

# 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30年度入学資格試験問題

第2日 (平成29年8月22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21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)

以下の文章を読んで、各問いに答えよ。

気相における 2 分子反応について式(i)のようにある分子 X と分子 Y の衝突が起こり、分子 Z が生成する場合を考える (但し、これらの分子はすべて理想気体とする)。



この反応における反応速度  $r$  は分子 X の体積モル濃度  $[X]$ 、分子 Y の体積モル濃度  $[Y]$  の時間  $t$  あたりの変化に相当し、反応速度定数  $k$ 、分子 X の体積モル濃度  $[X]$ 、分子 Y の体積モル濃度  $[Y]$  を用いて、

$$\text{反応速度 } r = -\frac{d[X]}{dt} = -\frac{d\boxed{\text{ア}}}{dt} = k[X][Y] \quad (ii)$$

と表すことができる。すなわち、反応の進行のしやすさは反応速度定数  $k$  の大小で比較することが可能である。分子同士の衝突理論を前提とすると、反応速度定数  $k$  は以下に示す 3 つの観点から反映していると考えられる。

$$\begin{aligned} \text{反応速度定数 } k \\ = (\text{立体要請}) \times (\text{出会いの率}) \times (\text{最低のエネルギーの要請}) \end{aligned} \quad (iii)$$

Svante August Arrhenius は反応速度定数  $k$  の自然対数がそれぞれに対応する絶対温度  $T$  の  $\boxed{\text{イ ( 1. } T, 2. 1/T, 3. \ln T )}$  と直線関係にあることを見出した。この結果と  $\boxed{\text{ウ ( 1. ギブズ-デュエム, 2. ファントホッフ, 3. ネルンスト )}$  の式との対応が考察され、得られる直線の勾配に気体定数  $R$  を乗じた値が活性化エネルギー  $E_a$  に相当することが明らかとなった (但し、得られる勾配は負の値となるため正負を逆にする必要がある)。この関係から反応速度定数  $k$  は、絶対温度  $T$  において、活性化エネルギー  $E_a$  と気体定数  $R$  を用いて以下のように表すことができる。

$$k = A \times \boxed{\text{エ}} \quad (iv)$$

この式は発見者の Svante August Arrhenius の名にちなんで、Arrhenius の式と呼ばれている。先に示した式(iii)の (最低のエネルギーの要請) とは式(iv)の  $\boxed{\text{エ}}$  の項に相当する。一方、得られた直線の切片は (a) 頻度因子  $A$  と呼ばれており、式(iii)の (立体要請) と (出会いの率) が含まれている。

(次頁に続く)

この考察から、始原系 (X+Y) から生成系 (Z) に到達する前に、いったんエネルギー障壁を越えなければならないことがわかる。そこで、このエネルギー障壁の頂上でいったん活性錯合体 XY が形成されるとする。このような状態を  オ  と呼び、このメカニズムに基づいた以下の理論を  オ  理論 (または活性錯合体理論) と呼ぶ。この活性錯合体 XY と始原系との間で平衡が保たれているとする。この時の熱力学的平衡定数  $K_{XY}$  は、標準圧力  $P^\circ$ 、絶対温度  $T$ 、分子 X の体積モル濃度  $[X]$ 、分子 Y の体積モル濃度  $[Y]$ 、活性錯合体 XY の体積モル濃度  $[XY]$  を用いて、無次元量として、

$$K_{XY} = \text{カ} \quad (\text{v})$$

と表される。さらに、活性錯合体 XY は一次反応速度定数  $k_{XY}$  で生成物 Z へと変化する。活性錯合体 XY に対して (iv) 定常状態近似 が成り立つとし、先に示した反応速度定数  $k_{XY}$  および平衡定数  $K_{XY}$  を用いて反応速度  $r$  を表すと、

$$r = \text{キ} \quad (\text{vi})$$

となる。式(ii)と(vi)を比較すれば、 $k_{XY}$  を式(i)における反応速度定数  $k$  を用いて、

$$k_{XY} = \text{ク} \quad (\text{vii})$$

と表すことができる。(v) 原子配置とポテンシャルエネルギーの対応を示す曲面における  オ  の位置は反応座標に沿った方向に対しては頂上であり、他の自由度の方向に対しては底になっている。  オ  理論では、活性錯合体 XY が  オ  を通過する速さは反応座標方向と一致する活性錯合体 XY が持つ振動モードの振動数  $\nu$  に比例すると考える。ここでは簡単のために  $k_{XY}$  が  $\nu$  に等しいとする。一方、平衡定数  $K_{XY}$  を統計力学的に表すとするならば、標準モル分配関数  $q$  およびアボガドロ定数  $N_A$  を用いて、

$$K_{XY} = \frac{N_A q_{XY}}{q_X q_Y} \exp\left(-\frac{\Delta E_0}{RT}\right) \quad (\text{viii})$$

と表すことができる。但し、 $\Delta E_0$  は 0 K における活性錯合体 XY と始原系の内部エネルギーの差である。活性錯合体の標準モル分配関数  $q_{XY}$  のうち、反応座標に沿った振動モードの分配関数を考慮して、式(vii)に式(viii)および  $k_{XY} = \nu$  を代入すると、

$$k = \frac{RT}{P^\circ} \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) \quad (\text{ix})$$

(次頁に続く)

が得られる。但し、 $k_B$  はボルツマン定数、 $h$  はプランク定数、 $\Delta G^\ddagger$  は活性化ギブズエネルギーである。これを Eyring の式と呼び、実験データから活性化エンタルピー $\Delta H^\ddagger$  や活性化エントロピー $\Delta S^\ddagger$ を見積ることができる。

問 1 文章中の  から  に当てはまる最も適切な数式あるいは語句を答えよ。 と  については 1～3 のうち最も適切なものを選べ。

問 2 式(ix)で示した Eyring の式を活性化エンタルピー $\Delta H^\ddagger$ および活性化エントロピー $\Delta S^\ddagger$ を含む式で表せ。

問 3 下線部(あ)頻度因子  $A$  は、問 2 において Eyring の式から得られた式と Arrhenius の式を比較することにより、本文中で定義した状態量を用いて表すことができる。Arrhenius の式に現れる頻度因子  $A$  をボルツマン定数  $k_B$  と活性化エントロピー $\Delta S^\ddagger$ を含む式で表せ。

問 4 下線部 (い) 定常状態近似について 30 字以内で説明せよ。

問 5 下線部 (う) に関して、横軸に反応座標を取ったときのポテンシャルエネルギーの変化および横軸に他の自由度を取ったときのポテンシャルエネルギーの変化を別々に図示し、それぞれの図に対して  の位置を矢印で示せ。

問 6 温度  $T$  における理想気体の標準モルギブズエネルギー $G_m(T)$ は、標準モル分配関数  $q$  およびアボガドロ定数  $N_A$  を用いて、

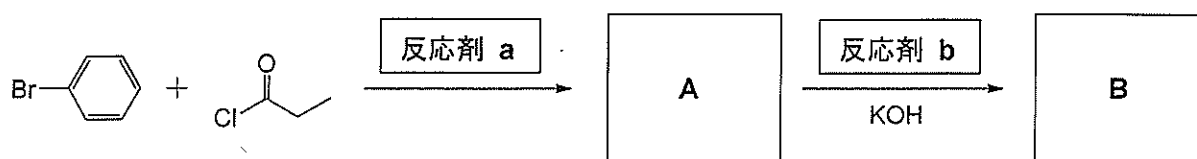
$$G_m(T) = G_m(0) - RT \ln \left( \frac{q}{N_A} \right)$$

と表される。この式と各分子の標準モル分配関数  $q_X$ ,  $q_Y$ ,  $q_{XY}$  を用いて、式(viii)を導出せよ。

問題 II (100点) (選択問題)

問1 以下の問いに答えよ。

(1) 下式は芳香族化合物の変換反応である。



(i) 空欄 **A** および **B** について、最も適切な化合物の構造式を記せ。ここで、化合物 **B** の分子式は  $C_9H_{11}Br$  であり、その  $^1H$ NMR スペクトルデータは以下の通りである。ただし、括弧内にはシグナルの形 (d は二重線, t は三重線, m は多重線), および積分値に基づく水素原子数が示されている。

$\delta_H$  ( $CDCl_3$ ) : 7.36 (d, 2H), 7.01 (d, 2H), 2.51 (t, 2H), 1.59 (m, 2H), 0.91 (t, 3H)

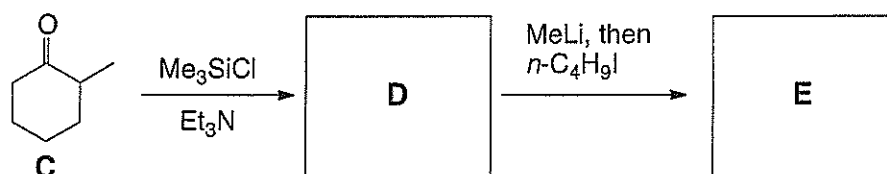
(ii) 反応剤 **a** として最も適切なものを以下の (ア) ~ (ウ) から選び、記号で答えよ。

(ア)  $AlCl_3$                       (イ)  $Mg$                       (ウ)  $Pd(OAc)_2$

(iii) 反応剤 **b** として最も適切なものを以下の (ア) ~ (ウ) から選び、記号で答えよ。

(ア)  $CH_3NH_2$                       (イ)  $NH_2NH_2$                       (ウ)  $H_2O_2$

(2) 下式は化合物 **C** の変換反応である。

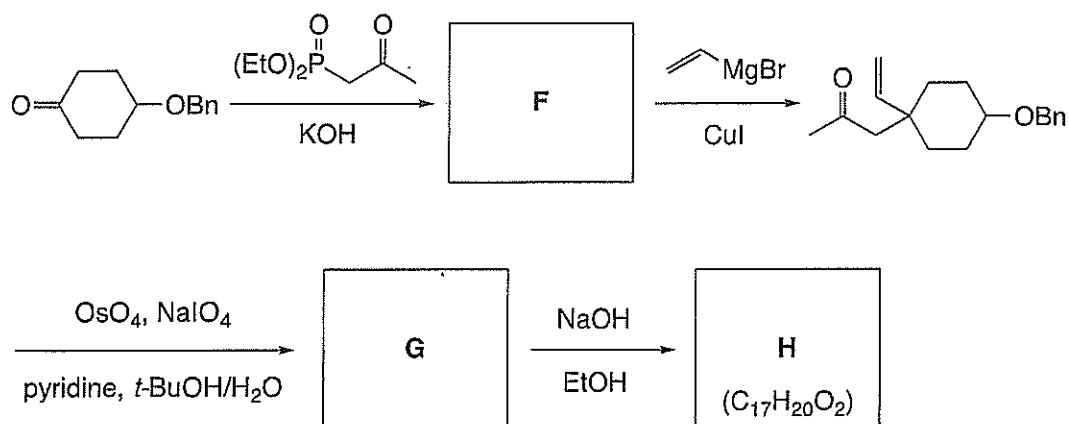


(i) 空欄 **D** および **E** について、最も適切な化合物の構造式を記せ。

(ii) 化合物 **C** から **D** が生成する反応の機構を、電子の流れを表す曲がった矢印を用いて示せ。

(次頁へ続く)

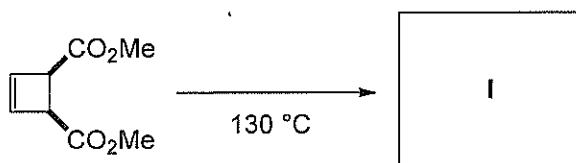
(3) 下式は gibberellic acid の全合成の一部である。



(i) 空欄 **F**, **G**, **H** について、最も適切な化合物の構造式を記せ。なお、立体化学は考慮しなくてよい。

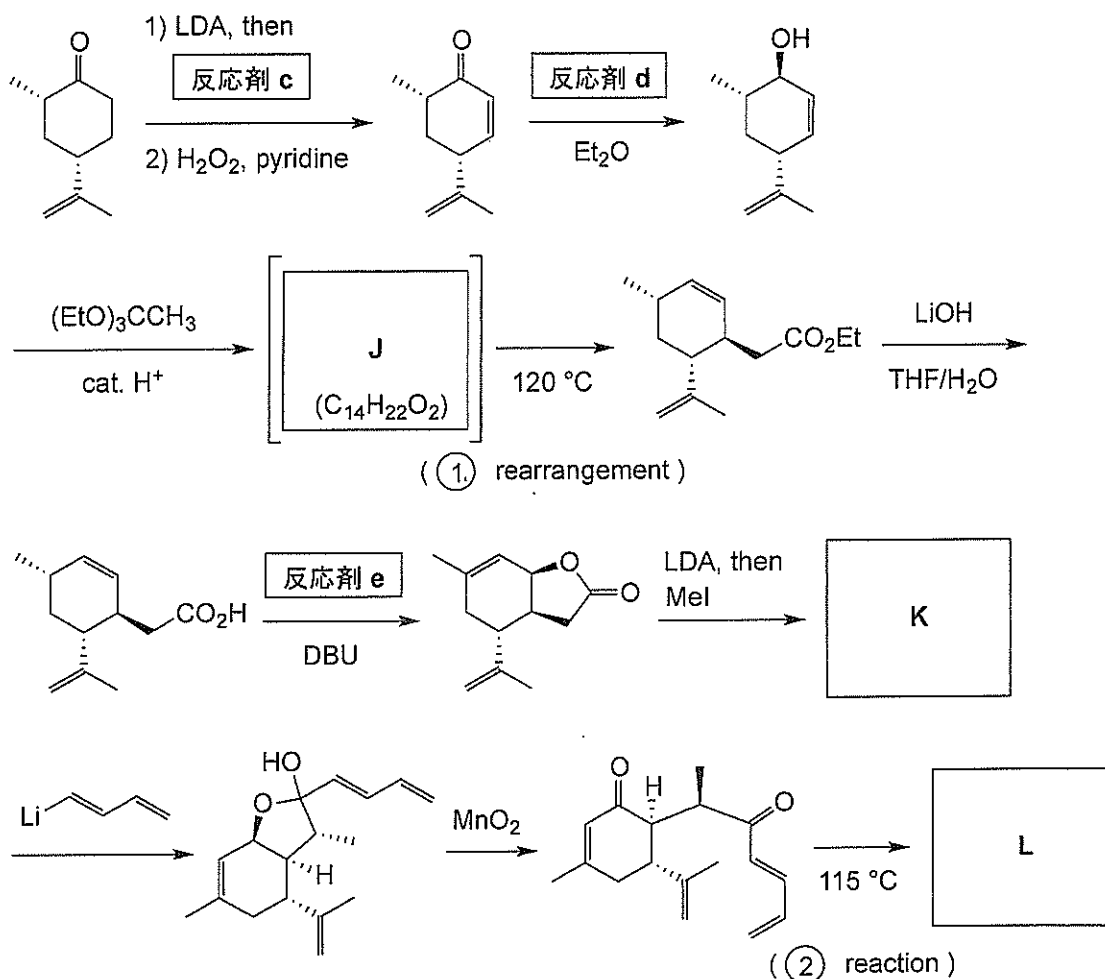
(ii) 化合物 **G** から **H** が生成する反応の機構を、電子の流れを表す曲がった矢印を用いて示せ。

(4) 下式は電子環状反応による開環反応である。空欄 **I** について、最も適切な化合物の構造式を、立体化学がわかるように記せ。



(次頁へ続く)

問2 zoanthamine アルカロイドの合成に関する以下の問いに答えよ。



LDA: lithium diisopropylamide  
 DBU: 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene

- (1) 中間体 **J** の構造式を、立体化学がわかるように記せ。また **J** が生成する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。
- (2) 空欄 **K**, **L** について、最も適切な化合物の構造式を、立体化学がわかるように記せ。
- (3) 反応剤 **c** として適切なものを以下の (ア) ~ (エ) から選び、記号で答えよ。

(ア)  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  (イ)  $\text{Bu}_3\text{SnCl}$  (ウ)  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  (エ)  $\text{PhSeBr}$

(次頁へ続く)

(4) 反応剤 **d** として適切なものを以下の (ア) ~ (エ) から選び, 記号で答えよ。

(ア)  $\text{LiAlH}_4$       (イ)  $\text{BH}_3$       (ウ)  $\text{NaBH}_3(\text{CN})$       (エ)  $\text{H}_2, \text{Pd/C}$

(5) 反応剤 **e** として適切なものを以下の (ア) ~ (エ) から選び, 記号で答えよ。

(ア) *m*-chloroperoxybenzoic acid      (イ)  $\text{Hg}(\text{OAc})_2$   
(ウ)  $\text{I}_2$       (エ)  $\text{FeCl}_3$

(6) 前頁式中 ①, ② に入る人名をそれぞれ記せ。



問題 III (100点) (選択問題)

問1 図1には酸性溶液中における Mn のラチマー図の一部を, 図2には  $\text{Mn}^{2+}$  の濃度  $[\text{Mn}^{2+}]$  を  $1.00 \text{ mol dm}^{-3}$  および温度を  $298 \text{ K}$  として作図した Mn のプルベ図の一部を示している。なお, ラチマー図中の矢印の上に記される数値は, 各酸化還元系に対応する標準電位を V (ボルト) 単位で示したものである。また, プルベ図は, 水の中で化学種が安定であるような電位と pH の条件の範囲を示したものである。以下の問いに答えよ。



図1 酸性溶液中 (pH=0) における Mn のラチマー図

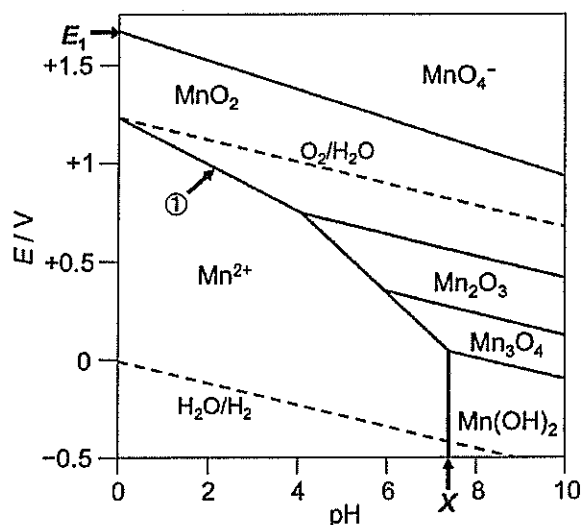


図2 Mn のプルベ図

- (1) 図2中の  $E_1$  の値を求めよ。
- (2) 図2中の①で示される酸化還元系の電位  $E(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+})$  を pH の関数として表せ。なお, 気体定数  $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , ファラデー定数  $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$  を用い, 導出過程と共に記すこと。
- (3) この温度における  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  の溶解度積を  $4.00 \times 10^{-14}$  として, 図2中の X の値を求めよ。
- (4) 図1には  $\text{Mn}^{3+}$  種が示されているが図2には見られない。この理由を反応式と具体的な値を用いて説明せよ。

(次頁へ続く)

問2 金属錯体に関する以下の問いに答えよ。なお、図3には  $d^5$  電子配置における田辺・菅野ダイアグラムを示している。

- (1) 金属イオンの酸化還元電位は配位子との錯体形成により大きく変化する。同じ酸化数と同じ配位環境を持つ  $d$  金属錯体では、中心金属の  $d$  電子数の増加とともに核電荷が増加するため、より酸化されにくくなると予想される。しかし、2価の  $V^{2+}$ ,  $Cr^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  のアクア錯体  $[M(H_2O)_6]^{2+}$  が3価へと酸化される際の電位 ( $E^\ominus [M(H_2O)_6]^{3+}/[M(H_2O)_6]^{2+}$ ) は、それぞれ  $-0.26\text{ V}$ ,  $-0.42\text{ V}$ ,  $+1.5\text{ V}$  である。つまり、 $V^{2+}$  から  $Cr^{2+}$  へ  $d$  電子数が1つ増加した際に電位が負に変化する。この理由を基底状態の電子配置を基に説明せよ。
- (2) 図3の ② にあてはまる基底項を記せ。
- (3)  $Mn^{2+}$  のアクア錯体  $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$  は薄い赤色を呈し、その吸光係数は極めて小さい。一方で  $Mn^{2+}$  のシアニド錯体  $[Mn(CN)_6]^{4-}$  は可視光域に比較的強い吸収を示す。この理由を図3の田辺・菅野ダイアグラムに基づいて説明せよ。
- (4)  $MnO_4^-$  イオンは  $d$  電子をもたないにもかかわらず強い可視光吸収を示す。この理由を説明せよ。

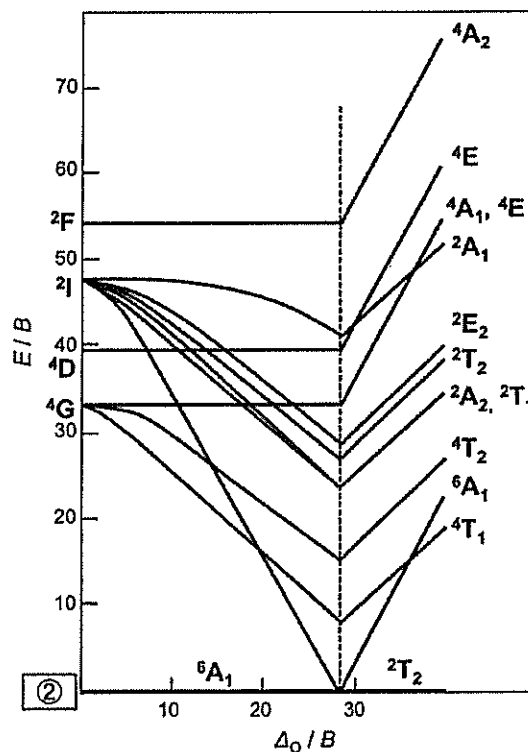


図3  $d^5$  電子配置における田辺・菅野ダイアグラム  
( $\Delta_0$ : 配位子場分裂パラメーター,  $B$ : ラカーパラメーター)

(次頁へ続く)

問3 次の文章を読み、以下の問いに答えよ。

原子が規則的に配列した結晶の単位格子は、7種類の晶系（三斜晶・単斜晶・直方晶（斜方晶）・三方晶・正方晶・・立方晶）に分類することができる。さらに、これら晶系に4種類の格子の形（単純格子・面心格子・底心格子・格子）を組み合わせて得られる格子をブラベー格子という。ただし、底心正方格子は格子でも表すことができるため、独立したブラベー格子とはならない。同様に、面心正方格子は格子でも表すことができる。結果として、独立したブラベー格子は種類に分類される。

第4周期の金属2価イオンの酸化物の多くは、ブラベー格子の分類では面心立方格子に属し、NaCl型構造（岩塩型構造）をとる。例えば、CaOの $O^{2-}$ イオンは立方最密充填構造の配列を取っており、そのすべての面体間隙に $Ca^{2+}$ イオンが入った構造をしている。TiやNiのような3d遷移金属イオンにおいても、NaCl型構造の酸化物（TiOやNiO）が知られている。ところが、CuOは効果により、 $Cu^{2+}$ イオン周りの配位環境が大きく歪み、その構造は単斜晶系に属する。

- (1) 空欄～に適切な語句、数字を記入せよ。
- (2) 粉末X線回折によりNiOを測定したところ、 $2\theta = 37.3^\circ$ に(111)面に由来する回折ピークが現れた。剛体球モデルに基づき、 $Ni^{2+}$ イオンのイオン半径を求めよ。ここで、 $Ni^{2+}$ イオンと $O^{2-}$ イオンは単位格子内で接触しているものとする。また、NiO中の $O^{2-}$ イオン同士が接触しているか否かを理由とともに答えよ。なお、粉末X線回折に使用したX線源はCu K $\alpha$ 線 ( $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ ) であり、 $O^{2-}$ イオンのイオン半径は $0.140 \text{ nm}$ とする。
- (3) NaCl型構造をとるTiOは高い電気伝導性 ( $\sim 10^3 \text{ S cm}^{-1}$ ) を示す。この理由を、d軌道の電子配置と各軌道の形状を基に説明せよ。

## 問題 IV (100点) (選択問題)

問1 以下の文章を読んで問いに答えよ。

クロマトグラフィーにおける理論段高さ  $H$  は、クロマトグラフに現れるピークの ア (幅, 高さ, 分散) に比例し、分離性能を表すパラメーターである。 $H$  が イ ほど分離性能が良い。van Deemter 式は、 $H$  が移動相の線速度  $u_x$  に対してどのように依存するかを示し、次式で表される。

$$H = A + B/u_x + C u_x \quad (i)$$

ここで、 $A$ 、 $B$ 、 $C$  は定数である。

右辺第一項は  $u_x$  に依存しない項であり、複数の ウ により生じる。右辺第二項は  $u_x$  に反比例し、カラム縦方向での分子の エ (拡散, 泳動, 対流) により生じる。右辺第三項は  $u_x$  に比例し、移動相と固定相の間で分子が平衡に達するまでに必要な物質移動によるタイムロスにより生じる。

式(i)より、理想的な  $u_x$  として

$$u_x = \text{ オ } \quad (ii)$$

が予想される。

- (1) 本文中の ア ~ オ に当てはまる適切な語句もしくは式を記せ。ただし、ア と エ については、括弧内の3つの選択肢から選ぶこと。
- (2) ガスクロマトグラフィーにおいて、充填カラムよりも中空カラムが用いられることが多い。中空カラムが充填カラムに対して優れている点を、式(i)を用いて説明せよ。
- (3) 液体クロマトグラフィーでは中空カラムよりも充填カラムが用いられる。その理由を式(i)を用いて説明せよ。
- (4) ガスクロマトグラフィーにおいて、キャリアガスとして  $H_2$ 、 $He$ 、 $N_2$  を用いると、式(ii)の理想的な  $u_x$  の大きさは、これらのガスでどのような順序になるか。理由と共に記せ。

(次頁へ続く)

問2 以下の問いに答えよ。

(1) 水溶液中に溶解している  $\text{Ca}^{2+}$  イオンの定量法を考える。以下の性質を利用した  $\text{Ca}^{2+}$  イオンの定量法について、それぞれ記載せよ。また、定量に伴う問題点も記載せよ。

(a)  $\text{Ca}^{2+}$  イオンは強い Lewis 酸である。

(b) シュウ酸カルシウムは難溶性の塩である。

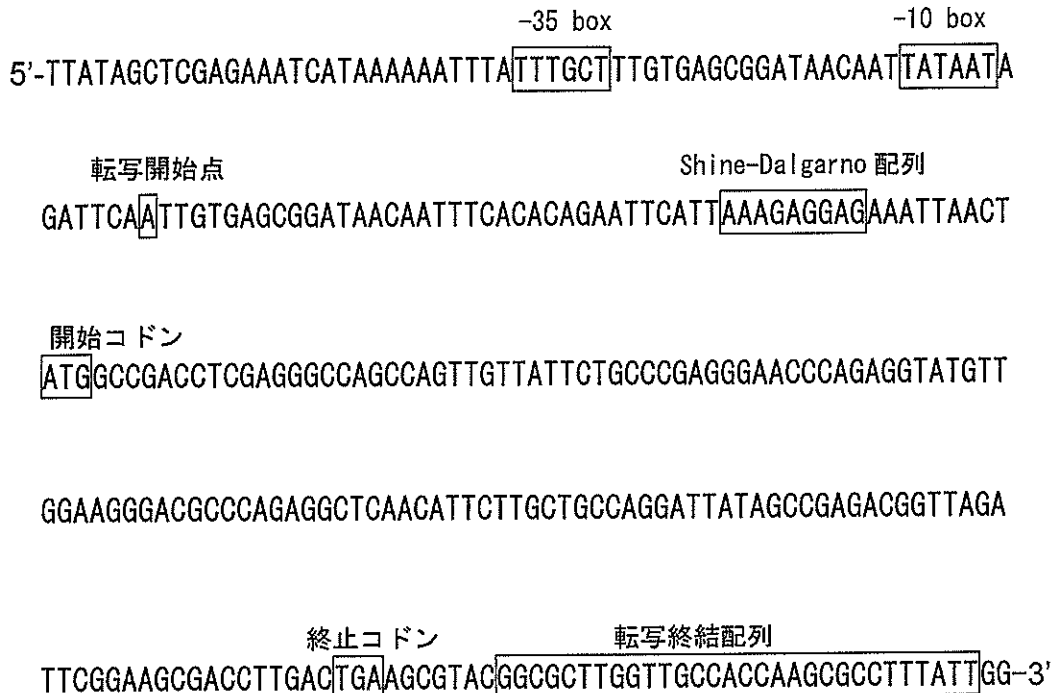
(c) *N,N*-ジシクロヘキシル-*N',N'*-ジオクタデシル-3-オキサペンタンジアミドは  $\text{Ca}^{2+}$  のイオノフォア ( $\text{Ca}^{2+}$  と選択的に強く結合する配位子) である。

(2) 数  $\mu\text{L}$  の血液中の糖分の定量法について記載せよ。

(3) ある有機溶媒中に存在する微量水分 (ppm オーダー) の定量法について記載せよ。

問題 V (100点) (選択問題)

問 1 下図は、大腸菌を用いて異種細胞に由来するタンパク質 A を生産するために使用される発現ベクターの DNA 配列の一部である。以下の問いに答えよ。



(注) 上図では2重鎖 DNA のうち1本鎖のみを表示している。図中の DNA 配列の全長は 300 塩基対 (bp) であり、各行は 60 bp の DNA 配列長に相当する。

- (1) Shine-Dalgarno 配列の機能を簡潔に説明せよ。
- (2) 上図の DNA 配列の全長 (300 bp) を Polymerase Chain Reaction (PCR) 法を用いて増幅するために必要となる、一組のプライマーを設計し、それらの配列を記せ。各プライマーの長さは 15 塩基とする。
- (3) 転写終結を促進する転写終結配列には、複数の構造的特徴が存在する。上図の転写終結配列を例に用いて、その特徴を 2 つ挙げよ。この際、図で示しながら説明すること。

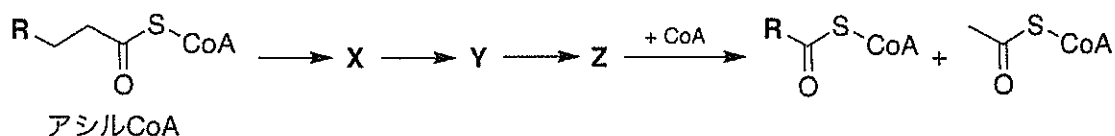
(次頁へ続く)

問2 中性脂肪の代謝に関する以下の文章を読み、問いに答えよ。

動物細胞において血中に取り込まれた中性脂肪は、酵素 **ア** の作用によりエステル結合が加水分解を受け、脂肪酸と **イ** に分解される。脂肪酸はその後、細胞内に取り込まれ、ミトコンドリアの外膜で ATP 依存的に補酵素 A (CoA) と結合し、アシル CoA となる。(あ)アシル CoA のアシル基は、CoA とチオエステル結合で結合している。アシル CoA はそのままではミトコンドリアの内膜を通過できないことから、アシル基が一度 **ウ** に転移したアシル **ウ** が生成し、これがミトコンドリアの内膜を通過した後に、再度アシル基が CoA に転移してアシル CoA が再生する。

ミトコンドリア内での脂肪酸の分解は **エ** と呼ばれる。**エ** では、(い)アシル CoA は一連の4つの反応により、脂肪酸のアシル鎖のカルボキシ基から数えて2炭素分がアセチル CoA として分離していく。アセチル CoA はその後、**オ** に入りさらに酸化され、最終的に二酸化炭素と水と CoA になる。

- (1) 空欄 **ア** ~ **オ** に適切な語句を記入せよ。
- (2) 下線部 (あ) に関して、チオエステル結合とエステル結合が加水分解された際に、どちらがより大きな自由エネルギー変化を与えるか、その理由と共に述べよ。
- (3) 下線部 (い) に関して、**エ** のプロセスは以下の反応式で表すことができる (**R** は炭化水素基を表す)。これらの反応は順番に、酸化反応、水和(加水)反応、酸化反応、開裂反応である。代謝生成物 **X**, **Y**, **Z** の構造を表せ。ただし、化合物の立体化学を考慮する必要はない。



(次頁へ続く)

問3 主要な生体高分子に関して、以下の問いに答えよ。ただし、化合物の立体化学を考慮する必要はない。

(1) 以下の生体高分子について、構成単位の化学構造をそれぞれ1つ記せ。ただし核酸の構造では、塩基の部分は **B** を用いて略記しても構わない。

- (a) タンパク質
- (b) 核酸
- (c) 多糖

(2) タンパク質を加水分解する酵素の一種であるセリンプロテアーゼは、その反応過程でアシル中間体を形成する。

- (a) タンパク質の主鎖骨格の化学構造を記せ。ただし、それ以外の部分構造は **R** などを用いて略記しても構わない。
- (b) アシル中間体の生成機構を説明せよ。

(3) 多糖を加水分解する酵素であるグリコシダーゼの活性中心には、アスパラギン酸残基やグルタミン酸残基が多く見られる。

- (a) 多糖において、単糖間の結合様式の化学構造を記せ。ただし、本質に関係ないと考えられる部分構造は **R** などを用いて略記しても構わない。
- (b) グリコシダーゼの活性中心にアスパラギン酸残基やグルタミン酸残基が多い理由を、反応機構に基づいて説明せよ。



## 問題 VI (100点) (選択問題)

問1 次の文中の i ~ v に該当する適切な語句を記し、問いに答えよ。

高分子の合成には、モノマーの化学的特性に応じて多様な重合方法が用いられる。特に、分子量分布が狭い試料を得るためには、i が成長反応に比べて速く、かつ、停止反応が実際上起こらないリビング重合が利用されている。高分子化学の発展初期にはリビングアニオン重合のみが知られていたが、現在ではリビング ii 重合やリビング iii 重合の手法も開発されている。

合成された高分子試料に対し、実験的に分子量を決定する必要がある。検量線を必要としない絶対測定として、重量平均分子量  $M_w$  の決定には光散乱測定や iv 測定が、数平均分子量  $M_n$  の決定には NMR 測定 (鎖の末端定量) や v 測定などが行われている。さらに、検量線は必要となるが、測定操作の簡便さのため、Gel Permeation Chromatography (GPC) による分子量決定も広く行われている。現在の GPC 測定装置には低角光散乱検出器を搭載しているものが多く、GPC カラムから溶出してきた試料による光散乱強度と屈折率増分のデータを用いた重量平均分子量の絶対測定も可能となっている。

- (1) リビングアニオン重合により、分子量分布が狭く、鎖の両端に COOH 基を有する直鎖ポリスチレンを合成したい。この重合に用いる溶媒と開始剤、重合温度、および重合反応後の化学的処理について説明せよ。
- (2) リビングアニオン重合により合成されるポリブタジエンの1,4結合と1,2結合の割合は重合溶媒の極性に応じて大きく異なる。このようなマイクロ構造の違いが生じる機構を簡潔に説明せよ。また、1,4結合を90%程度以上に含むポリブタジエンを合成する際に用いる溶媒と開始剤を示せ。
- (3) ポリスチレン試料 A, B およびポリ(2-ビニルピリジン) 試料 C について同一条件で GPC 測定を行い、図1に示す低角光散乱 (LS) 強度と屈折率 (RI) 増分のデータを得た。データは十分に希薄な試料について得たものであり、試料濃度で規格化してある。 $M_w$  と分子量分布は試料 A, B, C で同一であり、また、試料 A, C は直鎖高分子であることが確認されている。これらの点を踏まえて試料 A, B, C の間に図1のような差が生じた原因を推察せよ。

(次頁へ続く)

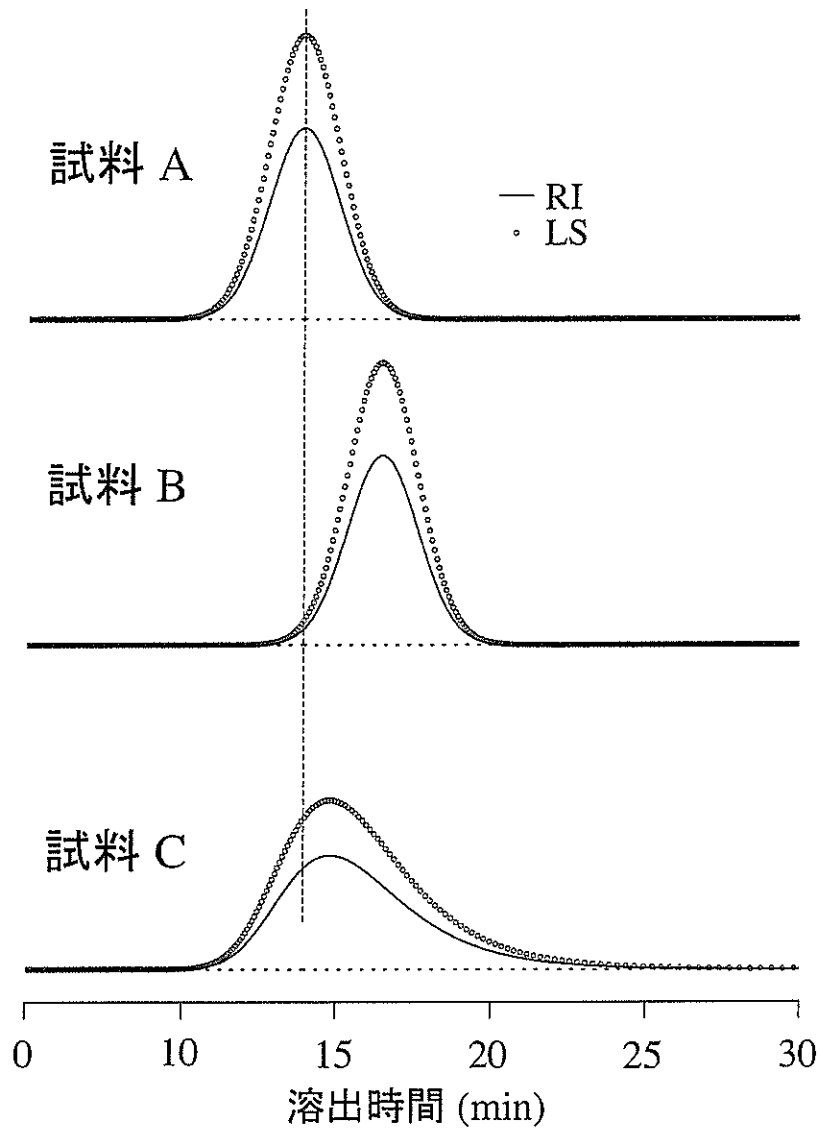


図1 同一条件で行った GPC 測定 (溶媒: THF, カラム: スタイロゲル) から得られた試料 A, B, C の低角光散乱強度データ (LS; ○印) および屈折率増分データ (RI; 実線)。垂直な破線はピーク位置を試料間で比較するための補助線であり、水平な点線は LS, RI シグナルのベースラインである。

(次頁へ続く)

問2 次の文を読み、問いに答えよ。

ゴムの力学特性は、その中に含まれる架橋点間の網目鎖の形態とダイナミクスを反映する。網目鎖が Rouse 鎖として振る舞う場合、線形粘弾性域におけるゴムの緩和剛性率  $G(t)$  は次式のように表される。

$$G(t) = G_e + G_R(t), \quad G_R(t) = \nu k_B T \sum_{p=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{p^2 t}{\tau_R}\right) \quad (i)$$

$G_e$  はゴムの平衡剛性率,  $G_R(t)$  は  $G(t)$  の緩和性部分,  $p$  は  $G_R(t)$  に含まれる緩和モードの番号,  $\nu$  と  $\tau_R$  は網目鎖の数密度と最長緩和時間,  $k_B$  は Boltzmann 定数,  $T$  は絶対温度である。

定温・定積の条件下で、上記のゴムを Rouse 周波数  $1/\tau_R$  よりはるかに小さい歪み速度で伸長すると、準静的弾性力が発生する。この準静的弾性力を伸長前のゴムの断面積で割り算した工業応力（または公称応力） $\sigma_{\text{eng}}$  は以下のように記述される。

$$\sigma_{\text{eng}}(\lambda) = G_e \left( \lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (ii)$$

$\lambda$  はゴムの伸長比である。

- (1) 時刻 0 から  $t^*$  まで、式 (i) に従うゴムを一定歪み速度  $\dot{\gamma}$  でずり変形させる。Boltzmann の重畳原理を考慮して、時刻  $t$  ( $0 \leq t \leq t^*$ ) におけるずり応力  $\alpha(t)$  を  $G_e, \nu, \tau_R, k_B, T, t$  および  $\dot{\gamma}$  を用いて表せ。
- (2) 問い (1) のずり変形によってゴムは弾性エネルギーを蓄えるが、ずり変形を与えてから十分に時間が経過した後では、この弾性エネルギーの一部は熱に転化する。 $t^* \gg \tau_R$  として、変形開始以降の全時間域においてゴムの単位体積あたりで熱に転化する弾性エネルギー  $E_d$  を  $G_e, \nu, \tau_R, k_B, T, t^*, \dot{\gamma}$  のうちで必要なものを用いて表せ。必要があれば数学公式  $\sum_{p=1}^{\infty} p^{-2} = \pi^2/6$  を用いても良い。
- (3) 式 (ii) に従うゴムを断熱・定積の条件下で  $\lambda=1$  から  $\lambda=3$  まで可逆的に伸長する。Rouse 鎖として振る舞う網目鎖の内部エネルギーは温度のみに依存することを考慮して、ゴムの温度変化を計算せよ。また、計算過程も示せ。ただし、 $G_e = 2.0 \times 10^7$  Pa, 単位体積あたりの定積熱容量は  $C_V = 2.0 \times 10^6$  J m<sup>-3</sup> K<sup>-1</sup> とし、 $G_e$  と  $C_V$  の温度依存性は無視できるものとする。

(次頁へ続く)

問3 高分子に関する以下の用語から1つを選択し、その用語が意味することを簡潔に説明せよ。必要があれば、図、式を用いてもよい。

- (1) Mark-Houwink-Sakurada 式
- (2) Gauss 鎖
- (3) 重合反応における天井温度

問題 VII (100点) (選択問題)

問1 式(i)に示す液相不可逆反応は、触媒物質 E の存在下で進行し、そのとき物質 A, R, E は完全に溶解した状態になっている。この反応を、攪拌槽型反応器を用いて、等温等圧条件下で、以下のように実施する。まず、濃度  $C_{A0}$  [ $\text{mol m}^{-3}$ ]の反応原料 A のみを体積  $V_0$  [ $\text{m}^3$ ]だけ反応器に仕込んでおき、そこに濃度  $C_{E0}$  [ $\text{mol m}^{-3}$ ]の触媒 E の溶液を体積流量  $v$  [ $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ ]で定常的に反応器に供給する。触媒 E の供給は時間  $t = t_1$  まで行い、それ以降は触媒の供給なしで反応を進行させた。反応器内の液量は、供給する液量および反応に伴う液の体積変化に比べて十分に大きく、反応開始時の液量  $V_0$  で一定とみなせるものとして、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。



$-r_A$  : 成分 A の消失速度 [ $\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$ ]

$k$  : 反応速度定数 [ $\text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ ]

$C_A$  : 成分 A のモル濃度 [ $\text{mol m}^{-3}$ ]

$C_E$  : 触媒 E のモル濃度 [ $\text{mol m}^{-3}$ ]

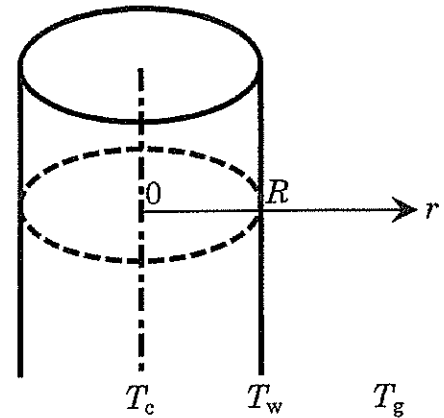
- (1) 成分 A についての物質収支式として式(ii)が成り立つ。空欄アに入る適切な数式を  $k, C_A, C_E$  を用いて答えよ。

$$\frac{dC_A}{dt} = \boxed{\text{ア}} \quad (\text{ii})$$

- (2) 反応開始から時間  $t = t_1$  までの間における成分 A のモル濃度  $C_A$  を、時間  $t$  の関数として求めよ。
- (3)  $t \geq t_1$  における成分 A のモル濃度  $C_A$  を、時間  $t$  の関数として求めよ。なお、 $t = t_1$  における成分 A のモル濃度を  $C_{A1}$  とし、それを解答に用いて良い。
- (4)  $t_1 = 6.0 \text{ min}$  で反応を実施したとき、 $t = t_1$  における成分 A の反応率は 12% であった。成分 A の反応率が 80% となるときの  $t$  の値を求めよ。

(次頁へ続く)

問2 右図に示す、半径  $R$ 、長さ  $L$  (ただし  $R \ll L$ ) の円柱状の電熱線を考える。電熱線は、単位体積あたり一定の発熱速度  $S (> 0)$  で一様に発熱しており、その中心 ( $r = 0$ ) と表面 ( $r = R$ ) の温度はそれぞれ  $T_c$  と  $T_w$  である。電熱線表面近傍の境膜の外側における流体は、一定温度  $T_g (< T_w)$  に保たれている。電熱線内部の熱移動には Fourier の法則



$$q_r = -\kappa \frac{dT}{dr}$$

が成り立つ。ここで、 $q_r$  は熱流束、 $\kappa$  は熱伝導率、 $T$  は温度、 $r$  は半径方向の位置であり、 $\kappa$  は電熱線内部の位置、温度によらず一定とする。また、電熱線内部の温度は、半径方向の位置のみに依存する。定常状態を考えて、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) 電熱線内部での熱流束  $q_r$  を求める基礎式が、式(iii)で与えられることを示せ。

$$\frac{d(rq_r)}{dr} = rS, \quad 0 \leq r \leq R \quad \text{(iii)}$$

- (2) 電熱線内部の熱流束  $q_r$  を半径方向の位置  $r$  ( $0 \leq r \leq R$ ) の関数として表せ。

- (3) 電熱線断面の中心 ( $r = 0$ ) における温度  $T_c$  を  $\kappa, R, S, T_w$  を用いて表せ。

- (4) 電熱線表面 ( $r = R$ ) と流体の間の境膜熱伝達係数が  $h$  で与えられるとき、表面温度  $T_w$  を  $h, R, S, T_g$  を用いて表せ。