

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29年度入学資格試験問題

（平成28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11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 次の文章を読んで下記の問いに答えよ。

イオン結晶の構造の多くは、大きい方のイオンが六方最密充填または立方最密充填型に並び、その格子の間隙を小さい方の対イオンが占める構造に基づく。たとえば立方最密充填構造の単位格子には 個の八面体間隙と 個の四面体間隙があるが、そのうち 個の八面体間隙を対イオンが充填した構造を塩化ナトリウム(岩塩)型と呼ぶ。ここで、半径 167 pm の剛体球 I からなる立方最密充填構造を考える。剛体球 I 同士が接触する条件で、その八面体間隙を占める別の剛体球 II の最大半径 $r_{II,max}$ は pm である。半径 167 pm は、岩塩型の塩化ナトリウムにおける塩化物イオンのイオン半径と等しく、ナトリウムイオンの半径 r_{Na^+} は である。

イオン格子の格子エンタルピーを推定するのに用いられるボルン-マイヤー式は、次式のようになる。

$$\Delta_L H = \frac{N_A |z_A z_B| e^2}{4\pi\epsilon_0 d_0} \left(1 - \frac{d}{d_0}\right) A$$

ここで、 d_0 は隣接するカチオンとアニオンの中心間の距離、 N_A はアボガドロ定数、 z_A と z_B はそれぞれカチオンとアニオンの価数、 e は電気素量、 ϵ_0 は真空の誘電率、 d は定数である。 A はマーデルング定数と呼ばれ、立体的なイオン間相互作用を全て加算したものであることから、その値は構造に依存する。たとえば岩塩型の塩化ナトリウムでは、あるナトリウムイオンの第一近接には 個の塩化物イオン、第二近接には 個のナトリウムイオン、第三近接には 個の塩化物イオンが存在し、マーデルング定数 A は次式で与えられる。

$$A = \frac{\text{カ}}{\text{ケ}} - \frac{\text{キ}}{\text{ク}} + \frac{\text{ク}}{\text{コ}} - \dots$$

$$\approx 1.748$$

岩塩型の塩化ナトリウムでは、塩化物イオンの 3s, 3p 軌道が主に を、ナトリウムイオンの 3s 軌道が主に を構成している。 はおよそ 7 eV であるため、塩化ナトリウムは電気伝導の観点からは絶縁体である。

塩化ナトリウム結晶には欠陥が存在する。これは、欠陥の生成にともない が増加してギブズエネルギーが減少するために見られる現象である。固有点欠陥のうち、たとえば塩化ナトリウムにおいて、ナトリウムイオンが格子間位置に移動して生じる点欠陥を と呼ぶ。また、塩化物イオンとナトリウムイオンの対によって生じる空格子点を と呼ぶ。

(次頁へ続く)

(1) 文中の空欄 ~ , ~ , ~ に当てはまる数あるいは語句を答えよ。

(2) に当てはまる数値を有効数字 2 桁で計算せよ。

(3) に当てはまるものを以下の(a)から(e)より一つ選択せよ。

(a) $r_{\text{Na}^+} < r_{\text{I}^{\text{max}}}$ (b) $r_{\text{Na}^+} = r_{\text{I}^{\text{max}}}$ (c) $r_{\text{Na}^+} > r_{\text{I}^{\text{max}}}$ (d) $r_{\text{Na}^+} = 167 \text{ pm}$

(e) $r_{\text{Na}^+} > 167 \text{ pm}$

(4) ~ に当てはまる語句をそれぞれ以下の(a)~(i)より一つ選択せよ。

(a)価電子帯 (b)伝導帯 (c)禁制帯 (d)フェルミ準位

(e)アクセプター準位 (f)ドナー準位 (g)バンドギャップ

(h)仕事関数 (i)フェルミエネルギー

(5) 以下の表の情報からボルン-ハーバーサイクルを用いて岩塩型の NaBr の 298 K における格子エンタルピーを有効数字 3 桁で計算せよ。ただし、単位は kJ mol^{-1} とする。

	標準エンタルピー, $\Delta H^\ominus(298 \text{ K}) / (\text{kJ mol}^{-1})$
Na(s)の昇華	+107
Na(g)のイオン化	+498
Br ₂ (l)の蒸発	+31
Br ₂ (g)の解離	+193
Br(g)への電子の付加	-331
NaBr(s)の生成	-361

(6) 岩塩型の NaCl の 298 K における格子エンタルピーは 786 kJ mol^{-1} である。(5) で算出した NaBr の格子エンタルピーとの大小関係をボルン-マイヤー式により説明せよ。ただし、定数 d は 34.5 pm とする。

(次頁へ続く)

問2 次の文章を読んで下記の問いに答えよ。

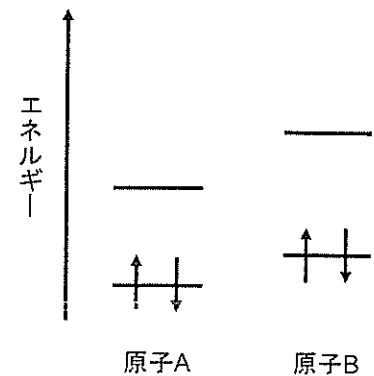
原子の性質を表す概念の一つに電気陰性度がある。マリケンによる電気陰性度の定義は、原子価状態における と の平均であり、原子軌道のエネルギー準位と関係する。また、オールレッドとロコウは電気陰性度 χ を次式で表現した。

$$\chi = 0.744 + \frac{3590Z}{(r/\text{pm})^2}$$

ここで、 Z は 、 r は である。電気陰性度の概念を用いれば、たとえば SiF_4 と SiI_4 のルイス酸としての酸性度の違いを定性的に説明することができる。

(1) 空欄 ～ に当てはまる語句を答えよ。

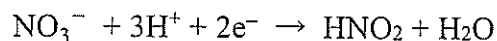
(2) 原子価状態の原子 A と原子 B の原子軌道のエネルギー準位と電子配置が右図のような場合、原子 A と原子 B のどちらの電気陰性度が大きいかを示し、その理由も述べよ。なお、右図は最高被占軌道と最低空軌道を表している。



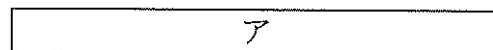
(3) SiF_4 と SiI_4 のうち、ルイス酸として酸性度の大きい分子はどちらか。また、なぜそのようになるかを F と I の電気陰性度の大小関係に基づいて説明せよ。

問3 次の文章を読んで下記の問いに答えよ。

NO_2 と H_2O から HNO_3 と HNO_2 が生じる。 HNO_2 の不均化により、 HNO_3 、 NO 、 H_2O が生成する。酸化還元系 $\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2$ の還元半反応



の標準還元電位は +0.94 V であり、 HNO_2/NO 系の還元半反応



の標準還元電位は +1.00 V であるため、上記の不均化反応の標準ギブズエネルギー変化は、1 mol の HNO_2 当たり kJ である。ただし、ファラデー定数は $9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ である。この反応は硝酸の製造において重要である。

(1) 空欄 に当てはまる半反応式を答えよ。

(2) 空欄 に当てはまる数値を有効数字 2 桁で答えよ。

(次頁へ続く)

問4 次の文章を読んで下記の問いに答えよ。

16族元素は多くの酸化物やオキソアニオンを生成する。SO₃分子は正三角形の構造で点群 D_{3h}に属している。この分子が直交座標系において xy 平面に置かれ、C₃軸が z 軸と一致しているとする。三つの酸素原子の 2p_z 軌道をそれぞれ ϕ_1 , ϕ_2 , ϕ_3 としたとき、これらの線形結合

$$\Psi = \phi_1 + \phi_2 + \phi_3$$

について、S₃操作に対する指標は となる。

一方、オキソアニオン的一种である SO₃²⁻分子は点群 に属する構造を持つ。

(1) 空欄 に当てはまる数字を答えよ。

(2) 空欄 に当てはまるシェーンフリースの記号を答えよ。

問5 次の文章を読んで下記の問いに答えよ。

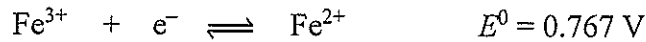
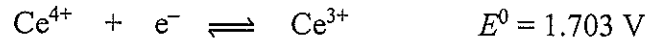
3d 金属イオンが同種類の 6 個の配位子と結合した八面体錯体を結晶場理論で扱うと、たとえば 3d 軌道を占める電子の数が 7 個のとき、基底状態において弱い結晶場では t_{2g} 軌道を 個の電子が占め、e_g 軌道を 個の電子が占める。これを配位子場理論で扱うと、3d 金属イオンの原子軌道と配位子の原子軌道とのσ結合によって 個の結合性分子軌道が形成され、これらはすべて電子で占有される。また、π結合を考えなければ、結晶場理論における結晶場分裂パラメーターは、配位子場理論における ①二つの分子軌道のエネルギー準位の差 に相当する。

(1) 空欄 ~ に当てはまる数字を答えよ。

(2) 下線部①の二つの分子軌道はそれぞれ何か。結合性軌道、反結合性軌道、非結合性軌道の区別も含め、記号を用いて答えよ。

問題 II (100点) (分析化学・選択問題)

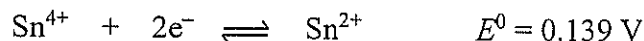
問1 濃度 C_s (M), 体積 V_s (L) の Fe^{2+} 水溶液を, 濃度 C_t (M) の Ce^{4+} 水溶液で滴定し, その滴下量を V_t (L) とする。このとき, 各半電池反応とそれらの標準還元電位 E^0 は,



であり, 温度は 25.0°C とする。以下の問いに答えよ。

なお, 単位 M は mol dm^{-3} を, 単位 L は dm^3 を表す。また, 簡単のため, すべてのイオンの活量と濃度は等しいとみなす。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。

- (1) この滴定で進行する化学反応式を書き, その平衡定数を計算せよ。
- (2) 当量点における Ce^{4+} 水溶液の滴下量 $V_{t,c}$ (L) を C_s, C_t, V_s を用いて表せ。また, 当量点における $[\text{Ce}^{4+}]$ と $[\text{Fe}^{2+}]$ を C_s, C_t を用いて表せ。
- (3) 滴下量 V_t が $V_{t,c}$ の 50.0% であったとき, 溶液の電位を求めよ。
- (4) 滴下量 V_t が $V_{t,c}$ の 99.0% から 101% に増加したときの, 溶液の電位の変化量を計算せよ。また, この変化量は, V_t が $V_{t,c}$ の 1.0% から 99.0% に増加したときの電位の変化量と比べて大きいか小さいか, 根拠とともに答えよ。
- (5) Sn^{4+} の還元反応とその標準還元電位は, 次のように表される。



Sn^{2+} 水溶液を Ce^{4+} 水溶液で滴定した場合, 当量点での電位はいくらか, その算出法とともに示せ。

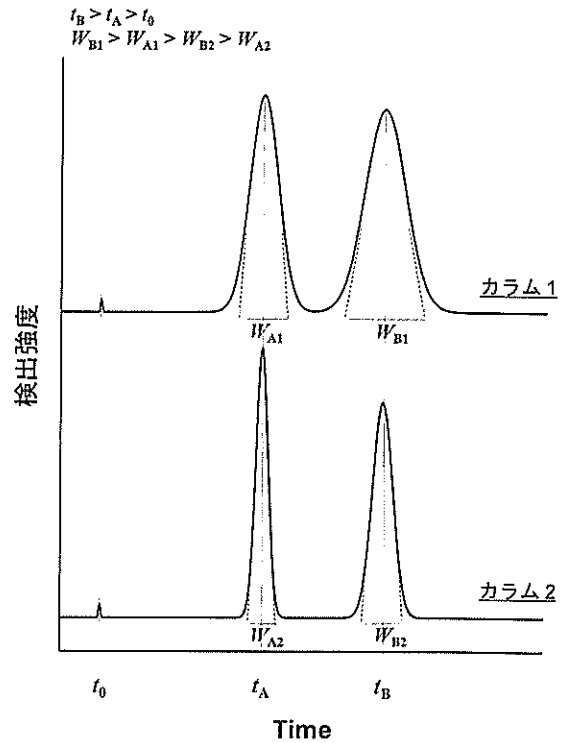
(次頁へ続く)

問2 液体クロマトグラフィー (LC) に関する以下の問いに答えよ。

- (1) LCにおける化合物 A, B の分離に関して, カラム 1 とカラム 2 によって, 図のようにピーク形状がガウス分布型の二つのクロマトグラムを得た。このとき, どちらのカラムにおいても化合物 A, B の保持時間 (t_A, t_B) および非保持溶質の保持時間 (t_0) はそれぞれ同じであった。

移動相の流速 (v_f) とカラム長さ (L) はいずれも同じであるとして, (a) ~ (c) に答えよ。

なお, 必要に応じて t_0, t_A, t_B およびピーク幅 ($W_{A1}, W_{B1}, W_{A2}, W_{B2}$) を用いて良い。



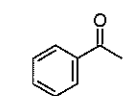
- (a) LCにおけるカラムの分離性能を表す段数 (N) はカラム 1 とカラム 2 のどちらが大きいか答えよ。また, その理由を N の定義式を用いて簡潔に述べよ。
- (b) N と同じくカラムの分離性能の指標である段高さ (H) はどちらのカラムで大きいか答えよ。また, その理由を H の定義式を用いて簡潔に述べよ。
- (c) 化合物 A, B の分離に対して, 分離度 (R_s) および分離係数 (α) は, それぞれどちらのカラムで大きいか, その理由とともに答えよ。

- (2) LCを用いた化合物 C, D の分離において, 紫外可視吸光検出器を用いて検出した (検出波長, λ)。同濃度の化合物 C, D を分析したとき, 完全なベースライン分離のクロマトグラムが得られ, 化合物 C のピーク高さとピークの半値幅はそれぞれ h_c, w であった。化合物 D の半値幅が $1.5w$ のとき, ピーク高さ h_D を求めよ。なお, 波長 λ における化合物 C, D のモル吸光係数はそれぞれ, $\epsilon_{\lambda,C}, \epsilon_{\lambda,D}$ とし, ベール則が成り立つものとする。また, 得られたクロマトグラムはガウス分布型であった。

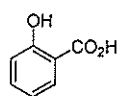
(次頁へ続く)

(3) 下に示す三つの化合物について、メタノールと pH 緩衝液を用いて三種の pH の異なる移動相を作製し、逆相モードによる LC 分析を行った。その結果、それぞれの pH において、下表に示す保持係数 (k) が得られた。

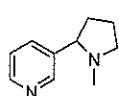
acetophenone では、pH によって k の変化が見られなかったが、他の化合物では変化が生じた理由について、解離平衡を考慮して説明せよ。なお、メタノールと緩衝液の体積比、緩衝液のイオン強度、各化合物の濃度は一定とする。



acetophenone



salicylic acid
 $pK_{a1} = 2.97$
 $pK_{a2} = 13.8$



nicotine
 $pK_{a1} = 3.12$
 $pK_{a2} = 8.02$

化合物	保持係数, k		
	pH 2.8	pH 5.2	pH 8.5
acetophenone	4.2	4.2	4.2
salicylic acid	3.0	0.6	0.6
nicotine	0.1	0.4	3.7

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20種類の標準アミノ酸から構成され、それらのアミノ酸は、側鎖の極性により9種類の非極性アミノ酸、6種類の極性無電荷側鎖アミノ酸および5種類の極性電荷側鎖アミノ酸に分類される。水溶性タンパク質はそれらのアミノ酸が複数結合したポリペプチドが折りたたまれることにより、球状の3次元立体構造を形成している。また、生体膜は主にタンパク質と脂質から構成されている。膜脂質と膜タンパク質の分布の動的挙動は、流動モザイクモデルで説明されている。

- (1) フェニルアラニン (非極性アミノ酸), セリン (極性無電荷側鎖アミノ酸), およびヒスチジン (極性電荷側鎖アミノ酸) の分子構造 (D, L は問わない) を答えよ。
- (2) ポリペプチド中に含まれる非極性アミノ酸の球状構造形成に果たす役割を説明せよ。
- (3) ある水溶性タンパク質の部位特異的アミノ酸置換の実験を行った。タンパク質中の Lys を Asp または Arg に置換した場合, タンパク質の立体構造を壊しやすいのは Asp か Arg のどちらか, 理由を付して答えよ。
- (4) 生体膜の流動モザイクモデルの構造的特徴 (断面図) を図示して説明せよ。

(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。

酵素は、優れた反応加速性と基質特異性を有する生体触媒であり、そのほとんどはタンパク質である。また、多くの酵素の触媒活性は、基質以外の物質により調節されている。一方、RNA は一般に遺伝情報を担う分子として知られているが、近年になって酵素活性を有する RNA 分子が見出されている。この RNA 触媒の発見は、古代の RNA ワールドの存在の可能性を示唆するものとも言われている。このことより細胞内の触媒系は、核酸塩基からなる RNA 触媒から、アミノ酸からなるタンパク質触媒に①分子進化の過程で置き換わっていったと考えられている。

(1) 酵素活性の調節に関する以下の語句を説明せよ。

- (a) 競合阻害
- (b) アロステリック効果

(2) 下線部①のように、RNA 触媒よりもタンパク質触媒が選択されていった理由として、どのようなことが考えられるか答えよ。

(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。

タンパク質のアミノ酸配列は、DNAの塩基配列で規定される。DNAは、アデニン、、、シトシンの4種類の塩基からなり、アデニンと、およびとシトシンが、それぞれ結合により安定化された塩基対を内側にもつ構造をとる。DNAの塩基配列から相補的な配列をもつRNAが合成されることを転写という。このRNAをと呼ぶ。このRNAの合成には、転写因子(タンパク質複合体)とと呼ばれる酵素が必要である。転写されたは核膜孔を通り、核から細胞質内のタンパク質合成装置であるに結合する。この装置では、と呼ばれるアミノ酸が結合しているRNAの3つの塩基がの3塩基配列に相補的につくことでタンパク質に翻訳される。この①3塩基配列のことをという。このような生物の遺伝情報を移行させる仕組みは、分子生物学のと呼ばれている。

- (1) ～の空欄に適切な語句を入れよ。
- (2) 下線部①の3塩基配列には、理論的には64種類が存在し、それぞれが1つのアミノ酸に対応すると考えられるが、実際には、タンパク質を構成するアミノ酸は20種類しかない。この理由について説明せよ。

(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。

酸素が十分に供給される好気条件では、細胞内の において、ピルビン酸は、 回路を經由して酸化され、最終的に二酸化炭素と になる。 回路で生じた NADH, FADH₂, ならびに GTP が の内膜に存在する電子伝達系で され、ATP の合成に必要なプロトンの濃度勾配が生じる。このように によって ADP から ATP が合成されることを という。一方、筋肉が激しく動く場合には、ATP 需要は大きい酸素の供給が十分でない。このような条件では、 という酵素が働いて、ピルビン酸は還元されて乳酸となり、ATP が急産生される。この方が、 よりも ATP 産生が速いからである。

注) NADH: ニコチンアミドアデニンジヌクレオチド (還元型), FADH₂: フラビンアデニンジヌクレオチド (還元型), GTP: グアノシン三リン酸, ADP: アデノシン二リン酸, ATP: アデノシン三リン酸

- (1) ~ の空欄に適切な語句を入れよ。
- (2) 異常に増殖するがん細胞からなるがん組織は酸性環境となる。この酸性環境となる理由について説明せよ。