

京都大学大学院工学研究科

先端化学専攻群 修士課程

(物質エネルギー化学専攻、分子工学専攻、合成・生物化学専攻)

平成29年度入学資格試験問題

第2日 (平成28年8月23日)

専門科目

《300点》

- 注意 : (1)問題は問題I～VII合計7題あり、このうちから3題を選んで解答しなさい。**選択した問題の番号**を、解答冊子表紙の選択問題番号欄に○印で囲みなさい。
- (2)この問題冊子の本文は19ページあります。解答は解答冊子の指定された箇所に記入しなさい。

(試験時間 09 : 00 ~ 11 : 30)

問題 I (100点) (選択問題)

3つの水素原子(H_a , H_b , H_c)からなる分子イオン H_3^+ の基底電子状態での分子構造は、正三角形であることが知られている。

この分子イオンの基底電子状態を Born-Oppenheimer 近似のもとで分子軌道法に基づき考えることにする。分子軌道 ψ_i は、ア 近似により各水素原子の規格化された $1s$ 原子軌道 χ_a , χ_b , χ_c の線形結合で、

$$\psi_i(r) = \sum_{r=a,b,c} \chi_r c_{ri}$$

と表すことができる。ここで c_{ri} ($r = a, b, c; i = 1, 2, 3$) は分子軌道係数である。

クーロン積分を α , 共鳴積分を β (ただし $\beta < 0$ とする) とし、原子軌道間の重なり積分を無視すると、ハミルトニアンは、行列表示で

$$\begin{pmatrix} \alpha & \beta & \beta \\ \beta & \alpha & \beta \\ \beta & \beta & \alpha \end{pmatrix}$$

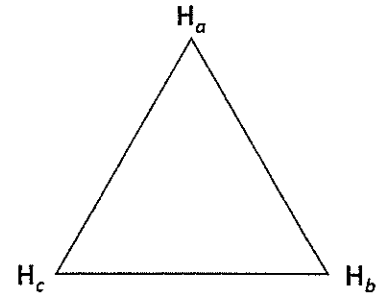


図 1 正三角形構造 H_3^+

となり、分子軌道エネルギー ϵ_i と分子軌道係数 c_{ri} を求めることは、次の固有値問題に帰着し、

$$\begin{pmatrix} \alpha & \beta & \beta \\ \beta & \alpha & \beta \\ \beta & \beta & \alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{ai} \\ c_{bi} \\ c_{ci} \end{pmatrix} = \epsilon_i \begin{pmatrix} c_{ai} \\ c_{bi} \\ c_{ci} \end{pmatrix}$$

となる。これを解くために、右辺を左辺に移項して両辺を β で割って、 $\frac{\alpha - \epsilon_i}{\beta} = -x_i$ とおくと、

$$\begin{pmatrix} -x_i & 1 & 1 \\ 1 & -x_i & 1 \\ 1 & 1 & -x_i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{ai} \\ c_{bi} \\ c_{ci} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

となる。 c_{ri} についての上の連立方程式が自明でない解を持つための条件は、

$$\begin{vmatrix} -x_i & 1 & 1 \\ 1 & -x_i & 1 \\ 1 & 1 & -x_i \end{vmatrix} = 0$$

となる。これは x_i についての方程式であり、この方程式を イ 方程式と言い、左辺の行列式を イ 行列式とよぶ。左辺を展開することで3次方程式

ウ = 0 が得られる。この方程式の解は、 $x_i =$ エ, オ であり、このうち オ は重解である。解 エ, オ をそれぞれ代入して得られる

$\epsilon_i =$ カ, キ が固有値すなわち分子軌道エネルギーである。

(次頁へ続く)

- 1) $x_i = \boxed{\text{エ}}$ の時, c_{ri} についての関係として $c_{ai} = c_{bi} = c_{ci}$ ($=r$ とおく)が得られる。ここであらためて, $i = 1$ とする。固有値 $\varepsilon_1 = \boxed{\text{カ}}$ に属する固有ベクトル \mathbf{u}_1 は

$$\mathbf{u}_1 = \begin{pmatrix} c_{a1} \\ c_{b1} \\ c_{c1} \end{pmatrix} = r \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

となる。ここで最右辺では規格化条件により r の値を定めている。

- 2) $x_i = \boxed{\text{オ}}$ の時, c_{ri} についての関係として $\boxed{\text{ク}} = 0$ が得られる。この条件だけからでは固有ベクトルを一意に定めることはできない。そこで原子 \mathbf{H}_a を通り分子面に垂直な対称面 σ_v を考え, 対称面に関する鏡映操作について対称な解と反対称な解を求めることにする。
- 2-1) 対称な解を $i = 2$ とし, この時 $c_{a2} = s, c_{b2} = c_{c2} = t$ とおくことができる。これを方程式に代入して $s = -2t$ を得る。したがって固有値 $\varepsilon_2 = \boxed{\text{キ}}$ に属する固有ベクトル \mathbf{u}_2 は

$$\mathbf{u}_2 = \begin{pmatrix} c_{a2} \\ c_{b2} \\ c_{c2} \end{pmatrix} = t \begin{pmatrix} -2 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{\boxed{\text{ケ}}} \begin{pmatrix} -2 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

となる。ここで最右辺では規格化条件により t の値を定めている。

- 2-2) 反対称な解を $i = 3$ とおく。この時, $c_{a3} = 0, c_{b3} = -c_{c3} = p$ とおくことができる。これはすでに方程式を満たしている。したがって固有値 $\varepsilon_3 = \boxed{\text{キ}}$ に属するもう一つの固有ベクトル \mathbf{u}_3 は

$$\mathbf{u}_3 = \begin{pmatrix} c_{a3} \\ c_{b3} \\ c_{c3} \end{pmatrix} = p \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix}$$

となる。ここで最右辺では規格化条件により p の値を定めている。

- 1), 2)で得られた各分子軌道を図示すると図2のようになる。

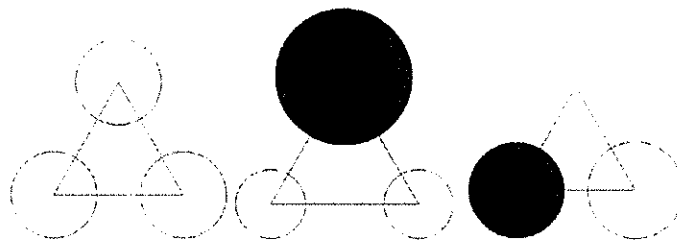


図2 分子軌道. ○, ●は位相, 円の面積は係数の大きさを表す

- $x_i = \boxed{\text{オ}}$ に対応する固有値 $\varepsilon_{2,3} = \boxed{\text{キ}}$ のように, 一つの固有値に独立な 2 つ以上の固有ベクトルが属しているとき, 固有値は $\boxed{\text{コ}}$ しているという。

(次頁へ続く)

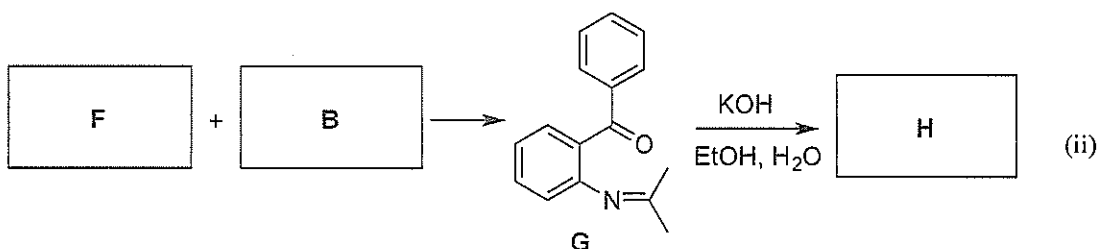
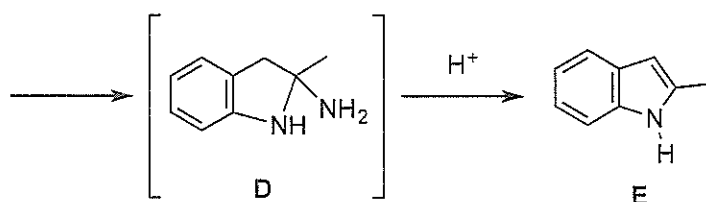
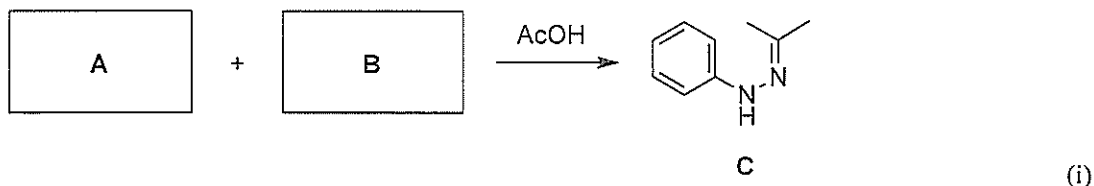
表 1 点群 D_{3h} の指標表

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$		
A'_1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A'_2	1	1	-1	1	1	-1	R_z	
E'	2	-1	0	2	-1	0	(x, y)	$(x^2 - y^2, xy)$
A''_1	1	1	1	-1	-1	-1		
A''_2	1	1	-1	-1	-1	1	z	
E''	2	-1	0	-2	1	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)

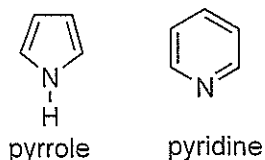
- 問 1 から に当てはまる語句または式を答えよ。
- 問 2 下線部の語句を説明せよ。
- 問 3 得られた分子軌道から基底電子状態での各水素原子上の電子密度を求めよ。
- 問 4 表 1 に示した指標表を用いて、求められた分子軌道の既約表現を決定せよ。
- 問 5 H_3^+ の光吸収について HOMO-LUMO 遷移は許容であるか否かを理由とともに答えよ。
- 問 6 H_3^+ の構造が直線型であると仮定して同様の計算を行い、全電子エネルギー E_e (直線) を求めよ。さらに、得られた結果を正三角形型の全電子エネルギー E_e (三角) と比較せよ。ただし、共鳴積分は直線型と正三角形型で同じであるとする。
- 問 7 全エネルギーには、全電子エネルギー E_e に加え原子核間の静電反発エネルギー E_n の寄与がある。水素原子核間の最近接距離 r_0 が直線型と正三角形型で全て等しいと仮定して、直線型と正三角形型で原子核間の静電反発エネルギー E_n の大小について、式を用いて比較せよ。ただし、真空の誘電率を ϵ_0 、素電荷を e とする。
- 問 8 問 6、問 7 の結果だけでは、 H_3^+ の安定構造が正三角形であるとは結論できない。その理由を答えよ。

問題 II (100点) (選択問題)

問1 芳香族ヘテロ環化合物の合成と性質に関する以下の問いに答えよ。

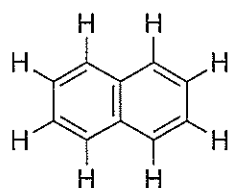


- 反応式 (i) および (ii) は芳香族ヘテロ環化合物 **E** および **H** の合成法を示している。空欄に当てはまる最も適切な化合物 **A**, **B**, **F**, **H** の構造式を記せ。
- 化合物 **C** はエナミンへの互変異性化と、引き続く [3,3] シグマトロピー転位により、非常に不安定な一次生成物を与える。この一次生成物は互変異性化を経て化合物 **D** を与え、アンモニアの脱離により最終的に **E** が生成する。化合物 **C** から **D** が生成する反応経路を構造式を用いて示せ。
- 化合物 **G** から **H** が生成する反応の機構を電子の動きを示す曲がった矢印を用いて示せ。
- ピロールとピリジンはいずれも 6 π 芳香族化合物であるが、ピロールはピリジンに比べて塩基性が低い。その理由を記せ。

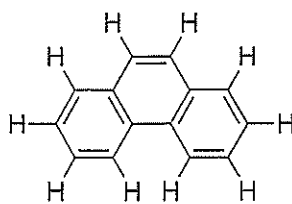


(次頁へ続く)

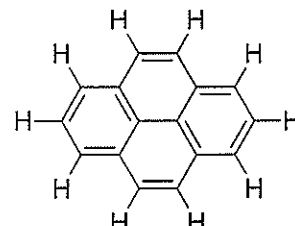
問2 ナフタレン、フェナントレン、ピレンは以下に示す構造の縮合多環芳香族化合物である。これらの化合物の反応に関する以下の問いに答えよ。



naphthalene

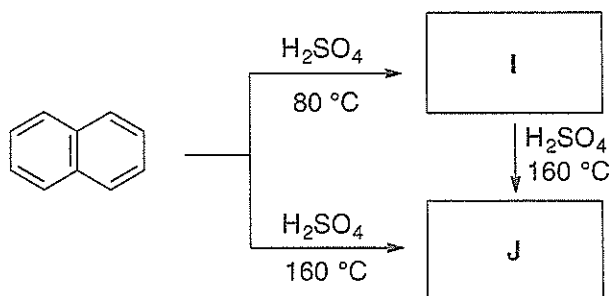


phenanthrene



pyrene

- (1) ナフタレンは、濃硝酸と濃硫酸の混合物を用いた芳香族求電子置換反応により、1-ニトロナフタレンを与える。この反応の中間体として考えられるアレニウムイオンの共鳴構造式のうち、実際の構造への寄与が大きいと考えられるものを2つ記せ。
- (2) ナフタレンを濃硫酸中 80 °C で加熱すると、化合物 **I** が主生成物として得られた。一方、濃硫酸中 160 °C で加熱すると、化合物 **J** が 80% 以上の収率で得られた。また、単離した **I** を、濃硫酸中 160 °C で加熱すると、**J** が主生成物として得られた。この反応において **I** は ア 支配生成物であり、一方で **J** は イ 支配生成物である。

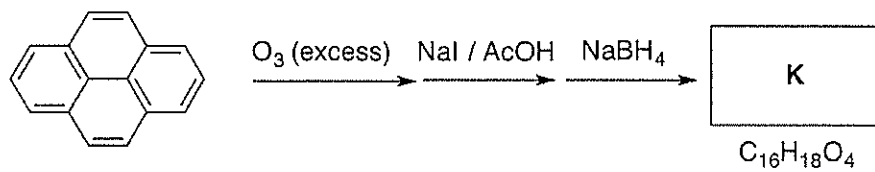


- (a) 化合物 **I** および化合物 **J** の構造式を記せ。
- (b) 空欄 ア および イ に当てはまる最も適切な語句を記せ。
- (c) 反応機構と選択性を考慮し、ナフタレンから化合物 **I** および **J** が生成する反応のエネルギーダイヤグラムを描け。
- (d) 高温において化合物 **J** が選択的に得られる理由を、**I** と **J** の分子構造に基づいて説明せよ。

(次頁へ続く)

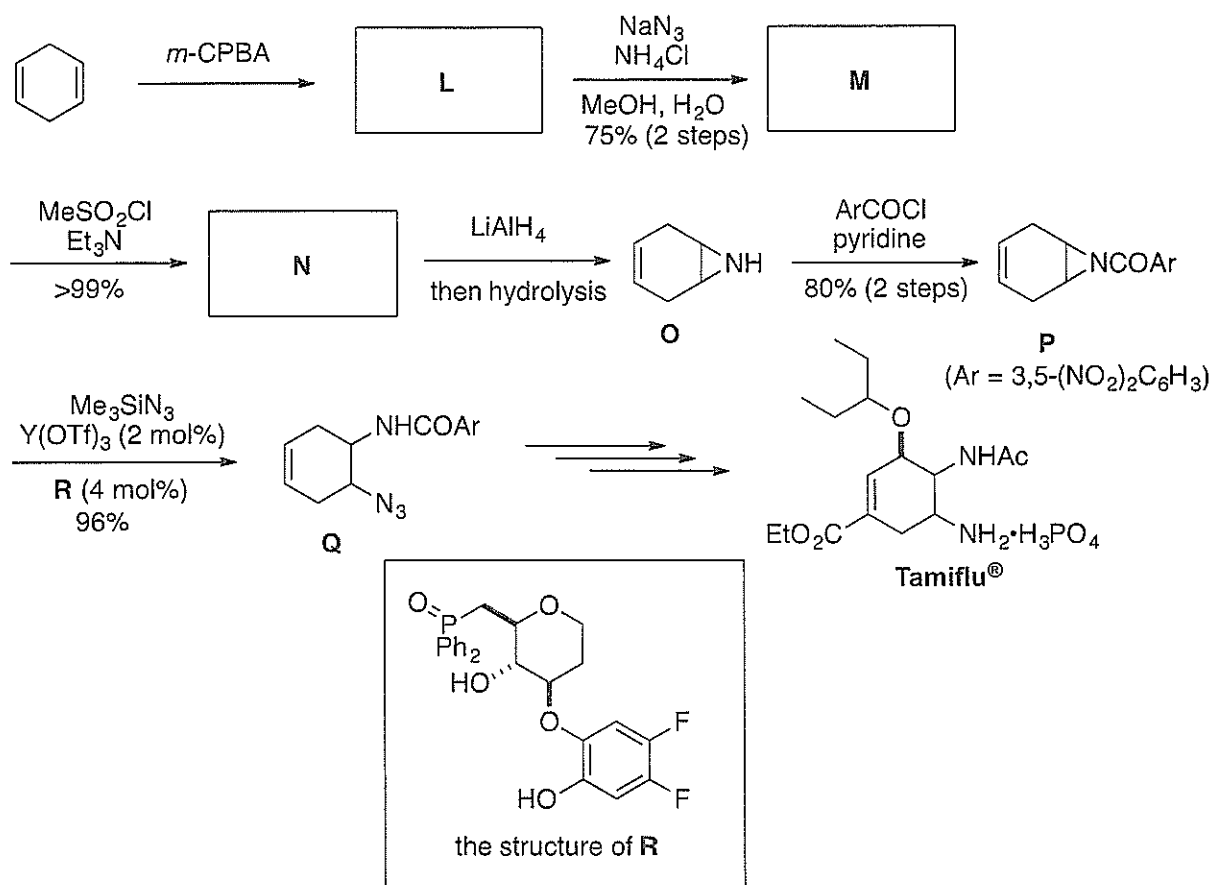
(3) フェナントレンの炭素-炭素結合のうち、最も結合距離の短い結合はどれか示し、その理由を芳香族安定性の観点から述べよ。

(4) ピレンに対して以下の反応を行った。化合物 **K** ($C_{16}H_{18}O_4$) の構造式を記せ。



(次頁へ続く)

問3 Tamiflu®の商品名で知られる抗インフルエンザ薬 Oseltamivir の不斉合成経路の一部を以下に示した。この変換反応について、以下の問いに答えよ。

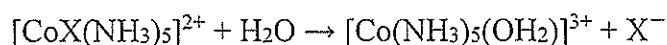


- (1) 最も適切な化合物 L ~ N の構造式を、立体化学がわかるように記せ。
- (2) 化合物 Q は純粋なジアステレオマーとして得られ、2つのエナンチオマー比が約 95 : 5 の光学活性体であった。主たるエナンチオマーにおいては、2つある不斉炭素中心のうち、アジド基が結合した炭素原子の絶対配置は S であった。化合物 Q の主たるエナンチオマーの立体化学を構造式によって示せ。
- (3) 化合物 P から Q への変換反応における次の二つの化合物の役割をそれぞれ簡単に述べよ。
 (a) Y(OTf)₃ (b) R
- (4) 化合物 N から O への変換反応の機構を電子の流れを示す曲がった矢印を用いて示せ。ただし、化合物 O は反応後の加水分解処理の前に生成していることとせよ。

問題 III (100点) (選択問題)

問1 d金属錯体の反応についてはこれまでに多くの研究がある。その反応機構を考えてみよう。

最初に、Co(III)錯体の以下の配位子置換反応



を考える。X⁻がF⁻、Cl⁻、NCS⁻のとき、その速度定数*k*は下記のように報告されている。

X ⁻	<i>k</i> / s ⁻¹
F ⁻	8.6 × 10 ⁻⁸
Cl ⁻	1.7 × 10 ⁻⁶
NCS ⁻	5.0 × 10 ⁻¹⁰

この表から分かるように、(A)Co(III)錯体における配位子置換反応では反応速度が(あ)基であるX⁻に依存している。さらに、ほかのX⁻について調べた結果、(B)Co(III)錯体では、I⁻ > Br⁻ > Cl⁻の順で反応速度が小さくなるのに対し、Rh(III)錯体ではI⁻ < Br⁻ < Cl⁻の順で反応速度が大きくなることが分かっている。

次にCo(III)錯体をCr(II)錯体により還元する反応を考える。Taubeらは反応不活性錯体に分類される[CoCl(NH₃)₅]²⁺を酸性溶液中でCr²⁺(aq)により還元し、Co²⁺(aq)、Cr³⁺(aq)、CrCl²⁺、Cl⁻、NH₄⁺の生成物を得た。この反応機構について、次の四つの実験事実を考慮して考える。なお、Cr²⁺(aq)、Co²⁺(aq)、Cr³⁺(aq)はそれぞれアクア錯体を表す。

- [Co(NH₃)₆]³⁺をCr²⁺(aq)により還元する反応は極めて遅い
- ³⁶Cl⁻を反応溶液に加えても、生成するCr(III)錯体に³⁶Cl⁻が取込まれることはない
- [CoCl(NH₃)₅]²⁺からCl⁻を取除く反応は、上記の還元反応よりも遅い
- Cr²⁺(aq)にCl⁻を取込ませる反応は、上記の還元反応よりも遅い

(次頁へ続く)

これらのことより、この還元反応の機構は、錯体間の単純な電子移動過程のみによる (い) 機構ではなく、原子の移動過程を含む (う) 機構であることが分かる。また、 $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ 中の Cl^- は (え) 配位子と呼ばれる。

Taubeらは、上記に代表する金属錯体の電子移動反応に関して新しい機構を見出し、1983年にノーベル化学賞を受賞している。

以下の問いに答えよ。

- (1) 錯体(a) $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ および (b) $[\text{Co}(\text{NCS})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ を命名せよ。
- (2) (あ) ~ (え) に当てはまる適切な語句を答えよ。
- (3) 下線部 (A) より、Co(III)錯体における配位子置換反応についての反応機構の律速過程はどのようなものが考えられるか簡潔に説明せよ。
- (4) 下線部 (B) の理由を簡潔に説明せよ。
- (5) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ は反磁性である。この錯体の d 軌道の電子配置図 (基底状態) を示せ。
- (6) $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ は反応不活性錯体に分類される。Co(II)錯体は反応活性錯体に分類されることを考慮し、この理由を簡潔に説明せよ。
- (7) $[\text{Co}(\text{SCN})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ を Cr(II)錯体により還元する場合の Cr を含む主な生成物を二つ答えよ。なお、 $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+} + \text{H}_2\text{O}^* \rightarrow [\text{Cr}(\text{O}^*\text{H}_2)(\text{OH}_2)_5]^{3+} + \text{H}_2\text{O}$ (O^* は放射性同位体)の反応の速度定数は $k = 2.5 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ である。

(次頁へ続く)

問2 塩化セシウム (CsCl) の X 線回折測定を行った結果の一部を次の表に示す。なお、X 線源には Cu K α 線を用いた。以下の問いに答えよ。

回折線	$2\theta/^\circ$	相対強度	面間隔 / nm	(hkl)
1	30.62	100	0.292	110
2	37.77	13	0.238	(あ)
3	43.87	17	0.206	200
4	49.38	14	0.184	210
5	54.48	25	(い)	211
6	63.83	6	0.146	220

(1) CsCl の単位格子はアニオンが立方体の各頂点を占め、カチオンが立方体間隙を占めた(う)格子から成る。(う)に当てはまる適切な語句を答えよ。

(2) CsCl 結晶構造内の Cs-Cl 間の結合距離を有効数字 3 桁で求めよ。

(3) CsCl の式量を 168.4 とし、密度(g cm^{-3})を有効数字 3 桁で求めよ。ただし、アボガドロ定数 N_A を $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ とする。

(4) CsCl 結晶内における(210)面および(311)面を図示せよ。なお、右図の座標系にならって解答欄に記載すること。

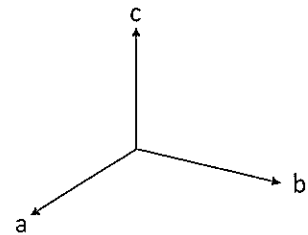


図 座標軸の例

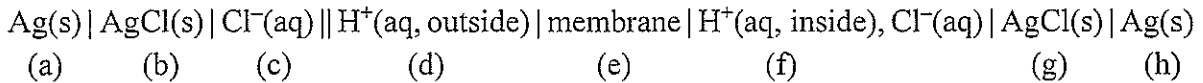
(5) 表中の空欄に適切なミラー指数 (あ) および数値 (い) を入れよ。

(6) α -Fe の結晶構造中の原子位置は CsCl と同じである。この物質を X 線回折測定した際に観察される結晶面を全て答えよ。ただし、結晶面は上述の表の中から選択し、(あ) は除くこと。

(7) ヨウ化セシウム (CsI) も CsCl と同じ結晶構造を有するが、(あ)面や(210)面からの回折線は観察されない。理由を簡潔に述べよ。

問題 IV (100点) (選択問題)

問1 ガラス薄膜と参照電極を一体化させた典型的な pH 計測用複合ガラス電極の電池式は次式で表される。



(d)が被験液，(e)がガラス薄膜である。以下の問いに答えよ。

- (1) 電池式中の (a), (b), (c)は通常の銀-塩化銀参照電極を構成している。この参照電極の電位を決めている半反応式を書け。
- (2) 一般に異なる電解質溶液が接触したときに液間電位が発生する理由を説明せよ。
- (3) 電池式中の(c)では通常，濃厚 KCl 水溶液が用いられる。その理由を簡単に述べよ。
- (4) 以下の文中の空欄 (ア)，(イ)，(ウ) にあてはまる式または化学式を，(エ)，(オ) にあてはまる適切な語句を答えよ。

ガラス電極が水素イオンに応答する理由として，ガラス薄膜表面層に存在する (ア) 基と H^+ が反応するためと考えられている。測定される電圧（上記電池式のセル電圧） E と被験液の水素イオン活量 a_{H^+} の間には次式のように Nernst 式と同様な関係がある。

$$E = k + \beta \times 2.303 \text{ (イ) } \log a_{\text{H}^+}$$

ここで， β ， F ， R ，および T はそれぞれ起電効率，Faraday 定数，気体定数，絶対温度であり，(a) k は被験液の pH に依存しない電位である。 pH は (ウ) と定義されるので， E と pH は簡単な関係にあるが， k と β の値が正確に定まらないため，pH が既知の (エ) 液による校正が必要である。校正曲線が正確でない場合，pH の測定回数を増やしても誤差は改善しない。このような誤差は (オ) 誤差とよばれる。

- (5) (4) の文中の下線部(a)で述べられている電位にはどのようなものが含まれるかを述べよ。

(次頁へ続く)

問2 分光分析に関する以下の文を読んで下記の問いに答えよ。

試料の吸光度を A 、透過率を T とすると A と T との間には という関係がある。 の法則によると A は、モル吸光係数 ϵ 、濃度 c 、光が通過する試料の長さ b を用いて $A =$ と表される。モル濃度の単位を mol dm^{-3} 、 b の単位を cm とすると ϵ の単位は である。

今、試料が二種類の分子種 X と Y を含み、それらの電子吸収スペクトルが重なりを持つ場合を考える。なお、他の化学種は関連するスペクトル領域で光を吸収しないものとする。光が通過する試料の長さを b 、 X のモル吸光係数を ϵ_X 、濃度を c_X 、 Y のモル吸光係数を ϵ_Y 、濃度を c_Y とすると、吸光度 A_{XY} は

$$A_{XY} = \text{ }$$

となる。例えば

$$\text{ }$$

といった反応では $c_X + c_Y$ は反応の進行度によらず一定であるので、 となる波長があれば、そこに等吸収点が現れる。

紫外可視吸収スペクトルの測定でよく用いられる石英セルは波長 $10 \mu\text{m}$ (1000 cm^{-1}) 付近の赤外光をほとんど透過しない。赤外吸収スペクトルの測定では光の透過を担保するため、窓材として 、 などといった材質が用いられる。

測定された透過率 T の誤差が ΔT のとき、 という関係を考慮すると、透過スペクトルから得られる吸光度 A の誤差 ΔA は A の関数となり、 となる。相対的な不確かさ $\Delta A/A$ は、理論上 $A = 0.43$ すなわち $T = 0.37$ のときに最小になり、 T が 0 あるいは に近づくと急激に大きくなる。^(a)吸収が大きな試料の場合には適度な透過率となるように工夫する必要がある。

- (1) 文中の空欄 (カ) ~ (タ) にあてはまる適切な記号、式、数字、または語句を答えよ。
- (2) 下線部(a)に関して、赤外吸収スペクトルの測定で吸収が大きな固体化合物の測定方法として、試料の厚みを薄くする方法以外の方法を一つ挙げて、簡単に説明せよ。

問題 V (100点) (選択問題)

問 1 セントラルドグマに関する以下の問いに答えよ。

- (1) タンパク質のアミノ酸配列は、RNA の連続する 3 つ組の塩基配列 (コドンと呼ぶ) が規定する。実際のタンパク質生合成においては、コドンは 20 種類のアミノ酸および終止コドンに対応しており、縮重している。もし縮重がなければ、最大何種類のアミノ酸に対応することができるか答えよ。計算根拠も記すこと。
- (2) アンチコドン 5'-CAU-3' を有するアミノアシル tRNA の役割を説明せよ。
- (3) アミノ酸が高エネルギー的に tRNA に結合したアミノアシル tRNA の化学構造を示せ。アミノ酸の側鎖, アデニン, 及び 3' 末端の核酸を除く tRNA 部分は, それぞれ R, A, 及び tRNA と略しても構わない。
- (4) 図 1 はリボソームの 30S サブユニットと 50S サブユニットにまたがる 3 つの部位, E, P, 及び A を示したものである。タンパク質のポリペプチド鎖に新たなアミノ酸が縮合反応により付加する際には, P 及び A 部位がどのような役割を果たすか答えよ。

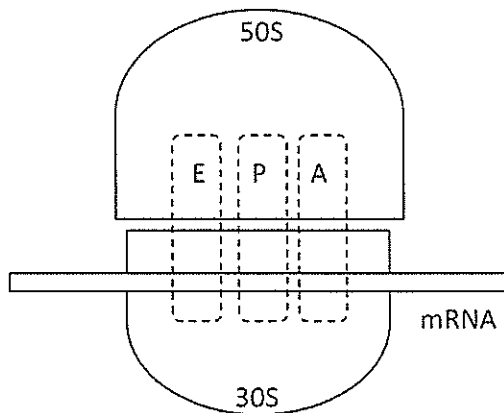


図 1

- (5) トリプトファンオペロンにおけるアテニューエーターは, どのように遺伝子発現を調節するか説明せよ。アテニューエーターが示す塩基配列の特徴, 及び RNA の構造に言及すること。

問 2 タンパク質の構造に関する以下の問いに答えよ。

- (1) 以下の空欄 **ア** ～ **サ** に最も適する語句または数字を記入せよ。

タンパク質は、アミノ酸のアミノ基とカルボキシ基がペプチド結合によって紐状に連結した重合体（ポリペプチド鎖）である。ペプチド結合は二重結合性を有しており、NH基とCO基は同一平面上に配置される。ほとんどの場合、その立体配置は**ア**形となる。アミノ酸の平均分子量が**イ** Daであるため連結したアミノ酸の個数からそのポリペプチド鎖の分子量を大まかに見積もることができる。連結したアミノ酸の配列を一次構造と言い、配列に応じて**ウ**や**エ**などの二次構造を形成する。二次構造がひとまとまりに折りたたまったものを三次構造と呼ぶ。アミノ酸配列が長いタンパク質では、特徴的な三次構造を持つ**オ**と呼ばれる領域が複数箇所が存在している。また、複数のポリペプチド鎖が結合して四次構造を形成し、タンパク質複合体として機能するものもある。タンパク質複合体に含まれる個々のポリペプチド鎖を**カ**と言う。例えば、ヘモグロビンは4つの**カ**からなる四量体を形成し、その酸素結合曲線は**キ**字型を示す。このような結合の性質を**ク**性と呼ぶ。タンパク質には**ケ**のアミノ酸側鎖への付加や、三次構造や四次構造を安定化するシステイン間の**コ**結合などの翻訳後修飾も知られている。さらに、タンパク質を尿素溶液や塩酸グアニジン溶液に溶かすと、変性して**サ**構造をとるようになる。

- (2) 水溶性のタンパク質と生体膜を貫通するタンパク質では、構造を安定させるための仕組みが異なる。この違いを、構成するアミノ酸の性質と配置から説明せよ。
- (3) アミロイド β は、アルツハイマー病の原因タンパク質として知られている。アルツハイマー病を発症した患者の脳からは異常型構造に変化したアミロイド β が検出される。その構造および性質にはどのような特徴があるか、説明せよ。

問 3 ATPに関する以下の問いに答えよ。

- (1) 解糖系とミトコンドリアとの間で、ATP合成に用いるエネルギーの生成過程はどのように異なるか説明せよ。
- (2) 加水分解の際に生じるエネルギーを運動や発光に利用する以外、ATPは生命体によってどのように利用されるか、例を一つあげて説明せよ。

問題 VI (100点) (選択問題)

問1 次の文中の から に該当する式または数値を記せ。ただし、同じ番号の空欄には同じ式または数値が入る。

等モルの二種類の二官能性モノマーを用いた重縮合反応について考える。ここで、反応開始前に系内にあった全モノマー分子数(二種のモノマーの分子数の合計)を N_0 とし、分子量によらず反応性は一定で、環化物は生成しないとする。また、反応開始前の全官能基数 $2N_0$ のうち、ある時間までに反応した官能基数の割合を反応度 p と定義する。反応度 p まで重合反応が進行した際の系内の全分子数を N とすると、 p は N_0 と N を用いて、

$$p = \text{ }$$

と表すことができる。

以下、上述の重縮合反応が反応度 p まで進行したときを考える。重合度 n の高分子を生成するには、 $(n-1)$ 回反応が繰り返され、最後に未反応の官能基が残っている必要があるため、重合度 n の高分子を生成する確率は、 p と n を用いて となる。したがって、重合度 n の高分子の分子数 N_n は、 N_0 、 n および p を用いて、

$$N_n = \text{ }$$

と表される。また、重合度 n の高分子のモル分率 x_n は、 となる。一方、重合度 n の高分子の重量が全高分子の重量に対して占める割合を重量分率 w_n とするとき、 w_n は、 p と n を用いて、

$$w_n = \text{ }$$

と表される。よって、数平均重合度 P_n と重量平均重合度 P_w は、 p を用いて

$$P_n = \text{ } \quad P_w = \text{ }$$

と表すことができる。

上式から、反応度 p が 1 に近づくと P_w/P_n は に近くなることがわかる。

(次頁へ続く)

問2 以下の問いに答えよ。

- (1) 分岐のない直鎖状高分子試料に対し、以下の分子量測定法は、絶対法であるか、相対法であるか答えよ。また、得られる平均分子量の種類を答えよ。ただし、粘度は未知であるとする。

(i) NMR (ii) サイズ排除クロマトグラフィー (iii) 静的光散乱

- (2) ポリビニルアルコールの合成は、一般的に、ビニルモノマーの付加重合ではなく、酢酸ビニルの付加重合および得られた高分子のけん化反応により行われる。その理由を記せ。

- (3) スチレンのラジカル重合を塊状重合により行う場合、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) の開始剤効率 f は 0.6-0.7 であるのに対し、過酸化ベンゾイル (BPO) を用いると f はほぼ 1 になる。その理由を記せ。

- (4) ビニル化合物の重合反応性は、置換基の共鳴効果および極性効果に大きく影響される。それらをそれぞれ経験的なパラメータとして定量化したのが Q 値および e 値である。スチレンを $Q=1.00$, $e=-0.80$ とした場合、以下のビニルモノマーはそれぞれ図1のどの領域に属するか。A~Dの記号で示せ。

(i) アクリル酸メチル (ii) イソブテン

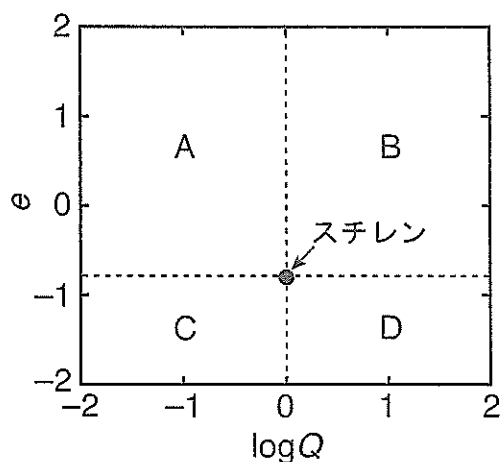


図1 Q - e プロット

- (5) スチレンのリビングアニオン重合により両末端にカルボキシ基が導入されたポリスチレンを合成する方法を示せ。

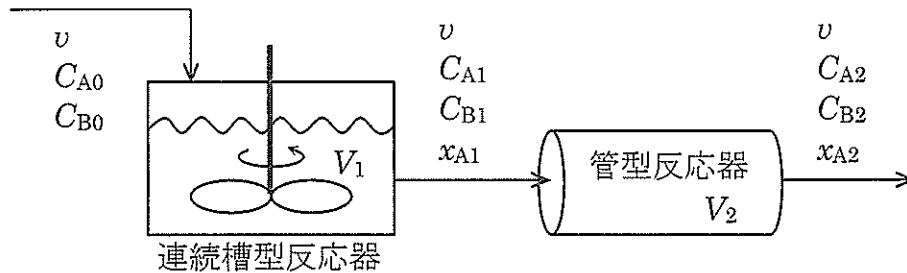
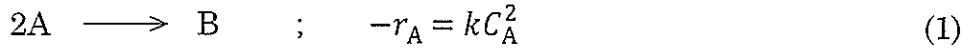
(次頁へ続く)

問3 以下の用語を簡潔に説明せよ。必要があれば、図、式を用いてもよい。

- (1) 回転異性体モデル
- (2) Flory-Huggins 理論
- (3) 球晶
- (4) 液晶紡糸法
- (5) 時間-温度換算則
- (6) マクスウェルモデル

問題 VII (100点) (選択問題)

問1 式(1)に示す液相不可逆反応を、連続槽型反応器(完全混合流れ反応器)と管型反応器(押し出し流れ反応器)を直列に連結した反応装置を用いて、等温等圧条件下で実施する。



- $-r_A$: 成分 A の消失速度 [$\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$]
- k : 反応速度定数 [$\text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$]
- v : 体積流量 [$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$]
- C_A : 成分 A のモル濃度 [mol m^{-3}]
- C_B : 成分 B のモル濃度 [mol m^{-3}]
- V_1 : 連続槽型反応器中の反応液体積 [m^3]
- V_2 : 管型反応器体積 [m^3]
- x_A : 連続槽型反応器入口基準の成分 A の反応率 [-]

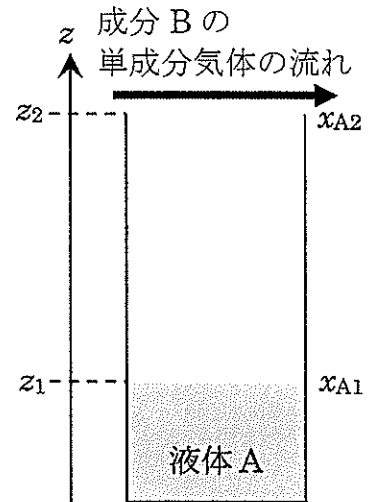
(C_A, C_B, x_A の添え字 0 は連続槽型反応器入口, 1 は連続槽型反応器出口, 2 は管型反応器出口での値を表す)

原料は成分 A のみからなる溶液であり, $C_{A0} = 20.0 \text{ mol m}^{-3}$, 体積流量 v で連続槽型反応器($V_1 = 2.50 \text{ m}^3$)に供給され, 定常操作が行われている。このとき槽型反応器出口における生成物 B の濃度は $C_{B1} = 2.00 \text{ mol m}^{-3}$, また管型反応器出口の成分 A の反応率は $x_{A2} = 0.600$ であった。本反応は液相反応であり, 反応に伴う液の体積変化は無視できるものとして, 以下の問いに答えよ。なお, 解答に際しては, 計算過程を明記すること。

- (1) k/v の値を求めよ。
- (2) 管型反応器の体積 V_2 を求めよ。
- (3) もし $V_1 = V_2$ であったとしたとき, 管型反応器出口の成分 A の濃度 C_{A2} と連続槽型反応器出口の成分 A の濃度 C_{A1} の関係を式で表せ。

(次頁へ続く)

問2 2成分系(成分Aと成分B)で、1次元(z 方向)のみに濃度勾配がある場合を考える。右図のように、円筒内に入った成分Aのみから成る純液体Aを、一定温度 T の条件下で蒸発させ、気体B中を拡散させた。液量に対して蒸発量はわずかであるため液表面高さは $z=z_1$ で一定とみなせ、 $z=z_1$ における成分Aの濃度は温度 T での平衡濃度で、モル分率 x_{A1} で表す。円筒容器の上端($z=z_2$)では、成分Bの単成分気体を静かに流し、蒸発する成分Aを除去した。すなわち $z=z_2$ における成分Aのモル分率 x_{A2} は0で一定である。成分Bは液体Aに溶解せず、また成分A,Bからなる気体は理想気体とみなして、以下の問いに答えよ。なお、解答に際しては、導出過程を明記すること。



- (1) 成分Aの固定座標系に対する物質流束 N_A とモル平均移動速度に対する物質流束 J_A との関係が次式で与えられることを示せ。

$$J_A = N_A - x_A(N_A + N_B)$$

ここで x_A は成分Aのモル分率、 N_B は成分Bの固定座標系に対する物質流束である。なお、モル平均移動速度 v_{av} は、成分Aのモル濃度 C_A 、成分Bのモル濃度 C_B 、全モル濃度 C_T 、成分Aの固定座標系に対する移動速度 v_A 、成分Bの固定座標系に対する移動速度 v_B を用いて次式で定義されることを用いよ。

$$v_{av} = \frac{C_A v_A + C_B v_B}{C_T}$$

- (2) 本系が、成分Aの一方拡散(成分Bは移動しない)とみなせるとき、定常状態における N_A を表す式を求めよ。ここで J_A はFickの法則より次式で表されることを用いよ。ただし D_{AB} は成分A-B系の拡散係数である。

$$J_A = -C_T D_{AB} \frac{dx_A}{dz}$$

- (3) 圧力 10^5 Pa、温度 320 Kの条件下、定常状態で成分Aを 10 時間蒸発させたところ、蒸発量は 3.7×10^{-2} gであった。このとき拡散係数 D_{AB} を求めよ。ただし、液体Aの液面から円筒上端までの高さは 20 cmで一定で、円筒断面積は 9.0×10^{-5} m²、 320 Kにおける成分Aの蒸気圧は 8.0×10^3 Pa、成分Aの分子量は 80 である。