

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
令和2年10月入学並びに令和3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

(15 : 00 ~ 16 : 00)

(表紙を含めて9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。

①物理化学

1. 次の文章を読んで、以下の設問に答えよ。Planck 定数 $h = 6.6 \times 10^{-34}$ Js、Avogadro 定数 $N_A = 6.0 \times 10^{23}$ mol⁻¹、Boltzmann 定数 $k_B = 1.4 \times 10^{-23}$ JK⁻¹ とし、絶対温度を T で表す。また $\int_0^\pi \sin^2 x dx = \pi/2$ である。有効数字 2 桁で答えよ。

一次元の箱形ポテンシャル $U(x)$ がある。 $0 < x < a$ の範囲内では $U(x) = 0$ 、その外側では $U(x) = +\infty$ である。このポテンシャルに閉じ込められている質量 m の粒子について、式(1)の一次元の Schrödinger 方程式を解くと、規格化された固有関数 $\psi_n(x)$ とエネルギー E_n が式(2)と式(3)のように得られる。

$$\left[-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \frac{d^2}{dx^2} + U(x) \right] \psi(x) = E\psi(x) \tag{1}$$

$$\psi_n(x) = \boxed{\text{ア}} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \tag{2}$$

$$E_n = \frac{\hbar^2 n^2}{8ma^2} \tag{3}$$

ここで n は量子数で、正の整数である。

つぎに、一辺が a の立方体内の粒子を考える。立方体の内部 ($0 < x < a$, $0 < y < a$, $0 < z < a$) ではポテンシャル $U(x, y, z) = 0$ 、外部では $U(x, y, z) = +\infty$ の条件で、式(4)の三次元の Schrödinger 方程式を解くと、式(5)の規格化された固有関数 $\psi_{n_x, n_y, n_z}(x, y, z)$ と式(6)のエネルギー E_{n_x, n_y, n_z} が得られる。

$$\left[-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + U(x, y, z) \right] \psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z) \tag{4}$$

$$\psi_{n_x, n_y, n_z}(x, y, z) = \boxed{\text{イ}} \sin\left(\frac{n_x \pi x}{a}\right) \sin\left(\frac{n_y \pi y}{a}\right) \sin\left(\frac{n_z \pi z}{a}\right) \tag{5}$$

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\hbar^2}{8ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \tag{6}$$

ここで n_x 、 n_y 、 n_z は量子数で、正の整数値をとる。式(6)より、複数の n_x 、 n_y 、 n_z の組み合わせが同じエネルギー値を取り得ることが分かる。最低エネルギー準位には 1 通りの組み合わせが対応するが、6 番目のエネルギー準位には $\boxed{\text{ウ}}$ 通りの組み合わせが対応する。また、 $n_x = 2$ 、 $n_y = 2$ 、 $n_z = 1$ のとき、粒子の物質波の波長は $\boxed{\text{エ}}$ である。

いま、図1に示すように、量子数 n_x 、 n_y 、 n_z を3つの軸とした直交座標の点によって量子状態を表す。

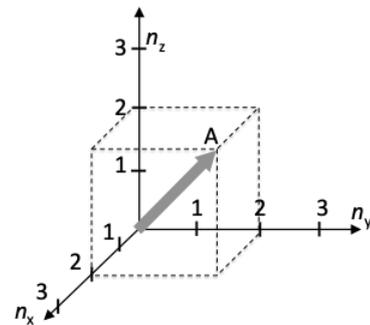


図 1

例えば図 1 中の A 点は、 $n_x = 2$ 、 $n_y = 2$ 、 $n_z = 2$ で指定される量子状態に対応している。図 1 中で、原点から点 (n_x, n_y, n_z) までのベクトルの絶対値を R とすると、粒子のエネルギーは R を用いて オ と表される。また、粒子速度 v は R を用いて カ と表すことができる。

原子量 40 の単原子分子アルゴンが一辺 10 cm の立方体の三次元箱型ポテンシャル内にあるとき、 $h^2/8ma^2$ の値は キ J である。一方、室温付近の 300 K における 1 分子当たりの並進エネルギーは、 ク J である。従って、図 1 の n_x 、 n_y 、 n_z が指定する状態は室温では連続的分布として取り扱うことができる。分子は各状態に Boltzmann 分布すること、また R と速度 v の間に カ の関係があることを想定すると、速度 v と $v + dv$ の範囲にある分子数 dN は、分子質量 m 、絶対温度 T の時、速度 v について式 (7) の依存性を示す。

$$dN \propto \text{input type="text"/> ケ \exp(-\text{input type="text"/> コ) dv \quad (7)$$

式 (7) より、 dN が最大値を示す速度 v_{\max} は、式 (8) のように分子の質量 m と絶対温度 T により決まることが導かれる。

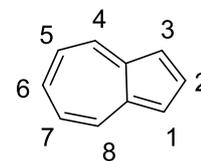
$$v_{\max} = \text{input type="text"/> サ \quad (8)$$

- (1) 本文中の に適切な語句、式、数値を記せ。式や数値は導出過程を簡単に示せ。
- (2) v_{\max} は、エネルギー等分配則から得られる速度 v_{ave} と同じかどうかについて、理由とともに答えよ。

② 有機化学

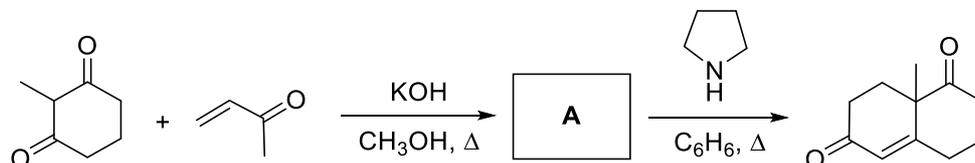
1. 次の文章を読んで、以下の設問に答えよ。

アズレン（右図）の誘導体であるグアイアズレン（1,4-dimethyl-7-isopropylazulene）は、天然物由来の濃青色の化合物である。スルホン化により水溶性を高めたグアイアズレンスルホン酸ナトリウム（通称：アズレンスルホン酸ナトリウム）は医薬品として知られ、うがい薬などに利用されている。



- (1) アズレンは芳香族であり、2つの環で電荷が分離した構造を含めると多くの共鳴構造が書ける。アズレンの共鳴構造を4つ以上示せ。
- (2) グアイアズレンスルホン酸ナトリウムの構造式を示せ。
- (3) 設問(2)で解答した構造が正しいと考えた理由を、設問(1)で示した共鳴構造をもとに述べよ。

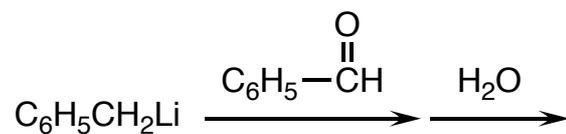
2. 次の反応式に関する以下の設問に答えよ。



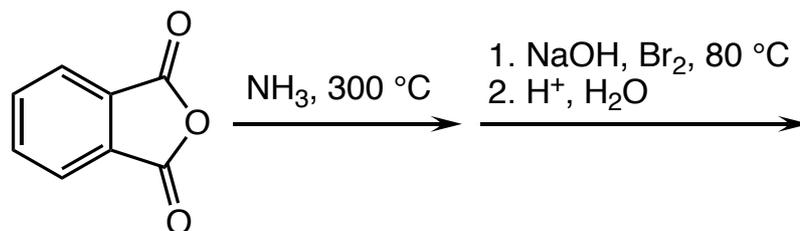
- (1) 化合物 **A** の構造式を示せ。
- (2) ピロリジン（アザシクロペンタン）の主な役割を反応機構に関連させて具体的に2つあげて論ぜよ。重要な中間体は図示すること。
- (3) 最終生成物は、反応混合物を濃縮後、ジエチルエーテルで抽出して単離する。抽出の段階で行うべき操作は何か。具体的な目的とともに簡潔に示せ。

3. 以下の反応の主要な生成物の化学構造式を示すとともに、電子の移動を示す矢印を用いて反応機構を示せ。

(1)

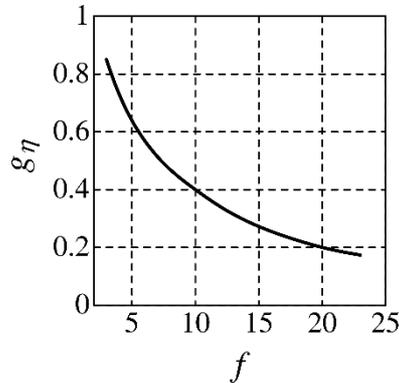


(2)



③ 高分子科学

1. ある高分子について、同一分子量における星型鎖と直鎖の固有粘度の比 g_η は分子量によらず、星型鎖の腕の本数 f と下図の関係がある。以下の設問に答えよ。



- (1) $f=10$ の星型高分子試料のサイズ排除クロマトグラフィ (SEC) 測定から得られた溶出曲線は、重量平均モル質量 M_w が 200 kg/mol の直鎖高分子試料から得られた溶出曲線とほとんど同一であった。この星型高分子試料の M_w を求めよ。
- (2) f と M_w が未知である星型高分子試料について、 f と M_w を実験的に決定したい。必要な手法を理由と共に示せ。ただし任意の M_w の直鎖高分子が入手可能であるとする。

2. 右図は、粘弾性を表す力学モデルの 1 つである。このモデルでは、バネとダッシュポットが直列に連結されている。バネは弾性率 G の弾性体として作用し、ダッシュポットは粘性率 η の粘性体として作用する。このモデルに関する以下の設問に答えよ。なお、応力を σ 、ひずみを γ で表し、さらにバネのひずみを γ_s で、ダッシュポットのひずみを γ_d で表す。また、時間を t で表す。



- (1) このモデルの名称を答えよ。
- (2) σ と γ_s 、および σ と γ_d の関係を示せ。
- (3) このモデルの構成方程式は次の式(1)で表されることを示せ。

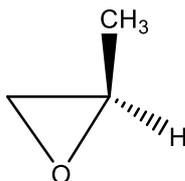
$$\frac{d\gamma(t)}{dt} = \frac{1}{G} \frac{d\sigma(t)}{dt} + \frac{1}{\eta} \sigma(t) \quad (1)$$

- (4) 式(1)を解き、このモデルの緩和弾性率 $G(t)$ を求めよ。なお、応力緩和実験では、 $t > 0$ では $\frac{d\gamma(t)}{dt} = 0$ であることを利用してよい。
- (5) $G = 100 \text{ Pa}$ 、 $\eta = 20 \text{ Pa s}$ とした場合、このモデルの緩和時間 τ を求めよ。

3. アニオン重合に関する以下の設問に答えよ。

- (1) アニオン重合の開始剤の中で、スチレンの重合の開始は困難であるが、それより重合性が高いアクリロニトリルの重合を開始する開始剤を1つあげよ。
- (2) アニオン重合において、水を開始剤にして重合するモノマーの例を化学構造式で1つ示せ。
- (3) 一般に、モノマーの重合性と $Q-e$ 値には関連性がある。設問(1)、(2)中に取り上げられた3種のモノマーについて、アニオン重合性と e 値の関係を簡単に説明せよ。

4. 光学活性なプロピレンオキシド(下図)からポリマーを合成するとき、モノマーの不斉炭素の立体化学が保持される場合と保持されない場合がある。それぞれの反応機構を示して、ポリマーの立体化学が異なる理由を説明せよ。



④ 生物化学

1. 次の文章を読んで、以下の設問に答えよ。

DNA が二重らせん構造をとることは、1950 年代に ア 法によって証明された。この DNA の 2 本鎖は、(あ) 互いの塩基の間にできた水素結合でつながっている。ただし、塩基はランダムに対合するのではなく、A は必ず T と、G は必ず C と対をつくる。このような塩基対形成のおかげで、2 本鎖の DNA は互いに相補的なヌクレオチド配列をもち、細胞は DNA を複製したり イ したりすることができる。

DNA の二重らせん構造中では、2 本の DNA 鎖は塩基間にできた多数の水素結合によってしっかりと結びついている。そのため、熱エネルギーで 2 本鎖を分離させるには、100 °C 近くの温度にしなければならない。一方で鋳型として使うためには、まず二重らせんをほどく必要がある。

細胞中で DNA 複製を始めるには、ウ と呼ばれる特別な塩基配列に結合する開始タンパク質が重要で、これが 2 本鎖を引き離し塩基間の水素結合を切る。水素結合は多数まとまって全体の DNA 二重らせん構造を安定化しているが、水素結合はそれほど強い結合ではなく、一度に数塩基程度の短い DNA 領域であれば、分離するのにそれほど大きなエネルギーを必要としない。そのため、二重らせんは開始タンパク質によって常温で簡単にほどける。開始タンパク質が ウ の DNA に結合して、その部分の二重らせんが開くと DNA 複製に関わるタンパク質が集まる。その中でも中心的に働くのが (い) DNA ポリメラーゼ である。

細胞が生存し増殖できるのは、自身の遺伝情報を正確に複製することができるからであるが、(う) 電離放射線や紫外線などが照射されると損傷を受けることもある。そのため、細胞には (え) DNA の損傷をすぐにイする様々なきみが備わっている。

- (1) 空欄に最も適切な語句を埋めよ。
- (2) 下線部 (あ) に関して、水素結合した塩基対と糖-リン酸の各領域は、それぞれ二重らせん構造の内側にあるか、外側にあるかを答えよ。また、その結果起こる二重らせん構造の静電的な特徴を記せ。
- (3) 下線部 (い) が働く DNA 複製反応において、通常のアデオキシチミン三リン酸 (dTTP) の代わりに、その 10% をジデオキシチミン三リン酸 (ddTTP) に置き換えて実験したとき、どのような生成物が生じるか、その理由と共に答えよ。また、その結果どのようなことがわかるか。次に、同じ条件で ddTTP の代わりに、ジデオキシチミン-リン酸 (ddTMP) を用いたときに結果はどう変わるか答えよ。

- (4) 下線部 (う) に関して、紫外線によって隣り合ったピリミジン塩基間に損傷が生じやすいことが知られている。どの塩基にどのような化学変化が起きやすいかを説明せよ。
- (5) 下線部 (え) に関して、脱プリン反応により変異が入った場合に用いられるしくみについて簡単に説明せよ。
- (6) 下線部 (え) に関して、DNA の 2 本鎖が切断される損傷を受けた場合に用いられるしくみを 2 つ答えよ。

2. 一般的なタンパク質を構成する 20 種類のアミノ酸の中で、次に示すそれぞれの項目に当てはまるアミノ酸の名称を 1 つずつあげ、その化学構造式を示せ。ただし、立体化学は問わない。

- (1) 280 nm 付近のモル吸光係数が一番大きい。
- (2) 翻訳後修飾により N-結合型オリゴ糖が付加される場合がある。
- (3) ジスルフィド結合を形成できる。
- (4) シス型ペプチド結合をもっとも形成しやすい。
- (5) 側鎖の pK_a が 6 付近である。
- (6) 開始コドン (AUG) でコードされる。

3. 次の文の正誤を答えよ。間違っている場合にはその理由を記せ。

- (1) タンパク質の変性とは一次構造が壊れることによる。
- (2) α ヘリックスと β シートがタンパク質の二次構造として広くみられるのは側鎖間の相互作用のためである。