

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

2023年10月入学 並びに 2024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 10 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左上に記入せよ。

① 物理化学

1. 次の文章を読んで、以下の設問に答えよ。

高度による大気圧の変化から、地球上の大気分子について高さ方向の分子数の分布を考えてみよう。大気を理想気体とみなし、温度を T 、重力加速度を g 、Avogadro 数を N_A 、気体定数を R として、地面に垂直な断面積 S の筒中の大気を考える。高さ z での大気密度を ρ 、圧力を p とすると、海面からの高さ z と高さ $z+dz$ での大気の重力による圧力差 dp は、高さ変化 dz を用いて、

$$dp = \boxed{\text{(あ)}} \quad (1)$$

と表される。

大気分子 1 mol の平均質量を M とすると、 ρ は M を用いて、

$$\rho = \boxed{\text{(い)}} \quad (2)$$

と書けるので、 dp/p は dz を用いて、

$$dp/p = \boxed{\text{(う)}} \quad (3)$$

と表される。

$z=0$ で $p=p_0$ として式(3)を積分すると、 p/p_0 は z を用いて、

$$p/p_0 = \boxed{\text{(え)}} \quad (4)$$

と表される。

式(4)を Boltzmann 定数 k_B 、大気分子 1 個の平均質量 m を用いて書くと、

$$p/p_0 = \boxed{\text{(お)}} \quad (5)$$

と表される。

ここで、筒内における高さ z での薄層中の大気分子数を N 、同体積での $z=0$ での大気分子数を N_0 とし、高さ z における重力ポテンシャルエネルギー E_p を用いると、

$$N/N_0 = \boxed{\text{(か)}} \quad (6)$$

である。したがって、大気分子の高さ方向の分布は Boltzmann 分布になる。

(1) 空欄に適切な式を記せ。

(2) 1 mol の大気の質量を $0.029 \text{ kg mol}^{-1}$ 、温度を 290 K 、重力加速度を 9.8 m s^{-2} 、気体定数を $8.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、平均海面高における大気圧を 101 kPa とする。飽和水

蒸気圧表を参考にし、標高 2500 m におけるおよその水の沸点を求めよ。導出過程も記せ。ただし、 $e^x = 1 + x$ と近似して良い。

飽和水蒸気圧表

温度 / °C	圧力 / kPa
40	7.38
45	9.58
50	12.34
55	15.74
60	19.92
65	25.01
70	31.16
75	38.55
80	47.36
85	57.80
90	70.11
95	84.53
100	101.33
105	120.80
110	143.27
115	169.06
120	198.54

2. 単原子理想気体に関する以下の設問に答えよ。 T は温度、 k_B は Boltzmann 定数、 h は Planck 定数、状態 i のエネルギーを ε_i とすると、縮退がない時の分子分配関数 q は一般に

$$q = \sum_i e^{-\beta\varepsilon_i} \quad \left(\beta = \frac{1}{k_B T}\right) \quad (1)$$

と表される。また、体積 V 中の理想気体の並進の分子分配関数 q_t を計算すると

$$q_t = V \left(\frac{2\pi m}{h^2\beta}\right)^{\frac{3}{2}} \quad (2)$$

と表される。ここで m は理想気体 1 分子の質量である。

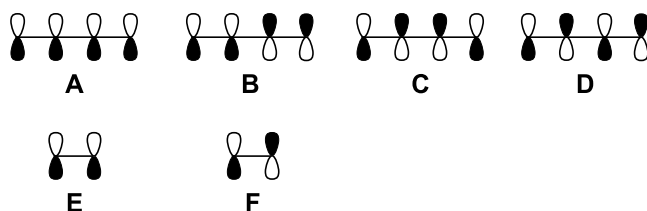
このとき、理想気体 1 分子のエネルギーの期待値 $\langle\varepsilon\rangle$ が $\frac{3}{2}k_B T$ となることを示せ。

② 有機化学

1. 次の文章を読んで、以下の設問に答えよ。

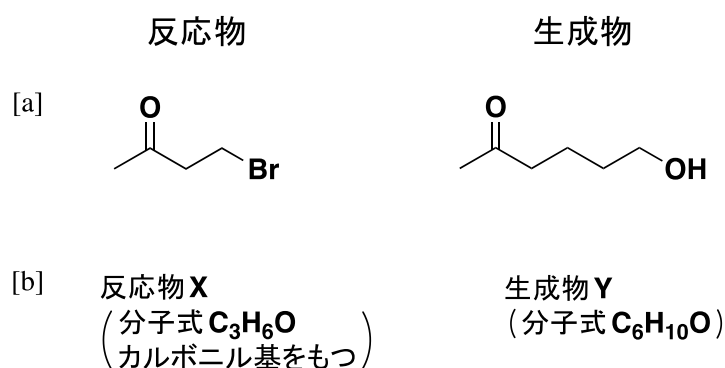
(あ)1,3-ブタジエンとエテンの混合物を加熱すると Diels-Alder 反応が進行し、シクロヘキセンを生成する。一方、(い)シクロペンタジエンは室温で Diels-Alder 反応が進行し二量体を生じる。これらの反応機構は、分子軌道を考えることで合理的に説明できる。

1,3-ブタジエンの π 電子構造は4つの p 軌道から4つの π 分子軌道 **A**~**D** をつくることによって表される(下図、図中の白と黒は軌道の位相の違いを示している)。エテンも同様に2つの π 分子軌道 **E**、**F** で表される。

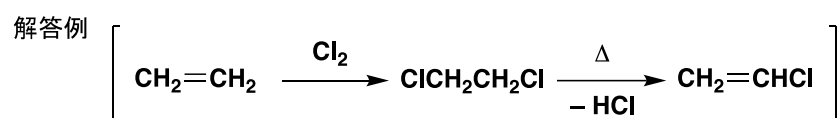


- (1) π 分子軌道 **A**~**D** をエネルギー準位が低い方から順に並べて示せ。
- (2) 下線部 (あ) の反応では π 分子軌道 **B** と **F** が主に関与すると考えられる。上に示した π 分子軌道の図を用いて、軌道の位相と立体構造がわかるように2分子の軌道が相互作用している状態を図示せよ。ただし、結合角、ねじれ角、分子の配向は適切に変更すること。
- (3) 下線部 (あ) の反応収率は高くないが置換基を導入することで収率が向上する。どのような置換基をどちらの分子に導入すればよいか、分子軌道のエネルギー準位と関連させて説明せよ。
- (4) 下線部 (い) で二量化しやすい理由を遷移状態と関連付けて説明せよ。
- (5) 下線部 (い) の主生成物を立体構造がわかるように構造式で示せ。

2. 下記の反応物から生成物が得られる各反応について、以下の設問に答えよ。



(1) 反応 [a] について、反応に適した試薬等を、解答例にならって示せ。



(2) 反応 [b] では、2分子の反応物 **X** (分子式 C_3H_6O 、カルボニル基をもつ) から1分子の生成物 **Y** (分子式 $C_6H_{10}O$) が生成する。生成物 **Y** の水素核磁気共鳴 (^1H NMR) スペクトルでは次のようなシグナルが観測された。生成物 **Y** の構造を示せ (立体構造は考慮しなくてよい)。

生成物 **Y** の ^1H NMR [(CH_3) $_4\text{Si}$ 基準、 CDCl_3 中] : δ (ppm) 9.32 (1H, 一重線), 6.43 (1H, 三重線), 2.30 (2H, 多重線), 1.68 (3H, 一重線), 1.05 (3H, 三重線)

(3) 反応 [b] について、反応物 **X** から生成物 **Y** が生成する反応機構を、用いる試薬・反応条件等とともに示せ。

③ 高分子科学

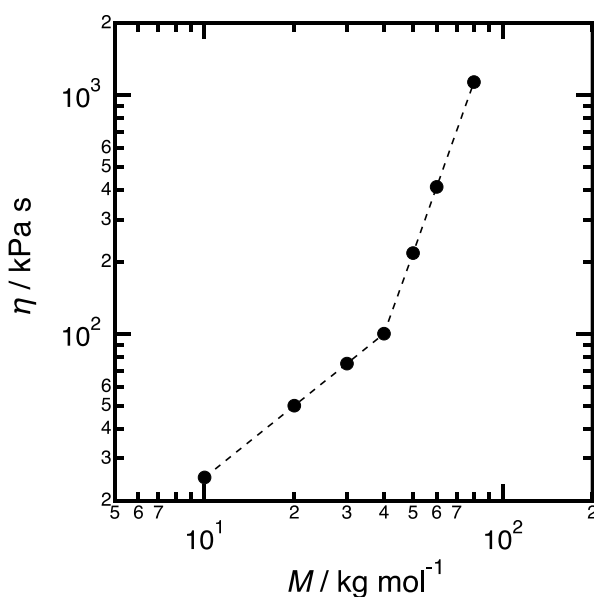
1. 次の文章を読んで、以下の設問に答えよ。

ある高分子量の高分子 A (密度 1.0 g cm^{-3}) について、分子特性を調べるために分子切断を行って試料 B を得た。試料 B を分子量分別し、No.1~7 の画分 (フラクション) に分け、各画分を分析した結果を以下の表に示す。また、グラフは熔融粘度 η をモル質量 M に対してプロットしたものである。

解答にあたっては、各画分は単分散高分子とみなしてよい。また、気体定数 $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とし、有効数字を 2 桁として解答せよ。

画分	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7
重量* : w_i / g	60	70	60	40	40	30	16
モル質量 : $M / \text{kg mol}^{-1}$	10	20	30	40	50	60	80
平均二乗両末端間距離† : $\langle R^2 \rangle / \text{nm}^2$	40	80	120	160	200	240	320
熔融粘度‡ : $\eta / \text{kPa s}$	25	50	75	100	218	413	1130
ガラス転移温度: T_g / K	373	373	373	373	373	373	373

*試料 B 中における各画分の重量 †シクロヘキサンを溶媒とし、無限希釈での値
‡温度 500 K での値



- (1) 高分子を分子量分別する方法について、例を一つ挙げて具体的に説明せよ。
- (2) 試料 B の数平均分子量 M_n と重量平均分子量 M_w を求めよ。
- (3) シクロヘキサン中での高分子 A の形態の特徴を説明せよ。
- (4) シクロヘキサン中での画分 No.1 と No.7 の固有粘度 $[\eta]$ の比を推定せよ。
- (5) 高分子 A のからみ合い点間分子量 M_e を推定せよ。
- (6) 温度 500 K における画分 No.7 の緩和時間 τ を推定せよ。
- (7) 高分子 A にもっとも近い物性を示すものを以下から選び、記号で答えよ。
(a)ポリエチレン (b)ポリブタジエン (c)ポリスチレン (d)セルロース

2. 以下の設問に答えよ。必要に応じて、下表に示す不飽和化合物の Alfrey-Price の $Q-e$ 値を用いよ。

不飽和化合物	Q	e
イソブチルビニルエーテル	0.030	-1.27
酢酸ビニル	0.026	-0.88
スチレン	1.00	-0.80
α -シアノアクリル酸メチル	4.91	0.91
無水マレイン酸	0.86	3.69

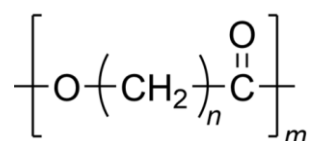
Polymer Handbook; 4th ed.; Wiley & Sons: New York, 1999.

- (1) イソブチルビニルエーテルと無水マレイン酸とのラジカル共重合を行うと、どのような共重合体得られるか。理由とともに答えよ。
- (2) 酢酸ビニルとスチレンとのラジカル共重合を行った場合、ほぼスチレンのみが重合した。その理由を答えよ。
- (3) 水を開始剤として α -シアノアクリル酸メチルを重合するとポリマーが得られた。その理由を重合の機構とともに答えよ。

3. 次の文章を読んで、以下の設問に答えよ。

ω -ヒドロキシ酸 $[\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}]$ の重縮合を試みた。その結果は、 n に依存し、 $n \geq 5$ でポリエステルが生成した。

- (1) $n=1 \sim 3$ のときには重縮合は進行しなかった。その理由を n に応じて、それぞれ記せ。
- (2) $n=1$ および 2 のときに、下記の繰り返し構造をもったポリエステルを得る方法をそれぞれ記せ。



④ 生物化学

1. タンパク質およびタンパク質を構成するアミノ酸について、以下の設問に答えよ。

- (1) 以下に挙げるアミノ酸のうちで、折りたたまれた球状タンパク質分子の内側に存在する頻度が高いと予想されるものはどれか。外部に露出する頻度が高いと予想されるものはどれか。それぞれのアミノ酸を、球状タンパク質分子の内側に存在する頻度が高いと予想されるもの、外部に露出する頻度が高いと予想されるものに分類せよ。また、それぞれについて、なぜそのように予想されるか理由を述べよ。

セリン、リン酸化セリン、ロイシン、グルタミン、リシン、
フェニルアラニン、バリン、シスチン

- (2) N末端やC末端のアミノ酸は、多くの場合、球状タンパク質の分子内部に存在するか分子外部に露出するか、いずれであるか。理由と合わせて答えよ。
- (3) タンパク質の立体構造は、基本的にはアミノ酸配列によって一義的に決まると言われている。遺伝子操作により全アミノ酸配列の順序が逆になるようなタンパク質を作った場合、元のタンパク質の構造と比べてどのような構造をとると考えられるかを理由と合わせて答えよ。
- (4) 天然のタンパク質の多くは、光学異性体を持たないグリシン以外は L-アミノ酸でできているが、同じアミノ酸配列を持つグリシンとD-アミノ酸からできているタンパク質は、どのような構造的な特徴を持つかを答えよ。
- (5) 大腸菌発現系ではD-アミノ酸から構成されるタンパク質を作ることができない理由を述べよ。

2. タンパク質の分離・精製に使われる、原理の異なる代表的なカラムクロマトグラフィ法を3つ挙げ、それぞれについてタンパク質のどのような特徴・性質により分離・精製されるか、原理を含めて述べよ。

3. 次の文章を読んで、以下の設問に答えよ。

大豆を水に浸してすりつぶし、水を加えて加熱し、こしたものが豆乳である。豆乳に凝固剤として「にがり」を加えて固めた加工食品が豆腐である。豆腐は、製造過程で^(あ)大豆に多く含まれるトリプシンインヒビターを除くようにして作られる。中国などでは、伝統的な豆乳を「豆漿（トウジャン）」とよび、温かい「豆漿」に砂糖を加えたり酢の入った出し汁を加えたりして、朝食の際に食されることが多い。

- (1) 「にがり」の主成分は MgCl_2 である。「にがり」を加えると豆乳が凝固し豆腐ができる化学的な仕組みを説明せよ。
- (2) 豆乳を加熱し液面に形成される膜を竹串などで引き上げたものを湯葉といい、精進料理の食材に用いられる。湯葉の形成には「にがり」が必要ない理由を説明せよ。
- (3) 「豆漿」に酢の入った出し汁を加えたものは「鹹豆漿（シェントウジャン）」と呼ばれる。酢の入った出し汁を加えることで「鹹豆漿」には沈殿物が生じる。その理由を答えよ。
- (4) 高野豆腐などの歯応えのある凍り豆腐は高水分の軟らかな豆腐を凍結・乾燥させて作り、水に戻して使う。元の豆腐に比べて歯応えが変わる理由を説明せよ。
- (5) 下線(あ)に関して、トリプシンインヒビターを取り除く必要があるのはなぜか。また、具体的にどのステップがインヒビター除去の作業に相当するのか、その理由を含めて説明せよ。