

京都大学大学院工学研究科

先端化学専攻群 修士課程

(物質エネルギー化学専攻、分子工学専攻、合成・生物化学専攻)

2022年度入学資格試験問題

第1日 (2021年8月23日)

化学 I

《300点》

注意 : (1) 問題は、融合化学・分析化学・生化学・化学工学の合計4科目あり、このうち2科目を選んで解答しなさい。

解答を選択した2題の科目名を、解答冊子表紙の選択科目欄に○印で囲みなさい。

(2) この問題冊子の本文は16ページあります。解答は解答冊子の指定された箇所に記入しなさい。

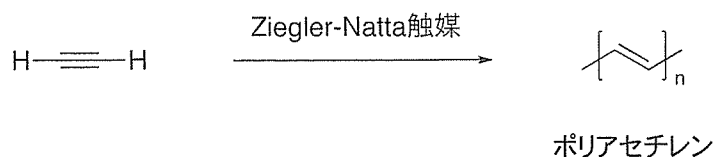
(試験時間 10 : 45 ~ 12 : 15)

【下書き用紙】

融合化学(150点) (選択問題)

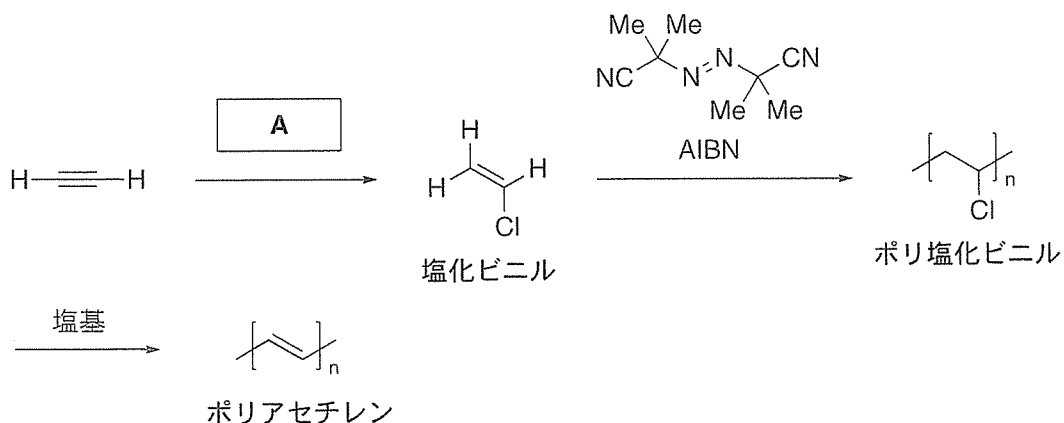
問1 ポリアセチレンの合成に関する以下の(1)～(3)の問いに答えよ。

- (1) ポリアセチレンは Ziegler-Natta 触媒を開始剤として用いるアセチレンの重合反応で合成される (スキーム1)。この重合反応に関して (a), (b) の問いに答えよ。



スキーム1 Ziegler-Natta 触媒を用いるポリアセチレンの合成

- (a) この反応では、少量の開始剤とモノマーが反応して生成した活性種が、さらにモノマーに付加して新たに同類の活性種が生成することを繰り返す。この形式の重合反応のことを何というか答えよ。
- (b) (a) の形式の重合反応において、横軸を重合率、縦軸を生成高分子の平均分子量としたグラフの概形を描け。ただし、重合のごく初期については記載しないものとする。
- (2) スキーム2は塩化ビニルを経由する合成経路である。この経路に関して (a)～(c) の問いに答えよ。



スキーム2 塩化ビニルを経由するポリアセチレンの合成

(次頁へ続く)

- (a) アセチレンを塩化ビニルに変換する際に用いられる反応剤 A を記せ。
- (b) 塩化ビニルは AIBN を開始剤として用い、熱を加えることで重合を開始できる。この重合反応は主に (i) 開始反応, (ii) 生長反応, (iii) 停止反応から成る。これらの機構を、電子の流れを表す巻矢印を用いて記せ。なお、生長反応における位置および立体選択性は考えないものとし、停止反応は生成物の分子量が最も大きくなるもののみを記せ。
- (c) ポリ塩化ビニルに塩基を作用させると塩化水素が脱離して、ポリアセチレンが生じる。ポリマー主鎖の炭素-炭素結合に沿って見た Newman 投影式を図 1 に示した。トランス体のポリアセチレンを与える配座において、(i) ポリマー主鎖と、(ii) 脱離するプロトンは①～③のどの位置をとるか、それぞれ丸囲み数字で答えよ。

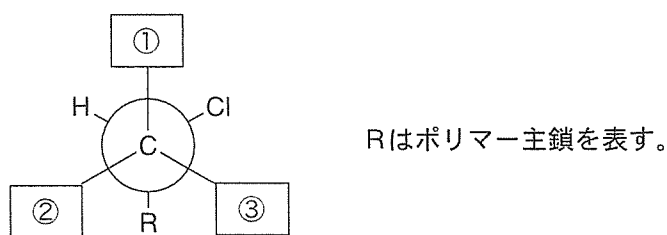
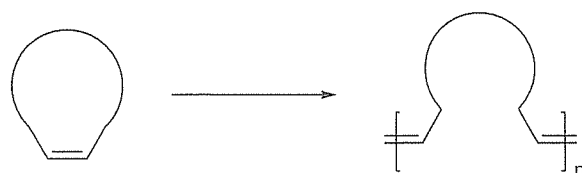


図 1 Newman 投影式

- (3) ポリアセチレンは環状ポリエン化合物の開環メタセシス重合 (スキーム 3) でも合成できる。



スキーム 3 開環メタセシス重合

- 図 2 に示した環状ポリエン化合物 B, C, D のうち、(a) 開環メタセシス重合の原料として最も適切なものを記号で答えよ。(b) それ以外の化合物が不適切な理由を芳香族性の観点からそれぞれ 30 字程度で記せ。

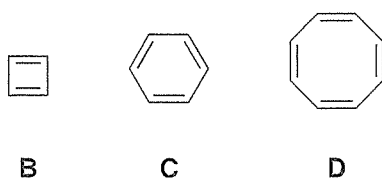


図 2 環状ポリエン化合物

(次頁へ続く)

問2 高分子は導線の被覆材として広く使われていることからわかるように、一般的に(A)電気を通しにくい絶縁体である。しかし、図3に示すような(B)ポリアセチレンやポリピロールは、その主鎖 π 共役電子構造に起因して電気伝導性を発現できることから、導電性高分子とよばれる。例えば、(C)ポリアセチレンは化学ドーピングによって共役骨格上に電荷キャリアを導入すると電気伝導率が数桁も上昇することが知られており、電荷種やその空間分布の制御を目的に、さまざまな種類のドーピングに使用される材料(ドーパント)が報告されてきた。また、(D)ポリピロールは可逆な酸化還元による電気伝導性の制御が可能であり、リチウムイオン電池(LIB)の電極材料として期待されている。これらの導電性高分子に関して、以下の(1)~(4)に答えよ。

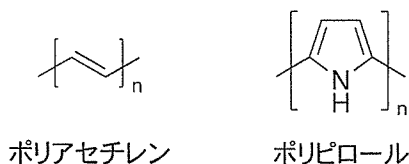


図3 ポリアセチレンとポリピロールの構造式

(1) 下線部(A)にある電気伝導性についての以下の議論を読み、次の空欄 ~ に当てはまる最も適切な語句を答えよ。

固体中で多数の原子軌道が重なり合うと、エネルギー準位が近接した電子軌道が多くできる。これらのエネルギー準位の間隔は狭いので、事実上連続したエネルギーバンドになる。絶縁体では電子を含む最もエネルギーの高いバンドは とよばれる。次にエネルギーが高く、電子を含まないバンドは とよばれ、これら二つのバンドの間にはエネルギー準位の存在しない がある。真性半導体では、一般に を超えるエネルギーが与えられた時のみ電荷キャリアを生じるので、温度上昇により電気伝導率がわずかに することがある。

(2) 下線部(B)に関して、主鎖 π 共役電子構造についての以下の議論を読み、末尾にある(a), (b)の問いに答えよ。

ポリアセチレンの電子軌道 ϕ について考えてみることにしよう。いま、図4のようにポリアセチレンの炭素骨格を単純化し、軸に沿った1次元の座標系 x で考える。

(次頁へ続く)

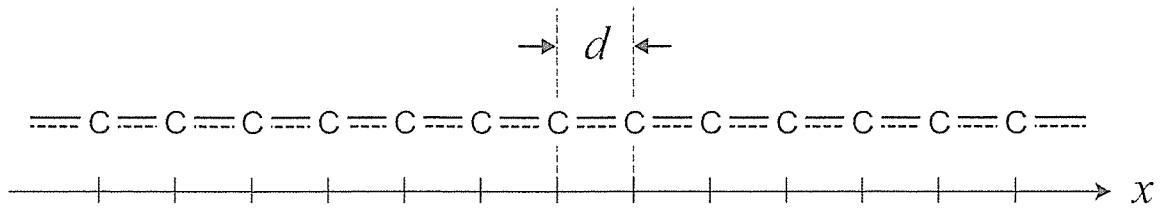


図4 ポリアセチレンの炭素骨格のモデル

ポリアセチレンのC-C結合がすべて等価であるとし、 m 番目のC原子の $2p_z$ 軌道の波動関数を χ_m とする。 $2p_z$ 軌道の線形結合を用いてポリアセチレンの電子軌道 ϕ を考えると、Blochの定理を利用して、

$$\phi = \sum_m^N e^{ikdm} \chi_m$$

と表すことができる。

ここで、 d は x 軸に沿ったC原子間の周期、 i は虚数単位、 k は波数、 N はC原子の総数である。電子軌道 ϕ のエネルギー E を次のように計算する。

$$\begin{aligned} E &= \frac{\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} = \frac{\int \left(\sum_q^N e^{-ikdq} \chi_q^* \right) \hat{H} \left(\sum_p^N e^{ikdp} \chi_p \right) d\tau}{\int \left(\sum_q^N e^{-ikdq} \chi_q^* \right) \left(\sum_p^N e^{ikdp} \chi_p \right) d\tau} \\ &= \frac{\sum_p^N \sum_q^N e^{ikd(p-q)} \int \chi_q^* \hat{H} \chi_p d\tau}{\sum_p^N \sum_q^N e^{ikd(p-q)} \int \chi_q^* \chi_p d\tau} \end{aligned} \quad (i)$$

\hat{H} はハミルトニアンである。ここで、

$$\begin{aligned} p=q+1, q-1 \text{ のとき} & \int \chi_q^* \hat{H} \chi_p d\tau = \beta \quad (<0) \quad (\text{共鳴積分}) \\ p=q \text{ のとき} & \int \chi_p^* \hat{H} \chi_p d\tau = \alpha \quad (\text{クーロン積分}) \\ \text{それ以外} \text{ のとき} & \int \chi_q^* \hat{H} \chi_p d\tau = 0 \end{aligned}$$

とすると式(i)の分子は、

$$N \left(e^{ikd} \boxed{\text{あ}} + \boxed{\text{い}} + e^{-ikd} \boxed{\text{う}} \right)$$

となる。また、 χ_m が規格化されているとすると式(i)の分母は N となるので、簡単にすると、

$$E = \alpha + 2\beta \cos kd$$

となる。

(次頁へ続く)

- (a) 空欄 あ ~ う に当てはまる最も適切な式を答えよ。
- (b) 横軸 k , 縦軸 E として, E vs. k のグラフの概形を描け。ただし, 横軸の範囲は $-\pi/d \leq k \leq \pi/d$ とせよ。また, 描いたグラフの範囲で E の最大値および最小値と, そのときの k を, α, β, d, π を用いてそれぞれ答えよ。
- (3) 下線部(C)に関して, 導電性高分子の化学ドーピングは導電性高分子とドーパントとの間の電荷移動に基づいている。ドーパントとしてリチウム金属やヨウ素が知られているが, ポリアセチレンを用いて
- ① リチウム金属で化学ドーピングする反応
 - ② ヨウ素で化学ドーピングする反応
- において, それぞれの反応物を酸化剤と還元剤に分類せよ。
- また, ポリピロールを用いる場合, ①および②の反応のいずれかのみ進行する。進行しない反応 (①もしくは②) を明示し, その理由を次の表をもとに答えよ。

表 導電性高分子のイオン化ポテンシャルと電子親和力

高分子	イオン化ポテンシャル [eV]	電子親和力 [eV]
ポリアセチレン	4.7	3.3
ポリピロール	3.9	0.3

- (4) 下線部(D)に関して, ポリピロール (ユニットの式量 65) は LIB の正極材料として利用可能である。3 つのピロールユニットにつき 1 電子反応する場合の放電容量を, 有効数字 2 桁, 単位 [mAh g⁻¹] で答えよ。
- ただし, ファラデー定数は 9.65×10^4 [C mol⁻¹] とする。

分析化学（150点）（選択問題）

問1 次の文章を読み、設問（1）～（5）に答えよ。ただし、 $RT(\ln 10)/F = 0.059 \text{ V}$ （ R : 気体定数, F : Faraday 定数, T : 絶対温度）とせよ。また、活量係数はすべて1とし、電位は標準水素電極基準（vs. S.H.E.）とする。

カロメル電極は参照極として使用される。右図はカロメル電極の一形式である。水銀は、水銀、塩化水銀（I）、塩化カリウムから成る混合物と接触しており、水銀溜めから出ている導線によって外部回路と電氣的に接続されている。

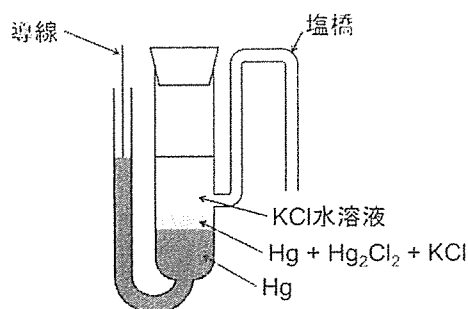


図 カロメル電極

$\text{Hg}(l)$ は Hg_2^{2+} と酸化還元対を形成する。その半反応式は、



である。一方、 Hg_2^{2+} は Cl^- と難溶解性の $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(s)$ を生成する。



反応(i)と(ii)より、カロメル電極の半反応式は、



で与えられる。ここで、 E_1° および E_2° はそれぞれの半反応の標準電位である。

- (1) 反応(i)の電位 E_1 をネルンスト式で表せ。
- (2) Hg_2Cl_2 の溶解度積を K_{sp} として、電位 E_1 が塩化物イオン濃度 $[\text{Cl}^-]$ に依存することを示せ。
- (3) Hg_2Cl_2 の溶解度積 K_{sp} を求めよ。
- (4) 飽和 KCl 水溶液を使用したカロメル電極（飽和カロメル電極）の電位は+0.24 V (vs. S.H.E.)である。KClの溶解度を求めよ。

(次頁へ続く)

(5) 飽和カロメル電極を参照極，白金電極を指示電極として， Ce^{4+} による Sn^{2+} の電位差滴定を行った。水溶液中で Ce^{4+} によって Sn^{2+} を酸化する場合， Ce^{4+} および Sn^{2+} の半反応は，それぞれ次のように表される。



ここで， $E_{\text{Ce}^{\circ}}$ および $E_{\text{Sn}^{\circ}}$ はそれぞれの半反応の標準電位とする。5.0 mmol の SnSO_4 を100 mL 希薄硫酸水溶液に溶解し， $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 水溶液を100 mL 滴下した際の白金電極の電位を飽和カロメル電極基準で求めよ。

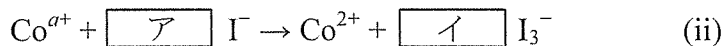
(次頁へ続く)

問2 ヨードメトリーは酸化還元滴定の一つである。定量対象の酸化剤に還元剤であるヨウ化物イオンを過剰に加え、それによって生成したヨウ素や三ヨウ化物イオンをチオ硫酸ナトリウム水溶液で滴定する間接法である。滴定において、ヨウ素 (I_2) や三ヨウ化物イオン (I_3^-) とチオ硫酸イオン ($S_2O_3^{2-}$) は、酸化還元反応によりヨウ化物イオン (I^-) と四チオン酸イオン ($S_4O_6^{2-}$) へ変化する。以下の文章を読み、設問(1)、(2)に答えよ。

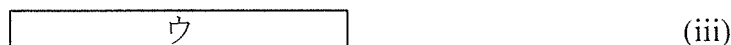
ペロブスカイト型酸化物である $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$ は、Co イオンが複数の価数を取り、その割合に応じて酸素量に変化する化合物である。ここで、この化合物の Co イオンの平均価数 a と酸素量 $b (= 3-\delta)$ をヨードメトリーにより求めることを考える。まず、過剰量のヨウ化カリウム (KI) を含む塩酸に固体試料を溶解させる。この時、固体試料中の La^{3+} , Sr^{2+} , O^{2-} の価数と溶解後のそれらの価数は同じである。一方、固体試料中の Co イオンの平均価数は 2 以上であるが、Co イオンは還元されて Co^{2+} となり、それに応じて I^- は酸化されて I_2 や I_3^- が生成する。また、 I^- 存在下では I_2 と I_3^- の間に次の平衡反応が成立する。



溶液中に多量の I^- が存在する場合、式(i)の平衡は完全に右に片寄っているとみなすことができる。したがって、Co イオンと I^- の間の反応は、 a を用いて、次の反応式で表される。



そして、反応によって生成した I_3^- は、チオ硫酸ナトリウム ($Na_2S_2O_3$) 水溶液による滴定で定量することができる。滴定における反応は次のように表される。



生成した I_3^- の物質質量 n [mol] は、 $Na_2S_2O_3$ 水溶液のモル濃度 C [$mol \cdot L^{-1}$] と滴定量 V [L] を用いて、

$$n = \boxed{\text{エ}} \quad (iv)$$

と求めることができる。また、 I_3^- の物質質量 n [mol] は、 a , 試料 $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$ の重量 w [g], 式量 M [$g \cdot mol^{-1}$] を用いて、次式でも表すことができる。

$$n = \boxed{\text{オ}} \quad (v)$$

(次頁へ続く)

さらに、化合物内における電気的中性条件は、La, Sr, Oイオンの価数をそれぞれ+3, +2, -2とし、 a, b を用いると、次式のように表される。

$$\boxed{\text{カ}} \quad (\text{vi})$$

したがって、酸化還元滴定における $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液の滴定量、および式(iv)から(vi)を使って、化合物内のCoイオンの平均価数 a と酸素量 b を求めることができる。

- (1) $\boxed{\text{ア}}$ ~ $\boxed{\text{カ}}$ に当てはまる適切な化学反応式または数式を記せ。
- (2) 10.0 mg $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ を、過剰量の KI を含む塩酸に溶解した後、 $20.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液で滴定したところ、3.00 mL で当量点に達した。 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ の Co イオンの平均価数と酸素量を求めよ。ただし、各元素の原子量は $\text{La} = 138.9$, $\text{Sr} = 87.6$, $\text{Co} = 58.9$, $\text{O} = 16.0$ とする。

(次頁へ続く)

問3 飛行時間型質量分析法 (TOF-MS) に関する以下の設問に答えよ。ただし、装置の加速電圧は 20.00 kV, ドリフト領域の長さは 1.000 m とせよ。また, Avogadro 定数は $6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, 電気素量は $1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$ とせよ。なお, ダルトン (Da) は統一原子質量単位 (u) と同じである。

- (1) 1 Da は何 kg かを計算し, 有効数字 4 桁で答えよ。
- (2) 10000 Da の 1 価の分子イオンがドリフト領域を飛行する時間を計算せよ。
- (3) (2) において, ドリフト領域での速度分布幅が $50 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ のとき, 飛行時間の分布幅を求めよ。

生化学（150点）（選択問題）

問1 遺伝子発現の調節に関する以下の問いに答えよ。

- (1) 大腸菌の遺伝子転写の誘導には、転写開始点の 5'側に存在するプロモーター要素である -10 配列が重要である。-10 配列の塩基配列の特徴を簡潔に説明せよ。また、RNA ポリメラーゼのどのサブユニットが -10 配列に作用するか答えよ。
- (2) 微量な RNA の解析や定量には、Polymerase chain reaction (PCR) 法が有効である。1 種類の RNA から逆転写酵素を用い、5000 塩基の 1 本鎖 cDNA を得た。5.0 pg のこの 1 本鎖 cDNA を鋳型に用い、塩基 A, G, C, T の含有比率が等しい 1000 塩基対の部分配列 2 本鎖 DNA を PCR 法により得た。この 2 本鎖 DNA 断片が 500 ng 以上必要な解析の場合には、少なくとも何回の PCR サイクルを実行する必要があるか答えよ。各 PCR サイクルが完全に進行したと仮定し、計算過程も記すこと。
- (3) 翻訳においてコドン 5'-UAG-3'が果たす役割は何か答えよ。また、それはどのような仕組みによるものか、他のコドンと比較して簡潔に説明せよ。
- (4) アラニル tRNA の化学構造を示せ。ただし、tRNA の 3'末端アデノシン以外の部分を tRNA と略してもよい。また、立体化学は考慮しなくてもよい。
- (5) リボソームにおける、30S サブユニットと 50S サブユニットにまたがる 3 つの部位の名称を答えよ。また、それらの部位はリボソームに会合する mRNA の 5'→3'方向に沿ってどのように並び、どういった状態の tRNA と会合するか説明せよ。
- (6) 大腸菌では、合成途中の mRNA にリボソームが結合し、転写と翻訳が同時進行するが、動物細胞ではそういった現象が見られない。その理由を簡潔に説明せよ。
- (7) 大腸菌のトリプトファンオペロンにおける構造遺伝子の転写は、アテニュエーションと呼ばれる調節機構により厳密に調節される。生育環境中のトリプトファンの濃度の変化に影響を受けて、どのようにこの機構が働くか簡潔に説明せよ。ヘアピン構造、リーダーペプチド、及びトリプトファン tRNA に必ず言及すること。

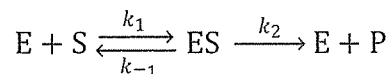
(次頁へ続く)

問2 タンパク質の構造と機能に関する以下の文章を読み、(1)～(5)の問いに答えよ。

タンパク質は紐状のポリペプチド鎖として生合成され、その多くは特定の構造に折りたたまれる。タンパク質の構造は①一次構造から四次構造までの四つの階層で記述されるが、タンパク質が機能するためには折りたたみによる構造形成に加え、システイン残基の側鎖が架橋した **ア** 結合やリン酸化などの **イ** 修飾が必要となる場合もある。このタンパク質の構造と機能の関係について、Anfinsen は②リボヌクレアーゼ溶液に大過剰の変性剤と還元剤を添加すると酵素活性が失われ、その後、変性剤と還元剤を取り除くと酵素活性が回復することを示した。

リボヌクレアーゼは、適切なバッファー条件におかれるだけで酵素活性を示すが、多くの酵素ではその活性に補因子を必要とする。補因子が結合していない状態の酵素を **ウ** 酵素、補因子が結合し活性を示す状態の酵素を **エ** 酵素という。補因子はさらに金属イオンと低分子有機化合物の補酵素に分類される。補酵素の中でも、酵素と強固に結合する補酵素は **オ** と呼ばれる。

多くの酵素反応は以下の化学反応式で示されるモデルに近似できる。



E は酵素、S は基質、P は生成物を表す。また、 k_1 、 k_{-1} 、 k_2 は、それぞれ矢印で示される各反応の反応速度定数を表す。このモデルに基づくと、実験で求められる触媒反応の初速度 V_0 に対し、以下の Michaelis-Menten の式(1)が導かれる。

$$V_0 = \frac{V_{\max}[S]}{K_m + [S]} \quad (1)$$

[S] は基質濃度、 V_{\max} は基質濃度が無限大のときの反応速度、 $K_m = (k_{-1} + k_2)/k_1$ は Michaelis-Menten 定数と言う。 K_m と V_{\max} は酵素の働きを説明する重要な値である。

- (1) 空欄 **ア** ～ **オ** に最も適する語句を答えよ。
- (2) 下線部①について、二次構造を説明せよ。ただし、二次構造の代表的な例を2つ含めること。
- (3) 下線部②について、変性剤と還元剤の役割をそれぞれ説明せよ。
- (4) 下線部②について、Anfinsen の考えに基づくと、タンパク質のアミノ酸配列と高次構造さらにその機能にはどのような関係があるか説明せよ。

- (5) 式(1)の入力値は[S]で観測値は V_0 であるが、通常はそれぞれの逆数をプロットし、 K_m と V_{\max} を求める。そのプロットの形状を図示し、 K_m と V_{\max} の求め方を説明せよ。

化学工学 (150点) (選択問題)

問1 R → P で示す不可逆反応により、モル分率 0.99 の成分 R と 0.01 の不純物 I から成る原料から、成分 P のモル分率が 0.99 となる製品を P の生産速度 99 kmol h^{-1} で製造する。図に示すフローのプロセスを用いるものとし、仮定や設定条件は以下のとおりとして、(1) ~ (4) の問いに答えよ。

- ・ 定常状態である。
- ・ R → P 以外の反応は起こらない。
- ・ R → P の反応を実施する反応器での成分 R の単通反応率を 0.90 とする。
- ・ 反応器入口流れ②では、R の 10 倍の物質量の溶媒 S と S の 0.03 倍の物質量の触媒 C が存在するようにする。
- ・ 分離器 1 では、R, S, P の混合物と I, C の混合物に完全に分離され、前者は分離器 2 へ供給され、後者はパーズ流れ④と反応器へのリサイクル流れに物質量比 1:10 で分割される。
- ・ 分離器 2 では、R, S の混合物と S, P の混合物に分離され、前者は反応器へリサイクルされ、後者は製品流れ③となる。

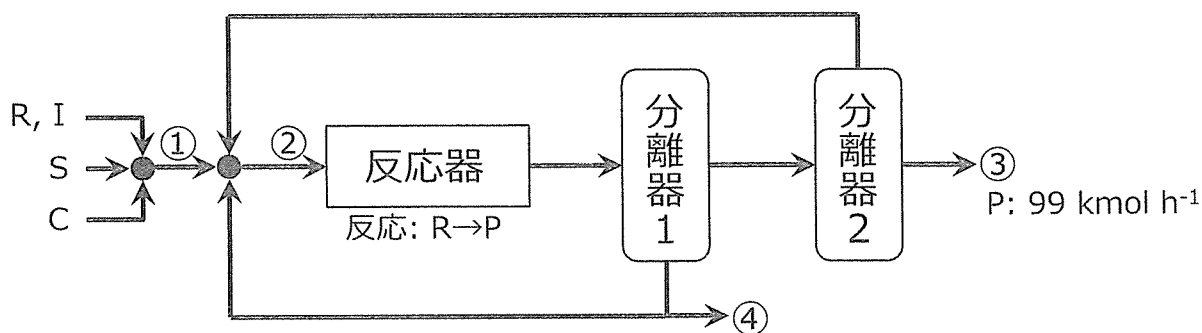


図 プロセスフロー

(次頁へ続く)

(1) プロセスの物質収支について説明する次の文章中の ～ に入る値を答えよ。

P は流れ③のみから排出されるので、反応器での P の生産速度は kmol h^{-1} である。R の単通反応率が 0.90 なので、反応器入口流れ②の R のモル流量が kmol h^{-1} と決まり、溶媒 S と触媒 C のモル流量がそれぞれ kmol h^{-1} , kmol h^{-1} となる。

(2) 流れ①に補給する溶媒 S と触媒 C のモル流量を求めよ。

(3) 流れ④のパージを設ける必要がある理由を述べよ。

(4) 反応器での成分 R の単通反応率の設定を変えて、触媒 C の補給流量を減らしたい。成分 R の単通反応率を上げるべきか、下げるべきかを理由とともに答えよ。

(次頁へ続く)

問2 次の文章を読んで、(1)～(3)の問いに答えよ。

式 (i) に示す気相可逆反応を、成分 A のみから成る原料を用いて等温で実施する。



$-r_A$ は成分 A の反応速度、 k は正反応の反応速度定数、 K は濃度平衡定数、 C_A 、 C_C はそれぞれ成分 A、C のモル濃度である。気体は理想気体として扱ってよく、気体定数 $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ を用いてよい。なお、解答に際しては、導出過程を明記すること。また、導出の過程において問題に書かれていない変数を用いる場合は、解答の中で定義すること。

- (1) 定容回分反応器を用いて、 350°C 一定の下、初期圧力 101 kPa で反応を実施したところ、圧力が徐々に高くなり 190 kPa でほぼ一定となった。 350°C における濃度平衡定数 K を計算せよ。
- (2) 300°C 一定の下、定圧条件で反応を実施するとき、A の反応率 $x_A = 0.400$ での $-r_A$ が最大となる圧力を計算せよ。 300°C における濃度平衡定数 K は 256 mol m^{-3} で一定とする。
- (3) ある生産速度で連続的に式 (i) の反応を実施するときに、反応器の体積をできるだけ小さくするためには、どのようにすればよいか。操作圧力に着目して答えよ。