

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
平成 29 年 10 月入学 並びに 平成 30 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 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。

溶媒 S と溶質 A と B からなる 3 成分溶液を考えよう。簡単のため、溶液が理想溶液であると仮定すると、成分 i ($i = S, A, B$) の化学ポテンシャル μ_i は、

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i \quad (1)$$

と表すことができる。ここで、 μ_i° は、成分 i の標準化学ポテンシャル、 R は気体定数、 T は温度、 x_i は溶液中での成分 i のモル分率である。混合によるモル Gibbs エネルギー変化 $\Delta_{\text{mix}} \bar{G}$ は、

$$\Delta_{\text{mix}} \bar{G} = \boxed{} \quad (2)$$

と表すことができる。

さて、溶液中で m 個の低分子 D が平衡的に会合体を生成する場合について考える。解離－会合平衡は次のように書ける。



溶液中での単量体 D と m 量体 D_m の化学ポテンシャルを、それぞれ μ_1 と μ_m とする。解離－会合平衡にある系では、次の式が成立している。

$$m\mu_1 = \mu_m \quad (4)$$

溶液を理想溶液とみなせば、式(1)から

$$\mu_1 = \mu_1^\circ + RT \ln x_1 \quad (5)$$

$$\mu_m = \mu_m^\circ + RT \ln x_m \quad (6)$$

と表すことができる。ここで、 x_1 と x_m は、それぞれ D と D_m のモル分率である。解離－会合の平衡定数（会合定数） K は、次式で与えられる。

$$K = \frac{x_m}{x_1^m} = \exp(-\delta) \quad (7)$$

$$\delta = \boxed{} \quad (8)$$

μ_m° がどのような m 依存性を示すかは、会合体の構造による。以下では、界面活性剤が水溶液中で球状ミセルを形成する場合について考えてみよう。D の疎水部は溶媒である水との接触によって、過剰なエネルギーを持つ。このエネルギーは、ミセルの形成により減少する。この減少分は m に比例すると考えて、定数 λ を用いて $-\lambda RTm$ と表すことにする。一方、ミセルの形成により、親水部がミセルの表面に集まり、この間に静電的な反発や排除体積効果などの反発的な相互作用のエネルギーが生じる。このエネルギーは、親水部の組み合わせの数に比例するものと考えて、定数 σ を用いて σRTm^2 と表すことにする。ミセルの生成による界面エネルギーの変化を無視すれば、

$$\delta = -\lambda m + \sigma m^2 \quad (9)$$

と表すことができる。したがって

$$K = C \exp[-\sigma(m - m_0)^2] \quad (10)$$

を得る。ここで、 C と m_0 は定数である。

以下では、 $m \gg 1$ の場合について、ミセル形成の界面活性剤濃度依存性について考えてみよう。D が全く会合していない状態での D のモル分率を x_0 とすると、次式を得る。

$$x_0 = mx_m + x_1 \quad (11)$$

したがって、式(7)と式(11)から x_1 を消去すると次式を得る。

$$x_0 = \boxed{} \quad (12)$$

ここで、臨界ミセル濃度 ($x_c = (mK)^{1/(1-m)}$) を導入する。式(12)中の mx_m と x_0 を、 x_c で規格化して、 mx_m/x_c と x_0/x_c の関係を求めると

$$x_0/x_c = \boxed{} \quad (13)$$

となる。式(13)から、 mx_m/x_c と x_0/x_c の関係を表すグラフを描くと、 $x_0/x_c = 1$ 以下では、すなわち臨界ミセル濃度以下ではミセルがほとんど存在せず、また臨界ミセル濃度以上では、 x_0 の増加とともにミセル量が増えることがわかる。

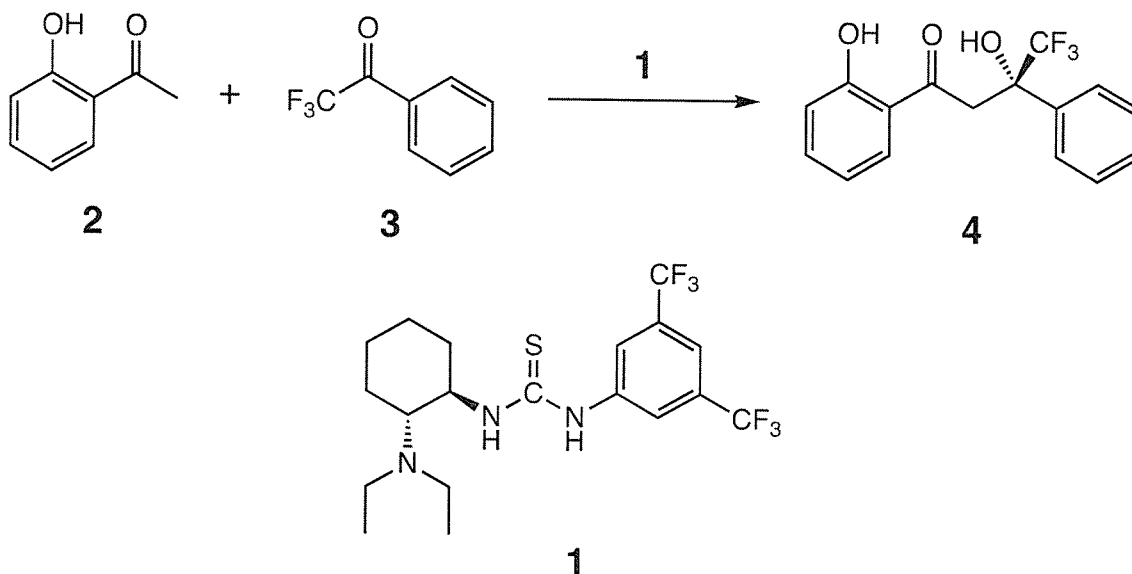
- (1) 式(2)の空欄を埋めよ。また、モル混合エントロピー $\Delta_{\text{mix}}\bar{S}$ とモル混合エンタルピー $\Delta_{\text{mix}}\bar{H}$ を求めよ。
- (2) 式(4)が成立することを説明せよ。
- (3) 式(8)の空欄を、標準化学ポテンシャルを用いて埋めよ。
- (4) 式(10)の m_0 を、 σ 、 λ を用いて表せ。
- (5) 式(10)から平衡定数 K を m の関数として、図示せよ。また、 K が最大となる m の値も示せ。ただし、 $\sigma > 0$ とする。
- (6) 式(12)と式(13)の空欄を埋めよ。
- (7) 式(13)を用いて、 mx_m/x_C と x_0/x_C の関係を表すグラフの概略を描け。

② 有機化学

1. 以下の設問に答えよ。

- (1) シクロペンタジエニルアニオンは、電荷を持っているにも関わらず芳香族性を示す。その理由を共鳴構造式とともに示せ。また、同様に電荷を持っている芳香族の他の例を示せ（置換基に電荷を持っている化合物を除く）。
- (2) アントラセンの求電子置換反応による臭素化（一部、付加反応なども起こる）が、ベンゼンの反応に比べて温和な条件で進行する理由を説明せよ。また、最も多く生成する置換位置を示し、その置換体が他に比べ生成しやすい理由を中間体の共鳴構造式を用いて説明せよ。
- (3) ベンゼンを臭化エチルと AlCl_3 触媒を用い、臭化エチル過剰な条件で求電子置換反応させると、1,3,5-トリエチルベンゼンが得られた。なぜこのような生成物が得られたかを、この求電子置換反応が可逆的であることを考慮し、キーワードとして「熱力学支配」を用いて説明せよ。

2. 次の反応について、以下の設問に答えよ。ただし、化合物 **1** はこの反応の触媒として働く。



P. Wang *et al.*, *Org. Lett.*, **19**, 2634 (2017)

- (1) この反応の反応機構を電子の流れを示す矢印を用いて示せ。ただし、立体化学は考慮しなくてよい。
- (2) 化合物 **4** の水素核磁気共鳴 ($^1\text{H NMR}$) スペクトルのデータは以下の通りである。芳香族プロトンのシグナル以外の下線で示されるシグナルを帰属せよ。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz)

$\delta = \underline{11.50}$ (s, 1H), 7.82 (d, $J = 4.0$ Hz, 1H), 7.52–7.56 (m, 3H), 7.34–7.41 (m, 3H), 6.98 (t, $J = 8.0$ Hz, 2H), 5.19 (s, 1H), 4.13 (d, $J = 16.0$ Hz, 1H), 3.67 (d, $J = 16.0$ Hz, 1H) ppm.

- (3) この反応は立体選択的に進行し、水素結合を通じた複合体の形成が立体選択性の要因であると推定されている。高い立体選択性を実現するための溶媒と温度を下記から選択し、その溶媒と温度を選択した理由を簡単に記せ。

溶媒： *N,N*-ジメチルホルムアミド 2-プロパノール
 テトラヒドロフラン トルエン

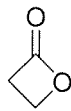
温度： 0 °C 30 °C 60 °C

③ 高分子科学

1. 以下の設問に答えよ。

(1) アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を開始剤としたスチレンのラジカル重合では、頭-尾構造が優先して生成される。この重合系の開始反応と成長反応の素反応式を示し、頭-尾構造が優先される理由を簡単に記せ。

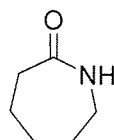
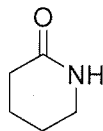
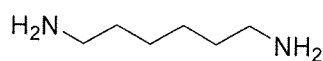
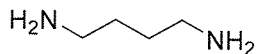
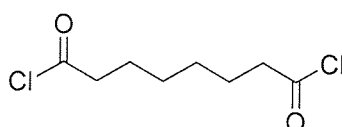
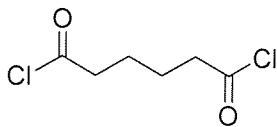
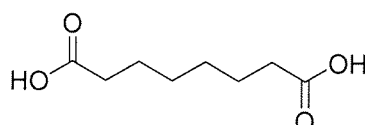
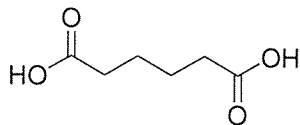
(2) β -プロピオラク톤の重合において、ナトリウムエトキシドを開始剤とするとき、二種類の開始末端が生成する。その反応機構を示せ。



β -プロピオラク톤

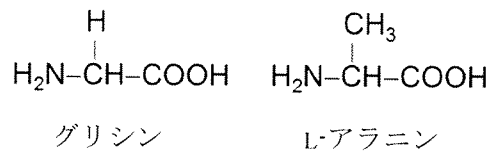
(3) 6,6-ナイロンを室温下、ヘキサンと水を溶媒として用いた界面重縮合により合成する。下記の試薬から最も適切な組み合わせを選択し、連続的に重縮合を行う様子を図示せよ。ただし、溶液の成分がわかるように図中に明記すること。

試薬： 塩酸、水酸化ナトリウム、塩化ナトリウム



2. 以下の設問に答えよ。

- (1) 以下に示すグリシンおよび L-アラニンをペプチド結合でつないだ 100 量体の線状共重合体は全部で何種類あるかを答えよ。また、その中に交互共重合体とジブロック共重合体はそれぞれ何種類あるかを答えよ。



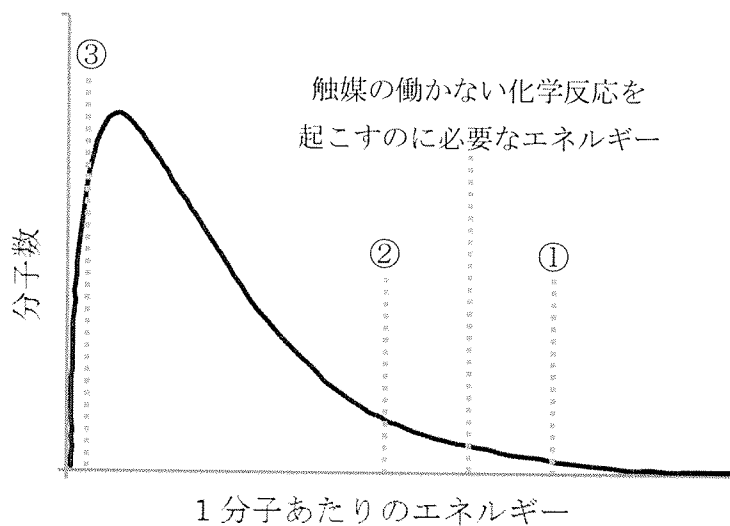
- (2) セグメント長 b 、ボンド数 n で全ての結合角が 180° である高分子 A とセグメント長 b 、ボンド数 m で全ての結合角と回転角がランダムである高分子 B がある。高分子 A、B の平均二乗回転半径を求めよ。ただし、 n 、 m は十分に大きいとしてよい。
- (3) 緩和強度 G_0 、緩和時間 τ の Maxwell モデルの複素弾性率を、角周波数 ω 、 G_0 、 τ を用いて数式で記せ。また、からみ合いポリスチレンの $G^*(\omega)$ を、この Maxwell モデルで近似した場合、温度 500 K での G_0 の値を有効数字 2 桁で求めよ。さらに、 G_0 、 τ は、どのような温度依存性を示すか記せ。ただし、ポリスチレンの密度は 1.0 g cm^{-3} 、からみ合い点間モル質量は 18000 g mol^{-1} 、気体定数 R は $8.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とせよ。

④ 生物化学

1. 次の文章を読んで、以下の設問に答えよ。

カルボニックアンヒドラーゼは^(あ)CO₂がHCO₃⁻になる水和反応を触媒する酵素で、非常に反応速度が速い。気体のCO₂を水に良く溶ける炭酸水素イオンに素早く変換することは、呼吸によって組織内に発生したCO₂を効率良く肺へ輸送し、排出するために非常に重要である。カルボニックアンヒドラーゼにより、^(い)反応の速度は著しく速くなる。酵素反応が最大値(V_{max})に達する時点では、酵素分子の基質結合部位は全て基質でふさがれており、反応速度は酵素表面でおこる触媒過程の速度のみによって決定される。酵素を効率的に働かせるのに必要な基質の濃度は、ミカエリス定数 K_M で表されることが多い。 K_M は、酵素反応の速度が最大値の になるような基質の濃度である。 K_M は基質と酵素の結合の強さを直接表しており、 K_M の値が ければ結合は弱い。

- (1) 空欄に適切な語句を埋めよ。
- (2) 下線(あ)の反応式を書き、平衡定数 K を表す式を記せ。
- (3) この酵素の反応速度を変化させるものを2つ示せ。
- (4) 下線(い)に関して、速度の加速を示すのは下のグラフの①～③のどこかを答え、その理由をグラフに基づいて説明せよ。



任意の時点での基質集団が示すエネルギー分布

2. 次の文章を読んで、以下の設問に答えよ。

グルコースとフルクトースを結合させてスクロースを生成する反応の標準反応 Gibbs エネルギー変化 (ΔG^0) は $\Delta G^0 = +5.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ であり、通常は反応が起こらない。一方で、まず ATP 依存的にグルコースにリン酸を付加させた中間体 (グルコース-1-リン酸) を作製し、次にスクロースを生成する場合は、 $\Delta G^0 = -1.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ である。

- (1) 2段階反応でスクロースを生成すると ΔG^0 が負になる理由を説明せよ。
- (2) このような反応の名称を答えよ。

3. 現在地球上で生存する生物の遺伝情報の発現は、非常に複雑な装置を用いて DNA から RNA を介してタンパク質へと進む。この装置の起源について、現在の細胞が生じる前に RNA 世界が存在したという考え方がある。遺伝情報を保管する DNA や複雑な化学反応を触媒するタンパク質ではなく、RNA が生命の起源であるとする RNA 世界説を裏付ける現象や実験結果を2つ挙げて説明せよ。

4. 次の文章を読んで、下線部の正誤を答えよ。間違っている場合にはその理由を記せ。

- (1) タンパク質の溶解度は等電点付近で最大である。
- (2) タンパク質の精製で使われる陰イオン交換樹脂は塩基性タンパク質を吸着し、溶媒の pH やイオン強度に応じて分離溶出する。
- (3) タンパク質分子内のアミノ酸側鎖の pK_a と遊離アミノ酸の側鎖の pK_a が大きく異なることはない。
- (4) ゲル濾過クロマトグラフィーは分子サイズに基づいて分離が行われる。タンパク質混合溶液の場合、溶出初期に低分子量タンパク質が溶出され、のちに高分子量タンパク質が溶出される。