

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26年度入学資格試験問題

（平成25年8月26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9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。

炭素は周期表の [ア] 族に属する元素であり、L 殻の [イ] 軌道と [ウ] 軌道に存在する 4 個の電子が多様な混成軌道を形成する。このため、ダイヤモンドやグラファイトなど、結晶構造が異なる同素体が古くから知られている。ダイヤモンドは、炭素原子が sp^3 混成軌道による等価な 4 つの共有結合を形成し、[エ] 結合の電子が局在していることにより、バンドギャップが大きく、電気的には絶縁体である。

一方、グラファイトは、炭素原子が二次元平面内に等価な 3 つの sp^2 混成軌道を形成し、六角形の網状の原子面がつくられる。残りの 1 つの電子は、原子面に垂直に配向した [オ] 軌道が重なり合い、非局在化した [カ] 結合をつくるため、電気的には導体である。同じ [ア] 族に属する元素である①Si や Ge は半導体材料として用いられる。また、同族の②Sn や Pb は金属である。

- (1) 文中の空欄 [ア] ~ [カ] に当てはまる数字あるいは語句を答えよ。
- (2) ダイヤモンド型構造の結晶 Si の室温における格子定数は、 $a = 0.357 \text{ nm}$ である。(100)面, (110)面, (111)面について、単位面積当たりの Si 原子数の比を求めよ。計算過程も示せ。
- (3) 六方晶系の窒化ホウ素 (BN) は、グラファイトと類似の層状構造を形成するにもかかわらず、電気的に絶縁体である。その理由を電気陰性度の違いを用いて説明せよ。
- (4) 下線部①に関連して、電気伝導率から真性半導体のバンドギャップエネルギーを求める方法について説明せよ。
- (5) 下線部②に関連して、その理由を原子軌道の観点から説明せよ。
- (6) 酸化スズ(IV)は正方晶系ルチル型構造をもつ化合物である。作製した SnO_2 試料の格子定数を実測したところ、 $a = 0.474 \text{ nm}$, $c = 0.319 \text{ nm}$, また、実測密度は 6.90 g cm^{-3} であった。この SnO_2 試料に存在する欠陥がショットキー欠陥か、フレンケル欠陥かを示せ。根拠となる計算過程も記せ。ただし、欠陥による格子定数の変化は非常に小さいものとせよ。なお、Sn, O の原子量はそれぞれ 119, 16.0, アボガドロ定数は $N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ である。

(次頁へ続く)

問2 次の文章を読んで下記の問いに答えよ。

単純な分子の構造は群論に基づいて分類できる。たとえば、① H_2O や NO_2 は C_{2v} に属する分子、 NH_3 は C_{3v} に属する分子である。 NH_3 では窒素原子が sp^3 混成軌道を形成し、これらの原子軌道を介して水素原子と結合をつくる。 NH_3 の構造において $\text{H}-\text{N}-\text{H}$ 結合角は 107° であり、② これは sp^3 混成軌道から予想される角度より小さい。

上記の分子は金属イオンと配位結合してさまざまな錯体を生成する。 NO_2 と NH_3 が配位した③錯体 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]^{2+}$ には結合異性（連結異性あるいは塩異性）が見られる。また、 NH_3 が配位した錯体 $[\text{PdCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ には幾何異性体が存在し、それぞれの分子の構造を点群で分類すると、*cis* 形は C_{2v} 、*trans* 形は ア に属する。

遷移金属イオンは d 軌道に不対電子をもつものが多い。このため、常磁性となる遷移金属錯体が多く知られている。たとえば、イ の八面体錯体が高スピン状態であれば、その磁気モーメントは $5.92\mu_B$ となる。ただし、 μ_B はボーア磁子である。

- (1) 下線部①に関連して、 C_{2v} の指標表は次のようになる。(a) ~ (c) に答えよ。
ただし、分子は yz 平面に置かれ、 C_2 軸は z 軸と一致しているとする。

| | E | C_2 | $\sigma_v(xz)$ | $\sigma_v'(yz)$ | $h = 4$ |
|-------|-----|-------|----------------|-----------------|---------------------|
| A_1 | 1 | 1 | 1 | 1 | z x^2, y^2, z^2 |
| A_2 | 1 | 1 | -1 | -1 | R_z xy |
| B_1 | 1 | -1 | 1 | -1 | x, R_y zx |
| B_2 | 1 | -1 | -1 | 1 | y, R_x yz |

(a) H_2O の逆対称伸縮振動の対称型を答えよ。

(b) (a) の結果に基づき、 H_2O の逆対称伸縮振動は赤外活性か否か、また、ラマン活性か否か、答えよ。

(c) NO_2 の二つの酸素原子の $2p_x$ 軌道をそれぞれ ϕ_1 、 ϕ_2 としたとき、これらの線形結合 $\psi = \phi_1 - \phi_2$ の対称型を答えよ。

- (2) 下線部②のようになる理由を、原子価殻電子対反発モデルに基づいて述べよ。

(次頁へ続く)

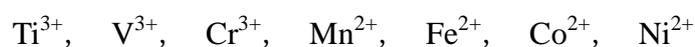
(3) 下線部③に関連して、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]^{2+}$ に見られる異性体の構造上の違いを具体的に説明せよ。

(4) 空欄 に当てはまる点群の記号を答えよ。

(5) 空欄 に当てはまる遷移金属イオンを、次のうちから一つ選んで解答欄に記せ。その根拠となる計算過程も示せ。ただし、遷移金属イオンの全スピンの量子数を S とすれば、その磁気モーメントは

$$\mu = 2\sqrt{S(S+1)} \mu_B$$

で与えられる。



(6) アンミン錯体の一種である $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ と $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ の結晶場分裂パラメーターは、それぞれ、 274 kJ mol^{-1} 、 408 kJ mol^{-1} である。 $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ の結晶場分裂パラメーターが $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ より大きい理由を結晶場理論に基づいて定性的に述べよ。

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、単位 M は mol dm^{-3} を表す。

問 1

- (1) 弱酸 HA は水溶液中で次のように解離する。



以下の問いに答えよ。なお、この解離平衡の平衡定数（酸解離定数）を K_a 、水の自己解離定数を K_w とする。

- (a) 1.00×10^{-1} (M) HA 水溶液中で HA は 1.50% 解離している（電離度 $\beta = 1.50 \times 10^{-2}$ ）。この水溶液の pH が 3.00 であるとき、 K_a を求めよ。有効数字は3桁とする。
- (b) 濃度 C (M) の HA 水溶液中の水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ を求めてみる。水溶液中での物質収支 (mass balance) および電荷収支 (charge balance) を考慮して、 K_a を C , $[\text{H}^+]$ および K_w を用いて表せ。
- (c) (b) で得られた結果について、① 溶液が酸性であること、および ② C の値が十分大きいことの二点を考慮して適当な近似を施し、この水溶液の pH を C と K_a とで表せ。
- (d) (c) の近似条件 ① および ② が成立するとき、HA の電離度 β は HA の濃度 C の平方根に反比例することを示せ。
- (2) 弱酸 HB およびその解離イオン B^- のモル吸光係数 ϵ は下表のとおりである。以下の問いに答えよ。なお、この測定に用いたセルの光路長は 1.00 cm とし、吸光度には加成性が成立するとする。有効数字は3桁とする。
- (a) pH 6.40 において、各波長における吸光度 A_{470} , A_{610} はそれぞれ 0.150, 0.400 であった。HB の酸解離定数を求めよ。
- (b) pH 7.50 で全濃度 4.00×10^{-5} (M) の HB 溶液を調製した。このときの A_{470} , A_{610} を求めよ。

| 波長 | ϵ_{HB} ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) | ϵ_{B^-} ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) |
|--------|---|--|
| 470 nm | 1000 | 6000 |
| 610 nm | 3000 | 8000 |

(次頁へ続く)

問2 溶質 A, B を温度一定条件で HPLC 分離したところ, 近接するピークが得られ, それぞれの保持時間は t_A , t_B , ピーク幅は W_A , W_B であった。この分離機構は吸着に基づき, 例えば溶質 A について, カラム内では ① 式に示す平衡反応が起こっている。ここで, A_M , A_S はそれぞれ溶質 A が移動相中に存在する場合と固定相に吸着している場合を表す。また, この吸着平衡の平衡定数 K_A は ② 式で表される。保持されない溶質の保持時間を t_0 , カラム長さを L , $t_A < t_B$ とするとき, 以下の問いに答えよ。



$$K_A = \frac{[A_S]}{[A_M]} \quad \text{②}$$

- (1) t_A , W_A , L を用いてこのカラムの段高さ H を表せ。
- (2) このカラムの段数 N を, 二つのピークの分離度 R_s , 分離係数 α , 溶質 B の保持係数 k_B を用いて表せ。
- (3) 溶質 A の保持係数 k_A を V_M , V_S , K_A を用いて表せ。ただし, V_M , V_S はそれぞれカラム内の移動相, 固定相の体積とする。
- (4) このカラムにおける溶質 A, B の吸着に対するギブズエネルギーの差 $\Delta\Delta G$ を t_A , t_B , t_0 , R , T を用いて表せ。ただし, R は気体定数, T は絶対温度とする。

問題Ⅲ（100点）（生化学・選択問題）

問1～5の文章を読み、それらに続く問いに答えよ。

問1 タンパク質の多くは糖を共有結合した であり、その糖含量は1%以下から90%以上と多岐にわたる。 中のタンパク質は遺伝子支配で合成されるが、糖鎖は核酸の厳密な支配によらず酵素的にタンパク質に付加されるため、その糖組成は変動が大きい。これを という。

細胞間質のグリコサミノグリカンタンパク質と会合し、 と呼ばれる巨大分子をつくる。 は瓶ブラシのような形をしており、 を軸として結合している。この はコアタンパクにケラタン硫酸やコンドロイチン硫酸などのグリコサミノグリカンが共有結合したものが普通である。軟骨はコラーゲンフィブリルの網目構造にこの が詰まった構造を有しており、軟骨の弾性に参与している。細菌細胞は多糖とポリペプチドが共有結合した により完全に袋状に覆われている。また真核細胞の分泌タンパク質や膜タンパク質のほとんどはグリコシル化されており、オリゴ糖は、*N*-グリコシド結合もしくは 結合という2つの形でタンパク質に共有結合している。

- (1) ～ の空欄に適切な語句を入れよ。
- (2) 長い間動かないと軟骨がやせ、もろくなる理由を45字程度で述べよ。
- (3) オリゴ糖が *N*-グリコシル結合をするタンパク質中のアミノ酸の名前を書け。

問2 脂質には、細胞の有機溶媒抽出により、他の生体物質と容易に分離される生体膜の非タンパク質成分、脂肪、油、ビタミン、およびホルモンの一部、等がある。

生体膜の主な脂質成分は、、スフィンゴ脂質、であり、これらが自己組織化することで2次元流体としての脂質2分子膜を形成する。このを構成する長い炭化水素鎖のカルボン酸は大きく2種類に分類でき、二重結合を有するものを、二重結合が完全に還元されたものをと呼ぶ。

動植物の脂肪や油は、3つのアシル基がグリセロールに結合したトリアシルグリセロールの混合物であり、主にエネルギーを貯蔵する役割を担っている。

- (1) ~ の空欄に適切な語句を入れよ。
- (2) 生体膜が2次元流体と呼ばれる理由について45字程度で述べよ。

問3 高等動物には、微生物やウイルスなどの病原体を異物と認識し、破壊する免疫系が存在する。この免疫系は、との2つのクラスに区別される。はウイルスに感染した細胞、寄生虫、非自己組織などから身を守るための免疫系で、によるものである。は細菌感染やウイルスの細胞外活動に有効でまたは免疫グロブリンと呼ばれるタンパク質群によるものであり、この免疫グロブリンはにより産生される。免疫グロブリンは、分子量の等しい2つの約23 kDaのと、53~72 kDaの2つのの計4つのサブユニットからなる。免疫グロブリンは5つのクラスに分類されるが、そのうちの1つのIgGをタンパク分解酵素パパインで処理すると2個のFabフラグメントと1個のフラグメントに分解される。

- (1) ~ の空欄に適切な語句を入れよ。
- (2) 5つのクラスの免疫グロブリンのうち、IgG以外の2つをあげよ。
- (3) 繰り返し構造を有する高分子を抗原とする免疫グロブリンは、通常、抗原と混合すると沈殿するが、Fabフラグメントと抗原を混合した場合には沈殿が生じない。その理由を30字程度で述べよ。

問4 系は、糖の代謝経路であり、細胞質で行われる一連の酵素反応で構成されている。まず、グルコースが、ヘキソキナーゼによりを消費して、になる。異性化酵素により、①アルドースからケトースに変換され、キナーゼによりを消費してとなる。これにアルドラーゼが作用し、とが合成される。前者は、トリオースリン酸異性化酵素により後者となる。ここまではエネルギー消費過程であり、2分子のが使われる。

は、脱水素酵素により、となり、この反応において NADH が合成される。のリン酸基は、キナーゼにより ADP に転移しが合成される。生成したの3位リン酸エステルは2位に移動し、エノラーゼによりとなる。このリン酸基はキナーゼにより ADP に転移し、が合成され、ピルビン酸が生成する。このように、②ピルビン酸に変換される過程で、2分子のおよび1分子の NADH が合成される。出発物質であるグルコース単位で考えると、その2倍の量が生成する。

ヒトにおいて、好氣的条件下、ピルビン酸のアセチル基はへの変換に使われ、同時に NADH とを生成する。は、回路にてオキサロ酢酸と反応してを生成するが、回路を1周するごとに③3分子の NADH と1分子の FADH₂が生じる。一方、嫌氣的条件下では、ピルビン酸はに還元される。

- (1) ~ の空欄に適切な語句を入れよ。
- (2) 下線部①のアルドースとケトースの構造式を書き、構造の特徴を簡潔に述べよ。
- (3) 下線部②のピルビン酸が生成する過程で、エノールピルビン酸が生成するが、この構造式を記せ。
- (4) 下線部③の NADH や FADH₂ を用いる酸化的リン酸化反応によるエネルギー生産について、75 字程度で述べよ。

問5 光合成における二酸化炭素の固定は、ア回路と呼ばれる代謝経路で行われる。この代謝経路では、二酸化炭素は、五炭糖であるイに結合するが、これを触媒するのが、ウである。二酸化炭素は、最初に五炭糖の2番目の炭素に結合し、直ちに分解反応が起こり、2分子のエが生成する。これは、続いてキナーゼによりオとなる。この後、NADPHを消費してデヒドロゲナーゼによりカとなる。これが光合成の1次産物である。カは、様々な酵素反応を受けて六炭糖のキとなり、オリゴ糖やアミロースの合成に使われる。ア回路では、このように3分子の五炭糖が3分子の二酸化炭素と反応し、6分子の三糖リン酸ができる。回路となるには、5分子の三糖リン酸が3分子の五炭糖となり、これらが、次の二酸化炭素の反応相手になると考えれば良い。従って、ア回路が1回転するとク分子の三糖リン酸が得られることになり、キを得るには、少なくともケ回転する必要があることになる。一方、光合成には光化学反応があり、光エネルギーを用いて水を分解しコを発生する。①この光化学反応のため、コ濃度が高くなり、イは酸化されやすくなる。このサ反応を担うのもこの酵素、ウである。

- (1) ア ~ サの空欄に適切な語句もしくは数字を入れよ。
- (2) 下線部①を含む一連の過程の名前を答えよ。
- (3) 下線部①に示されている酵素は2つの働きをしている。光照射下では、どちらの働きの方が一般には強いかを30字程度で述べよ。