

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28年度入学資格試験問題

（平成27年8月24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。

固体物質中の原子や分子の配列の観点から、固体は大きく二種類に分類することができる。一つは原子や分子の配列に長距離秩序や並進対称性が存在する固体で、これらは結晶と呼ばれる。結晶格子における最小の繰り返し単位を [ア] と呼び、その形は7種類の晶系と14種類の①ブラベ格子により分類される。結晶性固体は化学結合や電子構造に応じて、金属、半導体、②イオン結晶、分子結晶などに分類され、導体、絶縁体、磁性体、蛍光体など、性質や用途も多岐にわたる。電気を伝えない絶縁性固体のうち、分極を起こす絶縁性固体が誘電体である。そのうち、結晶構造に反転中心をもたず、外部から電場を加えると、それに対応してひずみが生じるものを [イ] といひ、その中でも永久双極子をもち、温度変化にともなって誘電分極(配向分極)の大きさが変わるものが [ウ]、さらにその中で永久双極子の向きを外部電場により変えられるものが [エ] である。一方で、原子や分子の長距離の並び方が無秩序(不規則)で周期構造や準周期構造をもたない固体は、 [オ] などと称される。この固体の典型的な例として③ガラスが挙げられる。

- (1) 文中の空欄 [ア] ~ [オ] に当てはまる適切な語句を答えよ。
- (2) 下線部①に関連して、Si結晶のブラベ格子の名称を記せ。また、Si結晶の格子定数を有効数字3桁で求めよ。ただし、Si結晶はダイヤモンド型構造をとり、室温での密度は 2.33 g cm^{-3} である。また、Siの原子量は28.1、アボガドロ定数は $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ である。
- (3) 下線部②に関連して、イオン結晶における陽イオンの配位数は、陰イオンに対する陽イオンのイオン半径比により見積もることができる。配位数が6となるイオン半径比の範囲を計算せよ。導出過程も解答欄に記せ。
- (4) ZnO および MgO における陽イオンのイオン半径はそれぞれ $r_{\text{Zn}^{2+}} = 74 \text{ pm}$, $r_{\text{Mg}^{2+}} = 66 \text{ pm}$ である。各酸化物結晶における O^{2-} イオンとのイオン半径比はそれぞれ、 $r_{\text{Zn}^{2+}}/r_{\text{O}^{2-}} = 0.53$, $r_{\text{Mg}^{2+}}/r_{\text{O}^{2-}} = 0.47$ と近い値であるものの、結晶構造は MgO が岩塩型構造であるのに対し、ZnO はウルツ鉱型構造である。この理由を電子配置および電気陰性度の観点から述べよ。

(次頁へ続く)

(5) 下線部③に関連して、シリカガラスに Na_2O と Al_2O_3 を添加して、一般式 $\text{Na}_2\text{O} \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (Na_2O , Al_2O_3 , SiO_2 のモル比が $1 : y : 2$, $0 \leq y \leq 1$) で表される組成のガラスを作製した。以下のように仮定して、一つの SiO_4 四面体当たりの非架橋酸素の数を x とするとき、 x と y の関係を求めよ。

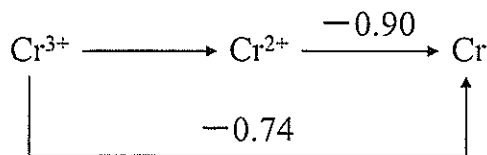
仮定：シリカガラスに Na_2O を加えると、 SiO_4 四面体の三次元網目構造が切断され、加えた Na^+ と等量の非架橋酸素が生成する。このようなガラスに Al_2O_3 を加えると、 AlO_4 四面体が形成され、非架橋酸素が架橋酸素に変わる。このとき、 AlO_4 四面体の酸素はすべて架橋酸素である。

問2 次の文章を読んで下記の問いに答えよ。

18 族元素の化合物は多くないが、 KrF_2 や XeF_4 などのフッ化物、 XeO_3 などの酸化物が知られている。①原子価殻電子対反発モデルから予想されるように、 XeF_4 分子は平面四角形の構造をもつ。この分子の構造における対称要素には、 C_4 軸、ア本の C_2 軸、主軸に垂直なイ個の鏡映面、主軸に平行なウ個の鏡映面、②4 回回映軸、反転中心がある。また、 XeO_3 において Xe の酸化数はエ、形式電荷はオである。

遷移元素は多くの錯体を形成する。錯体中の遷移金属イオンの電子状態は配位子の種類と数などで決まる。たとえば Fe^{2+} の八面体錯体では、結晶場が弱いとカ個の電子が t_{2g} 軌道を占め、キ個の電子が e_g 軌道を占めるが、結晶場が強いとすべての電子が t_{2g} 軌道を占める。後者の場合のスピンの多重度はクである。また、 Mn^{3+} のように③3d 軌道に 4 個の電子をもち、かつ高スピン状態であるような遷移金属イオンの八面体錯体では正方ひずみが生じる。

遷移元素は多様な酸化状態をとる。下図は酸性溶液中のクロムの Latimer 図の一部である。図中の数値は V (ボルト) を単位として表した標準電位である。



この図から、反応



の標準電位は、ケ V である。

(1) 空欄 ア ~ ク に当てはまる数字を答えよ。

(次頁へ続く)

(2) 下線部①について、XeF₄分子の構造が平面四角形となることを、原子価殻電子対反発モデルに基づいて説明せよ。

(3) 下線部②に関連して、次のうち4回回映軸をもつ分子をすべて選び、解答欄に記せ。

CO, H₂O, NH₃, BF₃, SiCl₄, PCl₅, SF₆

(4) 下線部③に関して、八面体結晶場におけるMn³⁺と、正方ひずみが生じた場合におけるMn³⁺に対して、五つの3d軌道のエネルギー準位図を模式的に描き、それぞれの場合における高スピン状態の(3d)⁴の電子配置を明確に示すことにより、正方ひずみが生じる機構を説明せよ。

(5) 空欄 に当てはまる数値を有効数字2桁で答えよ。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 のモル濃度を表す。

問1 配位子 L を用いた金属イオン M の錯滴定について考える。金属イオン M は配位子 L と, 1対1 および 1対2 の錯体を形成し, それぞれの錯形成定数 K_1 , K_2 は次式で表される。

$$K_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}$$

$$K_2 = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2}$$

初期モル濃度 C_M の金属イオン M を含む被滴定溶液の初期体積を V_M とし, 滴定剤 (配位子 L) のモル濃度, 滴下した体積をそれぞれ C_L , V_L とした場合, 滴定率 ϕ は次式で表される。ただし, 体積の加成性が成立するものとする。

$$\phi = \frac{C_L V_L}{C_M V_M}$$

- (1) この滴定において, 金属イオン M を含むすべての化学種の総濃度 C_{M-all} に対する [M] の比 (モル分率) α_M を, K_1 , K_2 , および [L] を用いて表せ。
- (2) 滴定中の金属イオン M および配位子 L それぞれの物質収支を表す式を書け。
- (3) C_{M-all} に対する [ML], [ML₂] の比 (モル分率) をそれぞれ α_{ML} , α_{ML_2} としたとき, 滴定率 ϕ が次式で表されることを導け。

$$\phi = \frac{\alpha_{ML} + 2\alpha_{ML_2} + \frac{[L]}{C_M}}{1 - \frac{[L]}{C_L}}$$

(次頁へ続く)

問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) に関する以下の問いに答えよ。

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。

- (1) 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 および平均線速度 u を含む、次式の van Deemter 式で表される。

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

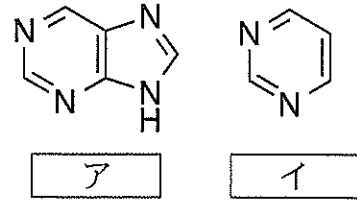
- (a) van Deemter 式における B/u 項は、分子拡散（流れ軸方向への拡散）の寄与を示している。同様に A 項、 Cu 項の H への寄与について簡潔に述べよ。
- (b) 通常、粒子充填型カラムを用いる LC では、低平均線速度においてカラム性能が低下する。その理由を説明せよ。
- (c) van Deemter 式において、 H の最小値を与える最適な線速度 u_{opt} を求めよ。
- (2) 中空のフューズドシリカキャピラリーを用いる CE では、電場が印加されると陽極から陰極に向かう電気浸透流が発生し、その速度 u_{eo} は、 $u_{\text{eo}} = \mu_{\text{eo}} E$ となる。ただし、 μ_{eo} , E はそれぞれ電気浸透移動度、電場強度を表している。このとき、①イオン性溶質は電気泳動移動度 μ_{ep} の違いによって分離され、このような ②CE では LC に比べて段高さが小さくなる。

- (a) (i) 電気泳動においてイオン性溶質の移動速度 u_{ep} は、 $u_{\text{ep}} = \mu_{\text{ep}} E$ で表される。下線部①について、長さ L のキャピラリーに電圧 V を印加したとき、イオン性溶質の見かけの移動速度 u_{app} を μ_{eo} , μ_{ep} , V , L を用いて表せ。
- (ii) 下線部②の理由を van Deemter 式に基づいて説明せよ。
- (iii) (i) において、段数 N を μ_{eo} , μ_{ep} , V を用いて表せ。ただし、必要であれば van Deemter 式の A , B , C を用いてもよい。
- (b) CE の一手法であるミセル動電クロマトグラフィーの原理と特徴を記せ。

問題 III (100点) (生化学・選択問題)

問1 以下の文章を読み、それに続く問いに答えよ。

ヌクレオチドは生物界に広く存在し、その種類も多い。普通のヌクレオチドは8種で、いずれも窒素を含む塩基が少なくとも一つのリン酸基のついた糖に結合している。その塩基は芳香族の複素環式の分子であり、右に構造を示すような または の誘導体である。



核酸は、ヌクレオチド同士が の3'と5'の炭素とリン酸でつながったポリマーである。このヌクレオチド同士をつなぐリン酸の結合を 結合という。

リボ核酸 (RNA) 分子のヌクレオチド組成に特別な規則性はないが、(a)デオキシリボ核酸 (DNA) ではアデニン残基とチミン残基が同数、グアニン残基とシトシン残基が同数という法則がある。

1953年に、James Watson と Francis Crick により DNA の構造、すなわちワトソン-クリックモデルが提唱された。このワトソン-クリックモデルの主な点は以下である。

- 1) 二本のポリヌクレオチド鎖が一つの共通軸のまわりに をなし、巻きあっている。
- 2) DNA の二本鎖は逆平行の で、両鎖とも 巻きである。
- 3) の表面には幅の違う (b)二つの溝がある。
- 4) 各塩基はもう一本の鎖の塩基と水素結合して、平らな塩基対をなす。この塩基対を 塩基対という。

- (1) ~ の空欄に適切な語句を入れよ。
- (2) 下線部(a)の法則名を答えよ。
- (3) 下線部(b)の二つの溝の名称を答えよ。

(次頁へ続く)

問2 以下の文章を読み、それに続く問いに答えよ。

タンパク質は20種の標準アミノ酸で構成されている。標準アミノ酸は、カルボキシル基に隣接する α 炭素原子にアミノ基がついているので α -アミノ酸という。[ア]以外の標準アミノ酸の α 炭素原子はキラル中心である。アミノ酸間の縮合反応により、[イ]結合を形成し、高分子量化されタンパク質ができる。各タンパク質では、固有の順序でアミノ酸が並んでいる。通常、タンパク質の構造は一次、二次、三次、四次構造の四段階に分けて考える。一次構造とはポリペプチド鎖のアミノ酸配列をいう。二次構造はポリペプチド主鎖の局所的な空間配置を指す。[ウ]と β シートが基本的な二次構造である。三次構造は、側鎖も含めたポリペプチド鎖の立体構造を指す。

- (1) [ア] ~ [ウ] の空欄に適切な語句を入れよ。
- (2) [ア] の構造式を示せ。
- (3) タンパク質の三次構造を決定する実験手法を二つあげよ。
- (4) タンパク質の四次構造について 20 字以内で説明せよ。

問3 以下の文章を読み、それに続く問いに答えよ。

多糖はグリカンと総称し、単糖が [ア] 結合で結びついたポリマーである。多糖が単一種ならホモ多糖、二種以上なら [イ] 多糖という。単糖が二個繋がったものが二糖であるが、最も多量にある二糖は [ウ] で、植物の中で糖が運ばれるのは主としてこの形である。普通の食卓用の砂糖の主成分はこの [ウ] である。[エ] は、自然界では乳の中に含まれる二糖であり、その系統名は β -D-ガラクトピラノシル-(1 \rightarrow 4)-D-グルコピラノースである。

- (1) [ア] ~ [エ] の空欄に適切な語句を入れよ。
- (2) 多糖のうち、構造多糖および貯蔵多糖に分類される多糖をそれぞれ一つずつあげよ。

(次頁へ続く)

問4 以下の文章を読み、それに続く問いに答えよ。

食事後のエネルギー代謝基質はグルコースであるが、グルコース量が十分でないときエネルギー代謝を担う反応経路は、ミトコンドリアにおける脂肪酸の **ア** と呼ばれる経路である。この代謝経路では、まず、脂肪酸が **イ** 依存反応で **ウ** になる。これに、デヒドロゲナーゼによる脱水素反応が起こり、 α,β -trans-二重結合が生成する。続いて、ヒドラターゼによる二重結合への水和が起こり、さらにデヒドロゲナーゼにより **エ** が生成し、アシルトランスフェラーゼによる **オ** との反応で C_{α} - C_{β} 間が加チオール分解して **カ** と2炭素分短い **ウ** となる。この他、脂肪酸の酸化反応は、**キ** でも起こるが、その分解酵素系はミトコンドリアの酵素系と異なる。

- (1) **ア** ~ **キ** の空欄に適切な語句を入れよ。
- (2) 脂肪酸がエネルギー貯蔵物質として、タンパク質や糖質よりも優れている理由を50字程度で説明せよ。

問5 以下の文章を読み、それに続く問いに答えよ。

光合成では **ア** サイクルにより **イ** 固定反応が起こる。この反応に関与する主な酵素に **ウ** がある。この酵素は、**エ** 反応と **オ** 反応の二種類の反応を触媒する。**エ** 反応では、(a)リブロース 1,5-ビスリン酸のカルボニル炭素に **カ** が結合し、二分子の **キ** に分解する。一方、光合成に際して水が分解して **ク** が発生するが、**オ** 反応では、この **ク** とリブロース 1,5-ビスリン酸との反応を触媒しており、**キ** と **ケ** とが生成する。この代謝経路では、**ク** が吸収され、続く代謝経路の過程で **カ** が発生することから **コ** と呼ばれる。

- (1) **ア** ~ **コ** の空欄に適切な語句を入れよ。
- (2) 下線部(a)で示した化合物の構造式を記せ。ただし、立体構造は問わない。
- (3) **ウ** の酵素が二種類の反応を触媒しており、二つの反応が拮抗している。このことが、植物にとってどのような環境に対応するとき有効であると考えられるのか、100字程度で説明せよ。

(次頁へ続く)

問6 以下の文章を読み、それに続く問いに答えよ。

高等生物への進化は、におけるの割合の低下と関係づけられると言われている。この考えを裏付けるように、ノンコーディング RNA がの制御に関わっていることが明らかとなった。この現象はと呼ばれる。からの一次転写物には、と呼ばれるものがあり、と呼ばれる RNアーゼ III で約 70 ヌクレオチドのステムループ構造が切り出される。これは、核からサイトゾルに輸送され、により約 22 塩基対のに切断される。はに組み込まれ、この複合体は、相補的な配列をもつ mRNA を酵素的に切断する。

- (1) ~ の空欄に適切な語句を入れよ。
- (2) mRNA からの翻訳プロセスを阻害する方法には上記の他にもあるが、その方法を答えよ。