

# 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)

## 2021年度入学資格試験問題

第1日 (2020年8月20日)

# 化学 I

## 《300点》

注意 : (1) 問題は、融合化学・分析化学・生化学・高分子化学・化学工学の合計5科目あり、このうち2科目を選んで解答しなさい。

解答を選択した2題の科目名を、解答冊子表紙の選択科目欄に○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 10 : 45 ~ 12 : 15 )

【下書き用紙】

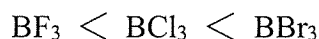
## 融合化学（150点）（選択問題）

以下の文章を読み、問1～問4に答えよ。

三ハロゲン化ホウ素 ( $BX_3$ ) はルイス酸触媒として有機合成によく用いられる。例えば、三フッ化ホウ素 ( $BF_3$ ) や三塩化ホウ素 ( $BCl_3$ ) はメタノールと錯体を作り、エステル化剤として働くことが知られている。三臭化ホウ素 ( $BBr_3$ ) も有機合成の古典的試薬として知られる。

G. N. Lewis により広義の酸・塩基として、ルイス酸・ルイス塩基が提唱され、その後、R. G. Pearson の“Hard and Soft Acids and Bases (HSAB)”により、ルイス酸・ルイス塩基は硬さと軟らかさで整理されている。この分類によれば、 $BX_3$  は硬い酸であり、(a)メタノールやジエチルエーテル、アンモニアなどと錯体を形成し易い。  $BX_3$  はこの配位能を活かし、(b)有機分子を活性化させることにより有機変換反応を加速させる機能を有する。 有機合成に用いる典型元素を中心原子とするルイス酸の多くは加水分解しやすい。そのため、無水条件下で反応させることが必要となるが、(c)希土類を中心原子とするルイス酸は加水分解を受けにくいため、水中での有機変換反応にも利用できる。

ルイス酸触媒を用いる場合、その酸性度は重要な因子となる。では、 $BF_3$  と  $BCl_3$  を比較するとどちらがより強いルイス酸性を示すのであろうか。電気陰性度で考えると、 $BF_3$  の方がより強いルイス酸と予測されるが、実際はその逆であり、以下の順序となることが知られている。



この要因について多くの研究がなされてきたが、(d)分子軌道計算により  $BX_3$  の LUMO (最低空軌道) のエネルギー準位が明らかとなり、上述の順序を合理的に説明できるようになった。

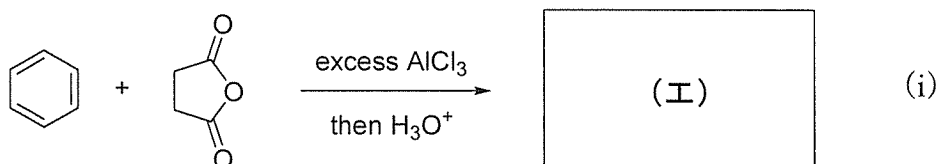
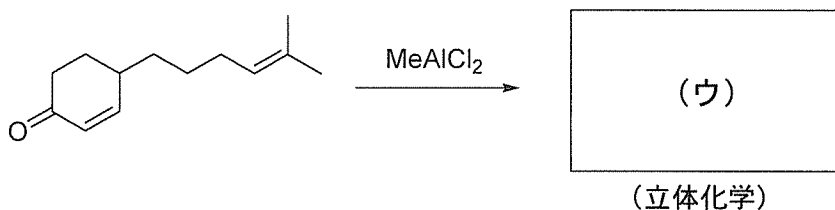
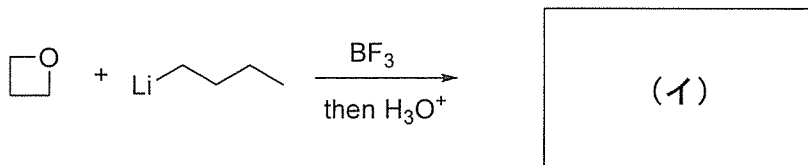
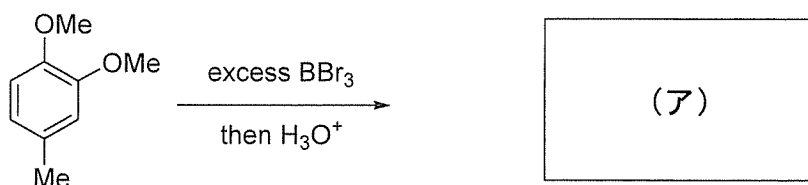
問1 以下のルイス酸・ルイス塩基に関する(1)～(3)の問いに答えよ。

- (1) ルイス酸・ルイス塩基の定義を簡潔に記せ。
- (2) 下線部 (a) について、その理由を簡潔に記せ。
- (3)  $BF_3$  よりも  $BCl_3$  のほうが強いルイス酸性を示すことを実験的に証明したい。どのような実験が考えられるか、簡潔に記せ。

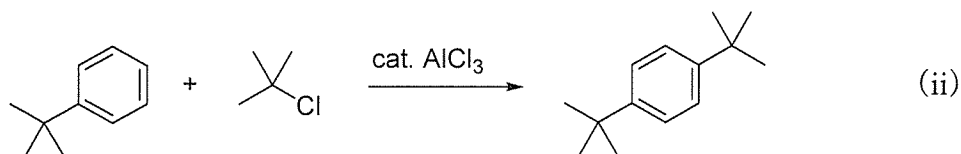
(次頁へ続く)

問2 下線部 (b) に関連し、(1) と (2) の問いに答えよ。

(1) ルイス酸が酸素原子に作用する性質を利用する以下の有機変換反応について、空欄 (ア) ~ (エ) に当てはまる適当な化合物の構造式を示せ。ただし、(ウ) は立体化学がわかるように示せ。

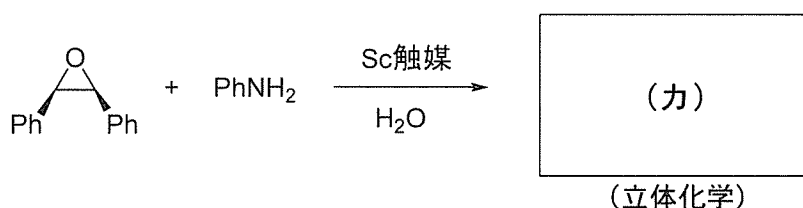
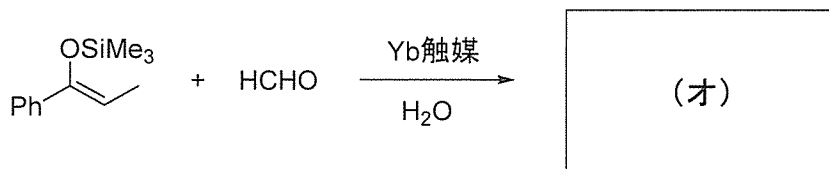


(2) 上式 (i) に示す反応では過剰量の  $\text{AlCl}_3$  を必要としている。一方、下式(ii) に示す反応は触媒量の  $\text{AlCl}_3$  を添加することにより進行する。この理由を簡潔に説明せよ。



(次頁へ続く)

問3 下線部 (c) に関連し、水中で進行する以下のルイス酸触媒反応の生成物の構造式を示せ。ただし、(カ) は立体化学がわかるように示せ。



問4 下線部 (d) に関連し、以下の文章を読んで、(1) ~ (4) の問いに答えよ。

ルイス酸の強さは、LUMO のエネルギーと関連付けることができる。そこで、ヒュッケル法を用いて  $\text{BX}_3$  分子の LUMO について考える。ただし、重なり積分は考慮しない。分子軌道を組み立てるために、対称適合線形結合 (SALC) を考える。 $\text{BX}_3$  は  $\text{NH}_3$  とは異なり、平面分子であるため、その点群は  $\boxed{\text{(キ)}}$  となる。この点群の指標表を次頁に記す。

着目している  $\text{BX}_3$  分子の LUMO は  $\pi^*$  軌道であるため、 $\text{BX}_3$  平面に垂直な  $p$  軌道のみを考えればよい。B 原子と 3 つの X 原子の規格化された“平面に垂直な”  $p$  軌道をそれぞれ  $\varphi_B$ ,  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$ ,  $\varphi_3$  とおく。分子の対称性から、 $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$ ,  $\varphi_3$  について SALC により新たな規格化された軌道を作ることができ、これらは

$$\begin{aligned}
 \varphi_X &= \boxed{\text{(ク)}} , \\
 \varphi'_X &= \frac{1}{\sqrt{6}}(2\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3), \\
 \varphi''_X &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_2 - \varphi_3),
 \end{aligned}$$

となる。 $\varphi_X$  の対称標識 (規約表現) を指標表から考えよう。対称操作  $C_2$  と  $\sigma_h$  に着目することにより、 $\varphi_X$  の対称標識は  $\boxed{\text{(ケ)}}$  となることがわかる。

(次頁へ続く)

指標表

(キ)	E	2C <sub>3</sub>	3C <sub>2</sub>	σ <sub>h</sub>	2S <sub>3</sub>	3σ <sub>v</sub>	h = 12
A <sub>1</sub> '	1	1	1	1	1	1	x <sup>2</sup> +y <sup>2</sup> , z <sup>2</sup>
A <sub>2</sub> '	1	1	-1	1	1	-1	R <sub>z</sub>
E'	2	-1	0	2	-1	0	(x,y) (x <sup>2</sup> -y <sup>2</sup> , xy)
A <sub>1</sub> ''	1	1	1	-1	-1	-1	
A <sub>2</sub> ''	1	1	-1	-1	-1	1	z
E''	2	-1	0	-2	1	0	(R <sub>x</sub> , R <sub>y</sub> ) (zx, yz)

したがって、φ<sub>X</sub>はB原子のp軌道の中で、(コ)軌道と結合し、(サ)軌道をつくる。一方、φ'<sub>X</sub>とφ''<sub>X</sub>はB原子のp軌道とSALCを形成せず、(シ)軌道をつくり、非共有電子対を形成する。さて、φ<sub>B</sub>と相互作用するのはφ<sub>X</sub>だけであるため、規格化された分子軌道を

$$\psi = c_B \phi_B + c_X \phi_X$$

とおく。このときのエネルギーの期待値Eは、 $\int \phi_B^* \hat{H} \phi_B d\mathbf{r} = \alpha_B$ ,  $\int \phi_X^* \hat{H} \phi_X d\mathbf{r} = \alpha_X$ ,  $\int \phi_B^* \hat{H} \phi_X d\mathbf{r} = \int \phi_X^* \hat{H} \phi_B d\mathbf{r} = \beta_X$ とすると

$$E = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\mathbf{r}}{\int \psi^* \psi d\mathbf{r}}$$

$$= \text{(ス)}$$

となる。c<sub>B</sub>とc<sub>X</sub>に対して変分原理を適用すると、永年方程式が得られる。この永年方程式がc<sub>B</sub>=c<sub>X</sub>=0以外の解を持つためには、永年行列式

$$\text{(セ)} = 0$$

を満たす必要がある。これを解くとLUMOのエネルギーが得られ、

$$E_{\text{LUMO}} = \text{(ソ)}$$

となる。したがって、|β<sub>X</sub>|が大きくなるとルイス酸としては(タ)。

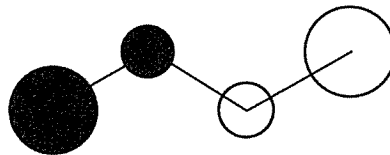
(次頁へ続く)

また, LUMO の係数を  $c_B = \cos \theta$ ,  $c_X = \sin \theta$  とおくと

$$\tan 2\theta = \boxed{\text{(チ)}}$$

の関係がある。 $\alpha_X < \alpha_B < 0$ ,  $\beta_X < 0$  より (e) LUMO の形状が推定できる。

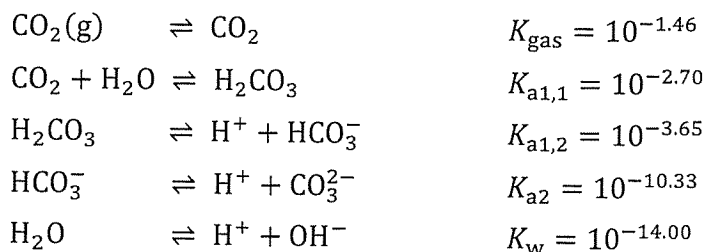
- (1)  から  に当てはまる最も適切な記号, 式を答えよ。なお,  と  については, 指標表の対称標識から考えよ。また,  については, 適切な語句を答えよ。
- (2) 下線部(e)について, 以下のブタジエンの HOMO の例にならって  $\text{BF}_3$  分子の LUMO の形状を描け。なお, 例では分子軌道の係数の大きさを丸の大きさで表し, 位相を●と○で表している。



- (3)  $\text{BF}_3$  分子と  $\text{BCl}_3$  分子の LUMO のエネルギーをそれぞれ有効数字 2 桁で答えよ。ただし,  $\alpha_B = -8.3 \text{ eV}$ ,  $\alpha_F = -17.4 \text{ eV}$ ,  $\alpha_{\text{Cl}} = -13.0 \text{ eV}$ ,  $\beta_F^2 = 1.8 \times 10^2 \text{ eV}^2$ ,  $\beta_{\text{Cl}}^2 = 1.3 \times 10^2 \text{ eV}^2$  とする。
- (4) (3) で示した  $\beta_F$  と  $\beta_{\text{Cl}}$  の関係について, その理由を軌道の広がり観点から簡潔に記せ。

## 分析化学（150点）（選択問題）

問1 炭酸の酸塩基平衡に関する以下の設問（1）・（2）に答えよ。ただし、以下の平衡式および平衡定数を用いること。



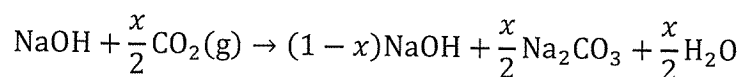
ここで $\text{CO}_2(\text{g})$ は大気中の二酸化炭素を意味する。大気中の二酸化炭素のモル分率は空間的・時間的に変動しているが、ここでは現在の値を415 ppm (parts per million) とする。 $\text{CO}_2(\text{g})$ と $\text{H}_2\text{O}$ 以外の化学種はすべて水溶液中の溶存種である。全ての化学種において活量係数を1とする。

- (1) 蒸留水を大気中に放置すると、大気中の二酸化炭素を吸収し、その pH は変化する。大気と平衡に達している水の pH を求めよう。
- (a) この水中で成立するチャージバランスの式を書け（例： $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ ）。
- (b) (a)の式を $[\text{H}^+] \gg [\text{OH}^-]$ の仮定のもとに解き、pH の値を求めよ。
- (c) 中性緩衝溶液は、大気中の二酸化炭素の吸収によって pH が変化しないように濃度を設定する必要がある。pH = 7.00 において大気中の二酸化炭素が水に溶解込む濃度（水溶液中の二酸化炭素関連種の濃度を全て足し合わせたもの）を計算せよ。
- (d) 大気中の二酸化炭素のモル分率は上昇し続けており、2100 年には 800 ppm に達するという予測もある。これは現在のほぼ2倍に相当する。大気中の二酸化炭素のモル分率が  $k$  倍になると大気と平衡に達している水の pH はどれだけ変化するか。 $k$  を含む式で示せ。

(次頁へ続く)



- (2) 固体のNaOHは大気中の二酸化炭素や水を吸収し、純度が低下する。二酸化炭素の吸収については、以下の式のように、NaOHの全量のうち、分率  $x$  が  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  に変化した、とみなすことができる。



固体NaOHの品質評価として  $x$  の決定は必須であり、中和滴定 (Warder 法) が用いられる。 $x$  が未知の固体NaOHを溶かした水溶液 10.0 mL を、濃度 0.100 M ( $\text{mol L}^{-1}$ ) の塩酸で滴定し、 $x$  を決定した。ここで、以下の設問(a)~(c)では大気中の二酸化炭素はこれらの溶液に滴定前・滴定中に影響を及ぼさないと仮定する。

- (a)  $x = 0$  (純NaOH) の場合には、滴定曲線 (縦軸 : pH, 横軸 : 滴定量  $V$ ) には、当量点がひとつ現れる。当量点における pH を求めよ。
- (b)  $x = 1$  (純 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) の場合には、滴定曲線には、当量点が二つ現れる。滴定開始から第二当量点までの滴定量は、第一当量点までのちょうど倍である。それぞれの当量点における pH を求めよ。二塩基酸である炭酸の第一酸解離定数を  $K_{a1} = K_{a1,1} \times K_{a1,2}$  と仮定して用いてよい。被滴定溶液中の $\text{Na}_2\text{CO}_3$ の滴定前濃度を 0.100 M とする。
- (c) 実サンプル ( $0 < x < 1$ ) では、NaOHの当量点と $\text{Na}_2\text{CO}_3$ の第一当量点は明瞭に区別できず、結果、当量点が二つ現れる。滴定開始から、第一当量点、第二当量点までの滴定量が、それぞれ 10.00 mL, 10.50 mL であった。 $x$  を求めよ。
- (d) 実際の滴定では、被滴定溶液と大気との二酸化炭素のやり取りが無視できるよう、迅速に滴定を行う。いま仮に、この二酸化炭素に関する平衡が成立するよう時間をかけてゆっくり滴定したとする。第一当量点および第二当量点は、迅速な滴定に比べてどう変化するか。以下の選択肢の中からそれぞれ選べ。同じものを二回選んでも良い。

{滴定量は変わらない, 滴定量は増える, 滴定量は減る, 当量点が消失する}

(次頁へ続く)

問2 バナジウムレドックスフロー電池に関する以下の文章を読んで、設問(1)～(4)に答えよ。

二次電池の有用性は、電子機器の小型化に大きく貢献したりチウムイオン電池のみならず、安定供給が難しい再生可能エネルギー電力の大規模貯蔵にも認められる。レドックスフロー電池は液循環型の二次電池であり、バナジウム由来のイオンをレドックス対としたバナジウムレドックスフロー電池は、既に実用化されている(図)。

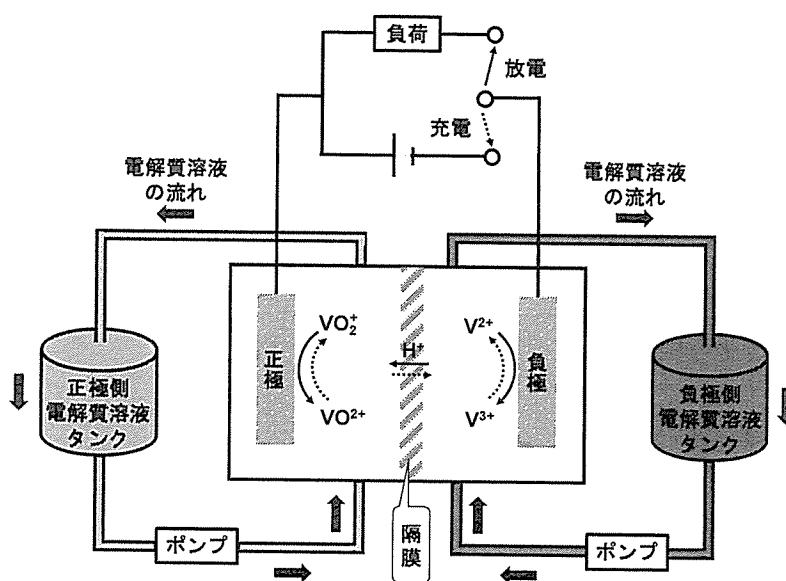
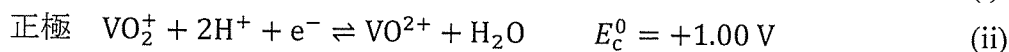


図 バナジウムレドックスフロー電池の概略図。

十分なポンプ循環によって負極側・正極側ともに電解質溶液には濃度勾配が存在せず、両極ともにネルンスト応答が成立しているとする、負極および正極は、それぞれ半反応(i), (ii)により電位が規定される。



ただし  $E_a^0$ ,  $E_c^0$  は標準電極電位(標準水素電極基準)を表す。このとき負極電位  $E_a$ , 正極電位  $E_c$  は,  $[VO_2^+]$ ,  $[V^{2+}]$ ,  $[H^+]$ ,  $[VO^{2+}]$ ,  $[V^{3+}]$ ,  $R$ ,  $T$ ,  $F$  を用いてそれぞれ

$$E_a = \boxed{\text{ア}}$$

$$E_c = \boxed{\text{イ}}$$

(次頁へ続く)

で表される。ここで、 $R$ 、 $T$ 、 $F$  は気体定数、絶対温度、ファラデー定数を示し、バナジウム種が溶解している電解質溶液（一般的には数 $\text{mol L}^{-1}$ の硫酸水溶液）の溶媒である $\text{H}_2\text{O}$ の活量は1、その他化学種の活量係数は1とする。

二次電池における過充電・過放電は電池劣化や発火事故を誘起するため、その管理は重要である。バナジウムレドックスフロー電池における起電力 $E_{\text{cell}} (= E_c - E_a)$ と充電率  $x$  ( $0 \leq x \leq 1$ )との関係を考えてみよう。 $x = 0$  は完全放電状態、 $x = 1$  は完全充電状態を表す。また、両極の電解質溶液の体積は互いに等しく、正極における $\text{H}_2\text{O}$ 生成・消費による電解質溶液の体積変化は無視できるものとする。初期状態を完全放電状態( $x = 0$ )とし、 $\text{VO}_2^+$ と $\text{V}^{3+}$ が等しい初期濃度  $c_0$  で存在し、 $\text{VO}_2^+$ と $\text{V}^{2+}$ の初期濃度は0とする。以上の近似・条件のもとでは、充電率  $x$  において、4種のバナジウム化学種の濃度は、 $c_0$ 、 $x$ を用いて、

$$[\text{V}^{3+}] = \boxed{\text{ウ}}, [\text{V}^{2+}] = \boxed{\text{エ}}, [\text{VO}_2^+] = \boxed{\text{オ}}, [\text{VO}_2^+] = \boxed{\text{カ}}$$

と表される。ここで、 $[\text{H}^+] = 1.0 \text{ mol L}^{-1}$ とし、その充放電による変化は無視できるとすると、起電力 $E_{\text{cell}}$ は、 $R$ 、 $T$ 、 $F$ 、 $x$ を用いて $\boxed{\text{キ}}$ と表される。すなわち $E_{\text{cell}}$ が $x$ に依存し、過充電・過放電制御のための指標となることがわかる。

実際のバナジウムレドックスフロー電池では正極側と負極側の電解質溶液の充電率が等しいとは限らないため、それらを個別に評価することも望ましい。バナジウムレドックスフロー電池における充電率 $x$ の定量法の一つに、可視吸収分光法がある。負極側の電解質溶液を例に考えてみよう。溶液を一部分岐させ分光光度計に通じ、吸収スペクトルを測定する。この分析法は $\boxed{\text{ク}}$ の法則に基づくものであり、すなわち、ある化学種のモル吸光係数、光路長、濃度と吸光度との間に定式関係が成り立つことを利用している。半反応式(i)に示した平衡反応のみが吸光スペクトルに影響を与えるるとすると、充放電に伴い変化する吸収スペクトルには $\boxed{\text{ケ}}$ が観測される。波長 400 nm における $\text{V}^{2+}$ 、 $\text{V}^{3+}$ のモル吸光係数は、それぞれ $2.2 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ 、 $5.6 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ であることが分かっている。 $c_0 = 1.0 \text{ mol L}^{-1}$ の電池を構築し、光路長0.10 cmの分光セルを用いて波長 400 nm における吸光度 $A$ を測定したところ、 $A = 0.25$ であった。以上の条件では、 $x = \boxed{\text{コ}}$ と定量される。

(1)  $\boxed{\text{ア}} \sim \boxed{\text{キ}}$ に当てはまる適切な数式を記せ。

(次頁へ続く)

- (2) 実際のバナジウムレドックスフロー電池では、充電・放電時に正極と負極の分極により起電力 $E_{\text{cell}}$ は熱力学的な式  からずれる。分極はいかなる電極にも生じる現象であるが、その要因を3つ答えよ。
- (3) ,  に当てはまる適切な語句を記せ。
- (4)  に当てはまる数値を有効数字2桁で表せ。

## 生化学（150点）（選択問題）

問1 DNAの塩基配列決定法に関する下記の文章を読み、問いに答えよ。

DNAの塩基配列とは、DNAを構成する  の結合順序を表す。DNAの塩基配列を決定する手法の代表的なものとして、英国のフレデリック・サンガー (Frederick Sanger) により発表されたサンガー法が挙げられる。サンガー法では、不明な塩基配列をもつDNA鎖 (DNA-A) に対し、このDNA鎖の一部と相補的な塩基配列をもつDNA鎖 (DNA-B) を準備する。この2種類のDNA鎖を混合した溶液を加熱し、ゆっくりと冷却することで、図1で示すようなDNA-AとDNA-Bからなるヘテロ二本鎖DNAが形成する。その後、DNAの合成原料である4種類のデオキシヌクレオシド三リン酸 (dATP, dGTP, dCTP, dTTP) と酵素である  を加えて、試験管内でDNAの合成を行う。この時、少量のジデオキシヌクレオシド三リン酸 (ddNTP) を共存させると、DNA伸長反応において ddNTPが取り込まれた際に、それ以上のDNA伸長が行われなくなる。実験では、4種類のジデオキシヌクレオシド三リン酸 (ddATP, ddGTP, ddCTP, ddTTP) の中の1種類を添加した4通りの反応条件を設定する。その後、各反応溶液をゲル電気泳動に供し、得られたDNAのバンドパターンから塩基配列を決定する。

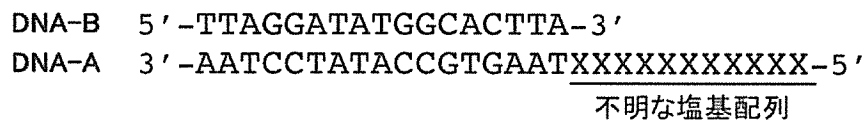


図1 形成するヘテロ二本鎖DNA

- (1) 空欄  と  に当てはまる最も適切な語句を記せ。
- (2) DNA-A と DNA-B の呼称として、最も適切な語句をそれぞれ記入せよ。
- (3) 文章中の下線部の現象が生じる理由について、ddNTP を構成する糖の構造を記して、説明せよ。

(次頁へ続く)

- (4) 図1に示すヘテロ二本鎖 DNA を用いて、サンガー法により DNA-A 内の 11 塩基からなる不明な塩基配列を決定した。各種の ddNTP を添加した 4 種の反応溶液をポリアクリルアミドゲルの溝（ウェル）に添加して電気泳動を行った結果、図2に示す DNA のバンドパターンを得た。これを用いて DNA-A 内の不明な塩基配列を解読せよ。解答に際して、DNA の方向性が判別できるように記載すること。なお図1では、不明な塩基配列が X で表されているが、必ずしも同種類の塩基配列を表す訳ではない。

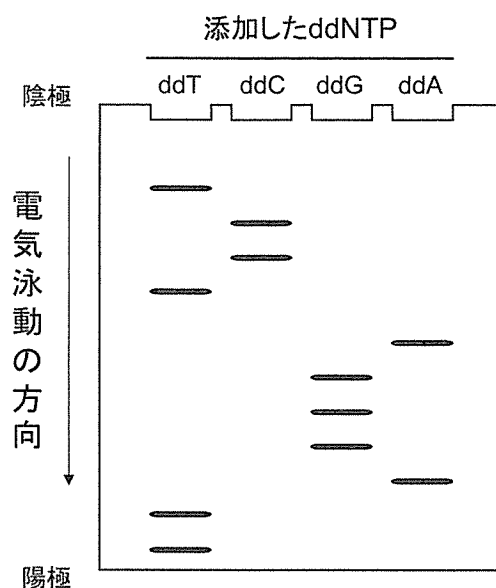


図2 電気泳動で得られたバンドパターン

- (5) 図2の電気泳動において、DNA が矢印の方向に泳動される理由について、DNA の化学構造上の特徴を踏まえて説明せよ。

(次頁へ続く)

問2 生体膜に関する下記の文章を読み、問いに答えよ。

生物の基本単位である細胞は、生体膜と呼ばれる薄膜で外部環境と区切られている。生体膜は  nm 程度の膜厚を持ち、脂質とタンパク質を主成分として構成されている。タンパク質は 20 種類の  を基本単位として、それらが  結合でつながった生体高分子である。膜結合タンパク質の中には、(a)膜貫通ドメインを介して脂質の脂肪酸部分と相互作用しているものがあり、生体膜に(b)様々な機能を付与している。

生体膜の脂質は、主にリン脂質、糖脂質、 からなる。(c)代表的なリン脂質は、グリセロール、脂肪酸、リン酸、コリンなどを構成要素とする  の化合物であり、その組み合わせによって多くの種類が存在する。リン脂質のほとんどは、脂肪酸部分に由来する  性とリン酸やコリン部分に由来する  性を併せもつ。この  という特徴によって、リン脂質単独でも水溶液中で生体膜のような薄膜を形成することができる。生体膜は、無機結晶のような硬いものではなく、Singer と Nicolson によって提唱された(d)流動モザイクモデルに近い構造であると考えられる。

真核細胞では、細胞と外界とを区切る形質膜以外に、細胞内小器官を区切る細胞内膜が存在する。DNA の合成や貯蔵を司る 、脂肪酸の酸化などによるエネルギー生産場として機能するミトコンドリア、タンパク質や脂質合成の場である  は、代表的な細胞内小器官であり、それぞれ固有の脂質組成をもつことが知られている。

- (1) 空欄  ~  に当てはまる最も適切な語句や数字を記せ。
- (2) 下線部(a)の脂質と相互作用しているアミノ酸として適切なものを、次の5つの中から2つ選んで記せ。  
[グルタミン酸, イソロイシン, バリン, リジン, アルギニン]
- (3) 下線部(b)について、生体膜の代表的な機能を2つ挙げ、それぞれを簡潔に説明せよ。
- (4) 下線部(c)にあるリン脂質に関して、代表的な物質の化学構造を示せ。
- (5) 下線部(d)として提唱された生体膜の概略を図示し、さらに「脂質」と「タンパク質」という単語を用いて簡潔に説明せよ。

(次頁へ続く)

問3 ヒト細胞の糖代謝に関する下記の文章を読み、問いに答えよ。

六炭糖であるグルコースは、解糖系により分解され、2分子の **ア** を生成する。**ア** は分子式が  $C_3H_4O_3$  で表される有機酸である。解糖系は大きく二つのフェーズ（段階）に分けることができる。まずはATPの消費を伴うATPの「投資フェーズ」である。本フェーズでは、1分子のグルコースから **イ** つのATP消費反応を経て、三炭糖である **ウ** が2分子生成する。続くATPの「回収フェーズ」では、1分子の **ウ** が **ア** に変換される間に、**エ** 分子のATPと **オ** 分子のNADHが生成する。したがって1分子のグルコースから2分子の **ア** が生成する反応（解糖系）では、過程全体で **カ** 分子のATPが生成する。その後、**ア** は **ア** デヒドロゲナーゼにより **キ** に変換される。**キ** は、糖質代謝と脂質代謝の分岐点となる重要な化合物である。好気環境では **キ** はさらに **ク** 回路により代謝され、2分子の  $CO_2$ 、GTP、3分子のNADH、 $FADH_2$ が生成する。その後、生成したNADH、 $FADH_2$ を利用してミトコンドリア内でATPが合成される。このATP合成機構を **ケ** と呼ぶ。これに対して、解糖系でのATP合成機構は、高エネルギーリン酸結合をもつ化合物の代謝反応に依存することから、「基質レベルのリン酸化」と呼ばれる。

- (1) 空欄 **ア** ~ **ケ** に当てはまる最も適切な語句や数字を記せ。
- (2) 酸素のない嫌気環境では、**ア** は還元されて化合物Xが生成する。この化合物Xの構造式を記せ。また嫌気条件で化合物Xが生成する生理的意義を述べよ。
- (3) 下線部のATP合成における反応機構について、以下の全ての語句を用いて説明せよ。

[ ATP合成酵素, プロトン ( $H^+$ ) , 酸素, 電子伝達系, プロトン駆動力, ミトコンドリア内膜, シトクロムc ]



## 高分子化学（150点）（選択問題）

問1 高分子のダイナミクスに関する以下の文章を読み、**(a)** ~ **(c)** に当てはまる適切な数式を記せ。また、(1) ~ (3) の問いに答えよ。

ガラス転移点以上の高温におけるメルト系中で高分子鎖が示す大規模熱運動を記述するモデルとして、Rouse モデルが広く用いられている。このモデルは、摩擦係数  $\zeta$  を持つ小球  $N+1$  個がバネ定数  $\kappa$  のバネで連結された直鎖を想定し、バネの末端間ベクトル  $\mathbf{u}$  の時間変化を解析することで、鎖の動的挙動を記述する。

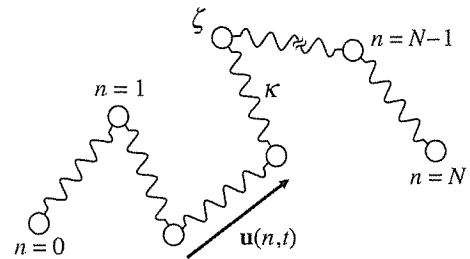


図1. Rouse モデル

ここで、時刻0で階段型ずり歪み  $\gamma$  を与えられた鎖が時刻  $t > 0$  で示す応力緩和に着目する。歪みと歪み勾配の方向を  $x$  方向,  $y$  方向とすれば、応力緩和を記述する基本量である配向相関関数  $S(n,m,t)$  は、 $u_x(n,t)$  と  $u_y(m,t)$  (時刻  $t$  における  $n$  番目と  $m$  番目のバネの末端間ベクトルの  $x$  成分と  $y$  成分) を用いて、式(1)で定義される。

$$S(n,m,t) \equiv \frac{1}{b^2} \langle u_x(n,t) u_y(m,t) \rangle \quad (1)$$

$b$  は平衡時のバネの平均末端間距離であり、 $\langle \dots \rangle$  は全ての鎖に対する平均を表す。

図1の小球に作用する摩擦力、バネの弾性力、熱揺動力の釣り合いを考慮することで、 $N \gg 1$  の連続極限では、 $n, m$  を連続変数とみなして、 $S(n,m,t)$  に対する以下の拡散方程式を導出することができる。

$$\zeta \frac{\partial}{\partial t} S(n,m,t) = \kappa \left\{ \frac{\partial^2}{\partial n^2} + \frac{\partial^2}{\partial m^2} \right\} S(n,m,t) \quad (0 < n, m < N) \quad (2)$$

鎖端に位置するバネは常に等方的に配向しているので、式(2)に対する境界条件は

$$S(0,m,t) = S(N,m,t) = 0, \quad S(n,0,t) = S(n,N,t) = 0 \quad (3)$$

で与えられる。また、時刻0において鎖は歪み  $\gamma$  に対して比例的に変形すると考えて良いので、式(2)に対する初期条件は、下式で与えられる。

$$S(n,m,0) = \frac{\gamma}{3} \delta(n-m) \quad (4)$$

$\delta(n-m)$  は  $n \neq m$  では0となるデルタ関数である。

(次頁へ続く)

式 (2) は変数分離型の線形方程式なので、緩和モードの固有関数  $f_p$  と緩和速度  $\lambda_p$  ( $p$  はモード番号であり、正の整数) を用いて、 $S(n,m,t)$  を以下のように展開することができる。

$$S(n,m,t) = \sum_{p,q=1}^{\infty} f_p(n) f_q(m) \exp\{- (\lambda_p + \lambda_q) t\} \quad (5)$$

式 (2) と式 (5) から、 $f_p(n)$  が満たすべき方程式は

$$\frac{d^2}{dn^2} f_p(n) = \boxed{\mathbf{a}} f_p(n) \quad (6)$$

となる。式 (3) の境界条件を考慮すれば、式 (6) は 1 次元箱型ポテンシャル中の自由粒子に対する Schrödinger 方程式の固有値問題と等価であり、緩和速度  $\lambda_p$  が、 $\kappa, p, \zeta, N$  を用いて、以下のように表現されることがわかる。

$$\lambda_p = \boxed{\mathbf{b}} \quad (7)$$

さらに、式 (4) に含まれるデルタ関数を  $f_p$  で展開することで、式 (2) の解である式 (5) を以下のように書き直すことができる。

$$S(n,m,t) = \frac{2\gamma}{3N} \sum_{p=1}^{\infty} \sin\left(\frac{p\pi n}{N}\right) \sin\left(\frac{p\pi m}{N}\right) \exp\{-2\lambda_p t\} \quad (8)$$

Rouse モデルのずり応力  $\sigma(t)$  は、個々のバネの配向異方性  $S^\circ(n,t) \equiv S(n,n,t)$  と平衡時のバネの平均末端間距離  $b$ 、バネ定数  $\kappa$ 、鎖の数密度  $\nu$  を用いて、 $\sigma(t) = \nu \kappa b^2 \int_0^N S^\circ(n,t) dn$  と表現される。従って、式 (8) から、緩和剛性率  $G(t) = \sigma(t)/\gamma$  が以下のように計算される。

$$G(t) = \frac{\nu \kappa b^2}{3} \sum_{p=1}^{\infty} \exp\left\{-\frac{p^2}{\tau_R} t\right\} \quad (9)$$

式 (9) に含まれる最長 Rouse 緩和時間  $\tau_R$  は  $\zeta, \kappa, N$  を用いて

$$\tau_R = \boxed{\mathbf{c}} \quad (10)$$

と表現される。(i)この  $\tau_R$  は鎖分子量  $M$  の 2 乗に比例する。

線形粘弾性の枠組みにより、角周波数  $\omega$  の振動歪みに対する Rouse モデルの損失剛性率  $G''(\omega)$  は、式 (9) の緩和剛性率  $G(t)$  から以下のように計算される。

$$G''(\omega) = \frac{\nu \kappa b^2}{3} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{\omega \tau_R / p^2}{1 + \omega^2 \tau_R^2 / p^4} \quad (11)$$

低分子量のメルト系の  $G''(\omega)$  データは式 (11) でよく記述され、Rouse モデルの妥当性が実験的に確認されている。

(次頁へ続く)

- (1) 式 (11) の  $G''(\omega)$  から計算されるゼロずり粘度  $\eta_0$  を  $\nu, \kappa, b, \tau_r$  を用いて表し,  $\eta_0$  が分子量  $M$  にどのように依存するかを簡単に説明せよ。必要であれば, 和の公式  $\sum_{p=1}^{p=\infty} p^{-2} = \pi^2/6$  を用いても良い。
- (2) Rouse モデルで用いられているバネの弾性エネルギー  $E$  は, バネ定数  $\kappa$  とバネの末端間ベクトルの  $x, y, z$  成分  $u_x, u_y, u_z$  を用いて  $E = (\kappa/2)\{u_x^2 + u_y^2 + u_z^2\}$  と表される。 $E$  が Boltzmann 分布を示すことを考慮して  $b^2 = \langle u_x^2 + u_y^2 + u_z^2 \rangle$  を計算し, その結果に基づいて,  $\kappa$  を  $b$  および Boltzmann 定数  $k_B$ , 絶対温度  $T$  を用いて表せ。計算過程も簡単に説明せよ。必要であれば, 積分公式  $\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\beta x^2) dx = \pi^{1/2} / \beta^{1/2}$ ,  $\int_{-\infty}^{\infty} x^2 \exp(-\beta x^2) dx = \pi^{1/2} / 2\beta^{3/2}$  を用いても良い。
- (3) 下線部 (i) に記載のように Rouse モデルは  $M^2$  に比例する最長緩和時間を予言し, 低分子量の直鎖メルト系の挙動はこの予言とよく一致する。しかし, 高分子量の直鎖メルト系では, Rouse モデルの予言からのずれが顕著となる。このずれを引き起こす物理的因子は何かを簡単に説明し, また, 高分子量の直鎖メルト系について実験的に観察される最長緩和時間が鎖分子量  $M$  にどのように依存するかを説明せよ。

問 2 連鎖反応であるラジカル重合は複数の反応過程からなる。アゾビスイソブチロニトリル (図 2) を開始剤とするスチレンのラジカル重合について, どのような反応過程が含まれているかを, 化学反応式を用いて説明せよ。ただし, 各反応過程に対する化学反応式は 1 種類とは限らない。また, 連鎖移動は起こらないものとする。

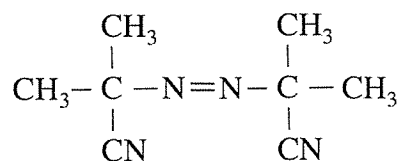


図 2. アゾビスイソブチロニトリル

## 化学工学（150点）（選択問題）

問1 式 (i) 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）をこの順に直列に連結した反応装置を用いて、等温等圧条件下、定常状態で実施する。



$r_A$  は成分 A の反応速度、 $k$  は反応速度定数、 $C_A$  は成分 A のモル濃度である。成分 A、B を直前に混合した原料液を体積流量  $v$  で、体積  $V_C$  の連続槽型反応器に供給し、その出口流れを体積  $V_P$  の管型反応器に供給し反応を実施する。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、導出過程を明記すること。また、導出の過程において問題に書かれていない変数を用いる場合は、解答の中で定義すること。

- (1) 管型反応器出口における成分 A の原料基準の反応率  $x_{Af}$  を求める式を、設計方程式をもとに導出せよ。
- (2) より小さな反応器体積で同じ  $x_{Af}$  を得るために、操作温度を上げることを考える。反応速度定数  $k$  の温度依存性が Arrhenius の式に従い、活性化エネルギーが  $94.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  であるとき、両反応器の操作温度を  $400 \text{ K}$  から  $410 \text{ K}$  にすると反応器の総体積を何%に減らすことができるか答えよ。ただし、 $V_C/V_P$  比は一定とする。また、気体定数  $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  を用いてよい。
- (3) 原料の体積流量、温度、それぞれの反応器の体積は変えずに、反応器の順番のみを入れ替えて（体積  $V_P$  の管型反応器→体積  $V_C$  の連続槽型反応器の順にして）操作したときの連続槽型反応器出口における成分 A の原料基準の反応率  $x_{Af}'$  を、(1) で求めた  $x_{Af}$  と比較し、大小関係を答えよ。

(次頁へ続く)

問2 次の文章を読み、(1)、(2)の問いに答えよ。

半径  $R$ 、管長  $L$  の水平な円管内を非圧縮性の粘性流体が層流、定常状態で流れているとき、円管断面の円中心からの距離が  $r$  の位置において流体の流れの方向である  $z$  方向に働くせん断応力  $\tau_{rz}$  は、運動量収支から  $r$  に比例する。ここで流体が Newton 流体の場合、 $\tau_{rz}$  は流体の速度勾配  $\frac{dv_z}{dr}$  ( $v_z$  は流体の  $z$  方向の速度 [ $\text{m s}^{-1}$ ]) と流体の粘度  $\mu$  を用いて  $\text{①}$  のように表せるため、流体の速度分布は  $r$  の  $\text{②}$  次関数となる。このとき流体の体積流量  $Q$  は  $\int_0^R \text{③} dr$  となることから、 $Q$  は円管の半径  $R$  の  $\text{④}$  乗に比例する。

(1) 運動量収支式を用いて、下線部のようになることを示せ。ここで、 $z=0$  と  $z=L$  において流体にかかる圧力をそれぞれ  $p_0$  と  $p_L$  とする。問題に書かれていない変数を用いる場合は、解答の中で定義すること。

(2) 文中の  $\text{①}$  ～  $\text{④}$  に適切な数式あるいは数字を入れよ。