

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

2025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 : 30 ～ 16 : 30)

(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。

原子軌道の線形結合法では、水素分子イオン H_2^+ の分子軌道は、 σ_{1s} 軌道（結合性軌道）と σ_{1s}^* 軌道（反結合性軌道）からなり、それらの波動関数 ψ_1 および ψ_2 は次のように表される。

$$\psi_1 = C_1(\phi_A + \phi_B), \psi_2 = C_2(\phi_A - \phi_B) \quad [1]$$

ここで、 ϕ_A と ϕ_B は水素原子の規格化された波動関数で、 C_1 および C_2 は規格化定数である。また、 H_2^+ のエネルギーを決めるハミルトニアンを $\hat{H}$ とすると、次式により 2 つの分子軌道関数に対するエネルギー E_1 および E_2 が定まる。

$$\hat{H}\psi_1 = E_1\psi_1, \hat{H}\psi_2 = E_2\psi_2 \quad [2]$$

なお、重なり積分 S 、クーロン積分 α 、および共鳴積分 β を次のように定義する。

$$S = \int \phi_A \phi_B^* d\tau = \int \phi_A^* \phi_B d\tau \quad [3]$$

$$\alpha = \int \phi_A^* \hat{H} \phi_A d\tau = \int \phi_B^* \hat{H} \phi_B d\tau \quad [4]$$

$$\beta = \int \phi_A^* \hat{H} \phi_B d\tau = \int \phi_B^* \hat{H} \phi_A d\tau \quad [5]$$

ここで、波動関数に付した*記号は複素共役を、 $\int \dots d\tau$ は全空間での積分を意味する。

- (1) σ_{1s} 軌道と σ_{1s}^* 軌道の違いを、2 つの陽子間における電子の存在確率という観点から説明せよ。
- (2) 規格化定数 C_1 および C_2 を、 S を用いて表せ。その導出過程も示すこと。
- (3) E_1 および E_2 を、 α 、 β 、および S を用いて表せ。その導出過程も示すこと。
- (4) H_2^+ と H_2 分子の結合次数をそれぞれ示せ。
- (5) 第 2 周期の等核 2 原子分子では、それぞれの原子の原子価殻軌道 ($2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$) から 8 つの分子軌道 ($\sigma_{2s}, \sigma_{2s}^*, \pi_{2p_x}, \pi_{2p_x}^*, \pi_{2p_y}, \pi_{2p_y}^*, \sigma_{2p_z}, \sigma_{2p_z}^*$) が形成される。基底状態の酸素分子 O_2 の場合、上記分子軌道にそれぞれ電子がいくつ配置されるかを示せ。また、酸素分子 O_2 が常磁性を示す理由をその電子配置に基づき答えよ。
- (6) 窒素分子 N_2 および酸素分子 O_2 の $\sigma_{2s}^*, \pi_{2p_x}, \pi_{2p_y}, \sigma_{2p_z}$ 軌道について、エネルギー準位の大小関係を、それぞれ次の例にならって示せ。

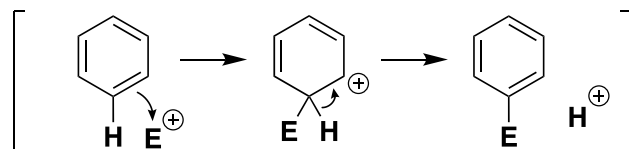
例 $a < b = c < d$

② 有機化学

1. 次の文章を読んで、以下の設問に答えよ。

エタノール ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) 中、(あ)塩基 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$) により臭化 2-フェニルエチル ($\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$) からスチレンが生成する E2 反応は、2 次速度式に従い 1 段階で進行する。一方、別の反応機構として、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ が $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ からプロトンを引き抜いてカルボアニオンが生成し、続いて臭化物イオンが脱離してスチレンが生成する 2 段階の反応 (反応機構 A) も考えられる。しかし、(い) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ を $\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$ (D は重水素) に変えておこなった反応で重水素をもたないスチレンが得られた結果をもとに反応機構 A は否定された。

解答例



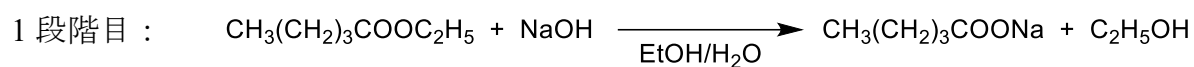
- (1) 下線部 (あ) の反応機構を、解答例にならって電子の動きを表す矢印を用いて示せ。
- (2) 下線部 (い) について、仮に反応機構 A で進行すると、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$ 中での反応では重水素をもたないスチレンに加えて重水素をもつスチレンの生成も推定される。重水素をもつスチレンが生成する推定反応機構を示せ。なお、電子の動きを表す矢印は示さなくてよい。
- (3) 水 / アセトン混合溶媒中、臭化 1-フェニルエチルと水の反応により、分子式 $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$ の生成物が得られた。この反応の反応機構を、解答例にならって電子の動きを表す矢印を用いて示せ。

2. 次の文章を読んで、以下の設問に答えよ。

(あ)ジエチルエーテル溶液として調製した $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ (イリド **A**) を単離することなく (い)シクロヘキサノンを加え還流後、(う)分離・精製することで化合物 **B** を得た。

(1) 下線部 (あ) の溶液はトリフェニルホスフィンから 2 段階の反応を経て調製した。イリド **A** が生成する反応を、下記の解答例にならって具体的な試薬・溶媒および副生成物 (解答例では $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、 NaCl) を含む反応式として示せ。

解答例



(2) 化合物 **B** の構造式を示せ。

(3) 下線部 (い) の反応機構を図示せよ。

(4) 下線部 (う) の方法を注意すべき点がわかるように簡潔に述べよ。

③ 高分子科学

1. 次の文章を読んで、以下の設問に答えよ。

分子量分布のない高分子 A を用いて 3 分岐の星型ポリマーを作製しようとしたところ、A が 3 本結合したもの (A3)、A が 2 本結合したもの (A2)、A が 1 本だけのままのもの (A1) の混合生成物が得られた。この混合物について浸透圧法により測定した分子量は M_P 、静的光散乱法により測定した分子量は M_L であった。A1、A2、A3 の分子量をそれぞれ M 、 $2M$ 、 $3M$ とし、A2、A3 のモル分率をそれぞれ x_2 、 x_3 とする。また、浸透圧法および静的光散乱法で分子量を測定した条件において混合物中の A1、A2、A3 の存在比は変わらないとする。

(1) M_P を x_2 、 x_3 、 M を用いて表せ。導出過程も記せ。

(2) M_L を x_2 、 x_3 、 M を用いて表せ。導出過程も記せ。

(3) x_3 を M 、 M_P 、 M_L を用いて表せ。導出過程も記せ。

2. 次の文章を読んで、以下の設問に答えよ。

格子定数 $a=A$ 、 $b=B$ 、 $c=C$ ($A>B>C$) の直方晶（斜方晶）の領域をもつある結晶性高分子試料に図 1 のように X 線を照射したところ、図 2 のような像が得られた。続いて、この試料を図 3 のように延伸して X 線を照射すると図 4 のような像に変わった。

- (1) 図 2 のような像を何というか。
- (2) 図 2 の像が生じる理由を記せ。
- (3) 引っ張りにより図 4 の像が生じた理由を記せ。
- (4) 延伸軸に平行な格子軸は a, b, c のどれか。
- (5) 延伸した試料に延伸軸の方向から X 線を照射したときにできる像の概略を図示せよ。

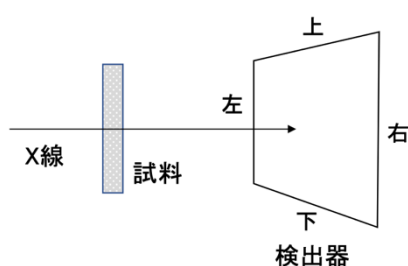


図 1

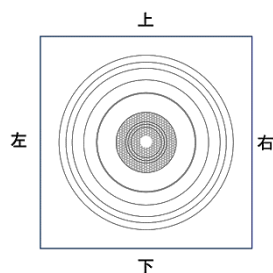


図 2

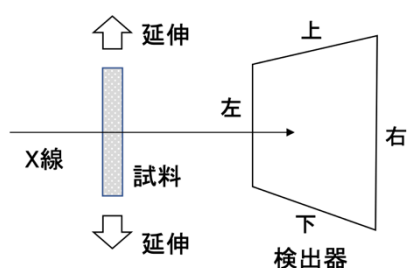


図 3

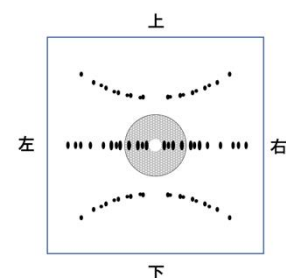


図 4

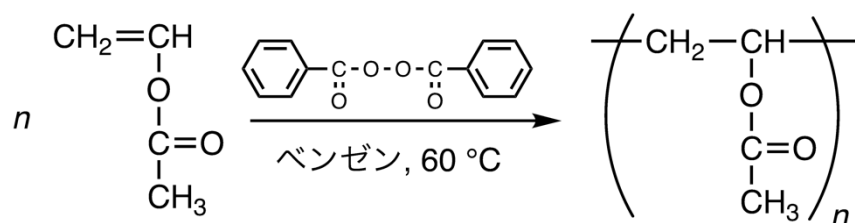
3. 次のポリマーを得るための反応式を例にならって示せ。ただし、開始剤（触媒）は以下の選択肢から選ぶこと。

(1) メタクリル酸メチルとスチレンのモル比 1:1 の統計的（ランダム）共重合体

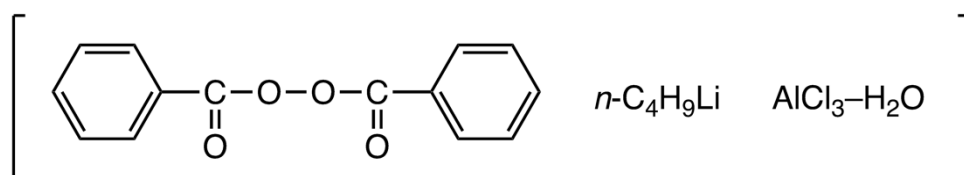
(2) メタクリル酸メチルとスチレンとのブロック共重合体

(3) ポリイソブテン

(例) ポリ酢酸ビニル



[選択肢]



4. 以下の設問に答えよ。

ポリ乳酸は、自然界では加水分解された後に、微生物などにより最終的に二酸化炭素と水にまで分解される生分解性プラスチックである。①乳酸（2-ヒドロキシプロピオン酸）を加熱脱水重合するとオリゴマーしか得られない。しかし、オリゴマーを減圧下加熱分解して環化させると、触媒存在下で容易に重合して高分子量のポリ乳酸になる。乳酸と分子式は同じでも構造式が異なる化合物は、蒸留しようとする②ラジカル重合可能なモノマーに変換される。

(1) 下線部①の一連の反応式を示せ。

(2) 下線部②のモノマーの構造を示せ。

④ 生物化学

1. 次の文章を読んで、以下の設問に答えよ。

酸性側に等電点がある分子量 30,000 の可溶性タンパク質 X を、N 末端側に His タグを、その His タグとタンパク質 X の間にプロテアーゼ切断部位を付加した組換えタンパク質として大腸菌で発現させた。組換えタンパク質を発現させた大腸菌を破碎し、遠心分離して **ア** と **イ** に分けた。遠心分離して得られた **ア** を (あ) 固定化金属イオンアフィニティークロマトグラフィー で精製した。次に、His タグを持つプロテアーゼ (His-PR) を用いて His タグを切り離し、再度、(い) 固定化金属イオンアフィニティークロマトグラフィー で精製した。その後、pH7.0 のバッファーで透析した後、(う) **ウ** イオン交換カラム に吸着させて精製した。最後に、ゲル濾過クロマトグラフィーにより精製した。ゲル濾過クロマトグラフィーの結果、タンパク質 X は推定分子量 60,000 の位置で溶出した。その位置は本来の分子量の溶出位置より **エ** であった。精製した試料の純度を確認するために、精製した試料にドデシル硫酸ナトリウム (SDS) を加えた後、2 つに分け、片方に還元剤を加え、それぞれを加熱し、ポリアクリルアミドゲル電気泳動 (PAGE) を行った。SDS-PAGE の結果、還元剤を加えたものと加えなかったものでは異なる位置にそれぞれ 1 本のバンドが見えた。

(1) 空欄に適切な語句を以下の語群から選び記せ。

[陰、陽、アミノ基、カルボキシ基、前、中、後、沈殿、上清]

(2) 下線部 (あ) および下線部 (い) で用いる代表的な金属元素は何かを記せ。

また、それはどのような相互作用を利用した方法なのかを述べよ。

(3) 下線部 (い) を行った理由を述べよ。

(4) 下線部 (う) はタンパク質のどのような特徴・性質を利用した方法なのかを述べよ。また、**ウ** とした理由も記せ。

(5) 精製したタンパク質 X は 2 量体であるが、この 2 量体形成に関わっているアミノ酸残基を記せ。また、そのアミノ酸を選んだ理由を述べよ。

2. 次の文章を読んで、以下の設問に答えよ。

生物はタンパク質をはじめとした生体高分子によってその生命活動が維持されている。タンパク質はアミノ酸を構成単位とし、アミノ酸どうしが[ア]結合によって鎖状に結合した長い重合体である。タンパク質を構成するアミノ酸は一般的に[イ]種類である。一方、同じく生体高分子である核酸は[ウ]を構成単位としており、[ウ]どうしが[エ]結合によって長い重合体を形成する。核酸である DNA および RNA はそれぞれ 4 つの塩基で構成される。

タンパク質の合成過程は、まず^(あ) DNA の[ウ]配列の一部が RNA に写し取られ、その^(い)塩基配列にしたがってアミノ酸が順番に連結されることで進行する。RNA の連続した 3 個の[ウ]は[オ]と呼ばれ、それぞれ 1 つのアミノ酸を指定する。RNA には 4 つの塩基があり、3 つの[ウ]でできる[オ]の組み合わせは[カ]通りになる。しかし、実際にはアミノ酸は[イ]種類であるため、ほとんどのアミノ酸には 2 つ以上の[オ]がある。同じアミノ酸に対する[オ]は、[キ]番目と[ク]番目の[ウ]が共通で、[ケ]番目だけが異なる場合が多い。

アミノ酸を重合していく反応はリボソーム上で起こる。リボソームは RNA とタンパク質の複合体だが、この重合反応を触媒するのは RNA のため、この RNA 分子は[コ]である。

(1) 空欄に適切な語句あるいは数字を、以下の語群の中から選んで記せ。

[エクソン、エステル、コエンザイム、コドン、グリコシド、スプライシング、ヌクレオシド、ヌクレオチド、ペプチド、ペリプラズム、ホスホジエステル、プラスミド、リボザイム、リボース、イントロン、1、2、3、4、5、8、16、20、24、64、100]

(2) DNA を構成する 4 つの塩基の名称を答えよ。

(3) RNA を構成する 4 つの塩基の名称を答えよ。

(4) 下線部 (あ) および下線部 (い) は生物学のセントラルドグマの説明である。各過程の名称を答えよ。

(5) DNA から遺伝情報を写し取った RNA の名称を答えよ。

- (6) DNA がもつ遺伝情報の最終産物は必ずしもタンパク質とは限らず RNA で終わることも多い。以下の RNA は 遺伝情報の伝達ではなく、RNA として機能をもつ分子の名称である。それぞれどのような機能があるか記述せよ。

運搬 RNA (tRNA)

マイクロ RNA (miRNA)

- (7) テトラサイクリンやストレプトマイシンといった低分子は、細菌のリボソームに結合しタンパク質合成を阻害する。これらの低分子はヒトのリボソームにはほとんど作用せず、細菌を死滅させることができる高濃度でも人体には毒性がない。そのため、抗生剤として感染症の際にしばしば処方される。これらの抗生剤がウイルスに効果がない理由を説明せよ。また、同様に水虫の原因である^{はくせん}白癬菌にも効果がない。その理由も説明せよ。