

大阪大学大学院理学研究科博士前期課程
高分子科学専攻
2022年10月入学 並びに 2023年4月入学
試験問題

化学Ⅱ

- ① 物理化学
- ② 有機化学
- ③ 高分子科学
- ④ 生物化学

(13 : 00 ~ 14 : 00)

(表紙を含めて 11 ページ)

注意事項

- (1) すべての解答用紙について右上の欄外に受験番号のみを記入せよ。
- (2) 4科目の中から2科目を選択して解答し、科目ごとに別組の解答用紙を用いよ。
- (3) 解答した科目を各組の解答用紙1枚目の左上欄外に記入せよ。
- (4) 各科目、大問ごとに別々の解答用紙を用い、解答した問題番号を記入せよ。裏面も使用可。

① 物理化学

1. 次の文章を読んで、以下の設問に答えよ。

溶液中でAとBからPが生成する反応を考える。この反応の見かけの速度定数は k である。



ただし、この反応は、中間体 A^* を経由する次の2つの素反応からなる。



各反応の速度定数は、(ii)の正反応が k_1 、逆反応が k_{-1} 、(iii)が k_2 である。成分A、 A^* 、B、Pのモル濃度をそれぞれ[A]、 $[A^*]$ 、[B]、[P]とする。時刻 $t < 0$ では、上記反応は停止状態にあり、 $[A] = [B] = C_0$ 、 $[A^*] = [P] = 0$ であった。 $t = 0$ で瞬間的かつ均質に温度を変化させることで、反応が開始した。なお、上記の反応速度定数は全て温度変化後の値である。

- (1) 中間体を經由せず反応(i)が直接起こる場合、Pの生成速度 $d[P]/dt$ に関する反応速度式を書き、[P]の t 依存性を、 k と C_0 を用いて表せ。ただし導出過程も示すこと。
- (2) 素反応(ii)と(iii)について、(iii)の反応が起こらない $k_2 = 0$ の場合を考える。(ii)の反応が平衡状態となったときの[A]および $[A^*]$ を、 k_1 、 k_{-1} 、および C_0 を用いて表せ。ただし導出過程も示すこと。
- (3) 素反応(ii)と(iii)の両方が起こる場合、中間体 A^* の生成速度 $d[A^*]/dt$ を、 k_1 、 k_{-1} 、 k_2 、[A]、 $[A^*]$ 、および[B]を用いて表せ。
- (4) (ii)と(iii)の両反応により、 $[A^*]$ が低い値で一定に保たれる準定常状態となった($d[A^*]/dt \approx 0$)。このとき、 $[A^*]$ および見かけの速度定数 k を、 k_1 、 k_{-1} 、 k_2 、[A]、および[B]を用いて表せ。

- (5) 設問(4)で導出した k の表式に基づき、反応(i)が1次反応および2次反応とみなせる条件を示せ。また、1次反応の場合、Pの生成速度式が $d[P]/dt = k_1[A]$ となることも示せ。
- (6) 設問(5)に示した1次反応型の速度式を解き、準定常状態における[P]の時間依存性を表す式を導け。ただし、簡単のために、 $t = 0$ で準定常状態となり、準定常状態の間は $[A^*] = S$ (定数)と近似できるとする。
- (7) 反応(i)が1次反応または2次反応とみなせる場合に、[P]の時間依存性を表すグラフとして適切なものを、下図(a)~(f)の中からそれぞれ1つずつ選べ。なお、各グラフの縦軸に含まれる y は、準定常状態下でのPの最終到達濃度を $[P]_\infty$ としたとき、 $y \equiv ([P]_\infty - [P])/[P]_\infty$ と定義される規格化濃度である。

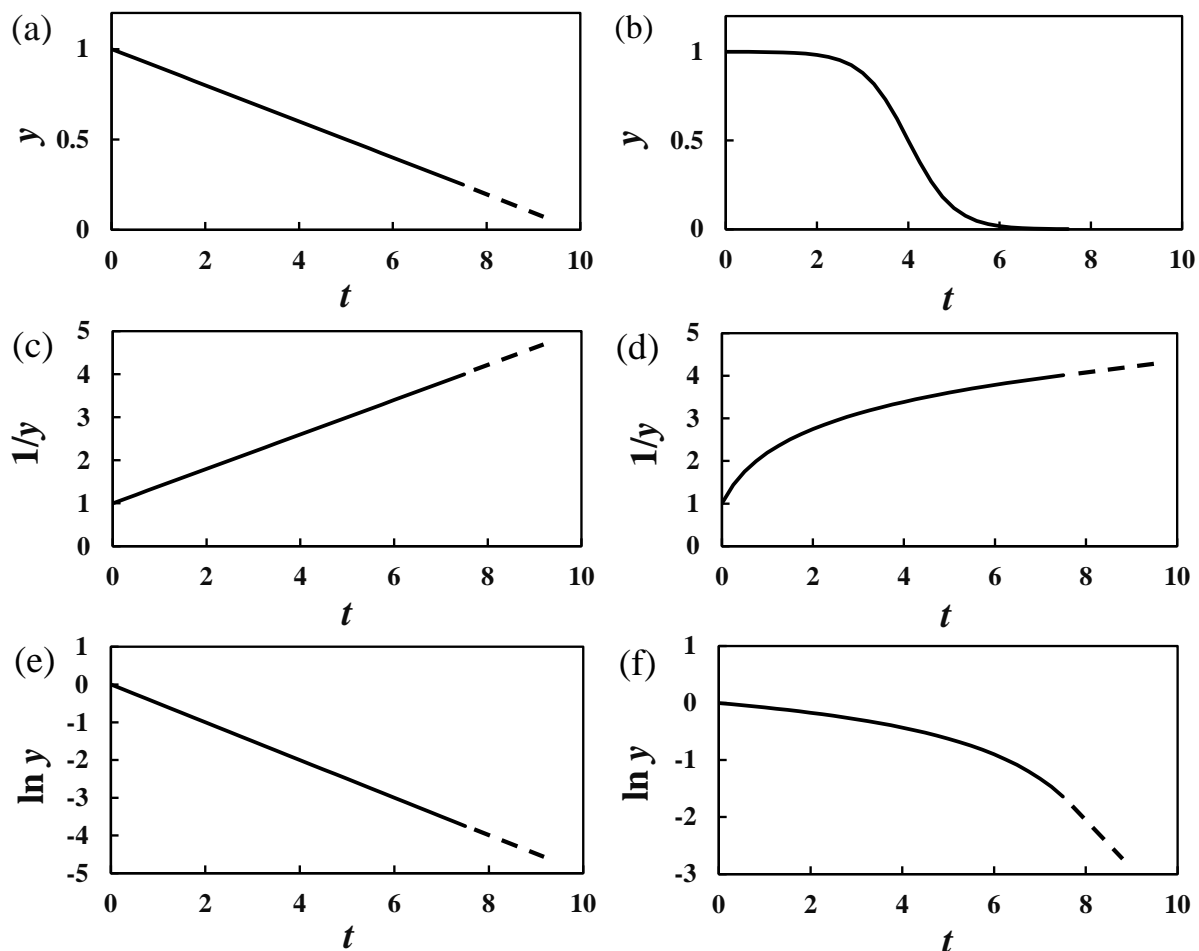
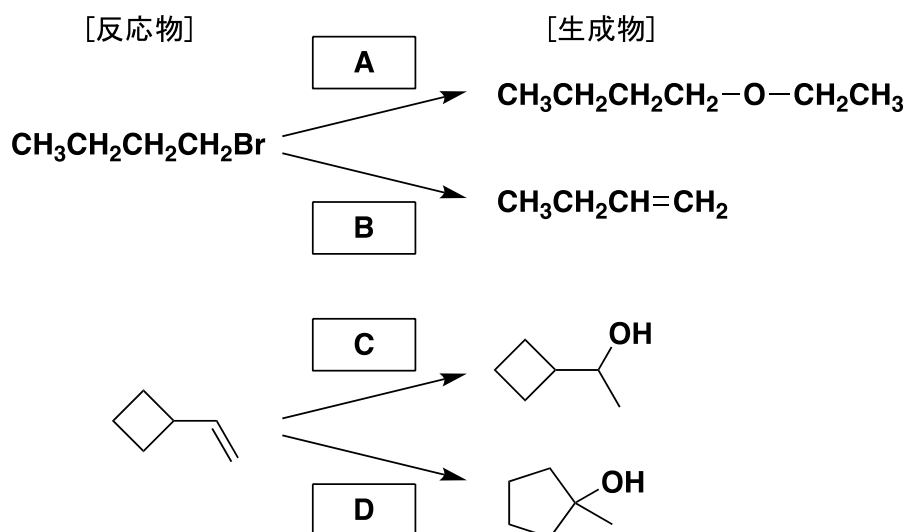
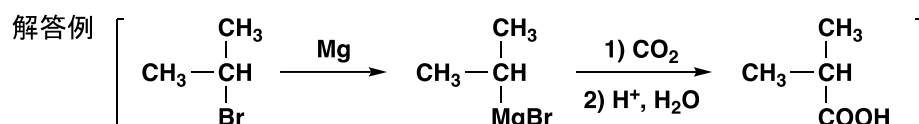


図 規格化濃度 y の時間 t (任意単位) 依存性

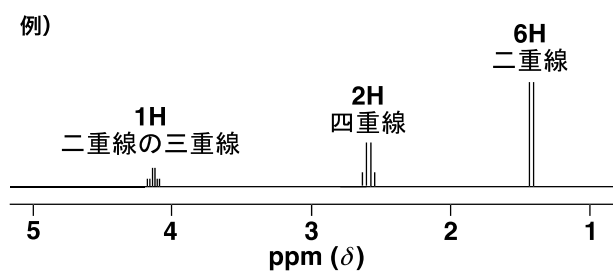
② 有機化学

1. 以下の設問に答えよ。

(1) 下記の反応物から生成物が生成する各反応について、空欄 **A**~**D** に適した試薬等を、解答例にならって示せ。なお、反応は多段階のこともある。また、**D** を用いた反応の機構を示せ。

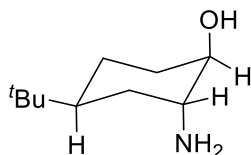


(2) 1,2-ジクロロプロパン (ラセミ体) の水素核磁気共鳴 (^1H NMR) スペクトル (重クロロホルム中、 30°C) の概略を、下図の例にならい、化学シフト、積分比、スピン-スピン分裂のパターンがわかるように示せ。なお、スピン-スピン分裂については、分裂パターンの図を正確に書く必要はなく、「二重線の三重線」のような説明をつければよい。

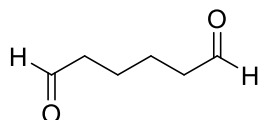


2. 以下の設問に答えよ。

- (1) 下記の化合物を酸性条件下で、 NaNO_2 と反応させた。その後、加熱すると、生成物が得られた。アミノ基とヒドロキシ基の立体配置に注意し、中間体と最終生成物の化学構造式を記せ。また反応の機構を示せ。



- (2) 下記に示したヘキサンジアルの希薄溶液を塩基の水溶液とともに加熱すると、環状の生成物が得られた。中間体と最終生成物の化学構造式を記せ。また反応の機構を示せ。



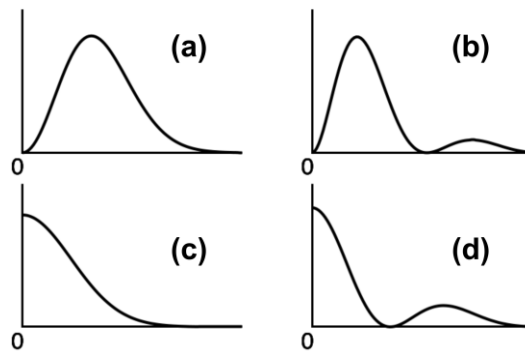
③ 高分子科学

1. 主鎖の炭素-炭素単結合の数（主鎖結合数）が n であるポリメチレン分子モデルを考える。炭素-炭素単結合の結合長を b 、結合角を θ として以下の設問に答えよ。

- (1) $n = 100$ のモデル分子がオールトランスの伸びきり鎖形態をとるとき、両末端間距離 R を b と θ を用いて表せ。ただし、両末端の水素原子は無視し、両末端の炭素原子間距離で近似できるとする。
- (2) $n = 100$ のモデル分子の一端から順に主鎖の炭素原子の結合ベクトルに $1, 2, \dots, 100$ と番号を付ける（ i 番目の結合ベクトルを \mathbf{b}_i と表記する。 $|\mathbf{b}_i| = b$ ）。モデル分子を内部回転角 θ が全ての値を等確率でとれる自由連結鎖と仮定して、両末端間ベクトル \mathbf{R} を \mathbf{b}_i を用いて表し、平均二乗両末端間距離 $\langle R^2 \rangle$ を表す式を導出方法とともに示せ。さらに $\langle R^2 \rangle^{1/2}$ が設問（1）の結果の何倍となっているか求めよ。
- (3) n が十分に大きい自由連結鎖の場合、 \mathbf{R} の確率密度関数 $W(\mathbf{R})$ は次の式で表すことができる（ π は円周率）。

$$W(\mathbf{R}) = \left(\frac{3}{2\pi nb^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3R^2}{2nb^2}\right)$$

\mathbf{R} の絶対値 R の確率密度関数 $W'(R)$ は、 R を横軸に、 $W'(R)$ を縦軸にとったとき図(a)~(d)の中のどれに近い記号で答え、選んだ理由を述べよ。



2. 以下の設問に答えよ。

- (1) ラジカル重合に比べ、イオン重合では重合挙動に対する溶媒効果が大きい。その理由を記せ。
- (2) 一般に、ビニル化合物の付加重合は発熱反応である。その理由を、以下の表に示す結合エネルギーを用いて、熱力学的観点から説明せよ。

表 C-C 結合および C=C 結合の結合エネルギー

結合	結合エネルギー / kJ mol ⁻¹
C-C 結合	348
C=C 結合	612

- (3) 開環重合では、一般に、重合前後で結合の種類や総数は変化しない。それにも関わらず、開環重合が発熱を伴って進行する理由を記せ。

3. 次の文章を読んで、以下の設問に答えよ。

スチレン (M_1) を、3 種のモノマー (M_2 : 1,3-ブタジエン、無水マレイン酸、メタクリル酸メチル) とそれぞれラジカル共重合したところ、各系で得られたモノマー反応性比 (r_1, r_2) 及びその積 ($r_1 \times r_2$) は、下表に示す値となった。

表 スチレンとのラジカル共重合におけるモノマー反応性比

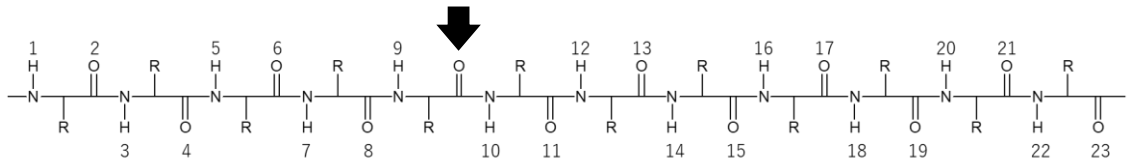
M_2	r_1	r_2	$r_1 \times r_2$
1,3-ブタジエン	0.78	1.39	1.08
無水マレイン酸	0.04	~0	~0
メタクリル酸メチル	0.52	0.46	0.24

- (1) 横軸をモノマー中の M_1 の割合 (モル分率)、縦軸を共重合体中の M_1 の割合 (モル分率) としたときの各系の共重合組成曲線の概略図をそれぞれ示せ。
- (2) それぞれの系において、等モルの M_1 と M_2 を用いたときに、重合初期に生成した共重合体の構造 (モノマーの配列) の特徴を記せ。

④ 生物化学

1. 以下の設問に答えよ。

- (1) 下の図はタンパク質の一部を平面的に表した図である。この領域が α ヘリックスを形成した場合、矢印で示す酸素がどの原子と水素結合を形成するか。結合する原子の番号を記せ。なお、図中のRはアミノ酸の側鎖を表す。



- (2) タンパク質の二次構造はアミノ酸配列から概ね予測することができる。以下に示すアミノ酸配列はそれぞれ α ヘリックス、 β シートを形成すると予想できる。下の配列をそれぞれ解答用紙に書き写し、すべての疎水性残基を○で囲め。また、なぜその配列から対応する二次構造を予測できるか記述せよ。

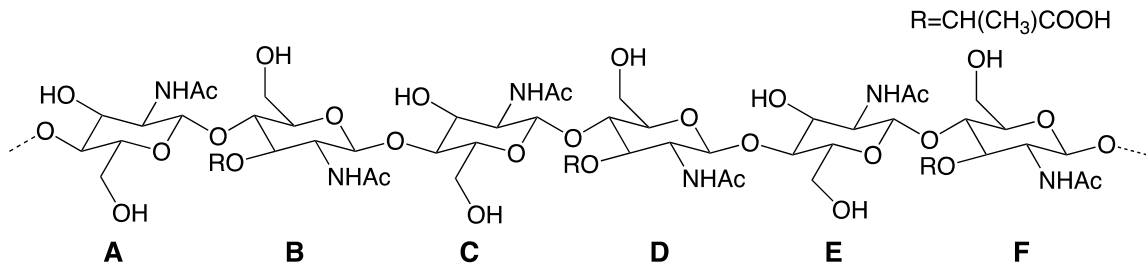
DAKRLNEIQKLTDEF : α ヘリックス

AEITISASGDVNLE : β シート

- (3) タンパク質の三次構造及び四次構造とは何か。それぞれについて簡潔に説明せよ。

2. 次の文章を読んで、以下の設問に答えよ。

酵素は特定の基質分子に結合して、共有結合の形成や切断に必要な活性化エネルギーを ア し反応を触媒する。多くの酵素の活性部位では、折り畳まれた形になっているタンパク質から突き出たアミノ酸側鎖が、反応の遷移状態を経やすいように配置されている。例えば、リゾチームの活性部位では、次の a)~e) の反応メカニズムに従って下図に示す基質多糖分子にある共有結合が切断される。



- リゾチームは細菌細胞壁の六糖部分 (**A~F** 環) に結合し、そのとき **D** 環のコンフォメーションが イ 型にひずむ。
- Glu35 のプロトンが **D** 環と **E** 環をつなぐ O 原子に移り C-O 結合が切れて、共鳴安定化したオキソニウムイオンを形成する。この ウ 電荷を持つイオンは、近くで エ 基を有する Asp52 が オ 電荷を持つことで安定化する。**E** 環を含む生成物は離れる。
- Asp52 の エ 基が **D** 環の C を求 カ 攻撃し共有結合したグリコシル酵素中間体を生じる。
- はじめ **E** 環がいた場所に水分子が入る。
- 共有結合中間体が Glu35 の助けで加水分解され、活性部位が再生する。

酵素が反応を触媒する速度は、基質との遭遇、生成物の形成および拡散の速度に依存する。(あ) 簡単な酵素反応では酵素(E)は特定の基質分子(S)および生成物(P)との間で $E+S \rightleftharpoons ES \rightarrow EP \rightleftharpoons E+P$ の式に従うことが多いが、これらの反応速度は酵素によって大きく違う。酵素の活性部位には (い) 競合阻害剤も基質も結合できるが、両方同時には結合できない。

- (1) 空欄に適切な語句を以下の語句から選び記せ。
[酸、中、塩基、電子、核、高く、低く、正、負、イス、舟、半イス、カルボキシ、アミノ]
- (2) 下線 (あ) に関して、**P** が高濃度になると酵素活性を阻害することがよくある。その名称と作動理由を述べよ。
- (3) 下線 (い) に関して、一般的な初速度 v を基質濃度 $[S]$ に対してプロットしたグラフを競合阻害剤があるときとないときで区別して描き、基質の濃度を増すと競合阻害剤による阻害を克服できることを説明せよ。
- (4) 下線 (い) に関して、 $1/v$ を $1/[S]$ に対してプロットする一般的な二重逆数プロットを競合阻害剤があるときとないときで区別して描き、反応の最大反応速度 V_{\max} は競合阻害剤が存在しても変化しないことを説明せよ。