

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

2023年度入学資格試験問題

(2022年8月22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(1)～(5)の記述に当てはまるものを、それぞれ(a)～(e)のなかから一つ選び、記号で答えよ。

(1) 第一イオン化エネルギーが最も大きいもの

- (a) Be      (b) B      (c) C      (d) N      (e) O

(2) 基底状態において不対電子を持つもの

- (a) N<sub>2</sub>      (b) O<sub>2</sub>      (c) Cl<sub>2</sub>      (d) HF      (e) CO

(3) 静的な構造が  $S_3$  軸を持つもの

- (a) SiCl<sub>4</sub>      (b) PCl<sub>5</sub>      (c) SF<sub>6</sub>      (d) SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>      (e) [PtCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>

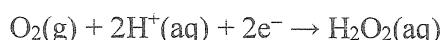
(4) F<sup>-</sup>との錯体の生成における錯形成平衡定数が最も大きいもの

- (a) Al<sup>3+</sup>      (b) Zn<sup>2+</sup>      (c) Cd<sup>2+</sup>      (d) In<sup>3+</sup>      (e) Pb<sup>2+</sup>

(5) 2価の金属イオン M<sup>2+</sup>のうち、反応  $M^{2+} + 6H_2O \rightarrow [M(H_2O)_6]^{2+}$  のエンタルピー変化が最も大きいもの

- (a) Ca<sup>2+</sup>      (b) Ti<sup>2+</sup>      (c) V<sup>2+</sup>      (d) Cr<sup>2+</sup>      (e) Mn<sup>2+</sup>

## 問2 酸性水溶液中で酸素から過酸化水素が生じる半反応は



と書くことができる。また、この半反応の標準電位は+0.70 Vである。次の(1)と(2)の問い合わせに答えよ。

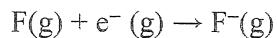
(1) 酸性条件で過酸化水素から水が生じる半反応を反応式で表せ。

(2) (1)の半反応に対する標準電位は+1.76 Vである。酸性水溶液中で過酸化水素が不均化することを定量的に示せ。

(次頁へ続く)

問3 次の(1)～(3)の問い合わせに答えよ。

(1) NaF結晶の格子エンタルピーは  $923 \text{ kJ mol}^{-1}$  である。ボルン・ハーバーサイクルを考えることにより、表1の標準エンタルピーのデータから、F原子が電子を得て  $\text{F}^-$ イオンに変わる反応

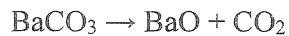
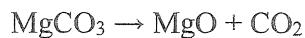


の1molあたりの標準エンタルピー変化を求めよ。計算過程も示せ。

表1. 標準エンタルピー

	標準エンタルピー ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
Na(s)の昇華	+108
Na(g)のイオン化	+494
$\text{F}_2(\text{g})$ の解離	+158
NaF(s)の生成	-569

(2) 以下に示す  $\text{MgCO}_3$  と  $\text{BaCO}_3$  の熱分解反応において、どちらが低温で分解しやすいか、理由を付して答えよ。ただし、 $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{BaO}$  の格子エンタルピーはそれぞれ  $3122 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $2554 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $3791 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $3054 \text{ kJ mol}^{-1}$  である。



(3) 結合している原子間の電気陰性度や分極能の違いから、その結合のイオン結合性や共有結合性の度合いを推定できる。以下の(a)～(c)の化合物について、共有結合性の寄与の大きい順に、それぞれ左から右へ並べよ。

(a)  $\text{NaF}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaBr}$       (b)  $\text{LiF}$ ,  $\text{BeF}_2$ ,  $\text{BF}_3$       (c)  $\text{CrF}_2$ ,  $\text{CrF}_3$ ,  $\text{CrF}_6$

(次頁へ続く)

**問4** 次の文章を読んで（1）～（3）の問い合わせに答えよ。

分子は化学結合の性質に応じて多様な形をとる。同じような化学式を持つ分子が異なる形を示す場合がある。たとえば、 $\text{CO}_2$ は直線形であるが、 $\text{H}_2\text{O}$ は折れ線形、また、 $\text{XeF}_4$ は平面四角形であるが、 $\text{XeO}_4$ は正四面体形の構造になる。これらの分子の形を点群で表すと、 $\text{CO}_2$ はア、 $\text{H}_2\text{O}$ はイ、 $\text{XeF}_4$ はウ、 $\text{XeO}_4$ はエである。また、 $\text{NH}_3$ は三方錐形で、点群は $C_{3v}$ である。 $C_{3v}$ の指標表は表2のようになる。

$\text{NH}_3$ のH原子の1s軌道から作られる対称適合線形結合について考える。 $C_{3v}$ の対称操作を三つのH原子の1s軌道に施すことにより、各対称操作に対して次のような指標が得られる。

対称操作	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
指標	オ	カ	キ

この可約表現を $\Gamma$ とおき、これを簡約すると、

$$\Gamma = \boxed{\text{ク}} + \boxed{\text{ケ}}$$

となる。ケ対称種の対称適合線形結合は二重に縮退している。

表2.  $C_{3v}$ の指標表

$C_{3v}$	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	$h=6$
A <sub>1</sub>	1	1	1	$z$
A <sub>2</sub>	1	1	-1	$R_z$
E	2	-1	0	$(x, y), (R_x, R_y)$

$(x^2-y^2, xy), (yz, zx)$

- (1) 文中の空欄 ～ に当てはまるシェーンフリースの記号を答えよ。
- (2) 文中の空欄 ～ に当てはまる数値を答えよ。
- (3) 文中の空欄 ,  に当てはまる対称種を答えよ。

(次頁へ続く)

**問5** 次の文章を読んで（1）～（4）の問い合わせに答えよ。

常温・常圧において GaAs は閃亜鉛鉱型構造, GaN はウルツ鉱型構造の結晶となる。 GaAs の結晶構造において、単位格子には ア 個の Ga 原子が含まれ、Ga の配位数は イ であり、また、As の配位数は ウ である。GaAs と GaN はいずれも代表的な化合物半導体であり、発光ダイオードとして実用化されている。①発光波長は GaAs が 800～900 nm の領域、GaN は 400 nm 付近である。後者の発光ダイオードでは ②Ga の一部を Mg で置換した結晶が p 型半導体として用いられる。

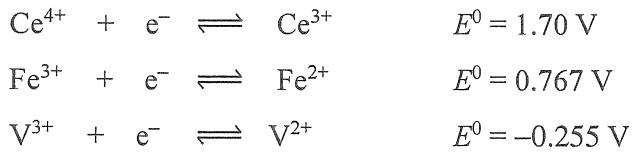
波長が 0.154 nm の X 線を用いて GaAs 結晶の X 線回折測定を行ったところ、ブレッギング角が  $13.65^\circ$  である位置に 1 次反射のピークが現れ、このピークに対応するミラー指数が(111)であることがわかった。このことから、GaAs の格子定数は エ nm となる。ただし、GaAs 結晶は常温・常圧で立方晶である。

- (1) 文中の空欄 ア～ウ に当てはまる数値を答えよ。
- (2) 下線部①に関し、GaAs の発光波長が GaN より長くなるのはなぜか。これらの結晶のバンド構造に基づいて簡潔に説明せよ。
- (3) 下線部②に関し、GaN の Ga の一部を Mg で置換すると p 型半導体となる理由を簡潔に述べよ。
- (4) 空欄 エ に当てはまる数値を有効数字 2 術で答えよ。計算過程も示せ。

## 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 のモル濃度を、単位 M は  $\text{mol dm}^{-3}$  を、単位 L は  $\text{dm}^3$  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 酸化還元平衡に関する次の文章を読み、以下の問い合わせに答えよ。ただし、下記の半電池反応の標準還元電位  $E^0$  (S.H.E. 基準) はそれぞれ下に示す値であり、温度は 298 K とする。



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。

50.0 mM の  $\text{V}^{2+}$  水溶液 80.0 mL と 100 mM の  $\text{Fe}^{3+}$  水溶液 20.0 mL とを混合した溶液（以下、溶液 A という）の電位は (a) V になる。溶液 A においては、 $[\text{V}^{3+}] / [\text{V}^{2+}] = (b)$  であり、 $[\text{Fe}^{2+}] / [\text{Fe}^{3+}]$  は約 (c) である。溶液 A に、さらに 100 mM  $\text{Fe}^{3+}$  水溶液 20.0 mL を加えて混合した溶液（以下、溶液 B という）の電位は (d) V になる。また、溶液 B 中では、 $[\text{V}^{3+}] / [\text{V}^{2+}]$  は  $[\text{Fe}^{2+}] / [\text{Fe}^{3+}]$  と等しいとみなすことができ、約 (e) である。

これをもとに、溶液 A に、100 mM  $\text{Ce}^{4+}$  水溶液を加えて混合した際の溶液の電位変化を考える。まず、溶液 A 中におもに存在するイオンは、(f), (g), (h) の 3 種類であるために、100 mM  $\text{Ce}^{4+}$  水溶液をえたときに起こりうる電子移動反応は、以下の式 (i) 及び (j) で表される。

(i)

(j)

しかし、式 (i) で生成する (k) は、即座に (f) と反応するため、溶液中にはごく微量にしか存在しない。

(次頁へ続く)

そのため、溶液 A に加える 100 mM Ce<sup>4+</sup> 水溶液が 20 mL 未満の場合、溶液の電位は (f) と (g) の濃度で決まる。例えば、溶液 A に 100 mM Ce<sup>4+</sup> 水溶液を 10.0 mL 加えたときの電位は (m) V になるが、この値は、溶液 A に 100 mM Fe<sup>3+</sup> 水溶液 (n) mL を加えた溶液の電位と等しい。

一方、溶液 A に 100 mM Ce<sup>4+</sup> 水溶液を 30.0 mL 加えたとき、電位は (p) V になる。この値は、溶液 A に 100 mM Fe<sup>3+</sup> 水溶液 (q) mL を加えた溶液の電位と等しい。

- (1) (a)～(e) に入る適切な数値を答えよ。
- (2) (f), (g), (h), (k) に入るイオンのイオン式を答えよ。
- (3) (i), (j) に入る電子移動反応式を記せ。
- (4) (m) に入る数値を、計算の根拠がわかるように説明して答えよ。
- (5) (n) に入る数値を答えよ。
- (6) (p) に入る数値を、計算の根拠がわかるように説明して答えよ。
- (7) (q) に入る数値を答えよ。

**問2** ある逆相 HPLC 条件で 2 成分 X 及び Y からなる混合試料を分析したところ、クロマトグラムに成分 X 及び Y に由来する 2 本のピーク（ピーク X 及びピーク Y）が近接して得られた。各ピークの保持時間をそれぞれ  $t_X$  及び  $t_Y$  ( $t_X < t_Y$ )、ピーク幅（時間単位）をそれぞれ  $w_X$  及び  $w_Y$ 、保持されない物質の検出時間（非保持物質の保持時間）を  $t_0$ 、分離カラムの長さを  $L$  とする。分離カラムの段数 ( $N$ ) は試料によらず一定で、得られたピークの形状はガウス分布に従うものとして、以下の問い合わせに答えよ。

- (1) ピーク X の標準偏差  $\sigma_X$  を  $N$  及び  $t_X$  で表せ。
- (2) 成分 X の保持係数  $k_X$  は 式 (i) で定義される。ここで、 $n_M(X)$  及び  $n_S(X)$  は、分離カラム内における移動相中及び固定相中の成分 X の物質量である。

$$k_X = \frac{n_S(X)}{n_M(X)} \quad (i)$$

成分 X の分離カラム内での平均移動速度  $v_X (= L / t_X)$  を  $k_X$ 、 $t_0$ 、 $L$  で表せ。導出過程を明示すること。

- (3)  $k_X$  を  $t_X$  及び  $t_0$  で表せ。導出過程を明示すること。
- (4) ピーク X-Y 間の分離係数  $\alpha$  を  $k_X$  及び  $k_Y$  で表せ。ただし、 $k_Y$  は成分 Y の保持係数である。
- (5) ピーク X-Y 間の分離度  $R_s$  は 式 (ii) で定義される。

$$R_s = \frac{t_Y - t_X}{\frac{1}{2}(w_X + w_Y)} \quad (ii)$$

$R_s = 1.0$  のとき、ピーク X-Y 間の距離  $\Delta t (= t_Y - t_X)$  を  $\sigma_X$  で表せ。なお、このとき  $w_X = w_Y$  が成立しているとする。

(次頁へ続く)

- (6) 適当な近似を用いて,  $R_s$  を  $N$ ,  $k_Y$ ,  $\alpha$  で表せ。導出過程を明示すること。
- (7) 隣接するピークの分離状態を定量的に評価する尺度としては,  $\alpha$  より  $R_s$  が適当であると考えられる。その理由を分かりやすく説明せよ。
- (8) 逆相 HPLC の保持機構に基づいて, 成分 X 及び Y の疎水性の違いを分かりやすく説明せよ。
- (9) 充填カラムを用いる HPLCにおいて, 分離カラム内でのバンド拡がり  $H$  を表す van Deemter 式は, 一般に 式 (iii) のように記述される。

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

ここで,  $A$ ,  $B$ ,  $C$  は定数,  $u$  は移動相の線速度である。右辺の第 2 項 ( $B/u$ ) はバンド拡がりに対するどのような寄与を表しているか, 簡潔に記せ。

### 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。

タンパク質はアミノ酸がペプチド結合でつながった高分子である。このアミノ酸の配列はタンパク質の種類により決まっている。標準アミノ酸20種類は、その側鎖構造により無極性、極性無電荷、極性電荷に分類される。そのうち①無極性側鎖アミノ酸が9種類と最も多い。これらのアミノ酸からなる直鎖状のポリペプチドが折り畳まれて、立体構造を有するタンパク質が形成する。②Anfinsenは、リボヌクレアーゼA(124残基からなるポリペプチドでジスルフィド結合を有するタンパク質)を用いた実験により、タンパク質は生理条件下で自発的に折り畳まれ、その三次構造はアミノ酸配列の一次構造で決ることを証明した。

タンパク質の中で、触媒活性を有するものが酵素である。酵素反応は、③酵素-基質複合体を形成することで反応特異性や反応選択性を実現している。触媒活性を示す生体高分子として、④タンパク質以外にはRNAが知られている。

- (1) 下線部①について、タンパク質を構成する標準アミノ酸として、無極性側鎖アミノ酸が必要である理由を、タンパク質の折り畳みの観点から説明せよ。
- (2) 下線部②について、Anfinsenが行ったリボヌクレアーゼAの変性と再生の具体的な実験手法について説明せよ。
- (3) 下線部③について、複合体形成により高い活性が得られる理由について、関連する触媒機構のうち、二つ挙げてそれぞれ説明せよ。
- (4) 下線部④について、RNAが触媒活性を示す理由を、DNAとの構造の違いに基づいて説明せよ。

(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。

糖はタンパク質と共有結合して糖タンパク質となることが可能であり、その共有結合の形式として①N-結合型および②O-結合型がある。N-結合型糖鎖はまず、細胞小器官の小胞体においてドリコールリン脂質に結合した、③構造均一な高マンノース型糖鎖として合成される。続いて合成途中のタンパク質側鎖へ一括転移され、合成終了後に④ゴルジ体へ運ばれる。ゴルジ体には糖鎖のプロセシングを担う各種酵素が存在しており、それらの作用を受けて多様な糖鎖構造へ変換され得る。一方、O-結合型糖鎖はゴルジ体において単糖が一つずつ付加されて合成されるため、初めから不均一構造となる。このように、糖タンパク質はタンパク質主鎖が同一であっても、付加糖鎖の不均一性により構造多様性が付与される。

糖鎖は親水性であるため、共有結合した糖鎖はタンパク質の表面に突き出る傾向がある。そのためタンパク質表面は糖鎖で覆われる。宿主に感染し、宿主の細胞機能を利用して自身を複製するウイルスは表面にスパイクと呼ばれる糖タンパク質を持つ。このスパイクが有する糖鎖は宿主の糖鎖合成経路を利用して付加されるため、⑤宿主由来の糖鎖構造となる。

- (1) 下線部①および②について、それぞれの糖鎖が結合しているアミノ酸残基の名称を一つずつ答えよ。
- (2) 下線部③について、小胞体においてタンパク質に糖鎖修飾を行う意義について簡潔に説明せよ。
- (3) 下線部④について、どのような輸送機構により運ばれるのか説明せよ。
- (4) 下線部⑤のようになることは免疫の観点からウイルスにとってどのような利点があるか、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。

生命の設計図と言える遺伝子は DNA の塩基配列として保存されており、通常その配列情報は高度に保たれる。遺伝子の DNA は mRNA に [ア] され、mRNA はタンパク質へ [イ] される。その際、コドンと呼ばれる三つの連続した塩基配列を一つのアミノ酸に対応させる。コドンの塩基配列に相補的な配列となる [ウ] を持つ tRNA には特定のアミノ酸が結合しており、リボソーム複合体内でコドンと順に対応させ、タンパク質を N 末端から合成していく。3 連塩基コドンは [エ] 種の暗号を規定できるが、標準アミノ酸は 20 種であり、終止コドンを含めても 21 種あれば良い。従って、1 種のアミノ酸に対して複数のコドンが規定され得る。①これを遺伝暗号の縮退という。

一般に、DNA の塩基配列は高度に保存されるが、DNA の組換えを起こすことにより多様性を獲得している細胞がリンパ球である。抗体を産生する [オ] の場合は、その成熟過程で体細胞組換えを引き起こし、抗体遺伝子の再編により多様な抗原に対応可能になる。免疫グロブリン (Ig) とも呼ばれる抗体は、2 本の重鎖と 2 本の軽鎖がジスルフィド結合によって結合した構造が基本単位で構成される糖タンパク質である。三つのポリペプチド鎖は、遺伝子組換えによりアミノ酸配列の変化が大きい可変領域 (V 領域) と比較的変化の少ない定常領域 (C 領域) に分けられる。

1 個の成熟 [オ] が分泌する抗体は 1 種に限定されるが、ヘルパー T 細胞により活性化されるとさらに体細胞組換えを引き起こし、初期産生抗体の IgM から各種抗原の排除に適した抗体クラスを産生できるようになる。このとき、同時に体細胞超変異も引き起こされ、抗原に対してより高い親和性を持つ抗体の産生を可能にしている。抗体クラスの中で、②IgG は血液中にもっとも多く存在する抗体で、細菌やウイルスと結合する力が強く、生体防御の役割を担っている。

(1) 文中の空欄 [ア] ~ [オ] に入る適切な語句または数字を入れよ。

(2) 下線部①について、遺伝暗号の縮退がもたらす利点を説明せよ。

(3) 下線部②について、IgG の模式図を重鎖と軽鎖、定常領域と可変領域、抗原結合部位がわかるように描け。

(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。

細胞のシグナル伝達では、膜貫通タンパク質の細胞外ドメインに存在する受容体に特異的な ア が結合し、遺伝子発現などの様々な細胞応答を引き起こす。例えば、受容体チロシンキナーゼは細胞内ドメインにチロシンキナーゼ部位を有しており、ア の結合によるコンホメーション変化で イ が起こり、特定のチロシン残基を相互にリン酸化し合う。続いて、この自己リン酸化部位を特異的に認識するタンパク質が①単量体Gタンパクと相互作用して活性化することで、キナーゼカスケードが作動する。これにより、最終的に核内の標的 ウ がリン酸化されて活性化し、標的遺伝子の発現を誘導する。一方、キナーゼカスケードにより活性化したタンパク質は、シグナル伝達を終えた後にスイッチオフして次のシグナル伝達に備える。つまり、リン酸化した各種キナーゼ類の エ が必要となる。この反応を触媒する酵素は一般にプロテイン オ と呼ばれ、各種プロテインキナーゼに対応する種類が存在している。

細胞増殖因子と結合する受容体チロシンキナーゼが過剰発現しているがん細胞が知られている。このチロシンキナーゼの②触媒活性部位に選択的に結合し、その酵素機能を低下させる化合物は、がん細胞の増殖を抑制する抗がん剤となる。また、受容体チロシンキナーゼの③細胞外ドメインを標的とする抗がん剤として抗体医薬品があり、特異性が高く副作用の少ない抗がん剤として広く用いられるようになっている。

- (1) 文中の空欄 ア ~ オ に入る適切な語句を答えよ。
- (2) 下線部①について、単量体Gタンパクが活性型になる際に交換されるヌクレオチドの略称を、(a) 交換前、および(b) 交換後、について答えよ。
- (3) 下線部②について、一般にこのような化合物のことを何と呼ぶか答えよ。
- (4) 下線部③について、抗体が受容体の細胞外ドメインに結合して抗がん効果を発現する理由を二つ答えよ。