

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

2026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)

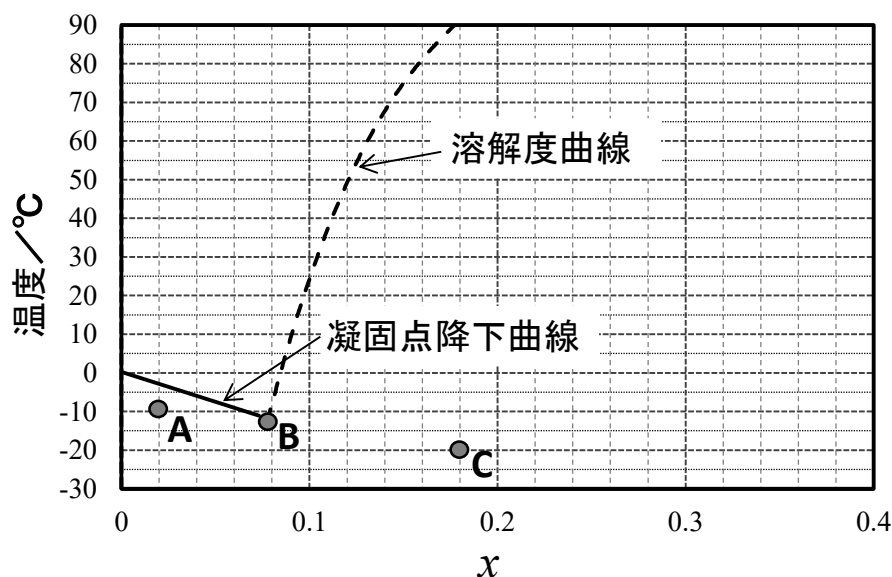
(表紙を含めて 11 ページ)

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左上に記入せよ。

① 物理化学

1. 下図は圧力 1.00 atm ($1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$) におけるショ糖-水二成分系の相図であり、溶解度曲線と凝固点降下曲線を、それぞれ破線と実線で示している。縦軸は温度、横軸はショ糖のモル分率 x を表す。水とショ糖は固溶体を作らないとして、以下の設問に答えよ。



- (1) 相図中の点 **A**、**B**、**C** に対応する各系について、平衡状態において存在するすべての相を示せ。また、各点における系の自由度を、Gibbs の相律に基づいて求めよ。なお、定圧条件のため、自由度が 1 つ減ることに留意せよ。さらに、点 **B** の名称を答えよ。
- (2) ショ糖-水混合物において、 $x = 0.16$ に対応するショ糖の重量分率 w を求めよ。ただし、ショ糖および水のモル質量は、それぞれ 342 g/mol および 18 g/mol とする。
- (3) モル分率 $x = 0.16$ のショ糖-水の混合物を 90°C に加熱して完全に溶解させた後、 25°C まで冷却し、平衡状態に達するまで純粋なショ糖結晶を析出させた。このとき、上澄み液（平衡状態にある液相）中のショ糖のモル分率を、相図から読み取り、有効数字 2 桁で答えよ。

- (4) 設問(3)と同様に、 $x = 0.16$ のシヨ糖-水の混合物を 90°C で完全に溶解させた後、ある温度まで冷却し、平衡に達したところ、上澄み液(液相)のシヨ糖モル分率は x_s であった。このとき、析出したシヨ糖の割合を、 x_s を含む式として表せ。ただし、その導出過程も示すこと。
- (5) 絶対温度 T における純水に関する液体状態および固体状態のモル Gibbs エネルギーを、それぞれ $\overline{G}_1^*(T)$ 、 $\overline{G}_s^*(T)$ とする。純水の凝固点を T_{f0} としたとき、 $\overline{G}_s^*(T_{f0})$ と $\overline{G}_1^*(T_{f0})$ の間に成り立つ関係式を示せ。次に、凝固点降下曲線上の点(シヨ糖のモル分率が x 、凝固点が T_f)において、氷とシヨ糖水溶液が平衡にあるとき、 $\overline{G}_s^*(T_f)$ と $\overline{G}_1^*(T_f)$ の間に成立する関係式を示せ。ただし、シヨ糖水溶液は理想溶液とみなせるものとし、気体定数を R とする。
- (6) 凝固点降下を $\Delta T_f = T_{f0} - T_f$ とすると、 ΔT_f が小さいとき次の近似式が成り立つ。

$$\begin{aligned}\overline{G}_s^*(T_f) &\cong \overline{G}_s^*(T_{f0}) + \overline{S}_s^*(T_{f0})\Delta T_f \\ \overline{G}_1^*(T_f) &\cong \overline{G}_1^*(T_{f0}) + \overline{S}_1^*(T_{f0})\Delta T_f\end{aligned}$$

ここで、 \overline{S}_s^* と \overline{S}_1^* はそれぞれ純水の固体状態および液体状態でのモルエントロピーを表す。また、融解に伴うモルエントロピー変化を $\Delta\overline{S}_f^* = \overline{S}_1^*(T_{f0}) - \overline{S}_s^*(T_{f0})$ と定義する。上式および設問(5)の結果を用い、次式が成り立つことを示せ。

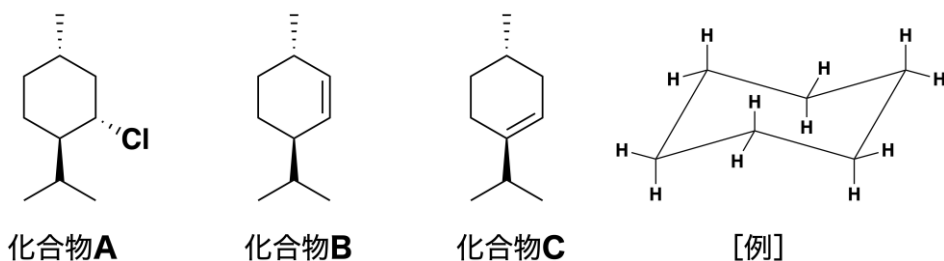
$$\Delta T_f \cong \frac{RT_f}{\Delta\overline{S}_f^*} x$$

② 有機化学

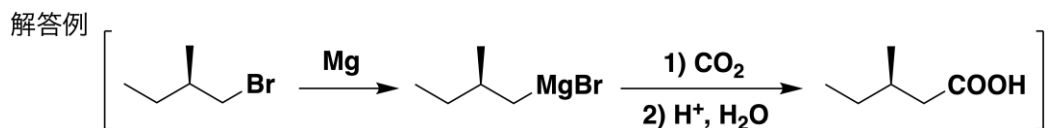
1. 以下の設問に答えよ。

(1) シクロヘキサンの水素核磁気共鳴 ($^1\text{H NMR}$) スペクトルを重クロロホルム中、室温で測定したところ1つのシグナルのみが観測されたが、低温で測定したところ2つのシグナルが観測された。温度によってこのような違いが見られた理由を説明せよ。

(2) 次に示す化合物 **A** のエタノール中でのナトリウムエトキシドとの反応では、化合物 **B** が選択的に生成し、化合物 **C** は生成しなかった。このような選択性が見られた理由を、例のように立体配置がわかる構造を用いて説明せよ。



(3) *trans*-4-*tert*-ブチルシクロヘキサノールから *cis*-1-*tert*-ブチル-4-ヨードシクロヘキサンを合成するための合理的な方法を、解答例にならって示せ。



2. 次の文章を読んで、以下の設問に答えよ。

α,β -不飽和ケトンへの付加反応は 1,2-付加と 1,4-付加（共役付加）に分類される。4-メチル-3-ペンテン-2-オンに (a) または (b) の試薬を反応させ、化合物 **A**、**B** を主生成物として得た。

(a) メチルアミン水溶液（主生成物は **A**）

(b) メチルリチウムのジエチルエーテル溶液、次に希塩酸（主生成物は **B**）

(1) 化合物 **A** の構造式を示せ。

(2) 化合物 **B** の構造式を示せ。

(3) 共役付加反応が優先されるのは、上記の反応のうちどちらか。反応機構を示した上で選んだ理由を説明せよ。

3. 次の文章を読んで、以下の設問に答えよ。

2-メトキシフェノールと臭化アリルを炭酸カリウム存在下、アセトン中で加熱すると化合物 **A** を生じた。化合物 **A** を単離し、さらに高温で加熱すると転位反応が進行して化合物 **B** を生じた。

(1) 化合物 **A** の構造式を示せ。

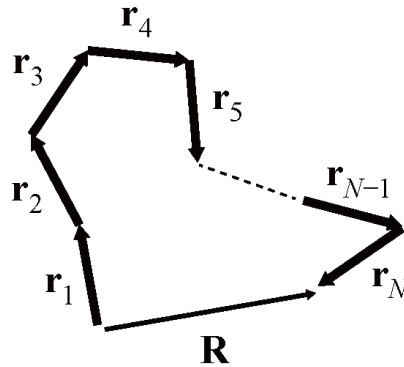
(2) 化合物 **B** の構造式を示せ。

(3) この転位反応は高温が必要であり、反応中間体の構造が高いエネルギーを持つことに起因すると考えられる。反応中間体の構造式を示せ。

③ 高分子科学

1. 以下の設問に答えよ。

(1) 下図のように、長さ b の棒状セグメントが N 個連なって線状の高分子鎖を形成しているモデルを考える。



線状高分子鎖のモデル ($\mathbf{r}_6 \sim \mathbf{r}_{N-2}$ は省略)

このモデルの前提となる条件 (a)、(b) を以下に示す。

- (a) 各セグメントは長さ b のベクトル \mathbf{r}_i ($i = 1, 2, \dots, N$) で表される。
- (b) 隣接するセグメントの間に結合角や方向の制限はなく、各ベクトル \mathbf{r}_i の向きは空間中の任意の方向を取りうるものとする。したがって、異なるベクトル間には相関はなく、 $\langle \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_j \rangle = 0$ ($i \neq j$) が成立する。なお、 $\langle \dots \rangle$ は鎖のとりうる形態すべてにわたる統計平均を表す。

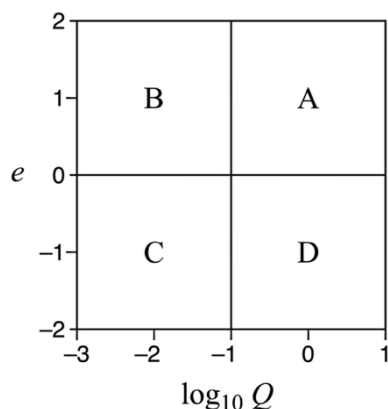
このとき、鎖の両末端間ベクトル \mathbf{R} の平均二乗距離 $\langle R^2 \rangle (\equiv \langle \mathbf{R} \cdot \mathbf{R} \rangle)$ を、 N と b を用いて表せ。導出過程も示すこと。

(2) セグメント A (長さ b_A) とセグメント B (長さ b_B) が 1 つずつ交互に連結した線状交互共重合体 (ABAB...) を考える。この共重合体は、セグメント A とセグメント B がそれぞれ N 個ずつ、合計 $2N$ 個のセグメントから構成されているものとする。この共重合体が、設問 (1) の条件 (b) にも従う場合、この共重合体の平均二乗末端間距離 $\langle R_{AB}^2 \rangle$ を、 N 、 b_A 、 b_B を用いて表せ。

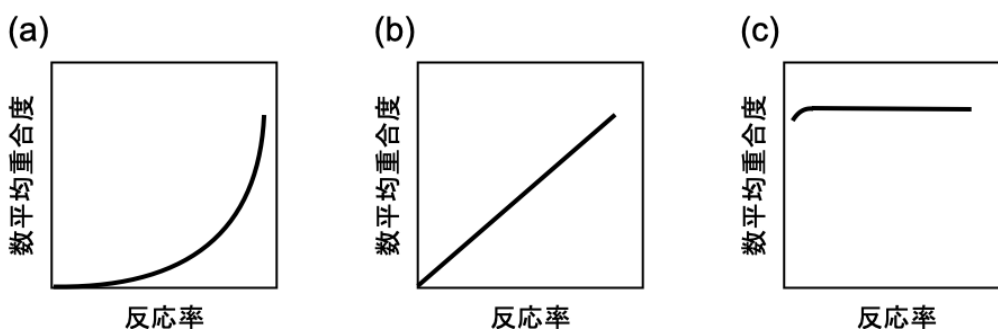
- (3) 十分に長い線状高分子が理想鎖（ガウス鎖）として振る舞うと仮定するとき、 $\langle R^2 \rangle$ と平均二乗回転半径 $\langle S^2 \rangle$ の関係を示せ。
- (4) $\langle S^2 \rangle$ を実験的に求める代表的な手法を挙げよ。

2. 以下の設問に答えよ。

- (1) ラジカル重合では、反応のごく初期を過ぎると反応系中のラジカル濃度が増減しない定常状態に達することが知られている。定常状態の存在を実証するために用いられる分光学的手法を答えよ。
- (2) 下図は Alfrey-Price の $Q-e$ 値の関係のグラフである。スチレンの Q 値と e 値は標準として、それぞれ 1.00、 -0.80 と定められている。アクリロニトリルとイソブチルビニルエーテルの $Q-e$ 値が存在する領域をそれぞれ A~D から選択せよ。また、その領域を選択した理由を簡潔に説明せよ。



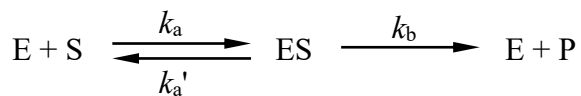
- (3) 下図は重合の反応率と数平均重合度の関係を模式的に表したものである。ラジカル重合および重縮合について、もっともふさわしいものを下図からそれぞれ選び、記号で答えよ。そのような関係になる理由もそれぞれ簡潔に述べよ。



④ 生物化学

1. 次の文章を読んで、以下の設問に答えよ。

基質から生成物を生成する反応速度 v の酵素反応を考える。この酵素反応が Michaelis-Menten の反応機構に従うとする。すなわち、第1段階で酵素-基質複合体が生成され、その後、複合体中の基質は変化せずに元の基質に戻るか、反応して生成物になり解離する。酵素 (E)、基質 (S)、生成物 (P)、酵素-基質複合体 (ES) とすると、その反応式は、一般に以下のように記述できる。

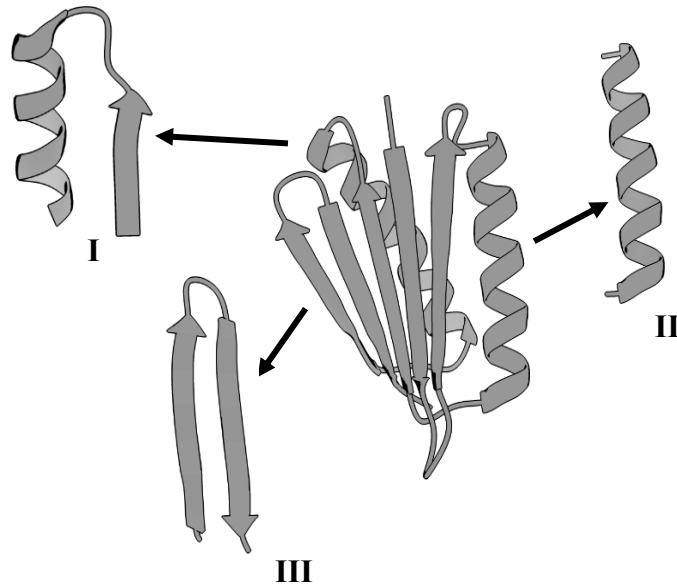


E、S、P、ES の濃度をそれぞれ $[E]$ 、 $[S]$ 、 $[P]$ 、 $[ES]$ 、E、S の初期濃度をそれぞれ $[E]_0$ 、 $[S]_0$ 、各素反応の速度定数を k_a 、 k_a' 、 k_b とする。

- (1) k_a 、 k_a' 、 k_b を用いて Michaelis 定数 K_M を表せ。
- (2) $[ES]$ に対する定常状態近似を使い、基質が酵素に比べて過剰に存在し、遊離している基質の濃度が初期濃度にほぼ等しいとしたとき、 K_M 、 $[E]_0$ 、 $[S]_0$ 、 k_b を用いて、 v を表す式を導け。
- (3) $[S]_0$ が K_M より非常に低いとき、 v と $[S]_0$ の関係について述べよ。
- (4) $[S]_0$ が K_M より十分高いとき、 v はどのようなようになるか述べよ。また、その値は $[S]_0$ とどのような関係になるか述べよ。
- (5) $[S]_0$ が K_M より十分高く、すべての酵素が酵素-基質複合体を形成したときに酵素の反応速度が最大 (V_{\max}) になる。設問 (2) で導いた v の式を V_{\max} 、 K_M 、 $[S]_0$ で表せ。また、 $1/v$ を縦軸、 $1/[S]_0$ を横軸としてプロットし、得られるグラフの縦軸との交点、および傾きから求まる物理量をそれぞれ示せ。

2. 以下の設問に答えよ。

- (1) 下図はあるタンパク質の立体構造であり、構造 I ~ III はその一部を抜粋したものである。



図

以下の配列 (ア) ~ (ウ) は図の構造 I ~ III のいずれかを構成するアミノ酸配列である。これらの配列に対応する構造 I ~ III を理由と共にそれぞれ記せ。

- (ア) SELQKVHNELMDIYKQ
(イ) DINVTFDGDVTVEAQ
(ウ) ISITARTKKEAEKDAQRLT

- (2) 以下の配列 1 ~ 3 はすべて同じ主鎖骨格を持つ、異なる生物種由来のタンパク質のアミノ酸配列の一部を羅列したものである。

	a	b	c
配列 1:	PRDVHFQVNNFEAL	KTIQNQLR	KKIF
配列 2:	ASEVKIKLDTFEKL	KDLRTELQ	KKIY
配列 3:	IEEVYIKLDTFEKL	KDFTSDLQ	RRIY

アミノ酸残基 a ~ c に見られる特徴をそれぞれ答えよ。

- (3) さらに**配列 1 ~ 3**と同一主鎖骨格を持つ異なる生物種由来のアミノ酸配列は以下の**配列 4 ~ 6**であった。アミノ酸残基 **a, c** における**配列 1 ~ 3**との違いから、アミノ酸残基 **a, c** は立体構造上どのような関係にあると考えられるか。理由とともに記せ。

	a	b	c
配列 4:	S	D	K
配列 5:	S	E	R
配列 6:	T	A	K

- (4) **配列 1 ~ 6**が球状タンパク質の一部を構成する場合に予想される立体構造を図示せよ。その際 α -ヘリックスは長方形で、 β -ストランドは太い矢印で記載し、設問(3)で示したアミノ酸残基 **a, c** の位置がわかるように表記せよ。