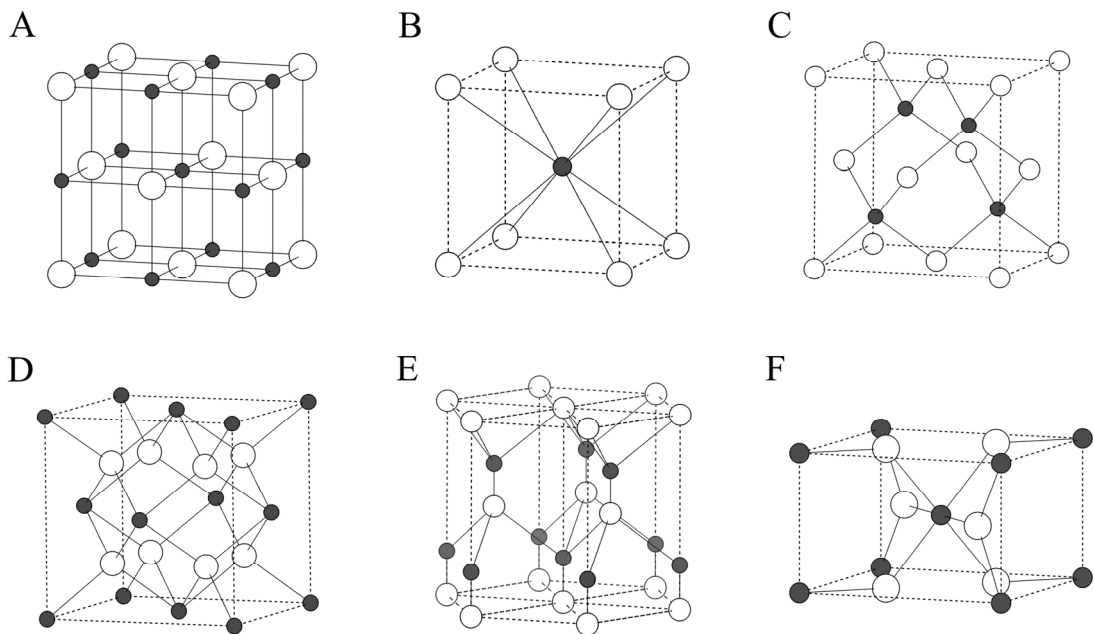


図2 様々なイオン結晶の結晶構造

- (1) 文中の空欄 **ア** , **エ** , **オ** , **カ** , **キ** に当てはまる結晶構造を A～F の記号で答えよ。
- (2) 文中の空欄 **I** と **II** に当てはまる最も適切な語句を以下の選択肢よりそれぞれ選べ。

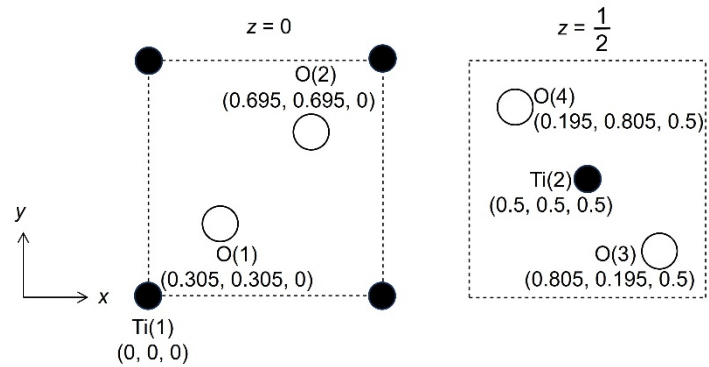
I : 面心立方格子, 六方最密充填格子, 体心立方格子, 単純立方格子

II : 四面体間隙, 八面体間隙, 面心, 体心

(次頁へ続く)

(3) 文中の空欄 と に当てはまる適切な語句を記せ。

(4) TiO_2 の格子定数は $a = 0.459 \text{ nm}$, $c = 0.296 \text{ nm}$ であり, Ti に対して 2 種類の結合距離で O が配位している。それぞれの Ti-O イオン間距離を有効数字 3 桁で求めよ。導出過程も示せ。なお, Ti と O の原子位置は分率座標 (x, y, z) で以下のように表される。



(5) イオン結晶の静電相互作用によるエネルギーの総和は, 結晶構造の原子配列に基づく級数項 (マーデルング定数) により決まる。図 2 で示すカチオンとアニオンの組成比が 1 : 1 の結晶構造のうち, 最も大きなマーデルング定数をもつ結晶はどれか。アルファベットで答えよ。それを選んだ理由も述べよ。

(次頁へ続く)

問3 様々な物質の酸化反応における標準反応 Gibbs エネルギー ($\Delta_r G^\ominus$) を温度に対してプロットした図を Ellingham 図と呼ぶ。図3の Ellingham 図において、実線は、 $O_2(g)$ 1 mol から生成する酸化物の生成反応 $(2m/n) M + O_2(g) \rightarrow (2/n) M_mO_n$ (m, n は正の整数) に対する $\Delta_r G^\ominus$ の温度変化を示しており、破線は炭素 (C) あるいは一酸化炭素 (CO) が酸化される反応の $\Delta_r G^\ominus$ の温度依存性である。問い (1) ~ (3) に答えよ。

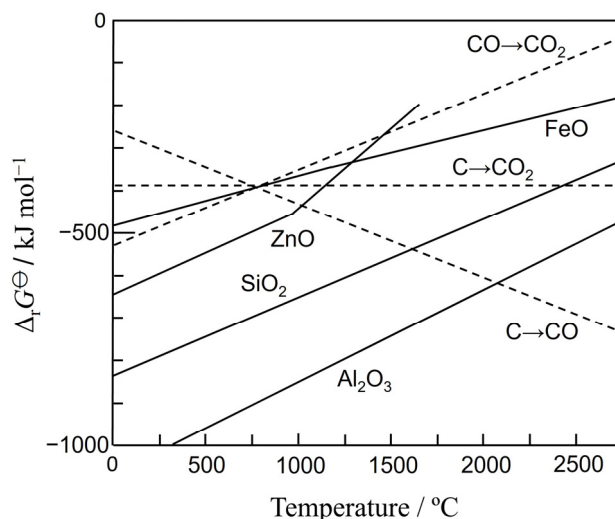


図3 Ellingham 図

- (1) 図3において、ZnOに対する直線の傾きが1000°C付近で変化している。その理由を述べよ。
- (2) Cを用いずに金属単体を用いてSiO₂からSiが得られることが図3からわかる。その方法に関する化学反応式を示せ。
- (3) 系が平衡状態にあるとき、 $\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K$ で与えられる。ここで、 K は平衡定数、 R は気体定数、 T は絶対温度である。 K は平衡状態における反応物と生成物の活量の比として定義され、 K の温度変化は上記の式より導かれるvan't Hoffの式

$$\frac{d \ln K}{d(1/T)} = -\frac{\Delta_r H^\ominus}{R}$$

から評価できる。なお、 $\Delta_r H^\ominus$ は標準反応エンタルピーである。

- (a) ある金属 M の酸化反応 $2M(s) + O_2(g) \rightleftharpoons 2MO(s)$ について考える。金属とその酸化物はともに標準状態にあり、酸素分圧が p_{O_2} であるとする。この反応の平衡定数 K を答えよ。
- (b) $4Ag(s) + O_2(g) \rightleftharpoons 2Ag_2O(s)$ の反応について、298 K では $\Delta_r H^\ominus = -62.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ であり、平衡定数は $K_{298} = 9.13 \times 10^3$ である。この反応の 500 K での平衡定数 K_{500} の自然対数 $\ln K_{500}$ を求めよ。また、酸素分圧が 1 bar の条件で 500 K に加熱したとき、Ag の酸化と Ag₂O の還元の方の反応が進行するか説明せよ。ただし、 $R = 8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ とし、 $\Delta_r H^\ominus$ は温度に依存しないものとする。

(次頁へ続く)

問4 次の文章を読んで、問い(1)～(11)に答えよ。

①水素は一般に1族元素として分類されるが、その電子配置から17族元素と見ることもできる。水素の同位体として重水素と三重水素が存在し、②1個の重水素の原子核と1個の三重水素の原子核の核融合反応によってヘリウムの原子核と中性子がそれぞれ1個ずつ生じる。単体は二原子分子として存在し、③ H_2^+ のようなイオンの存在も知られている。

18族元素を含む化合物は多くないが、原子番号の大きい18族元素は④電気陰性度の大きいフッ素などとの化合物を生じる。たとえば、 XeF_2 や XeF_4 が知られており、 XeF_2 分子においてキセノン原子は[ア]個の非共有電子対をもち、分子の形は[イ]となる。また、 XeF_4 分子の形は平面四角形である。

遷移元素は多くの錯体を形成する。 $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ には二つの異性体が存在し、そのうちの 하나는1,2-ジアミノエタン(エチレンジアミン)と反応して⑤生成物を生じるが、もう一方の異性体は反応しない。この反応を利用して二つの異性体を区別することができる。

錯体分子の中心に存在する遷移元素の種類、酸化状態、配位数が同じであっても、錯体の形が異なることがある。たとえば $[\text{NiBr}_4]^{2-}$ は四面体形、 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ は平面四角形の構造をとる。ニッケルの3d軌道に対して一電子近似の結晶場理論を適用し、 $[\text{NiBr}_4]^{2-}$ における結晶場分裂パラメーターを Δ とおくと、この錯体の基底状態での結晶場安定化エネルギーは[ウ] Δ と表される。一方、基底状態の $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ において、ニッケルの五つの3d軌道のうち最もエネルギーの高いものは[エ]軌道であり、電子が占める3d軌道のうち最もエネルギーの高いものは[オ]軌道となる。

錯体に含まれる遷移金属イオンのイオン半径は、この錯体が高スピン錯体か低スピン錯体かに依存して異なることがある。たとえば、⑥ Fe^{2+} の八面体錯体における Fe^{2+} のイオン半径は、高スピン状態の方が低スピン状態の場合よりも大きい。同様の傾向が Cr^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Co^{2+} の八面体錯体でも見られる。配位子が同じ場合、 V^{2+} 、 Cr^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} の八面体低スピン錯体のうち、遷移金属イオンのイオン半径が最も小さくなるのは[カ]の錯体である。

- (1) 下線部①に示されているように水素が17族とみなせる理由を、水素原子の電子配置に基づいて述べよ。
- (2) 下線部②の核融合反応を記せ。ただし、 ^{13}C のように反応に寄与する原子核の質量数を明記せよ。また、中性子を n で表せ。

(次頁へ続く)

- (3) 下線部③に関し、 H_2^+ の分子軌道エネルギー準位図と電子配置を模式的に示すことにより、このイオンが安定に存在する理由を述べよ。解答において以下の術語をすべて用いよ。

結合性軌道, 反結合性軌道, 結合次数

- (4) 下線部④に関し、以下の元素のうち、(a) 最も電気陰性度の大きいもの、および、(b) 最も電気陰性度の小さいものをそれぞれ選び、元素記号で答えよ。

Li, Be, B, C, N, Na, K, Rb, Cs

- (5) 文中の空欄 に当てはまる数を答えよ。

- (6) 文中の空欄 に当てはまる語句を答えよ。

- (7) 下線部⑤の化合物の構造式を図示せよ。

- (8) 文中の空欄 に当てはまる数値を答えよ。

- (9) 文中の空欄 と に当てはまる原子軌道を答えよ。

- (10) 下線部⑥のようになる理由を、 Fe^{2+} の3d軌道の電子配置に基づいて述べよ。

- (11) 文中の空欄 に当てはまるイオンを元素記号を用いて表せ。

問題 II (100点) (分析化学・選択問題)

以下の文章において、 $[X]$ は化学種 X のモル濃度を、単位 M は mol dm^{-3} を、単位 L は 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 次の文章を読み、続く問い (1) ~ (10) に答えよ。ただし、半電池反応の標準還元電位 E^0 (S.H.E. 基準) は、 $25.0\text{ }^\circ\text{C}$ における値とし、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。

NaCl 水溶液を AgNO_3 水溶液で滴定する場合について考える。 AgNO_3 水溶液の滴下量に対する溶液の $\text{pAg}^+ (= -\log[\text{Ag}^+])$ の変化と、溶液の電位について、以下に考察する。

滴定初期の pAg^+ と電位を見積もるために、 0.100 M NaCl 水溶液 25.0 mL に 0.0500 M AgNO_3 水溶液を $10.0\text{ }\mu\text{L}$ 加えた溶液を考える。この溶液の容量を 25.0 mL とみなし、加えた Ag^+ がすべて解離していると仮定すれば、溶液の $[\text{Ag}^+]$ は M と計算できる。しかし実際には、 Ag^+ は Cl^- と反応して難溶性塩を生成する。沈殿する AgCl の量は微少であるので無視できるとすると、溶液の $[\text{Cl}^-]$ は M とみなされ、 AgCl の溶解度積 $K_{\text{sp}} = 1.8 \times 10^{-10}$ を用いて計算すると、 $[\text{Ag}^+]$ は M である。この値から、滴定初期の pAg^+ は となる。また、溶液の電位は、 Ag^+ の標準還元電位 $E^0 = 0.799\text{ V}$ を用いて と計算できる。なお、この電位は、 AgCl の標準還元電位に比べて の値である。

0.100 M NaCl 水溶液 25.0 mL に 0.0500 M AgNO_3 水溶液を滴下していくと、溶液の $[\text{Cl}^-]$ は する。当量点における溶液の pAg^+ と電位は、それぞれ , と計算できる。また、 0.100 M NaCl 水溶液 25.0 mL に 0.0500 M AgNO_3 水溶液を 60.0 mL 加えた溶液の pAg^+ と電位は、それぞれ , と計算できる。

0.100 M NaCl 水溶液 25.0 mL を 0.0500 M AgNO_3 水溶液で滴定した際の、滴定量と pAg^+ の関係を示す滴定曲線を A、 0.0100 M NaCl 水溶液 25.0 mL を 0.00500 M AgNO_3 水溶液で滴定した際の、滴定量と pAg^+ の関係を示す滴定曲線を B とする。このとき、
①得られた滴定曲線 A と B は異なる。

(次頁へ続く)

次に、0.100 M NaBr 水溶液 25.0 mL を 0.0500 M AgNO₃ 水溶液で滴定する場合について考える。AgBr の溶解度積は $K_{SP} = 5.0 \times 10^{-13}$ であるが、その値を反映して、②得られた滴定曲線 C は、A とは異なる。また、AgBr の標準還元電位は、AgCl の標準還元電位に比べて の値である。

- (1) 空欄 に入る数値を答えよ。計算過程も示すこと。
- (2) 空欄 に入る数値を答えよ。
- (3) 空欄 に入る数値を、必要な場合は単位を付して答えよ。計算過程も示すこと。
- (4) 空欄 に入るのは、正か負か。理由を説明して答えよ。
- (5) 空欄 に入る語句は、増加 か 減少 か答えよ。また、それに伴って、 pAg^+ は、増加する か 減少する か答えよ。
- (6) 空欄 に入る数値を、必要な場合は単位を付して答えよ。計算過程も示すこと。
- (7) 空欄 に入る数値を、必要な場合は単位を付して答えよ。計算過程も示すこと。
- (8) 下線部①に関して、滴定曲線 A と B を、ひとつのグラフ中に類似点と相違点がわかるように描け。なお、解答欄には、X 軸、Y 軸のみを与えているので、必要な目盛り、数値を記入し、滴定初期、当量点、滴定量 60.0 mL の値に留意してグラフを描くこと。
- (9) 下線部②に関して、滴定曲線 A と C を、ひとつのグラフ中に類似点と相違点がわかるように描け。なお、解答欄には、X 軸、Y 軸のみを与えているので、必要な目盛り、数値を記入し、滴定初期、当量点、滴定量 60.0 mL の値に留意してグラフを描くこと。
- (10) 空欄 に入るのは、正か負か。理由を説明して答えよ。

(次頁へ続く)

問2 以下の問い(1), (2)に答えよ。

(1) 以下のクロマトグラフィーにおける分離の原理を, カラムに用いられる固定相の特徴と溶質の保持機構と関連付けて, それぞれ150字以内で説明せよ。

- (a) イオン交換クロマトグラフィー
- (b) サイズ排除クロマトグラフィー
- (c) アフィニティークロマトグラフィー

(2) 液体クロマトグラフィー (LC) およびキャピラリー電気泳動 (CE) に関する次の文章を読み, それに続く問い(a)~(d)に答えよ。

クロマトグラフィーにおけるカラム性能は, 通常, 段数 N で表され, N が大きいほど性能が高いことを意味する。また, カラム長さを N で割った1段数あたりの長さ, すなわち段高さ H もカラム性能を示すパラメータとして用いられている。粒子充填型カラムを用いる LC においては, H は定数 A, B, C および移動相の線速度 u を含む, 次式の van Deemter 式で表される。

$$H = A + B/u + Cu \quad (\text{van Deemter 式})$$

- (a) van Deemter 式における A 項, B/u 項, Cu 項は, それぞれどのような要因に由来するか簡潔に述べよ。
- (b) 縦軸 H , 横軸 u として van Deemter 式についてグラフの概形を描け。
- (c) 中空のフューズドシリカキャピラリーを用いる CE では, LC に比べて段高さ H が小さくなる。その理由を van Deemter 式に基づき説明せよ。
- (d) van Deemter 式において, H の最小値を与える最適な線速度 u_{opt} を求めよ。導出の過程も示せ。

問題 III (100点) (生化学・選択問題)

問1 次の文章を読み、(1)～(4)の問いに答えよ。

細胞膜は、細胞の形態保持と環境との物質・情報の交換を担う基本構造であり、主に、脂質、コレステロール、膜タンパク質からなる。脂質は両親媒性分子で、親水性頭部と疎水性尾部からなり、水中で自発的に会合して、二分子膜構造を形成する。また、コレステロールは①膜の流動性などに影響を与える重要な成分である。膜構造モデルとしては、1972年に提案されたモデルがある。このモデルでは、膜タンパク質は脂質の「海」に漂う「冰山」として分布するように描かれており、膜内を水平方向に自由に動くことができるが、その②分布や拡散が制限されることもある。

脂質や膜タンパク質の組成は二分子膜の両面で等しくない。たとえば、細胞膜中の糖タンパク質や糖脂質は糖鎖が細胞外を向く。アポトーシスに関与すると呼ばれる脂質は細胞膜の細胞質側に、スフィンゴミエリンは細胞膜の細胞外側に局在している。こうした二分子膜の非対称性は、細胞の生存状態、アポトーシスの開始、血液凝固などに関与しており、と呼ばれる酵素がこの非対称性を維持している。

- (1) からにあてはまる適切な語句を答えよ。
- (2) 下線部①の細胞膜の流動性はコレステロールの含量とともに、脂質によっても影響を受ける。脂質のどのような因子が膜の流動性に影響を与えるか答えよ。
- (3) 下線部②について、膜タンパク質の分布や拡散が制限されている領域の名称と、その領域の機能について説明せよ。
- (4) 下線部②について、膜タンパク質の膜内拡散を定量する手法を1つあげて、説明せよ。

(次頁へ続く)

問2 次の文章を読み、(1)～(3)の問いに答えよ。

生体内では、遺伝情報が DNA に保存され、この情報が RNA に転写され、さらにこの RNA の情報をもとに多彩なタンパク質が合成される。この一連の情報の流れを指して **A** と呼び、生命現象を支える基本原理の 1 つとなっている。タンパク質は、20 種類のアミノ酸が **B** 結合によって直鎖状に連結されてできる高分子化合物であり、一次構造から高次構造まで多階層の構造をとることで、生体内での多様な機能を発現する。局所的な立体構造である二次構造は、水素結合を主な安定化要因とし、代表的な構造として **C** や **D** が存在する。これらがさらに折りたたまれて形成される三次構造では、① さまざまな相互作用 がタンパク質分子の安定化に寄与する。この折りたたみ(フォールディング)が正常に行われないことにより、細胞ストレス応答や② 疾患 が引き起こされる。天然の細胞内においては、多くのタンパク質は正しく折りたたまれるために **E** の助けを必要とする。

- (1) **A** から **E** にあてはまる適切な語句を答えよ。
- (2) 下線部①の相互作用について、水素結合以外の相互作用を 2 つあげ、それぞれ簡単に説明せよ。
- (3) 下線部②について、タンパク質のフォールディング異常が原因となる疾患を 1 つあげ、そのメカニズムについて説明せよ。

(次頁へ続く)

問3 次の文章を読み、(1)～(4)の問いに答えよ。

解糖系は、炭素数6のD-グルコース1分子から炭素数3の化合物Aを2分子生成させる一連の反応であり、この過程でATPを合計2分子生成させることができる。この一連の反応においては、炭素-炭素結合を開裂させる反応を触媒する酵素Bの作用が必須である。①酵素Bの作用により、フルクトース-1,6-ビスリン酸から化合物Cおよび化合物Dが生成する。解糖系の最終段階において、②高エネルギーリン酸化合物EとADPから、化合物AとATPが生成する。

N-アセチルノイラミン酸 (Neu5Ac ; 図1) は、生体内の糖鎖で非還元末端に存在する炭素数9の単糖である。酵素Bと同様の作用を起こすことができる別種の酵素を用いると、単糖Fと化合物AからこのNeu5Acを化学合成することができる。

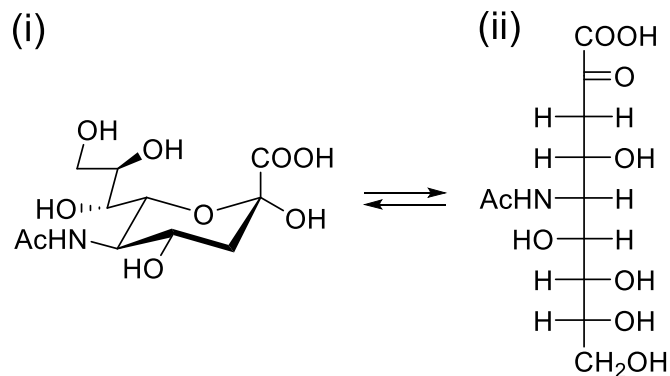
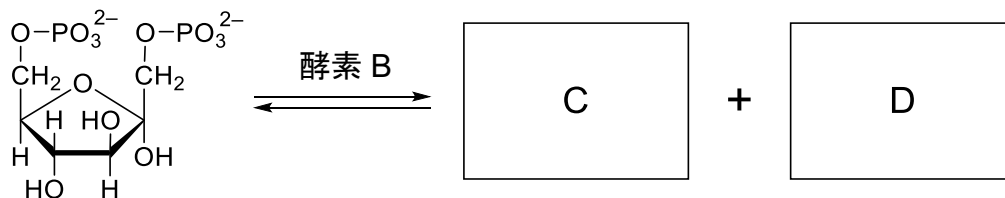


図1. Neu5Acの(i)環状構造と(ii)フィッシャー投影図

(1) 化合物Aの構造式を答えよ。

(2) 下線部①を示す下記反応式について、酵素Bの名称、および空欄に入る化合物C、および化合物Dの構造式を、光学異性体を持つものについてはその立体化学が分かるようにそれぞれ答えよ。なお、化合物の順番は問わない。



(3) 下線部②について、化合物Eの構造式を答えよ。

(4) 単糖Fの環状構造を答えよ。ただし、環構造はピラノース型とし、アノマー位の立体化学はいずれでも良い。

(次頁へ続く)

問4 次の文章を読み、(1)～(5)の問いに答えよ。

細胞の DNA は日々損傷を受けるため、ゲノム情報を維持するための損傷修復機構を持っている。DNA 損傷修復機構の1つとして塩基除去修復がある。DNA は図2に示す4種の塩基を基本構造として有している。DNA の塩基が損傷を受けた場合、細胞に存在する特定の DNA グリコシラーゼが働くことにより①損傷ヌクレオチドのグリコシド結合を加水分解して塩基の結合していないデオキシリボース残基を生成させる。この無塩基部位が AP エンドヌクレアーゼにより除去され、生じたギャップを DNA ポリメラーゼが適切な相補ヌクレオチドで埋め、最後に DNA リガーゼがリン酸ジエステル結合を形成させて繋げることにより修復が完了する。

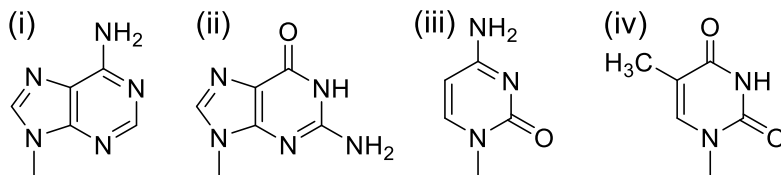


図2. DNA の塩基構造

一方、自身の DNA を再構成し、積極的に配列を変化させる細胞があり、その1つが B 細胞である。B 細胞は成熟に伴い、産生する抗体の遺伝子を再構成する (図3)。抗体分子のうち、 κ 軽鎖を持つ抗体産生について考える。抗原結合部位の重鎖に対しては V_H , D_H , J_H の各遺伝子領域から1セグメントずつ、 κ 軽鎖に対しては V_K , J_K の各領域から1セグメントずつ、②遺伝子断片がランダムに選択され、成熟 B 細胞ではそれらが結合した抗体分子可変領域の遺伝子を形成する。このように、遺伝子セグメントの選択によって多様性が付与される。

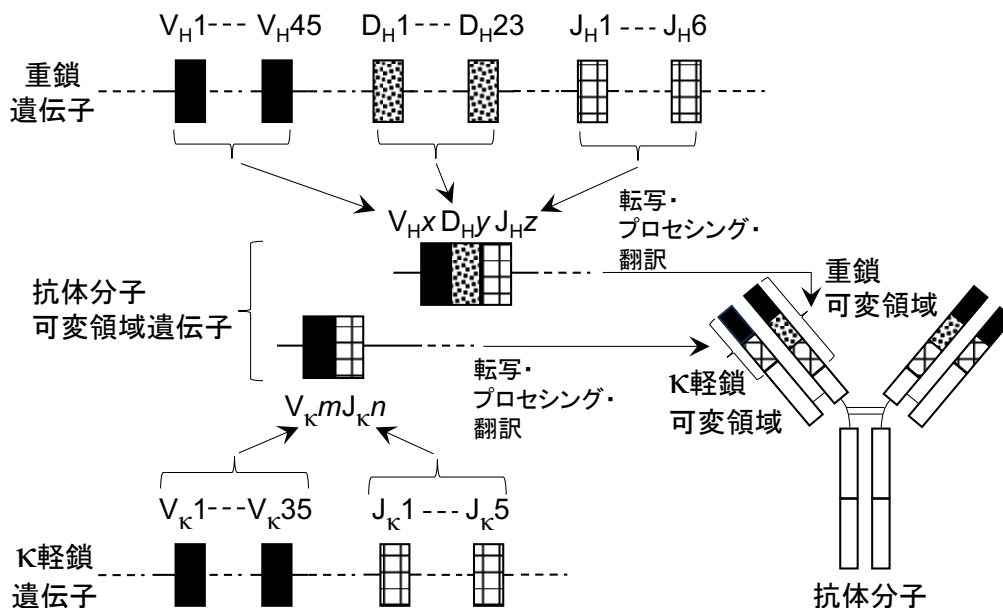
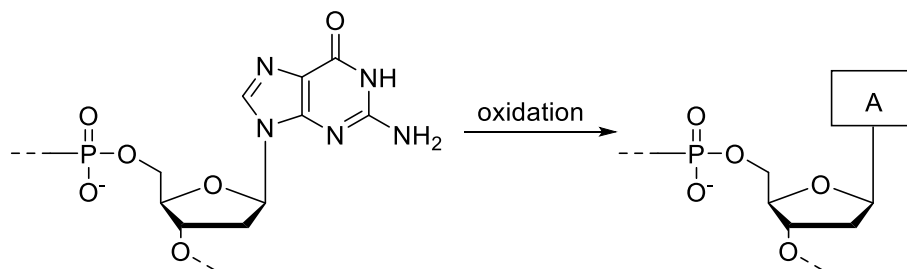


図3. B 細胞における κ 軽鎖保有抗体遺伝子再構成の例

(次頁へ続く)

実際には遺伝子再構成の際、各セグメント間の結合領域にも変異が導入される。その後、成熟 B 細胞が T 細胞依存的に活性化されると、自身で塩基部位のウラシル化を起こし、塩基除去修復機構による修復時に低特異性 DNA ポリメラーゼが働いて“誤修復”されることによりさらに変異が導入され、多様性が付与される。③これらの変異導入により、抗体は極めて多様な抗原を認識可能となる。

- (1) 下線部①について、DNA 塩基部位の変異として酸化反応による 8-オキシグアニンの生成がある。8-オキシグアニンの構造について下式の空欄 A に入る構造を描け。



- (2) グアニンは 8-オキシグアニンへ変異することでシトシン以外の塩基と新たに塩基対を生成することができるようになる。その塩基とは何か、図 2 の (i) ~ (iv) より選び記号で答えよ。
- (3) 図 2 の塩基構造 (i) ~ (iv) のうち、損傷によりウラシルを生成させる塩基がある。その塩基を (i) ~ (iv) の記号で答え、DNA の塩基としてウラシルが存在した場合にどのような不都合が生じるか、遺伝情報維持の観点から答えよ。
- (4) 下線部②について、図 3 に示した重鎖および κ 軽鎖の各遺伝子セグメントの組合せのみから計算される抗体分子の種類を計算し、有効数字 2 桁で答えよ。但し、1 分子に 2 本ずつある H 鎖同士、および κ 軽鎖同士は、それぞれ同配列を持つものとする。
- (5) 下線部③について、 κ 軽鎖を持つ抗体の種類を 6.0×10^{11} とした場合、これらの変異により抗体種は何倍になるか、有効数字 2 桁で答えよ。