

# 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)

## 2020年度入学資格試験問題

第1日 (2019年8月19日)

# 化学 I

《300点》

注意 : (1) 問題は、融合化学・分析化学・生化学・高分子化学・化学工学の合計5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 )

融合化学 (150点) (選択問題)

問1 光合成色素であるクロロフィル *a* (図1) は、4つのピロール環 (図1, A-D環) からなる平面状のテトラピロール構造を基本骨格とし、その中心にマグネシウム原子が配位した構造をもつ。このテトラピロール大環状構造を16員環とみなせば、 個の共役  $\pi$  電子により、分子全体として  性を示す。一般に、紫外・可視領域の光吸収は、 $\pi$  電子の励起によることが多い。クロロフィル類は、短波長のB吸収帯 (ソーレー帯) と長波長のQ吸収帯をもつ。クロロフィル *a* では、B吸収帯は420 nm付近に存在し、またQ吸収帯は605 nm付近の  $Q_x$  帯と、660 nm付近の  $Q_y$  帯に分かれて存在する (図2)。この電子吸収スペクトルについて、以下の問いに答えよ。

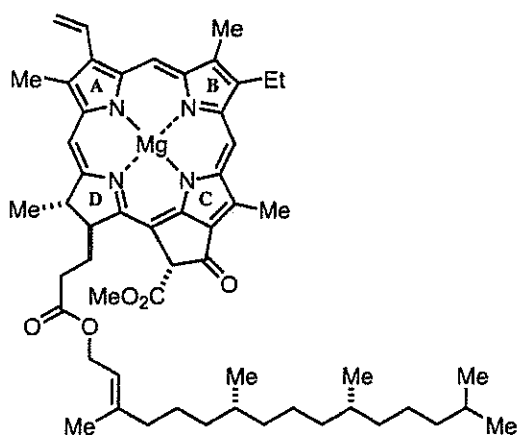


図1 クロロフィル *a* の分子構造  
(Me:メチル基, Et:エチル基)

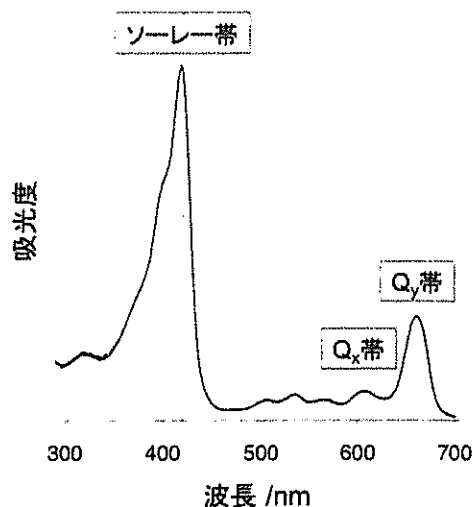


図2 クロロフィル *a* の吸収スペクトル

- (1) 空欄  と  にあてはまる、最も適切な数値や語句を記入せよ。
- (2) クロロフィル *a* においてQ吸収帯が二つ存在する理由を、テトラピロール大環状構造の特徴を踏まえて説明せよ。

(次頁へ続く)

問2 クロロフィルに吸収された光エネルギーは、酸素発生に至る電子伝達反応のほか、蛍光や熱としても費やされる。特に蛍光に着目すれば、発生した酸素濃度の測定とともに蛍光強度を測定することで光合成活性を知ることができる。一般に、励起状態にある分子と酸素分子を含む種々の消光物質との相互作用により蛍光は減弱するが、この消光反応の速度定数について以下の問いに答えよ。

- (1) 励起分子の濃度を  $[A^*]$ 、消光物質  $Q$  の濃度を  $[Q]$ 、蛍光発生の速度定数を  $k_f$ 、無輻射遷移の速度定数を  $k_{NR}$ 、 $Q$  による消光の速度定数を  $k_Q$  とし、励起分子  $A^*$  の基底状態への遷移速度および蛍光量子収率  $\Phi$ 、蛍光寿命  $\tau$  を表す次式の空欄 (ウ) ~ (オ) を埋めよ。

$$-\frac{d}{dt}[A^*] = \boxed{\hspace{10em}} \quad (\text{ウ})$$

$$\Phi = \boxed{\hspace{10em}} \quad (\text{エ})$$

$$\tau = \boxed{\hspace{10em}} \quad (\text{オ})$$

- (2)  $Q$  が存在しない場合の蛍光量子収率および蛍光寿命を  $\Phi_0$ 、 $\tau_0$  とした場合の  $\Phi_0/\Phi$  を求めよ。また、得られた式の名称を答えよ。
- (3) 蛍光寿命  $\tau$  や量子収率  $\Phi$  の形式について検証を行うため、一般的な可逆一次反応における基質  $A$  および生成物  $B$  の生成速度を考える。正反応および逆反応の速度定数を  $k_1$  および  $k_{-1}$  とし、初期状態において  $[A] = [A]_0$ 、 $[B] = 0$  としたとき、 $A$  および  $B$  の各生成速度を記すとともに、平衡状態における  $[A]$  を求めよ。生成速度のラプラス変換および逆ラプラス変換を用いるとよい。

(次頁へ続く)

問3 ヘムは環状テトラピロール構造をもつポルフィリンと2価の鉄との錯体の総称であり、細胞内で最も代表的なのはヘム**b**である(図3a)。ヘム**b**は、ヘモグロビンやミオグロビンなどの酸素輸送に関与するタンパク質や、カタラーゼやシトクロム P450 など酸素を利用した反応に関わる酵素に存在し、酸素との結合や酸化反応の鍵となる分子である。

このヘムの性質を調べるために図3bに示すモデル化合物(鉄-オクタエチルポルフィリン錯体)を用いることにする。鉄の配位していないオクタエチルポルフィリン(H<sub>2</sub>OEP)はスキーム1に示す経路で合成できる。以下の文章を読み、各問いに答えよ。

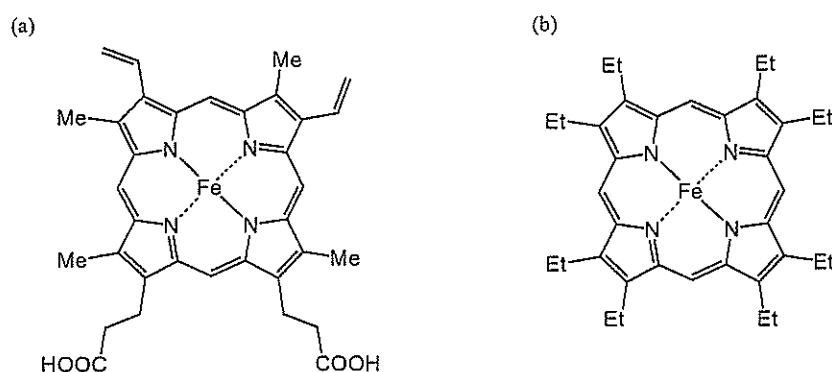
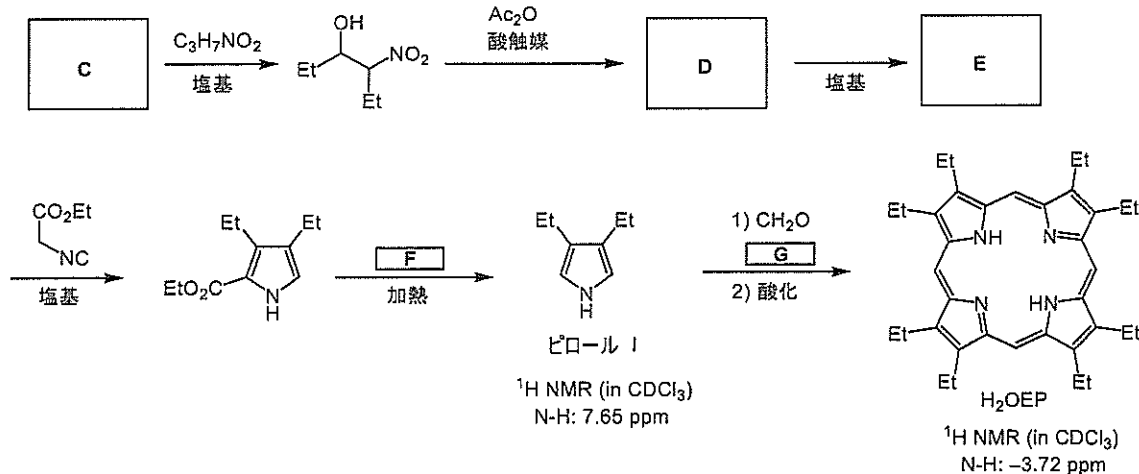


図3 鉄-ポルフィリン錯体の構造。(a) ヘム**b**, (b) 鉄-オクタエチルポルフィリン錯体 (Fe(OEP)).



スキーム 1

(次頁へ続く)

- (1) スキーム 1 中の化合物 **C** および **D** の構造式を示せ。化合物 **D** は塩基性条件下においてアルケン **E** を与える。**E** の構造式を示せ。
- (2) **F** に当てはまる適切な反応剤の化学式を記せ。
- (3) ピロール **I** とホルムアルデヒド ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) の反応では、反応剤 **G** を添加する必要がある。**G** はどのような反応剤かを答えよ。
- (4) スキーム 1 に示したポルフィリン  $\text{H}_2\text{OEP}$  の窒素上水素の  $^1\text{H NMR}$  化学シフト値 ( $-3.72 \text{ ppm}$ ) は、ピロール **I** の化学シフト値 ( $7.65 \text{ ppm in CDCl}_3$ ) とは大きく異なる。この違いが何に由来するかを説明せよ。
- (5) 一酸化炭素 ( $\text{CO}$ ) はヘモグロビンの酸素運搬能を著しく低下させる。これは  $\text{CO}$  がヘム中の鉄に配位して酸素との反応を阻害するためである。図 4 は  $\text{CO}$  の分子軌道エネルギー準位図である。これに関して以下の(ア)~(エ)の問いに答えよ。

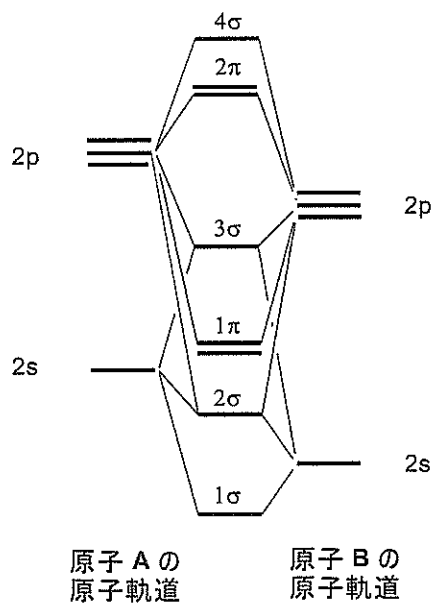


図 4  $\text{CO}$  の分子軌道エネルギー準位図

(次頁へ続く)

- (ア) 酸素は原子 A, B のどちらか, 記号で答えよ。また, その理由も記せ。
- (イ) CO の基底状態での電子配置を記せ。
- (ウ) CO は一般に低原子価の遷移金属に強く配位してカルボニル錯体を与える。この性質に主に関与する軌道を答えよ。また, カルボニル錯体が安定となる理由を簡潔に述べよ。
- (エ) Fe(OEP) と CO を反応させたところ, 5 配位の錯体 Fe(OEP)(CO) が得られた。Fe(OEP) ならびに Fe(OEP)(CO) が属する点群を答えよ。ただし, Fe(OEP) の鉄原子はポルフィリン平面内に位置し, CO はこの平面に対し直交する軸上に存在する。また, エチル基の向きは無視できるものとする。

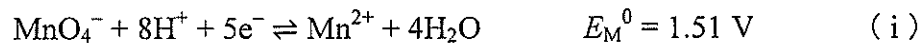
## 分析化学（150点）（選択問題）

問1 酸解離定数  $pK_a$  が 5.00 である弱酸 HA と NaOH を純水に溶解させて、緩衝液を作ることを考える。以下の設問（1）～（4）に答えよ。なお、水溶液の体積  $V$  は変化しないものとする。また、水の自己プロトリス定数  $K_w$  は  $1.0 \times 10^{-14}$  とし、活量係数はすべて 1 とする。

- (1) 調製した緩衝液の pH が 5.20 の場合、 $\log([A^-]/[HA])$  の値を求めよ。
- (2) HA を  $C_s V$  [mol]、NaOH を  $C_b V$  [mol] 溶解させたとき（式量濃度がそれぞれ  $C_s$  [mol/L]、 $C_b$  [mol/L] のとき）、次の (a) ～ (d) の条件を記述する式をそれぞれ記せ。
- (a) 電気的中性
  - (b) 物質収支（可能なものすべて）
  - (c) HA の酸解離平衡
  - (d) 水の自己プロトリス平衡
- (3) 設問（2）の条件を用いて、 $C_b$  を  $[H^+]$ 、 $C_s$ 、 $K_a$ 、 $K_w$  で表す式を導け。
- (4) pH が 5.00、緩衝能  $\beta$  が 0.25 の緩衝液を調製するためには、 $C_s$  を何 mol/L とすればよいかを計算せよ。なお、緩衝能  $\beta$  は、 $\beta = dC_b/d(\text{pH})$  で定義される。また、 $d[H^+]/d(\text{pH}) = -2.3[H^+]$  である。

(次頁へ続く)

問2 水溶液中で、 $\text{MnO}_4^-$ によって  $\text{Fe}^{2+}$ を酸化還元滴定することを考える。 $\text{MnO}_4^-$ および  $\text{Fe}^{2+}$ の半反応は、それぞれ次のように表される。



ここで、 $E_{\text{M}}^0$  および  $E_{\text{F}}^0$  はそれぞれ反応 (i) および (ii) の標準電位である。以下の設問 (1) ~ (3) 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とする。

- (1) 水溶液中に  $\text{MnO}_4^-$  と  $\text{Mn}^{2+}$  が等モル存在するとき、酸化還元電位  $E$  と pH の関係を表す式を求めよ。
- (2) この酸化還元滴定の反応 (全反応) の反応式を書き、その平衡定数の値を計算せよ。
- (3) 水溶液の pH を 1.0 に保持して酸化還元滴定を行ったとき、当量点における電位を標準水素電極基準で求めよ。

(次頁へ続く)



問3 以下の文章を読んで、設問(1)~(4)に答えよ。

あるサンプル水溶液中の酸濃度 $C_A$ を定量するために中和滴定を行った。サンプルを全量ピペットで5 mL ( $V_A$ ) 測り取り、滴定液には濃度 0.01 mol/L ( $C_B$ ) の NaOH 水溶液を用いた (ファクターは後述)。

(1) 滴定を3回 ( $N$ ) 行い、当量点までの滴定量 ( $V_B$ ) を得た。結果を表1に記す。 $V_B$ の測定値を、信頼度 $\alpha = 68.3\%$ の信頼区間 (標準誤差または標準不確かさ) で計算し、 $X \pm \delta X$ の形で記せ。

ただし、繰り返し測定から求められる $x$ の測定値は

$$x = \bar{x} \pm t_{N-1, \alpha} \frac{u}{\sqrt{N}} \quad (1)$$

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i$$

$$u = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}$$

で表される。ここで、 $\bar{x}$ は標本平均、 $u$ は不偏標準偏差、 $t_{N-1, \alpha}$ は自由度 $N-1$ の $t$ 分布において、範囲 $|t| \leq t_{N-1, \alpha}$ の面積が確率 $\alpha$ になる $t$ の値である。 $t_{2, 0.683} = 1.321$ である。

表1. 滴定の結果

番号 $i$	$V_B$ / mL
1	4.990
2	4.930
3	5.140

(次頁へ続く)

- (2) 設問(1)の3回の滴定回数では求めている精度に達しなかったため、追加実験により、さらに滴定を3回行った。結果を表2に記す。6回のデータを比べたところ、3回目のデータが他に比べて異常に大きいことに気づいた。Qテストを行ったところ、95%信頼限界を超えていたため、3回目のデータを統計的に棄却した。

追加実験も含めた $V_B$ の測定値を、設問(1)と同様に計算し、記せ。ただし、 $t_{4,0.683} = 1.141$ である。

表2. 追加で行った滴定の結果

番号 <i>i</i>	$V_B$ / mL
4	4.960
5	4.970
6	5.000

- (3) 測定回数 $N$ を多くすると、一般的に信頼区間は狭くなり、より精確に測定値を主張できるようになる。それはなぜか。式(1)に基づいてその理由を説明せよ。
- (4) サンプル中の酸濃度 $C_A$ の測定値を、

$$C_A V_A = C_B V_B$$

の関係を用いて計算し、68.3%の信頼区間と共に記せ。滴定液濃度のファクターは別途標定で決定しており、 $1.002 \pm 0.003$ である。全量ピペットの誤差は無視できると仮定する。ただし、独立な測定値 $x, y$ から関数 $q = f(x, y)$ への誤差伝播は、この場合、以下のように表される。

$$\left(\frac{\delta q}{q}\right)^2 = \left(\frac{\delta x}{x}\right)^2 + \left(\frac{\delta y}{y}\right)^2$$

## 生化学（150点）（選択問題）

問1 細胞内シグナル伝達に関する以下の問いに答えよ。

- (1) 三量体 G タンパク質が活性化しシグナルを伝達する際には、どのような 4 次構造上の変化が生じるか簡潔に説明せよ。グアノシン三リン酸 (GTP) がどのサブユニットに結合するかにも言及すること。
- (2) GTP の代わりに加水分解されにくい GTP 類縁体を用いると、三量体 G タンパク質の活性化はどのような影響を受けるか答えよ。また、その理由も簡潔に説明せよ。
- (3) セカンドメッセンジャーはシグナル伝達を効率的に増幅することができる。それは主に二つの理由による。簡潔に説明せよ。
- (4) シグナル伝達の終結過程の異常は、様々な疾病の原因となる。がん関連遺伝子がコードするタンパク質の一つを例にとって、どのような構造及び機能の異常が、どのように細胞の性質や応答を変化させるか簡潔に説明せよ。

(次頁へ続く)

問2 DNA複製に関する以下の文章を読み、問いに答えよ。

原核生物でどのように DNA が複製されるか検討するため、Meselson と Stahl は窒素源として安定同位体  $^{15}\text{N}$  のみを含む培地で大腸菌を何世代にもわたって培養し、大腸菌中の窒素が  $^{15}\text{N}$  に置き換わった菌体を得た（これを第0世代とする）。この大腸菌を  $^{14}\text{N}$  のみを含む培地に移し替え、数世代にわたり培養を行った。それぞれの世代の大腸菌から回収した DNA を密度勾配沈降法により分離し、 $^{14}\text{N}$  あるいは  $^{15}\text{N}$  のみを含む DNA、及び両者を含む DNA に対応するバンドを紫外線吸収により検出を試みた。第0世代からは、 $^{15}\text{N}$  のみを含む DNA に由来するバンドが1本得られた。

- (1) 第0世代より1回の細胞分裂を経た第1世代の大腸菌から得られる DNA について、どのような DNA バンドが観察されるか、 $^{14}\text{N}$ 、 $^{15}\text{N}$  の含有比率という観点から答えよ。なお、 $^{14}\text{N}$  はすべての生体分子に均等に分布するものとし、また大腸菌の増殖速度はすべて一定であり、菌の分裂は同一のタイミングで行われるものとする。
- (2) さらにもう1回の細胞分裂を経た第2世代の大腸菌由来の DNA はどうか、(1) と同様に答えよ。
- (3) (1)、(2) の結果より、DNA 複製の原理が明らかになった。どのような原理か簡潔に答えよ。
- (4) 大腸菌内で行われる DNA の複製について、どのような分子的な過程を経るか、下記の語句を全て用いて答えよ。必要であれば図示してもよい。  
【 DNA ポリメラーゼ、岡崎フラグメント、ヘリカーゼ、リーディング鎖、プライマー、ラギング鎖 】

(次頁へ続く)

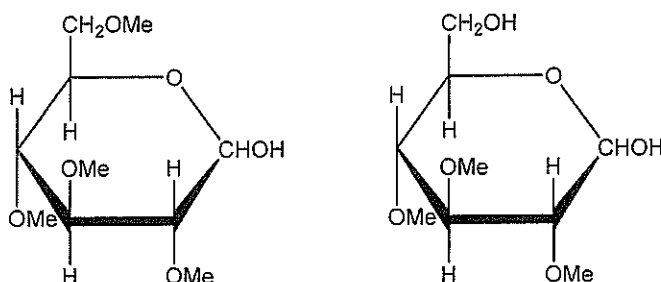
問3 糖質に関する下記の文章を読み、問いに答えよ。

糖質には多様な異性体が存在することが知られている。4 個以上の炭素原子から構成される単糖は分子内に不斉炭素を複数持つため、鏡像異性体だけでなく互いに鏡像でない ア が存在する。ある単糖中に  $n$  個の不斉炭素原子がある時には、最大 イ 個の立体異性体を取りうる。また D-グルコース、D-マンノースのように、共に  $C_6H_{12}O_6$  という化学式で記されるが、複数の不斉中心のうちその一か所の立体配置だけが異なる糖質を ウ と呼ぶ。

多くの糖は水溶液中では鎖状ではなく環状構造をとる。D-グルコースは、その C1 位のアルデヒドが同一分子内の C5 位のヒドロキシ基と反応することで、六員環ヘミアセタールを形成する。このような環化により新たな不斉中心が生じることで、エ と呼ばれるもう一つの ア が生じる。

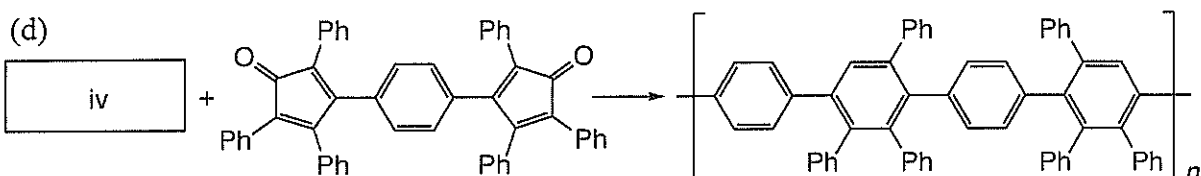
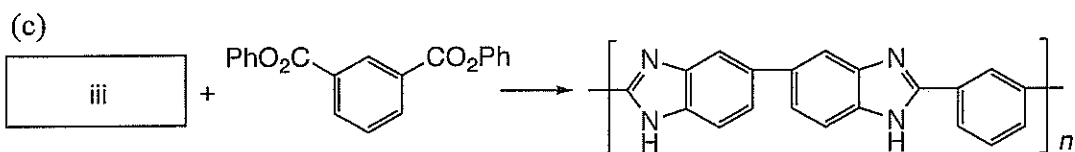
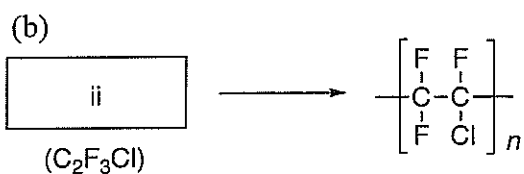
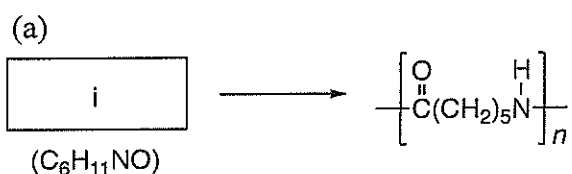
また、単糖は オ 結合を介して別の糖質と結合することで、多糖類を形成する。このようにして糖質の構造・機能的な多様性が生み出される。

- (1) 空欄 ア ~ オ に最も適切な語句を記入せよ。
- (2) 下線部のように、グルコース同士が連結すると、エネルギー源となるような溶解性の高いデンプンやグリコーゲン、あるいは植物の細胞壁などに頑強性を付与するセルロースが生成される。同じ単糖から生成される多糖類にも関わらず、これらの化学的性質の違いがなぜ生じるのか、簡潔に説明せよ。
- (3) タンパク質への糖質の付加は、タンパク質の機能や代謝、さらに細胞機能等に大きな影響を与える。その具体例を一つ挙げて説明せよ。
- (4) 二糖 X の構造を決定するために、X をジメチル硫酸にて完全メチル化後に酸加水分解したところ、以下の糖質が得られた。二糖 X の化学構造を示せ。なお オ 結合が  $\alpha$  か  $\beta$  は決定しなくともよい。



高分子化学 (150点) (選択問題)

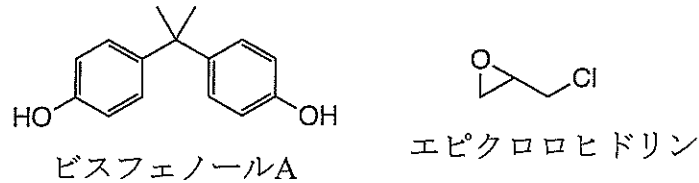
問1 つぎの重合(a)~(d)について、i ~ iv に該当する単量体の構造式を記せ。また、これらの高分子合成の反応として適切な分類を下記の中からそれぞれ選び、(ア) ~ (エ) の記号で答えよ。



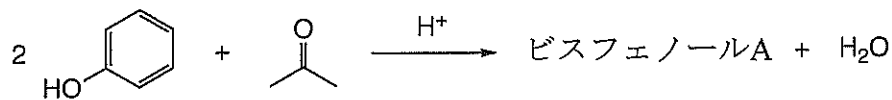
(ア) 重縮合 (イ) 重付加 (ウ) 付加重合 (エ) 開環重合

(次頁へ続く)

問2 硬化剤混合型接着剤は、ビスフェノールAとエピクロロヒドリンを水酸化ナトリウムの存在下で反応させて得られる分子量350~4000程度のプレポリマーを、ポリアミンなどの硬化剤で処理して得られる架橋ポリマーである。



(1) ビスフェノールAはつぎの反応で合成される。反応機構を電子の動きを示す巻き矢印を用いて記せ。



(2) プレポリマーの化学構造を末端基も含めて記せ。

問3 低密度ポリエチレン (LDPE, low-density polyethylene) は、高度に分岐した構造を持つポリマーである。

- (1) LDPEは、高温かつ高圧の条件下で過酸化物を開始剤とするラジカル重合により合成される。分岐の生成機構を説明せよ。
- (2) 遷移金属触媒によるエチレンの重合反応でも、ラジカル重合で得られるポリエチレンとは異なる分岐構造を持つLDPEを合成できる。分岐の生成機構を説明せよ。

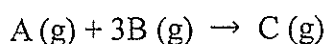
問4 以下の用語を簡潔に説明せよ。必要があれば、図、式を用いてもよい。

- (1) ゲル浸透クロマトグラフィー
- (2) ランダムフライト鎖
- (3) エントロピー弾性
- (4) ワイセンベルク効果
- (5) スピノーダル分解

化学工学（150点）（選択問題）

問1 次の文章を読み、以下の問いに答えよ。解答に際しては、導出過程を明記すること。

成分 A と B が量論比で断熱触媒反応器に供給され、成分 C が生成する以下の反応が定常状態で進行する。



反応器内の圧力は  $10^5 \text{ Pa}$  で一定とする。気体定数  $R$  は  $8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  とする。各ガスの定圧モル熱容量と気体定数の比  $C_p/R$  の値は、A が 15.299, B が 3.486, C が 21.365 で一定とする。各物質の  $25^\circ\text{C}$  における標準生成エンタルピー  $-\Delta H_f^\circ$  は、A (g) が  $82.93 \text{ kJ mol}^{-1}$ , B (g) が  $0.000 \text{ kJ mol}^{-1}$ , C (g) が  $-123.14 \text{ kJ mol}^{-1}$  である。

- (1)  $25^\circ\text{C}$  および  $200^\circ\text{C}$  における反応熱を求めよ。
- (2) 原料を加熱して反応器入口での温度を  $50^\circ\text{C}$  とする。反応率が 100% のとき、反応器出口における温度を求めよ。
- (3) 触媒の失活を防ぐため、反応器内の最高温度を  $200^\circ\text{C}$  以下にしたいとき、反応器出口における反応率を何%以下とすべきか求めよ。反応器入口での温度は  $50^\circ\text{C}$  とする。
- (4) 反応器出口温度を  $200^\circ\text{C}$  以下、反応率を 100% とするため、原料に不活性ガスである D を同伴する。1 mol の A に対して何 mol の D が必要か答えよ。反応器入口での温度は  $50^\circ\text{C}$  とする。D の  $C_p/R$  の値は 3.578 で一定とする。

(次頁へ続く)



問2 次の文章を読み、以下の問いに答えよ。解答に際しては、導出過程を明記すること。

内外径（半径）がそれぞれ  $R_1$ ,  $R_2$ , 長さが  $L$ （ただし  $R_1, R_2 \ll L$ ）の気体が透過する材料で作られた管の管壁を通した気体の輸送を考える。その管の中心を  $r=0$  とし、管壁中における気体の流束を  $J_r(r)$  とする。流束  $J_r(r)$  は、管の中心からの距離  $r$  にのみ依存し、方向（角度）には依存しないものとする。管の壁面（ $r=R_1, R_2$ ）における気体の濃度はそれぞれ一定に保たれており、 $R_1 < r < R_2$  の領域において気体の生成および消滅はなく、定常状態にあるものとする。

- (1)  $R_1 < r < R_2$  の領域において、 $r$  から  $r+\Delta r$  ( $\Delta r$  は十分に小さいものとする) の殻状の微小体積領域における物質収支を考えることにより、流束  $J_r(r)$  の  $r$  に関する微分方程式を導出せよ。
- (2) 着目している気体の希薄系を想定し、流束  $J_r(r)$  は濃度拡散のみから成り、対流の寄与は無視できるものとする。流束は濃度勾配に比例するという拡散輸送現象に関するフィックの第一法則 ( $J_r = -D \frac{dC}{dr}$ ) ( $D$  は拡散係数,  $C$  は気体の濃度) に従うとし、 $R_1 < r < R_2$  の領域における気体の濃度  $C(r)$  の  $r$  に関する微分方程式を導出せよ。なお、 $D$  は定数としてよい。
- (3) 管の壁面 ( $r=R_1, R_2$ ) における気体の濃度がそれぞれ  $C_1, C_2$  である場合に、 $R_1, R_2, C_1, C_2$  を使い、 $R_1 < r < R_2$  の領域における  $C(r)$  を  $r$  の関数として表せ。