

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
令和元年10月入学並びに令和2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8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、空欄に適切な式を記せ。

圧力 p と絶対温度 T が一定の条件で、体積 V の水溶液中で溶質成分 A と B が反応して成分 C と D を生成する平衡反応について考える。



いま溶液は十分に希薄であり、理想溶液であるとみなせる。各成分のモル濃度を $[A]$ 、 $[B]$ 、 $[C]$ 、 $[D]$ 、それらの平衡値をそれぞれ $[A]_{\infty}$ 、 $[B]_{\infty}$ 、 $[C]_{\infty}$ 、 $[D]_{\infty}$ とすると、平衡定数 K は と書ける。A、B、C、D の化学ポテンシャルをそれぞれ μ_A 、 μ_B 、 μ_C 、 μ_D とすると、反応による $[A]$ の微小変化 $d[A]$ に伴う Gibbs エネルギーの微小変化 dG は次式で表される。

$$dG = \text{} \quad (2)$$

また、溶媒のモル体積 V_m と A の標準化学ポテンシャル μ_A° を用いると μ_A は気体定数 R 、 T 、 $[A]$ を用いて次式で与えられる。

$$\mu_A = \text{} \quad (3)$$

$\Delta_r G = -(1/V)(\partial G / \partial [A])_{T,p}$ で表される反応 Gibbs エネルギーは、B、C、D の標準化学ポテンシャルをそれぞれ μ_B° 、 μ_C° 、 μ_D° とすると、次式で表すことができる。

$$\Delta_r G = \text{} \quad (4)$$

反応物と生成物の標準モル Gibbs エネルギーの差として定義される標準反応 Gibbs エネルギー $\Delta_r G^{\circ}$ を用いると、式(4)は以下のように書き換えられる。

$$\Delta_r G = \text{} \quad (5)$$

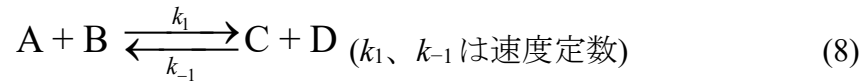
平衡状態では の等式が成立するので、 $\Delta_r G^{\circ}$ は と表される。

いま、共にモル濃度 c_0 の A の水溶液と B の水溶液を等体積で混合する場合について考える。このとき、反応進行度によらず $[A] = [B] = c$ の関係が成立するため、 $[C]$ は c_0 と c を用いて で表される。したがって、化学平衡に到達後の 4 つの成分のモル濃度は、 c_0 と K を用いてそれぞれ次式で与えられる。

$$[A]_{\infty} = [B]_{\infty} = \boxed{\text{ケ}} \quad (6)$$

$$[C]_{\infty} = [D]_{\infty} = \boxed{\text{コ}} \quad (7)$$

次に以下の反応の反応速度について考える。



式中、正反応の速度定数を k_1 、逆反応のそれを k_{-1} とする。溶液を完全に混合するのに要する時間に対し、 k_1 が十分に小さい場合、混合してから経過した時間 t における A のモル濃度を $c(t)$ とすると、その変化速度は $k_1, k_{-1}, [A], [B], [C], [D]$ を用いて次式のように書ける。

$$-\frac{dc(t)}{dt} = \boxed{\text{サ}} \quad (9)$$

A の水溶液と B の水溶液（共に濃度 c_0 ）を等体積で混合する場合、式(9)から $[A], [B], [C], [D]$ を消去すると次式が得られる。

$$-\frac{dc(t)}{dt} = \boxed{\text{シ}} \quad (10)$$

ただし、反応初期では逆反応の寄与は無視できる。この条件下で式(10)の微分方程式を解くと $c(t)$ は t の関数として

$$c(t) = \boxed{\text{ス}} \quad (\text{反応初期}) \quad (11)$$

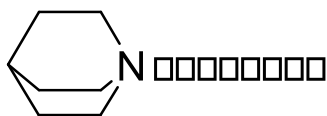
で与えられる。他方、十分に長い時間が経過した後の平衡状態では、 k_1, k_{-1} を用いて平衡定数 K は次式で与えられる。

$$K = \boxed{\text{セ}} \quad (12)$$

② 有機化学

1. 以下の設問に答えよ。

- (1) ジエチルアミンはアンモニアよりも強い塩基である理由を説明せよ。
- (2) キヌクリジンは同じ第三級アミンのトリエチルアミンよりも強い塩基である理由を説明せよ。



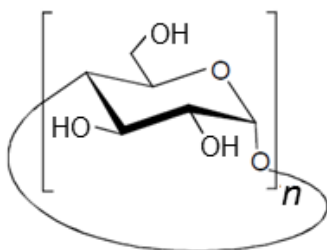
- (3) アニリンはエチルアミンよりも弱い塩基である理由を、アニリンの共鳴構造式を用いて説明せよ。

2. Diels–Alder 環化付加反応に関する以下の設問に答えよ。

- (1) *p*-ベンゾキノンと過剰量のシクロペンタジエンを 20 °C で混ぜたとき、得られる可能性が最も高い生成物の構造式を、その立体化学がわかるように示せ。
- (2) シクロペンタジエンと *cis*-1,2-ジシアノエテンを等量混合したときに得られる生成物の構造式を、その立体化学がわかるように示せ。また、*cis*-1,2-ジシアノエテンの代わりに *trans*-1,2-ジシアノエテンを用いると、どのような立体化学の生成物が得られるか。生成物として考えられるすべての化合物の構造式を示せ。
- (3) 1,3-シクロブタジエンは非常に反応性が高く、-200 °C でも [4+2] 環化付加反応が起こり、二量化した。この生成物の構造式を示せ。なお、その生成物の立体化学は考慮しなくてよい。

③ 高分子科学

1. ドイツの有機化学者 Staudinger は、約 100 年前に高分子（巨大分子）の存在を提案したが、当時の多くの化学者は彼の高分子説を受け入れなかった。たとえば、デンプンの組成式が $C_6H_{10}O_5$ で、その水溶液中での分子量測定値が非常に大きいことは知られていたが、当時の化学者は、低分子である下図のような環状化合物（ n はそれほど大きくない）が多数会合して、分子量の測定値が過大評価されているのだと考えていた。当時利用可能だった浸透圧法を用いて、このデンプンに対する低分子会合説を否定するには、どのような化学的な実験を行えばよいかを 100~200 字程度で説明せよ。

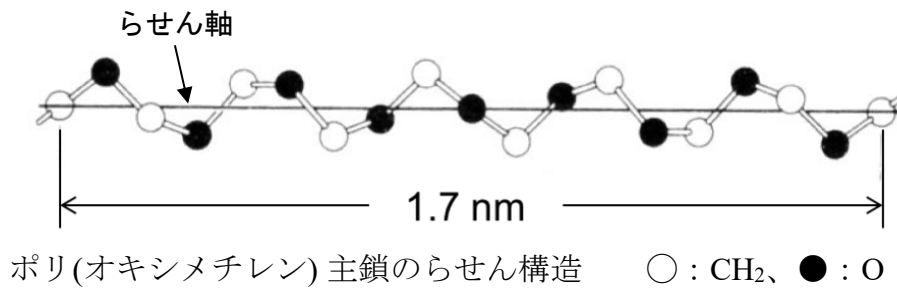


2. 以下の設問に答えよ。

- (1) Na とナフタレンを用いてスチレンのアニオン重合を行うと、リビングポリマーが得られる。開始反応機構を示せ。また、この方法を用いて、両末端にカルボキシ基を有するポリスチレンを合成する方法を、反応式を用いて示せ。
- (2) *p*-ヒドロキシスチレンのアニオン重合では、そのままではポリ(*p*-ヒドロキシスチレン)が生成しない。どのような手法により、アニオン重合を用いて、このポリマーを得ることができるかを説明せよ。特に反応式を明示する必要は無い。
- (3) 発泡ポリウレタンの合成方法を、反応式を用いて示せ。

3. 結晶性高分子であるポリ(オキシメチレン)の鎖は、結晶中で下図のようならせん構造を形成する。このときの結晶領域の格子定数を測定すると $a = b = 0.45 \text{ nm}$ 、 $c = 1.7 \text{ nm}$ 、 $\alpha = \beta = 90^\circ$ 、 $\gamma = 120^\circ$ であり、単位格子中には図に示すらせん構造を1本含み、らせん軸の方向は c 軸の方向と一致していた。以下の設問に答えよ。数値計算においては以下の値を用い、有効数字2桁で答えよ。

Avogadro 定数： $6.0 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 、 $\sqrt{3} : 1.7$ 、Cの原子量：12、Oの原子量：16、Hの原子量：1.0



- (1) 図に示すポリ(オキシメチレン)主鎖のらせん構造は、「N/Mらせん」と呼ばれる。NとMに数字を入れよ。
- (2) ポリ(オキシメチレン)の結晶領域の密度を求めよ。
- (3) ポリ(オキシメチレン)試料の密度を ρ 、結晶領域の密度を ρ_c 、非晶質領域の密度を ρ_a とする。このポリ(オキシメチレン)試料の体積分率結晶化度を ρ 、 ρ_c 、 ρ_a を用いて示せ。
- (4) ポリ(オキシメチレン)鎖が平面ジグザグ鎖ではなく、らせん構造をとる理由を説明せよ。

④ 生物化学

1. 酵素反応に関する次の文章を読んで、以下の設問に答えよ。

酵素反応が Michaelis-Menten の反応機構に従う場合、その反応は以下に示すような単純な 2 段階反応で進む。



まず、酵素 (E) は基質 (S) と酵素-基質複合体 (ES) を生成する。その後、基質は生成物 (P) に変化して酵素から解離し、酵素は再び別の反応を触媒できる状態に戻る。E、S、ES の濃度をそれぞれ [E]、[S]、[ES]、各反応の速度定数を k_{+1} 、 k_{-1} 、 k_{+2} とすると、各反応の反応速度 v_1 、 v_2 、 v_3 は次式で表される。

$$v_1 = k_{+1} [E][S]$$

$$v_2 = k_{-1} [ES]$$

$$v_3 = k_{+2} [ES]$$

速度定数 k_{+1} 、 k_{-1} 、 k_{+2} を用いて Michaelis 定数 K_m を表すと、 $K_m = \text{ア}$ となる。一般に ES の生成は非常に速く、 k_{+2} が k_{-1} よりもはるかに小さい場合、 $K_m = \text{イ}$ と表すことができる。よって、上記の条件が満たされる場合、 K_m が小さいほど基質分子の酵素に対する親和性が ウ といえる。

(1) 空欄 ア から ウ に該当する適切な式あるいは単語を答えよ。

(2) 酵素と基質の初期濃度をそれぞれ $[E]_0$ 、 $[S]_0$ とする。基質が酵素に比べて過剰に存在するとき、ES の生成速度と解離速度は等しく、[ES] は変化しないと考えることができる (定常状態近似)。また、 $[S]_0 \gg [E]_0 > [ES]$ であるので、酵素と基質の初期濃度は、それぞれ $[E]_0 = [E] + [ES]$ 、 $[S]_0 = [S] + [ES] \approx [S]$ と表すことができる。 K_m 、 $[E]_0$ 、 $[S]_0$ 、 k_{+2} を用いて酵素の反応速度 v を表す式を誘導せよ。

(3) グルタミン酸脱水素酵素に Ag^+ を加えると、活性中心とは別の場所にあるシステインの SH 基と錯体を形成して、タンパク質の立体構造が変化することで酵素反応が阻害される。このような阻害剤のことを非競合阻害剤という。基質であるグルタミン酸の濃度が十分に高く、 Ag^+ が存在しない時の最大反応速度を V_{max} とした場合、基質濃度 [S] と反応速度 v の関係は図 A、B で表される。解答用紙に阻害剤なしの時の図 A と図 B のプロットを実線で写して描いた後、阻害剤を加えた時のプロットを点線で図示せよ。また、阻害剤ありの時の Michaelis 定数を K_m' 、最大反応速度を V_{max}' 、その逆数

を $1/K_m'$ 、 $1/V_{max}'$ としてグラフ中に示せ。ただし、 Ag^+ 存在下でも酵素反応が完全に阻害されることはないものとする。

図 A

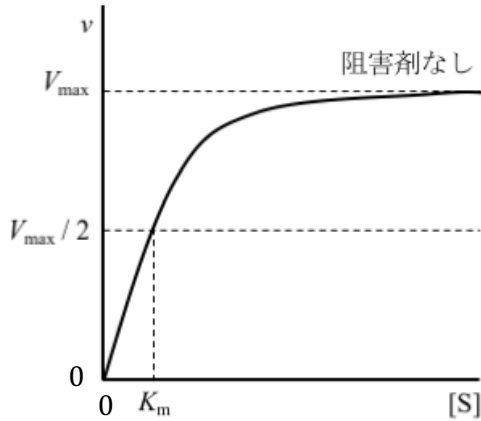
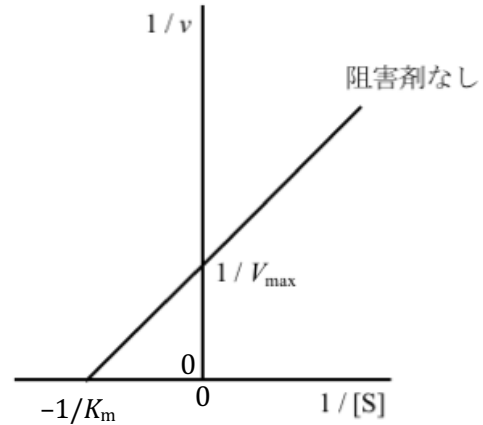


図 B



2. 次の文章を読んで、カッコ内に合うもっとも適切な用語を、以下の用語集の中から選んで記せ。

DNA に記録された遺伝情報は、(ア) に (イ) されたのち、(ウ) と (エ) からなる巨大な複合体 (オ) 上で (カ) され、機能分子である (エ) が合成される。この情報の流れは分子生物学のセントラルドグマと呼ばれている。

(キ) 生物では、このセントラルドグマに従って DNA の遺伝情報から、(ア) を経て (エ) が作られるが、(ク) 生物ではこの流れはもう少し複雑である。(ク) 生物の DNA 上には、(エ) の情報をコードする (ケ) と呼ばれる領域と、(エ) の情報をコードしない (コ) と呼ばれる領域が存在する。DNA の塩基配列は、(ケ) と (コ) の領域を含む (サ) に (イ) される。この後、(シ)、(ス)、(セ) の過程を経て、(ア) となる。これらの過程は、(ソ) 内で行われるが、(タ) を通って、(チ) に運び出された後、(オ) 上で (カ) されて (エ) が合成される。

(ツ) の一部は触媒活性を持つものもあり、(テ) と呼ばれる。(オ) を構成する (ウ) も (テ) の一つと言える。このことは、原始生命が、DNA ではなく、(ツ) が起源となっているとする (ト) 仮説を支持する根拠の一つである。

用語集

3'ポリアダニル化、5'キャップ形成、DNAワールド、mRNA、RNA、rRNA、RNAワールド、tRNA、一次転写産物、イントロン、エクソン、エンザイム、核、核膜孔、原核、ゴルジ体、細胞質、真核、スプライシング、タンパク質、タンパク質ワールド、転写、プラスミド、ベクター、ペリプラズム、翻訳、ミトコンドリア、リボザイム、リボソーム