

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 30 年 10 月入学並びに平成 31 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。

統計力学によれば、エネルギー E を持つ状態の出現頻度は $\exp(-E/k_B T)$ に比例する。ここで、 k_B は Boltzmann 定数、 T は絶対温度である。この Boltzmann 因子と呼ばれる $\exp(-E/k_B T)$ は、その状態が現れる相対確率を表し、絶対確率ではないことに注意が必要である。この Boltzmann 因子を出現する可能性のあるすべての状態にわたって和をとった量を分配関数と呼び、 Z で表す。この分配関数は、熱力学量である Helmholtz エネルギー F と次の式で結び付けられる。

$$F = -k_B T \ln Z \quad (1)$$

熱力学では、 F は系の内部エネルギー U とエントロピー S を使って、次式で定義される。

$$F = U - TS \quad (2)$$

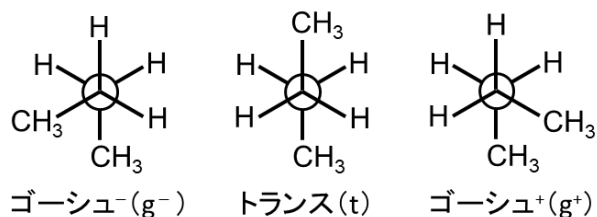
また逆に、 U と S は F を使って、次式から計算される。

$$U = \left[\frac{\partial(F/T)}{\partial(1/T)} \right]_V \quad (3)$$

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad (4)$$

ただし、上式の微分は、系の体積 V が一定の条件でとるものとする。

たとえば、 n -ブタン分子の内部回転状態を考えよう。この分子は、右図に Newman 投影式で示すように、トランス (t) と 2 つのゴーシュ (g^+ 、 g^-) の 3 状態がエネルギー的に安定な回転状態である。ただし、2 つのゴーシュ状態は、トランス状態よりも少しエネルギーが高い。トランス状態のエネルギーをゼロとし、それぞれのゴーシュ状態のエネルギーを ΔE で表すと、 n -ブタン分子の平均の内部回転エネルギー \bar{E} は



$$\bar{E} = \boxed{\text{A}} \quad (5)$$

で与えられる。

また、 n -ブタン分子の安定な3つの内部回転状態に関する分配関数 Z は

$$Z = \boxed{\mathbf{B}} \quad (6)$$

で与えられる。この式を式(1)に代入し、式(3)を使うと、 U は式(5)で与えられる \bar{E} と等しくなる。

$$U = \bar{E} \quad (7)$$

高温極限 ($\Delta E \ll k_B T$) と低温極限 ($\Delta E \gg k_B T$) で、 U は

$$\boxed{\mathbf{C}}$$

の極限值をとる。これは、高温極限では t と g^+ と g^- の3状態が等確率で出現し、低温極限では t 状態しか出現しないことを意味している。

さらに、式(6)を式(1)に代入し、式(4)を使うと、 n -ブタン分子の内部回転に関するエントロピー S として次式を得る。

$$S = \boxed{\mathbf{D}} \quad (8)$$

高温極限 ($\Delta E \ll k_B T$) と低温極限 ($\Delta E \gg k_B T$) で、 S は

$$\boxed{\mathbf{E}}$$

の極限值をとる。

- (1) 空欄 **A** を埋めよ。
- (2) 空欄 **B** を埋めよ。
- (3) 式(7)が成立することを証明せよ。
- (4) 空欄 **C** に入るべき、高温極限と低温極限での U の極限值を求めよ。
- (5) 空欄 **D** に入るエントロピーの式を導け。導出の途中経過も示すこと。
- (6) 空欄 **E** に入るべき、高温極限と低温極限での S の極限值を求めよ。
- (7) n -ブタン分子の $\Delta E = 0$ のときの内部回転に関するエントロピー S を、エントロピーに関する Boltzmann の関係式から求めよ。
- (8) n -ブタン分子の $\Delta E = \infty$ のときの S を、エントロピーに関する Boltzmann の関係式から求めよ。

② 有機化学

1. 以下の設問に答えよ。

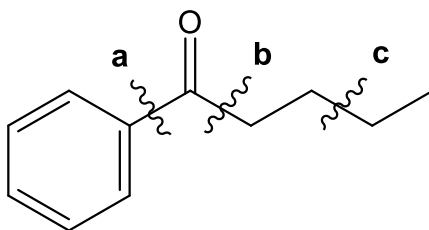
- (1) ジメチルベンゼン (キシレン) の 3 つの位置異性体のうち、 FeCl_3 をルイス酸触媒として用いた Cl_2 での一塩素化 (モノクロロ化) 反応において最も高い反応性を示す異性体を答えよ。また、その反応で得られる主生成物の構造を示し、そのように判断した理由を簡潔に説明せよ。
- (2) ジメチルベンゼン (キシレン) の 3 つの位置異性体のうちの 1 つを、テトラヒドロフラン中、 N,N,N',N' -テトラメチルエチレンジアミン存在下で n -ブチルリチウムと反応させたところ、ある化合物が生成し、その化合物の $^1\text{H NMR}$ スペクトルは下記のピークを示した。この生成物の構造を示せ。また、そのような反応が進行する理由を簡潔に説明せよ。

$^1\text{H NMR}$ [300 MHz、テトラヒドロフラン- d_8 中、20 °C、 $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ 基準 ; J はカップリング定数]

- δ 6.81 ppm (二重線、 $J = 8$ Hz、2H)
6.71 ppm (二重線、 $J = 8$ Hz、2H)
2.33 ppm (一重線、3H)
1.91 ppm (一重線、2H)

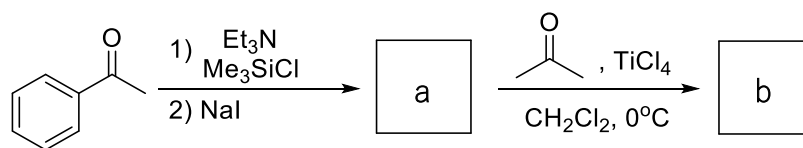
- (3) アリルフェニルエーテル (アリロキシベンゼン) を 200 °C で加熱した際に進行する反応について、生成物の構造を示せ。また、反応機構を簡潔に説明せよ。

2. 1-フェニル-1-ペンタノンを得るには、下図の a ~ c の位置での結合形成反応の利用が考えられる。以下の設問に答えよ。



- (1) a の結合形成反応によって上記化合物を得る反応を示せ。
- (2) n -ブチルリチウムを用いて b の結合形成反応により上記化合物を得る反応を示せ。
- (3) 臭化エチルマグネシウムを用いて c の結合形成反応により上記化合物を得る反応を示せ。

3. 次の反応に関する以下の設問に答えよ。



(*J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7503.)

上記反応の生成物 **a** と **b** の赤外吸収スペクトル (IR) と ^1H NMR スペクトルのデータは以下の通りであった。

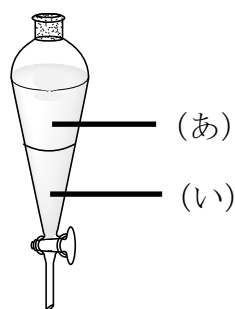
生成物 **a** ... IR (KBr) ν 3050~3150 cm^{-1}

^1H NMR (CDCl_3) δ 7.77-7.46 (5 H, broad),
5.68 (1 H, d), 5.25 (1 H, d), 0.21 (9 H, s).

生成物 **b** ... IR (KBr) ν 3440 cm^{-1} 、1680 cm^{-1} .

^1H NMR (CDCl_3) δ 7.20-8.12 (5 H, broad), 3.98 (1 H, s),
3.07 (2 H, s), 1.30 (6 H, s).

- (1) 生成物 **a** と **b** の分光データをもとに生成物 **a** と **b** に当てはまる生成物の構造式を記せ。
- (2) 生成物 **b** は、反応後に氷水を加えて分液漏斗を用いて抽出する。下の図中の層(あ)、(い)の各溶媒を示し、どちらの層に生成物が主に含まれるかを示せ。



- (3) 生成物 **b** の IR のそれぞれの吸収帯がどの結合に由来するか記せ。
- (4) 生成物 **b** の ^1H NMR スペクトルのシグナルを帰属し、決定に至った理由を記せ。

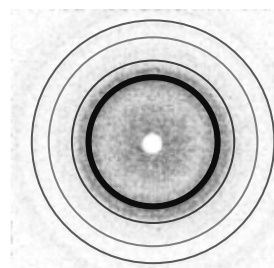
③ 高分子科学

1. 以下の設問に答えよ。

- (1) ピロリドンは 5 員環ラクタムで、通常の方法では高重合度のポリマーは得られないが、金属カリウムと *N*-アシル化合物を加えると反応が進行して高重合度のポリマーが生成する。このピロリドンからポリマーが得られる過程について、開始反応、成長反応がそれぞれわかるように反応式を示せ。
- (2) イソプレンを炭化水素中で、リチウムまたはアルキルリチウムで重合させると、*cis*-1,4-ポリイソプレンが得られる理由を中間体の構造を示しながら説明せよ。
- (3) ポリスチレンから Merrifield 樹脂を合成する方法を反応式で示せ。次に、この樹脂を用いてペプチド固相合成によりアミノ酸を 2 つ結合させた後、ジペプチドを単離した。この一連の反応式を添加する試薬とともに記せ。ただし、1 つ目と 2 つ目のアミノ酸の側鎖をそれぞれ R^1 、 R^2 とする。アミノ酸に保護基を導入する必要があるときは、その保護基の構造も明示すること。

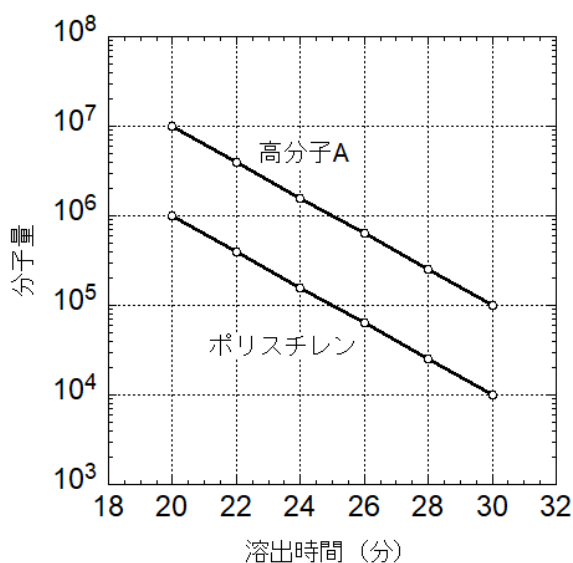
2. 次の I~III の文章を読んで、それぞれの設問に答えよ。

I. 結晶性のポリエチレンフィルムに波長 0.10 nm の X 線を当てたところ、図のような同心円状の回折パターンを得た。



- (1) このパターンを何とよぶか。
- (2) このパターンが生じる理由を説明せよ。
- (3) ポリエチレン結晶は単位格子 $a = 0.74 \text{ nm}$, $b = 0.49 \text{ nm}$, $c = 0.25 \text{ nm}$ の斜方晶である。指数 200 に相当する反射の回折角を 2θ とすると、 $\sin\theta$ はいくらか。

II. 高分子 A と高分子 B の試料の分子量を、サイズ排除クロマトグラフィー (SEC) により求める。ただし、高分子 A と標準試料であるポリスチレンについては右図のような校正曲線が得られているが、高分子 B については校正曲線が得られていない。



- (4) 高分子 A のある試料を SEC に注入したところ、分子量が $50,000$ のポリスチレンと同じ溶出時間 (試料を注入してから濃度検出器に達するまでの時間) にピークが現れた。この試料のピーク位置での真の分子量はいくらかを答えよ。
- (5) 濃度検出器に加え粘度検出器を備えた SEC 装置に高分子 B のある試料を注入したところ、分子量が $20,000$ のポリスチレン試料と同じ溶出時間に濃度検出器にピークが現れ、そこでの未知試料の固有粘度が $[\eta]_x$ であった。この試料のピーク位置での真の分子量はいくらかを答えよ。ただし、分子量が $20,000$ のポリスチレンの固有粘度を $[\eta]_{ps}$ とせよ。

III. 線状高分子の絶対温度で表記したガラス転移温度 T_g は、数平均分子量 M_n の関数として、一般的に $T_g = A - B/M_n$ と書ける。ここで、 A および B は正の定数である。

- (6) T_g の M_n 依存性が上式で表されることの物理化学的解釈を述べよ。

④ 生物化学

1. 次の文章を読んで、以下の設問に答えよ。

生物は遺伝子が担う情報を、細胞が分裂して 2 個の娘細胞ができるときに、正確にコピーして伝えなければならない。生物を規定する情報は (あ) どのような仕組みで正確にコピーされているのだろう。 (い) DNA の構造が決められる少し前に、DNA にはタンパク質合成の指令が書かれていることが明らかになっていた。 1950 年代初めに、法で分析したところ DNA はらせん状に巻いた 2 本の鎖でできていることがわかった。現在は、B 型の DNA は 1 回転あたり 塩基を含むらせんを形成し、種類の溝ができることがわかっている。DNA が 2 本鎖だという観察結果はきわめて重要な意味をもち、DNA 構造の Watson-Crick モデルが提案されると、複製や情報の保存ができる理由が明確となった。しかしながら、DNA の 種類のヌクレオチドとタンパク質を構成する 種類のアミノ酸との正確な対応（遺伝暗号）は、DNA の構造からはわからなかった。それが完全に解明されたのは、DNA 構造モデルの発見から 10 年以上もたってからだった。

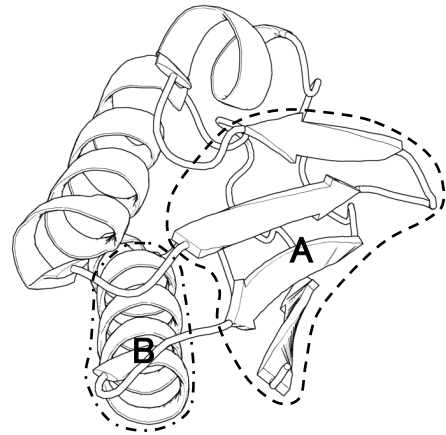
下線部（あ）に関して、Matt Meselson と Frank Stahl は以下の様な実験を行った。まず大腸菌を、 ^{15}N を含む培地と ^{14}N を含む培地の 2 種類で培養した。それぞれ DNA を単離して高濃度の塩化セシウムを含む遠沈管にいれ、密度勾配遠心法により塩化セシウム勾配中の DNA の位置を確認し、(う) ^{15}N を含む重い DNA と ^{14}N を含む軽い DNA を完全に分離することに成功した。次に、2 人は重い窒素培地で培養しておいた細菌を、軽い同位体を含む培地へと移して培養した。一世代培養した後には、 ^{15}N のみを含む重い親 DNA 分子は消失し、(え) 代わりに新しい位置に新しい DNA のバンドが現れることがわかった。さらに 2 人は、得られた二世代目の DNA を加熱した。加熱後にもう一度密度勾配遠心法を行ったところ、(お) 再び重い DNA と軽い DNA を完全に分離することに成功した。

下線部 (い) に関して、Alfred Hershey と Martha Chase はタンパク質と DNA からなる T2 ファージというウィルスを大腸菌に感染させる簡単な実験をおこなって DNA が遺伝物質であることをつきとめた。

- (1) 空欄に適切な語句を埋めよ。
- (2) あるバクテリアの DNA では、モル分率でヌクレオチドの 23% がアデニンである。他のヌクレオチドのモル分率を求めよ。
- (3) DNA の二重らせん構造は、加熱によって一本鎖に分離する。次の 3 種類の DNA を含む溶液の温度を上げていったときに、どの順番で融解するか。理由と共に説明せよ。
 - A. 5' -GCGGGCCAGCCCCGAGTGCCGAT-3'
3' -CGCCCGGTTCGGGCTCACGGCTA-5'
 - B. 5' -ATTATAAAATATTTAGATACTATATTTA-3'
3' -TAATATTTTATAAAATCTATGATATAAAAT-5'
 - C. 5' -AGAGCTAGATCGAT-3'
3' -TCTCGATCTAGCTA-5'
- (4) 下線部 (う) に関して、重い DNA と軽い DNA では遠沈管の中で示すバンド位置にどのような違いが表れるかを説明せよ。
- (5) 下線部 (え) に関して、どこに新しいバンドが現れるかを記せ。
- (6) 下線部 (お) に関して、なぜ加熱すると再び分離することができたのか。また、最終的に Meselson と Stahl が到達した DNA 複製モデルについて説明せよ。
- (7) Hershey と Chase は、実験の際に放射性の ^{32}P で標識した DNA と ^{35}S で標識したタンパク質をもちいた。その理由を説明せよ。

2. 次の文章を読んで、以下の設問に答えよ。

右図は、分子量約 1 万のある水溶性タンパク質の構造である。以下に示す部分配列 S1、S2 は、図に示す領域 A あるいは領域 B に含まれるアミノ酸配列のどちらかに含まれる。



S1 : Ala-Glu-Ile-Thr-Ile-Tyr-Ala-Asp

S2 : Asp-Ala-Ile-Gln-Ala-Ile-Ser-Asp-Val-Leu-Ser

- (1) 領域 A や領域 B の構造はタンパク質に普遍的に見られる折りたたみのパターンであるが、これらの構造はどのような結合によって安定化されているのか答えよ。また、領域 A や領域 B の構造はそれぞれ何とよばれているか記せ。
- (2) S1 と S2 に存在する疎水性側鎖を持つアミノ酸残基を記せ。
- (3) この水溶性タンパク質において、問 (2) で挙げたアミノ酸残基の側鎖は、分子内部と分子表面どちらに存在しやすいのか選んだ理由とともに答えよ。
- (4) S1 と S2 はそれぞれ領域 A と領域 B どちらの領域に含まれたアミノ酸配列か。理由とともに答えよ。