

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4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 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。ただし、Avogadro 定数 N_A には $6.0 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ の値を用いよ。

球状のポリスチレンラテックス粒子は、スチレンモノマーを原料として乳化重合法を利用して水中で合成される。通常、開始剤としてはペルオキシ二硫酸カリウムなどの過硫酸塩が用いられる。そのため、合成されたポリスチレンラテックス表面には少量の硫酸基が存在し、ラテックス粒子は水中で長時間安定に分散している。合成後に精製して乳化剤等の不純物を除いたポリスチレンラテックスの水溶液に対して、以下の3種類の実験を行った。

【実験1】合成されたポリスチレンラテックス粒子のモル質量を求めるために、水を含まない状態でのポリスチレンラテックス 1.0 g を 100 g の水に分散させた水溶液の沸点を $0.01 \text{ }^\circ\text{C}$ の精度まで読み取れる白金抵抗温度計を用いて測定したが、溶媒である水の沸点との差は認められず、ラテックス粒子のモル質量を沸点上昇法によって求めることはできなかった。

【実験2】実験1で用いたポリスチレンラテックス水溶液を 10^8 倍の水で希釈して、質量濃度が $1.0 \times 10^{-10} \text{ g/cm}^3$ の非常に希薄な水溶液を調製し、その一部を図1に示すガラス容器に入れ、高さが 1.0 mm の水平層を作った。ただし、容器のガラス底面は予めカチオン性界面活性剤で処理して正に帯電させており、水平層中のラテックス粒子は、すべて底のガラス面に吸着した。この吸着したラテックス粒子を、上から暗視野顕微鏡（チンダル現象を利用して、普通の光学顕微鏡では見えない個々の微粒子の存在が確認できる顕微鏡）で観察し、 1.0 mm^2 当りの粒子数を数えると、60 個であった。

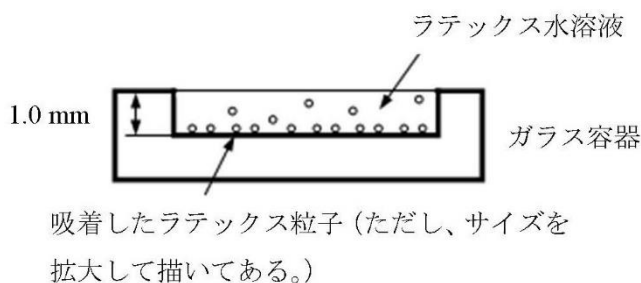


図 1

【実験3】図2に示す毛細管粘度計を用いて、ラテックスの質量濃度が 0.010 g/cm^3 の水溶液の粘度測定を行った。希薄な溶液および溶媒の粘性係数は、図中の刻線 L_1 から L_2 まで溶液あるいは溶媒が流れ落ちるのに要する時間（流下時間）に比例する。溶媒である水の流下時間 t_0 を測ると 100.0 s 、ラテックス水溶液の流下時間 t は 102.6 s であった。

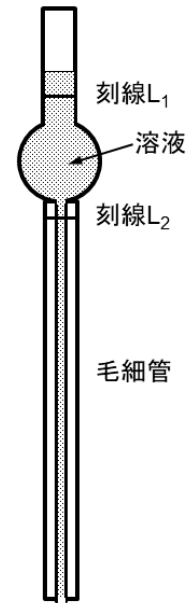


図2

- (1) 実験2の暗視野顕微鏡観察において、ガラス容器内の $1.0 \text{ mm} \times 1.0 \text{ mm}$ の体積内の水溶液に含まれるラテックス粒子の全質量 W を求めよ。また、求めた W からラテックス粒子のモル質量 M を計算せよ。ただし、ラテックス粒子は均一に底のガラス面に吸着し、2個以上の粒子が重なって吸着することはないものとする。
- (2) 水のモル沸点上昇を 0.52 K kg/mol として、実験1の沸点上昇測定を行ったラテックス水溶液の沸点上昇度を計算せよ。
- (3) このポリスチレンラテックス粒子を半径が R 、モル質量が M の完全な球と見なし、質量濃度が 0.010 g/cm^3 の水溶液中のラテックス粒子の体積分率 ϕ (ラテックス粒子の全体積と溶液の体積の比) を、 R と M と Avogadro 定数 N_A を用いて表せ。
- (4) Einstein によれば、球状コロイド粒子の溶液粘度 η と溶媒粘度 η_0 の比は、球状コロイド粒子の体積分率 ϕ を用いて次式で与えられる。

$$\eta/\eta_0 = 1 + 2.5\phi$$

この式と実験3の結果を利用して、この球状ポリスチレンラテックス粒子の半径 R は以下のどの範囲にあるかを答えよ。計算過程も示せ。

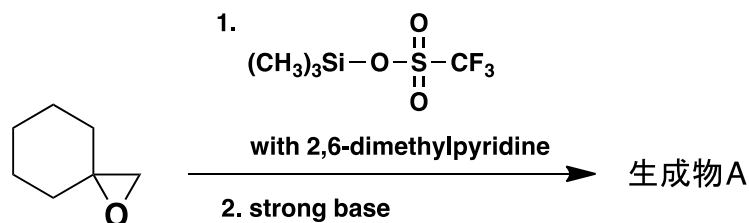
- | | |
|------------------------|-----------------------|
| (a) 30 nm 未満 | (b) 30 nm 以上 50 nm 未満 |
| (c) 50 nm 以上 70 nm 未満 | (d) 70 nm 以上 90 nm 未満 |
| (e) 90 nm 以上 110 nm 未満 | (f) 110 nm 以上 |

- (5) 上記のポリスチレンラテックス粒子内部の密度 ρ を計算せよ。
- (6) 上記のポリスチレンラテックス粒子が水中でどれくらいの水を含んで膨潤しているか、すなわち水中でラテックス粒子が含有する水の体積分率を求める方法を述べよ。

② 有機化学

1. 以下の設問に答えよ。

- (1) 1当量の臭素 (Br_2) を用いた 1,3,5-ヘキサトリエンの臭素化反応 (求電子付加反応) により、主に3種類の生成物が得られた (立体異性体は考慮しない)。この反応の反応機構 (中間体を含む) および生成物の構造を示せ。そして、熱力学的に最も安定な生成物を示せ。また、その生成物が最も安定である理由を説明せよ。
- (2) 下記のおキサシクロプロパン類と $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$ の反応とそれに続く強塩基での処理により、生成物 A が得られた。生成物 A の水素核磁気共鳴 (^1H NMR) スペクトルのデータは以下のとおりである。生成物 A の構造を示せ。また、反応機構を示せ。



生成物 A の ^1H NMR [(CH_3) $_4\text{Si}$ 基準, CCl_4 中]: δ (ppm) 5.62 (1H, 多重線), 3.96 (2H, 一重線), 1.98 (4H, 多重線), 1.60 (4H, 多重線), 0.11 (9H, 一重線)

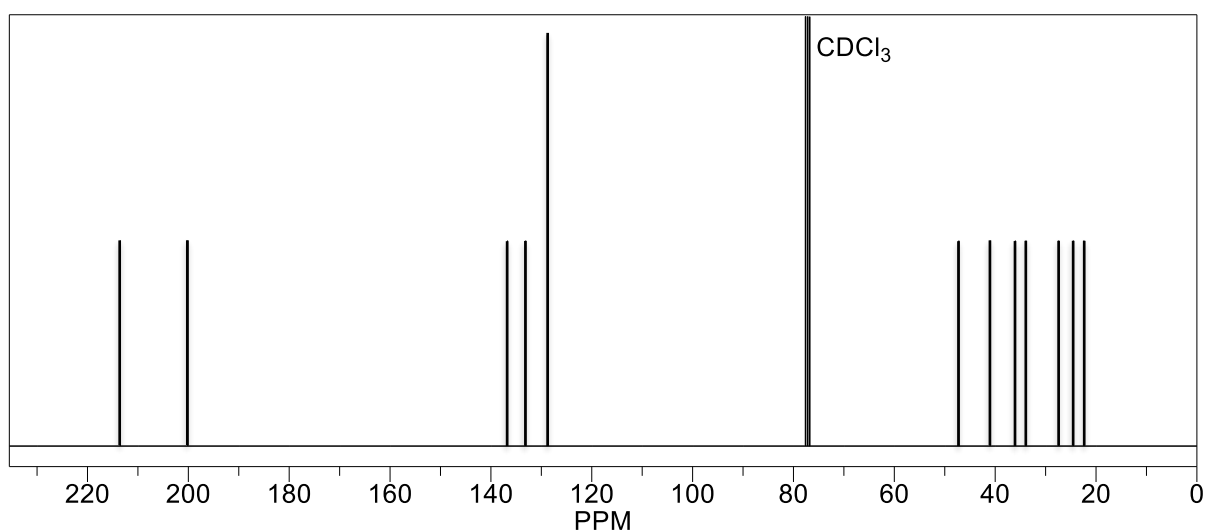
- (3) エタノールの ^1H NMR スペクトルを、重クロロホルム (CDCl_3) 中、室温で測定したところ、ヒドロキシ基に帰属されるシグナルが一重線として観測された。一方、条件を変えて ^1H NMR スペクトルを測定したところ、ヒドロキシ基に帰属されるシグナルは三重線として観測された。どのように条件を変えたか記せ (条件を変える際に試料溶液を作り直してもよい)。また、シグナルが変化した理由を説明せよ。

2. 次の文章を読んで、以下の設問に答えよ。

アセトフェノンにホルムアルデヒドとアザシクロペンタン（ピロリジン）を塩酸とエタノール中で反応させて、アザシクロペンタンが修飾された塩酸塩 **A** を得た。塩酸塩 **A** をヨウ化メチルでアルキル化して、塩基を作用させて脱離反応を行うことで、分子式 C_9H_8O で示されるエノン化合物 **B** を得た。

エノン化合物 **B** とシクロヘキサノンとを、ナトリウムエトキシドを用いてエタノール溶液中にて反応させることで、1,5-ジカルボニル化合物 **C** を得た。下記に化合物 **C** の炭素-13核磁気共鳴 (^{13}C NMR) スペクトルの概略図を示す。

なお ^{13}C NMR スペクトルの測定溶媒には、 $CDCl_3$ を用いており、基準物質としてテトラメチルシラン (TMS) を用いた。プロトンとのスピン結合は、広帯域デカップリングにより除去している。



- (1) 塩酸塩 **A** の化学構造を書け。また、アセトフェノンから塩酸塩 **A** が生成する反応機構を示せ。
- (2) 化合物 **B** の化学構造を書け。
- (3) 化合物 **C** の化学構造を、 ^{13}C NMR スペクトルを参考にして決定せよ。また、決定に至った経緯を説明せよ。

③ 高分子科学

1. 次の文章を読んで、以下の設問に答えよ。

結晶性高分子の固体状態は、図1に示すように、結晶領域と非晶領域がそれぞれの厚みで交互に規則正しく繰り返す層状構造であると近似できる。それぞれの領域の層は、無限に広いと考える。ここで結晶領域と非晶領域の繰り返し周期を L とする。

図2のように、ある高分子試料に、波長 0.10 nm のX線を入射し、試料位置より 1.00 m 離れた二次元検出器でX線散乱を観測した。このとき結晶領域と非晶領域の繰り返し周期に対応する直径 1.0 cm のDebye-Scherrer環が観測された。この試料の結晶化度は広角領域のX線散乱実験により重量分率で 0.40 と評価されている。

- (1) 繰り返し周期 L を求めよ。ラジアン単位で表す角度 ϕ が1に比べて十分小さいときには $\tan\phi \doteq \sin\phi \doteq \phi$ と近似できることを利用してよい。
- (2) 結晶領域の密度は 1.00 g/cm^3 、非晶領域の密度は、 0.90 g/cm^3 である。この試料の結晶領域の体積分率を求めよ。
- (3) 設問(1)と(2)の結果を基にして1つの結晶領域の厚みを評価せよ。

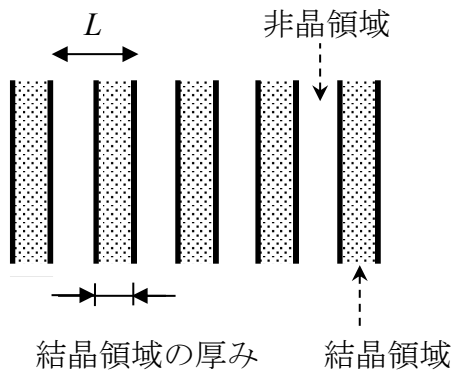


図1. 結晶領域の周期構造

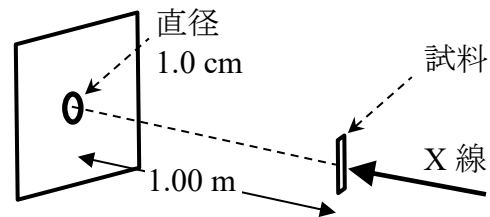


図2. X線散乱実験

2. 次の文章を読んで、以下の設問に答えよ。

自然長 l_0 のゴムを、その長さ方向に λ 倍に伸ばして長さが l になった。ここから、一定温度と一定圧力の条件で、さらに dl だけ伸ばそうとするときに必要な張力 f は式 1 で記述できるものとする。

$$f = -T \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_{T,P} \quad (1)$$

ここで、 S 、 T 、 P は、このゴムのエントロピー、温度、圧力である。自然長におけるゴムのエントロピーを基準として 0 とおくと、 λ 倍に延伸したときのエントロピーは式 2 で与えられるとする。

$$S = -C(\lambda^2 + 2/\lambda - 3) \quad (2)$$

ここで、 C はゴムの架橋構造で決まる正の定数である。

- (1) 式 1 および式 2 より、張力 f を λ の関数として示せ。
- (2) このゴム試料を自然長から 2 倍に伸ばした。この伸張を一定温度 T_1 の条件でおこなう際にゴムが放出する熱量を求めよ。
- (3) 温度 270 K で、このゴムに加重をかけて 3 倍に伸ばした。その後加重を変えないうで温度を 390 K にした。この温度変化における伸長比の変化を、理由とともに説明せよ。ただし熱膨張の効果は無視してよい。

3. ラジカル重合におけるモノマーの相対的な反応性を共重合の実験から求めることができる。その結果をまとめたのが以下の表である。表の第1列は、各種モノマーから生じたラジカルを表す。この表からわかるラジカル重合におけるモノマーの反応性について、「共役型モノマー」、「非共役型モノマー」、「置換基」、「共鳴安定化」という語をすべて用いて数行程度で論ぜよ。

表 各種ラジカルに対するモノマーの相対反応性

ラジカル	モノマー					
	St	MMA	AN	VCl ₂	VCl	VAc
スチレン (St)	(1.0)	1.9	2.4	0.55	0.05	0.02
メタクリル酸メチル (MMA)	2.2	(1.0)	0.75	0.4	0.07	0.05
アクリロニトリル (AN)	20	5.5	(1.0)	1.1	0.3	0.2
塩化ビニリデン (VCl ₂)	12	4	2.7	(1.0)	0.5	0.25
塩化ビニル (VCl)	30	—	15	5	(1.0)	0.5
酢酸ビニル (VAc)	50	70	18	30	3.5	(1.0)

(村橋俊介他編, 高分子化学 第5版, 共立出版 (2007))

4. トルエン中 $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgCl}$ によるメタクリル酸メチルのアニオン重合を行い、ポリマーを合成した。以下の設問に答えよ。

(1) この重合における開始反応および成長反応を示せ。

(2) 重合の詳細を検討すると、開始反応において設問(1)の反応以外に副反応が起こり、開始剤の一部が重合を開始しないことがわかった。その副反応の機構を示せ。

(3) 設問(2)の副反応を抑制して重合を行うための開始剤を示せ。また、その開始剤を選択した理由も説明せよ。

④ 生物化学

1. ある細胞が何のウイルスに感染しているかを決定するために、次の実験を行った。以下の設問に答えよ。

ウイルスに感染した細胞を破砕し、**ア**して上清と沈殿に分け、上清を抽出してドデシル硫酸ナトリウム (SDS) を含むバッファーを加え、**イ**を行った。感染していない細胞質抽出物の**イ**のパターンと比較を行ったが、**ウ**の違いで分離する (あ) **イ**ではウイルス由来タンパク質を明確に見出すことはできなかった。そこで改めて、pH 勾配を用いる **エ**に、**イ**を組み合わせた**オ**を行ったところ、感染した細胞質抽出物にのみ存在するバンドを確認することができた。このバンドを切り出し、**カ**を用いて、タンパク質をペプチド断片化して抽出し、質量分析装置で断片の質量を測定した。データベースとの照合により、タンパク質が同定され、感染したウイルスを特定することができた。

- (1) 空欄に適切な語句を埋めよ。
- (2) 下線 (あ) で、**イ**ではウイルス由来タンパク質を見出せなかった理由を述べよ。
- (3) 一般に、**ウ**の違いで**イ**がタンパク質を分離できる原理を、SDS を入れる理由とともに述べよ。
- (4) pH 勾配を使った**エ**によってタンパク質が分離できる原理を述べよ。

2. 以下のキーワードをすべて使って、DNAの複製過程を簡潔に説明せよ。なお、解答中のキーワードには下線をつけよ。

【キーワード】

1本鎖 DNA 結合タンパク質
3'→5'方向
5'→3'方向
A-T 塩基対
DNA ポリメラーゼ
DNA リガーゼ
RNA
岡崎フラグメント
修復ポリメラーゼ
ヌクレアーゼ
複製起点
複製フォーク
プライマーゼ
ヘリカーゼ
ラギング鎖
リーディング鎖