

# 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27年度入学資格試験問題

第2日 (平成26年8月26日)

# 専門科目

《300点》

- 注意 : (1)問題は問題I～VIIの合計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23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)

気体状態の HCl の振動回転吸収スペクトルを測定し、図 1 のスペクトルを得た。振動回転エネルギー  $S(v, J)$  は、基本振動数  $\tilde{\nu}$ 、回転定数  $B$ 、振動と回転の量子数  $v, J$  を用いて波数単位で式(i)のように表される。以下の問いに答えよ。

$$S(v, J) = (v + \frac{1}{2})\tilde{\nu} + BJ(J+1) \quad (v = 0, 1, 2, \dots; J = 0, 1, 2, \dots) \quad (i)$$

ただし、プランク定数  $h = 6.6 \times 10^{-34} \text{ J s}$ 、光速  $c = 3.0 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ 、アボガドロ定数  $N_A = 6.0 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 、 $^1\text{H}$ 、 $^2\text{H}$ 、 $^{35}\text{Cl}$  原子の原子量をそれぞれ 1.0, 2.0, 35 とする。

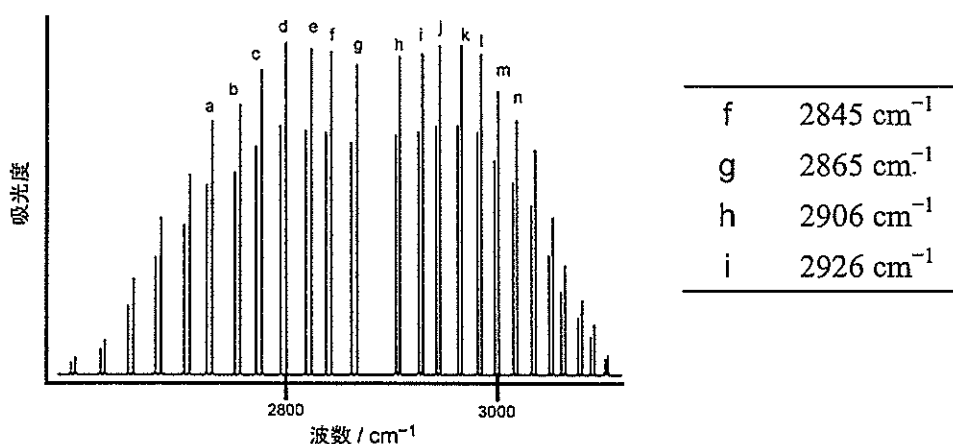


図 1  $^1\text{HCl}$  の振動回転吸収スペクトル

- 問 1 回転の量子数  $J$  が 2 から 3 に変化することによる吸収線はどれか。スペクトル線の上に記した記号で答えよ。
- 問 2  $^2\text{HCl}$  では、振動回転吸収スペクトルの中心はどこに現れるか。数値計算を行い、解答を  $\text{cm}^{-1}$  単位で表せ。力の定数は  $^1\text{HCl}$  のそれと同じとする。
- 問 3 慣性モーメントを  $I$  とすると、回転のエネルギー  $E_{\text{rot}}$  が量子数  $J$  を用いて  $E_{\text{rot}}(J) = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1)$  と量子化されることに注意して、慣性モーメント  $I$  と回転定数  $B$  の関係式を示せ。ここで  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$  である。
- 問 4  $^1\text{HCl}$  の回転定数  $B$  の数値計算を行い、解答を  $\text{cm}^{-1}$  単位で表せ。
- 問 5  $^1\text{HCl}$  の結合長の数値計算を行い、解答を  $\text{nm}$  単位で表せ。導出過程も示せ。

(次頁へ続く)

問6 スペクトルの間隔は波数が小さくなるにつれ少しずつ広がっている。これについて説明した次の文の **ア** から **ウ** に当てはまる数式を書け。

励起前の分子は  $v=0$  の振動基底状態にあると考え、回転定数は  $B$  であるとする。また、 $v=1$  の振動励起状態では、結合長が伸び、回転定数が  $B'$  だけ小さくなり、 $B-B'$  となるとする。このとき、 $v=0$  から  $v=1$  への遷移において、 $J \rightarrow J+1$  の遷移の波数  $\tilde{\nu}_R(J)$  は、 $\tilde{\nu}_R(J) = \tilde{\nu} - B'J^2 + (2B - 3B')J + 2B - 2B'$ 、 $J \rightarrow J-1$  の遷移の波数  $\tilde{\nu}_P(J)$  は、 $\tilde{\nu}_P(J) = \mathbf{ア}$  と表すことができる。 $J \rightarrow J+1$  の遷移と  $J+1 \rightarrow J+2$  の遷移の間隔は  $\tilde{\nu}_R(J+1) - \tilde{\nu}_R(J) = \mathbf{イ}$ 、 $J \rightarrow J-1$  の遷移と  $J+1 \rightarrow J$  の遷移の間隔は  $\tilde{\nu}_P(J) - \tilde{\nu}_P(J+1) = \mathbf{ウ}$  となり、波数が小さくなるにつれスペクトル間隔が広がることが説明できる。

問7 スペクトル線は中央から数本目が最大強度となっている。これについて説明した次の文の **エ** から **カ** に当てはまる数式を書け。ボルツマン定数を  $k$  とする。

温度  $T$  における回転量子数  $J$  の状態は、 $^1\text{HCl}$  が直線回転子であるので、角運動量の  $z$  成分に関して  $-J, -J+1, -J+2, \dots, -1, 0, 1, \dots, J-1, J$  の **エ** 個に縮重した  $hcBJ(J+1)$  のエネルギーを持つ準位で表される。そのため、量子数  $J$  の状態の占有数  $N_J$  は、ボルツマン分布を考えると、分配関数を  $q$ 、分子の総数を  $N$  とし、 $N_J = \frac{N}{q} \times \mathbf{オ}$  と書ける。

そのため、最大強度を与える  $J$  は **カ** に近い整数となる。

問8 次の文の **キ** から **ケ** に当てはまる数式を書け。ここでは、回転準位を考えず振動準位のみを考えるとす。エネルギーのゼロ点は、 $v=0$  の最低振動エネルギー準位とし、ボルツマン定数を  $k$  とする。

温度  $T$  における振動量子数  $v$  の状態にある分子は  $vhc\tilde{\nu}$  の振動エネルギーを持ち、その割合を  $p(v)$  とする。振動準位には縮重が無いので、ボルツマン分布を考えると、

$$p(v) = \mathbf{キ} / q, \quad q = \sum_{v=0}^{\infty} (\mathbf{キ}) \text{ と書ける。}$$

よって、最低振動エネルギー準位にある分子の割合は、 $p(0) = \mathbf{ク}$  となる。

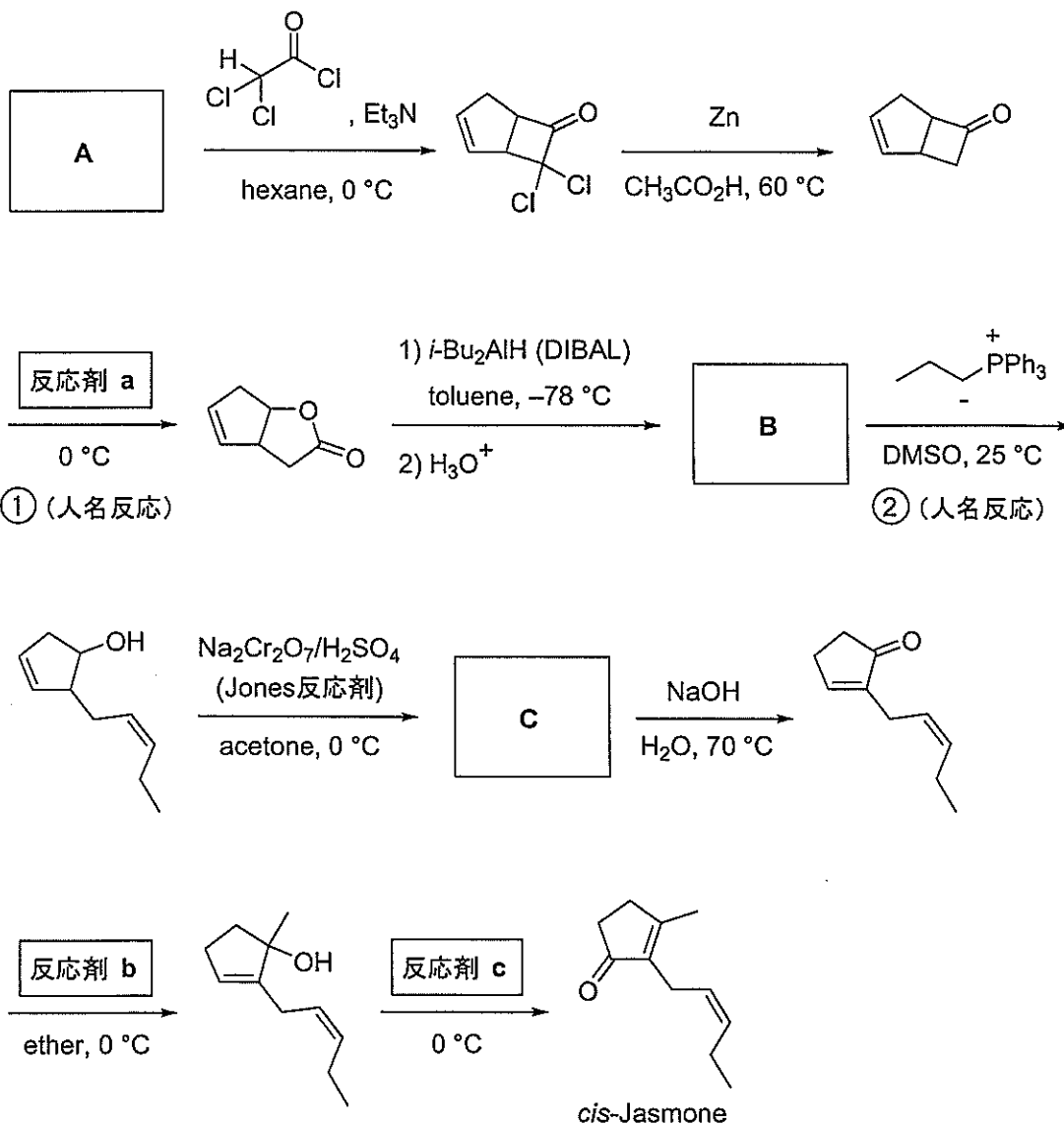
また、分子の平均振動エネルギーは、 $\sum_{v=0}^{\infty} vhc\tilde{\nu}p(v) = \mathbf{ケ}$  となる。

無限級数の公式  $\sum_{v=0}^{\infty} x^v = \frac{1}{1-x} \quad (|x| < 1)$  および  $\sum_{v=0}^{\infty} vx^v = \frac{x}{(1-x)^2} \quad (|x| < 1)$

を用いよ。

問題 II (100点) (選択問題)

問1 以下に示した *cis*-ジャスモン (*cis*-Jasmone) の合成法に関する以下の問いに答えよ。



- (1) 空欄 **A**, **B**, **C** にあてはまる最も適切な化合物の構造式を記せ。
- (2) 反応剤 **a**, **c** として最も適切なものを以下の (ア) ~ (オ) の記号から選び答えよ。
- (ア)  $\text{H}_2\text{O}_2$  (イ)  $\text{m-Cl}$ クロロ過安息香酸 (ウ)  $\text{O}_3$  (エ)  $\text{CrO}_3$  (オ)  $\text{OsO}_4$

(次頁へ続く)

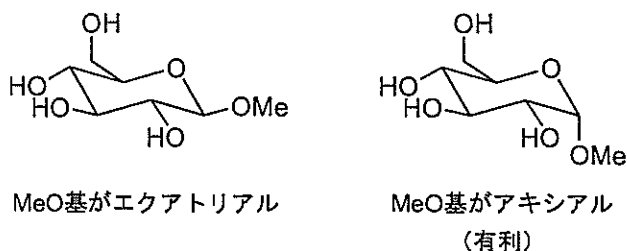
- (3) 反応剤 **b** として最も適切な化合物の構造式を記せ。
- (4) 前頁式中①, ②は人名反応である。その反応名をそれぞれ英語で書け。
- (5)  $^1\text{H}$  NMR の測定により, 二重結合を挟んだプロトン間の結合定数  $^3J_{\text{HH}}$  を算出することができる。このとき一般に, *cis*-ジャスモンのようなシス体 ( $^3J_{\text{HH}}$ ) は, トランス体 ( $^3J_{\text{HH}}$ ) と比べ結合定数の値がどうなるのか, 以下の中から正しいものを選び, (ア) ~ (ウ) の記号で答えよ。

- (ア)  $^3J_{\text{HH}}$  の値は  $^3J_{\text{HH}}$  の値より 大きい。
- (イ)  $^3J_{\text{HH}}$  の値は  $^3J_{\text{HH}}$  の値より 小さい。
- (ウ)  $^3J_{\text{HH}}$  の値は  $^3J_{\text{HH}}$  の値に 等しい。

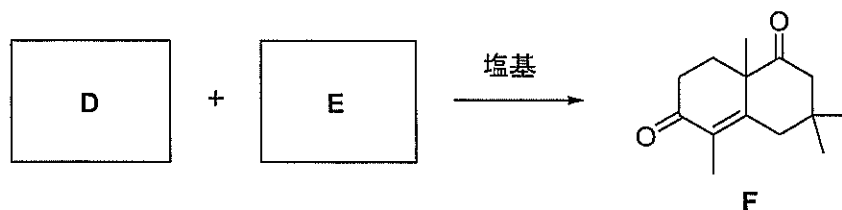
(次頁へ続く)

問2 以下の問いに答えよ。

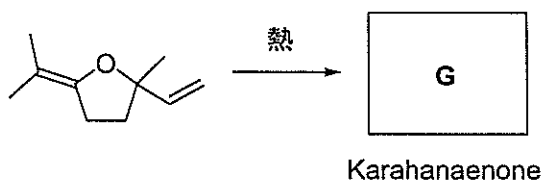
- (1) 下図に示すように、グルコース誘導体の多くは1位の置換基がエクアトリアル位でなくアキシアル位のほうを優先にとりやすい。この効果を何とよぶか答えよ。またこの効果が起こる理由について、軌道の重なりを考慮して説明せよ。



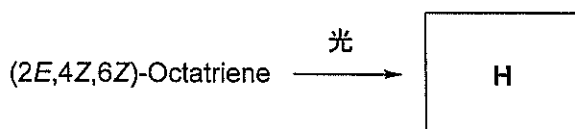
- (2) Robinson 環化反応を用いて化合物 **F** を合成したい。1,3-ジケトン **D** と  $\alpha,\beta$ -不飽和ケトン **E** の構造式を記せ。



- (3) ホップの油から単離されたカラハナエノン (Karahanaenone) は、Claisen 転位により合成される。カラハナエノンの構造式 **G** を記せ。

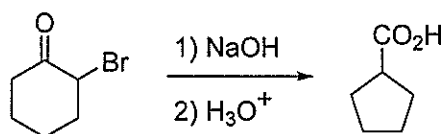


- (4) (2E,4Z,6Z)-Octatriene の光による環状電子反応で得られる生成物 **H** の構造式を立体化学がわかるように記せ。

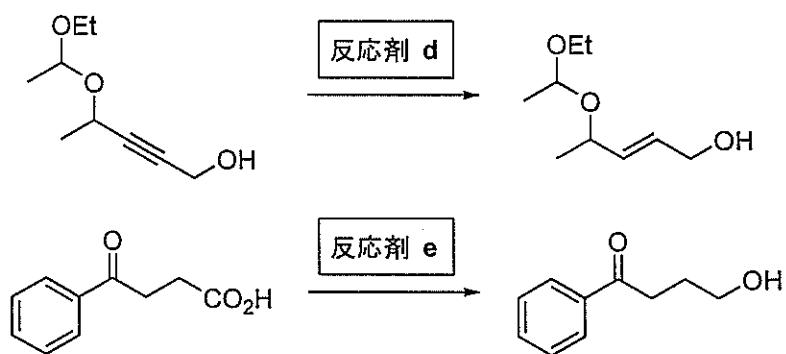


(次頁へ続く)

- (5) Favorskii 反応は、環状 2-ブロモケトンを塩基で処理することにより、環縮小生成物を与える。例えば、下式では 2-ブロモシクロヘキサノンからシクロペンタンカルボン酸を与える。電子の流れを表す曲がった矢印を用いて反応機構を示せ。



- (6) 次の反応を行うのに反応剤 **d**, **e** として最も適切なものを以下の (ア) ~ (カ) の記号から選び答えよ。



- (ア)  $\text{LiAlH}_4$  (イ)  $\text{LiBH}_4$  (ウ)  $\text{NaBH}_4$  (エ)  $\text{NaH}$  (オ)  $\text{BH}_3$  (カ)  $\text{HN}=\text{NH}$

問題 III (100点) (選択問題)

問1 d金属錯体について以下の問いに答えよ。

(1) 3d金属イオン  $M^{2+}$  の水和エンタルピーを図1に示す。なお、生成したアクアイオンは八面体錯体となる。以下の問いに答えよ。

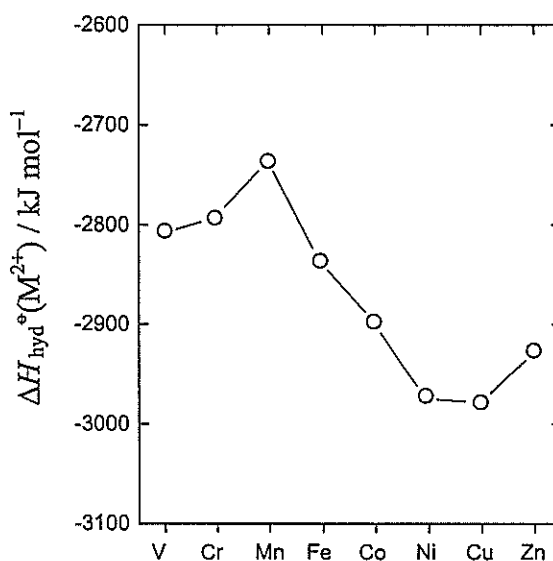


図1 3d金属イオン  $M^{2+}$  の水和エンタルピー

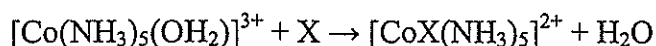
- (a)  $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  の d 軌道の電子配置 (基底状態) を示せ。
- (b) 図1に見られるように3d金属イオン  $M^{2+}$  の水和エンタルピーは  $\text{Mn}^{2+}$  で極大を示す。この理由を配位子場安定化エネルギー (LFSE) の観点から簡潔に説明せよ。
- (c) LFSE の考え方に基づくと  $\text{Cu}^{2+}$  の水和エンタルピーは  $\text{Ni}^{2+}$  よりも大きくなることが予想されるが、実際は同程度の値を示す。これはどのような現象によるものと考えられるか答えよ。また、このときの  $\text{Cu}^{2+}$  の d 電子の軌道エネルギー準位図を示せ。なお、電子はスピンの向きがわかるように矢印で記せ。

(次頁へ続く)



(d)  $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  および  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  は、それぞれ青色および黄色を呈する。配位子による色の違いを分光化学系列の観点から簡潔に説明せよ。

(2) 次式に示す  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OH}_2)]^{3+}$  の配位子交換反応について考える。



この反応の速度定数は、配位子 X ( $\text{X} = \text{Br}^-$ ,  $\text{N}_3^-$ ,  $\text{NCS}^-$ ) の種類にほとんど依存しないことが実験から明らかとなっている。どのような反応機構が推定されるか簡潔に説明せよ。

(3) 次の表に、酸性溶液中において 3 種類の Co(III)錯体を  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  で還元したときの反応速度定数  $k$  を示す。各 Co(III)錯体で反応速度定数が大きく異なる理由を簡潔に説明せよ。

Co(III)錯体	$k / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$8.0 \times 10^{-5}$
$[\text{CoF}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$	$2.5 \times 10^5$
$[\text{CoI}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$	$3.0 \times 10^6$

(4) Co(III)錯体  $[\text{CoCl}(\text{OH})(\text{en})_2]^+$  について、考えられる異性体の構造をすべて図示せよ。また、このうち光学異性体の関係にあるものを明示せよ。なお、en は  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  である。

(次頁へ続く)

問2 以下の文章を読み、問いに答えよ。

図2 (次頁) に、立方晶 (格子定数  $a$ ) の単体の物質 I の  $z = 0$ ,  $z = 1/2$  平面上での原子 A の配列を示す。この配列を  構造と呼び、 $[111]$  方向に  回回転軸が存在する。X線回折パターンの  $hkl$  反射の構造因子  $F_{hkl}$  は一般に次式で与えられる。

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)]$$

ここで  $f_j$  は原子散乱因子、 $(x_j, y_j, z_j)$  は原子座標である。物質 I の原子座標  $(0, 0, 0)$ ,  $(1/2, 1/2, 0)$ ,  $(0, 1/2, 1/2)$ ,  $(1/2, 0, 1/2)$  と  $f_j = f$  を代入すると、

$$F_{hkl} = f\{1 + \exp(\text{ウ}) + \exp(\text{エ}) + \exp(\text{オ})\}$$

が得られる。よって、 のとき  $F_{hkl} = \text{キ}$ 、それ以外るとき  $F_{hkl} = 0$  となる。 $F_{hkl} = 0$  となる条件を  という。物質 I の X線回折で低角側から数えて三番目に観測される指数は  である。

次に、物質 I の八面体間隙の全てに原子 B が入った場合を考えよう。この物質 II は岩塩型構造とよばれ、隣り合う  $BA_6$  八面体は  共有により連結している。一方、物質 I の四面体間隙の全てに原子 B が入った物質 III では、組成は  で表され、 型構造とよばれる。物質 II の八面体  $BA_6$  と物質 III の四面体  $BA_4$  の体積は格子定数  $a$  を用いてそれぞれ ,  と表される。

図3に示した組成  $ABO_3$  の立方晶の物質 IV は、 型構造とよばれる。 $BaTiO_3$  は、高温では立方晶であるが、低温で  ${}^0Ti$ ,  $O$  は図2の矢印の方向へ変位する。この結果、正方晶 ( $a = b < c$ ) となり、Tiサイトの点群は  $O_h$  から  へ変化する。

- (1) 空欄  ~  に適切な語句、数字を記入せよ。ただし、, ,  の順序は問わない。
- (2)  $SrTiO_3$  と  $LaTiO_3$  はともに物質 IV の構造をとるが、電子伝導性は大きく異なることが知られている。どのように異なるのか理由とともに説明せよ。
- (3) 下線部①の結果、どのような電気物性が期待できるか理由とともに説明せよ。

(次頁へ続く)

- (4) 立方晶の  $\text{BaTiO}_3$  の X 線回折パターンにおける (100), (110), (111) 回折線を図 4 に模式的に示す。これらのうち、正方晶の  $\text{BaTiO}_3$  で分裂しない回折線をすべて記せ。

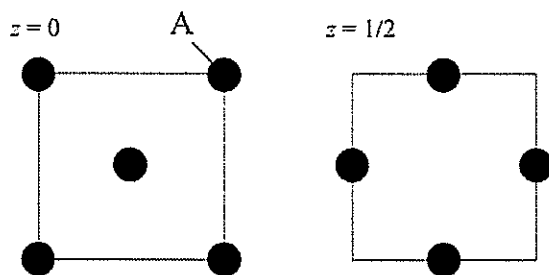


図 2

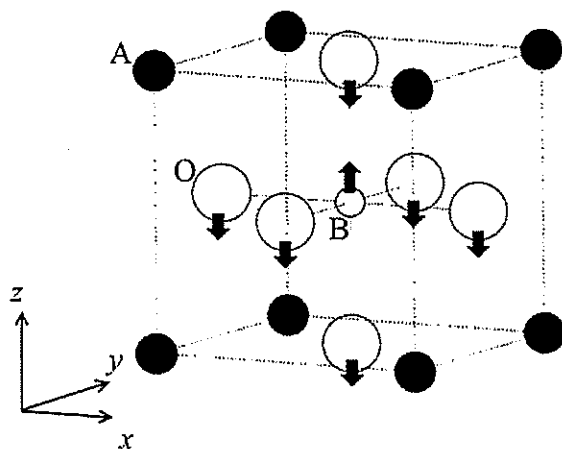


図 3

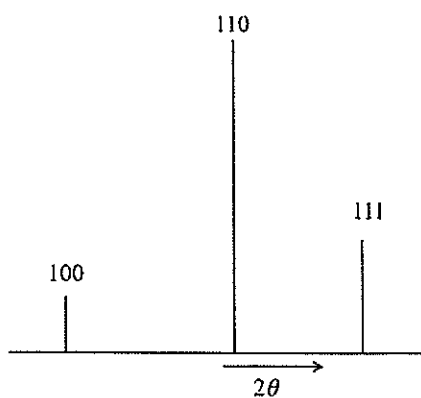


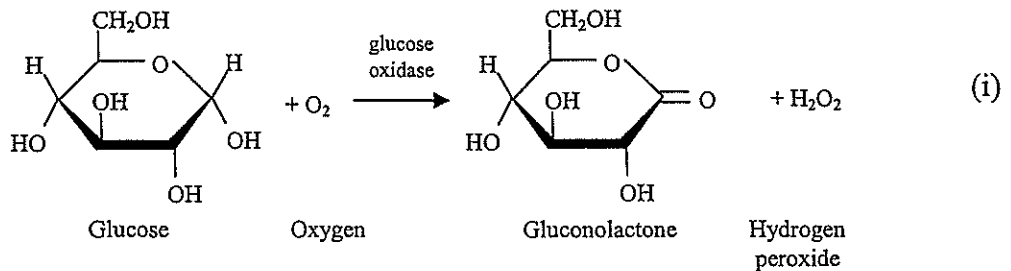
図 4

問題 IV (100点) (選択問題)

問1 アンペロメトリーについて、以下の文章を読み、(1)～(7)に答えよ。

アンペロメトリーでは、電位を一定に保持したときの二電極間に流れる電流値を測定する。アンペロメトリーを利用する代表的な例に血液中の糖(グルコース)値の測定がある。この測定原理について考えてみよう。

グルコースオキシダーゼで修飾された炭素電極と銀・塩化銀参照電極から構成される電気化学システムを構築し、銀・塩化銀参照電極基準で0.6Vに炭素電極を保持し、以下の反応(i)から生成されるH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を酸化して得られる電流を測定する。ただし、銀・塩化銀参照電極の電位は0.199Vである。



この測定では電流が血液中の酸素分圧に依存するため、図1に示すグルコースオキシダーゼとメディエーターで修飾された炭素電極1、メディエーターのみで修飾された炭素電極2、銀・塩化銀参照電極から構成される電気化学システムに改良されたものも用いられている。

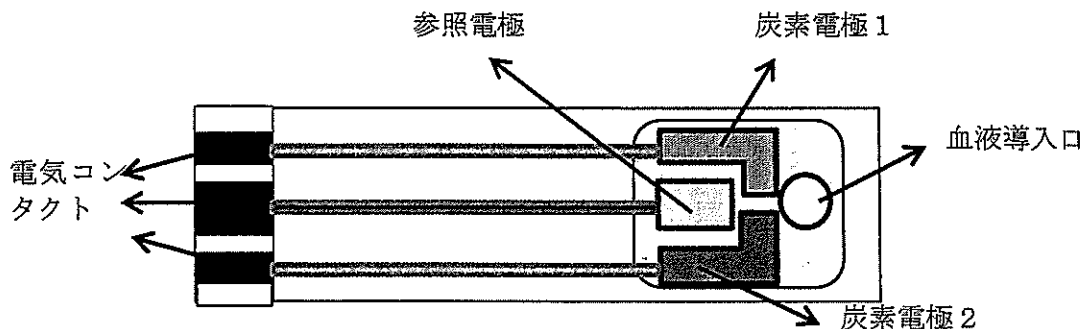
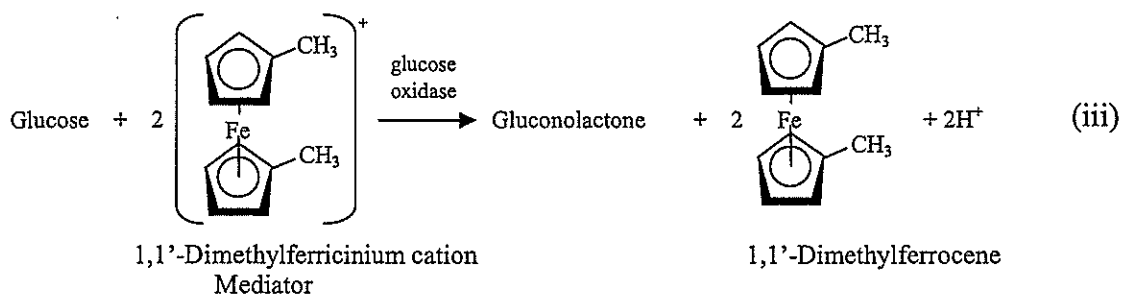


図1 グルコースモニターの電気化学システム

(次頁へ続く)

メディエーターには 1,1'-ジメチルフェリシニウムカチオンが用いられ、以下の反応 (iii) から得られる 1,1'-ジメチルフェロセンの酸化電流を測定する。



- (1) 銀・塩化銀電極は Ag と AgCl 間での酸化還元反応を利用した参照電極である。この半反応式を記せ。
- (2) 酸素が過酸化水素に還元される ( $\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$ ) 標準 (電極) 電位は 0.68 V である。この半反応式に対する Nernst 式を記せ。なお、記号は定義して使用せよ。
- (3) 血液中の pH が 7.00 のとき、(ii) の電極電位 (平衡電位) を計算し、銀・酸化銀参照電極基準で記せ。ただし、 $\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$  の活量は 1 とし、 $(RT/F) \times \ln 10 = 0.0592$  とする ( $R$ : 気体定数,  $T = 298 \text{ K}$ ,  $F$ : ファラデー定数)。
- (4) 保持電位 0.6 V (vs. AgCl/Ag) は (3) で得られる値よりも十分に高い。この理由を簡潔に述べよ。
- (5) 反応式 (i), (ii) に基づいたグルコースの定量を迅速に行うためにはどのような工夫が必要か記載せよ。
- (6) メディエーターの役割を記せ。
- (7) 血液中にアスコルビン酸などが含まれている場合、1,1'-ジメチルフェロセンだけではなく、これらの不純物も同時に酸化される。このことを考えて、炭素電極 1, 炭素電極 2, 参照電極を利用したグルコースモニターの原理を記述せよ。

(次頁へ続く)

問2 吸光光度法に関する以下の問いに答えよ。

- (1) 吸光光度計では、試料を通過した後の光強度  $I$  を測定して、試料中の目的化合物濃度  $c$  を決定している。吸光度  $A$  と  $c$  を関係づけるランベルトベール則および  $A$  と  $I$  を関係づける式を用いて  $A$  を消去し、 $c$  を  $I$  の関数として表せ。ただし、 $c$  と  $I$  以外の物理量は定義して用いること。
- (2) 測定には不確かさがつきものであり、 $I$  も不確かさ  $\delta I$  を持つ。よって決定する  $c$  も不確かさ  $\delta c$  を持つ。(1) で定義した他の物理量が不確かさを持たないと仮定し、 $\delta c/c$  を  $\delta I/I$  および他の物理量の関数として表せ。必要なら、以下の誤差伝播の式を用いよ。

$$\delta c = |dc/dI| \delta I$$

- (3) 吸光度の測定において、 $A$  が大きすぎても小さすぎても、 $\delta c/c$  が大きくなり精密な測定ができない。そのことを(2)で導出した式から示せ。また、 $\delta c/c$  が最小となる  $A$  を求めよ。

問題 V (100点) (選択問題)

問 1 DNA複製に関する以下の文章を読み、問いに答えよ。

DNA合成が行われる複製フォークの付近では、(a)2本鎖DNAがほどけて2本の1本鎖DNAとなる。これらの1本鎖DNAは共にDNA合成の鋳型となる。仮に複製フォークを平面上に展開すると、新たに合成された2本のDNA鎖の中で、複製フォークの移動方向と同じ方向に合成される鎖は **ア** と呼ばれ、他方で複製フォークと逆方向に合成が進む鎖は **イ** と呼ばれる。**ア** の合成は切れ目なく連続的に行われるが、(i) **イ** の合成過程は以下の様に複雑な過程を経る。**イ** の合成の第一段階として、5ヌクレオチド程度の **ウ** からなるプライマーが合成され、その後DNAポリメラーゼにより **エ** と呼ばれる約1000ヌクレオチドほどの不連続な短いDNA断片が合成される。合成されたDNA断片どうしは、最終的には **オ** によりリン酸ジエステル結合が形成され、連結する。

(1) **ア** ~ **オ** に最も適する語句を記せ。

(2) 下線部 (a) に関して、この反応を触媒する酵素の名称を記せ。

(3) 下線部 (i) に関して、以下の問いに答えよ。

(a) 下線部 (i) の様になる理由として、DNAポリメラーゼが示すある特徴が挙げられる。この特徴を記せ。

(b) 上の特徴により、**イ** の合成過程が複雑となる理由を説明せよ。必要に応じて、図示しても良い。

(4) 原核生物のゲノムは、ほぼ必ず環状であるが、真核生物のゲノムは直鎖状である。直鎖状ゲノムの場合、通常DNAポリメラーゼではDNA末端を完全に複製することは困難であり、複製を繰り返すにつれてゲノムサイズが小さくなる。このような事態を回避するために、真核生物のゲノム末端には特殊な構造が存在する。その構造の名称を記せ。また、その構造形成に関わる酵素の名前を記せ。

(次頁へ続く)

問2 真核生物のピルビン酸代謝に関する以下の文章を読み、問いに答えよ。

細胞内において多くの代謝反応と結びつくピルビン酸 (2-oxopropanoic acid) は、主に解糖系による代謝反応によって、D-グルコースから生成される。その最終段階の反応である(3)ホスホエノールピルビン酸からのピルビン酸生成反応は、ATP 産生反応と共役している。この反応の逆反応 (ピルビン酸からホスホエノールピルビン酸への変換反応) は生理的条件下では進行しない。したがって糖新生では、ピルビン酸はまず ATP 依存的なカルボキシラーゼ反応により  に変換される。 はそのままではミトコンドリア膜を通過できないことから、TCA 回路中の脱水素酵素のはたらきにより、リンゴ酸へと変換されてからミトコンドリア膜を通過する。その後細胞質内でリンゴ酸は  へと再変換されてから、最終的に GTP 依存的な脱炭酸反応により、ホスホエノールピルビン酸が生成する。

(1) 以下の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。

(a) ホスホエノールピルビン酸

(b) リンゴ酸

(2) 下線部 (う) に関して、この反応は大きな負の自由エネルギー変化を伴う発エルゴン反応である。この理由を簡潔に説明せよ。

(3)  に最も適する語句を記せ。

(4) 解糖系と糖新生系は、一方の経路が不活性な状態にあるときには他方が活性な状態となるように、細胞内で均衡を保っている。この調節に関して、以下の問いに答えよ。

(a) 細胞において、この様な調節が必要である理由を説明せよ。

(b) この調節機構の具体例を記せ。

(次頁へ続く)

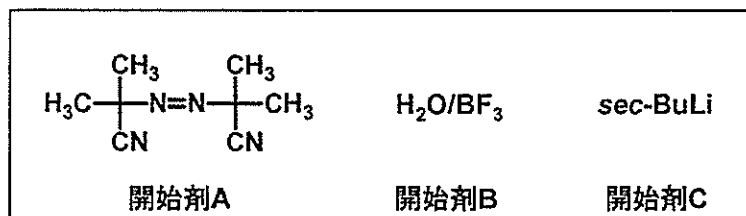


問3 以下の用語について50字～100字程度で説明せよ。

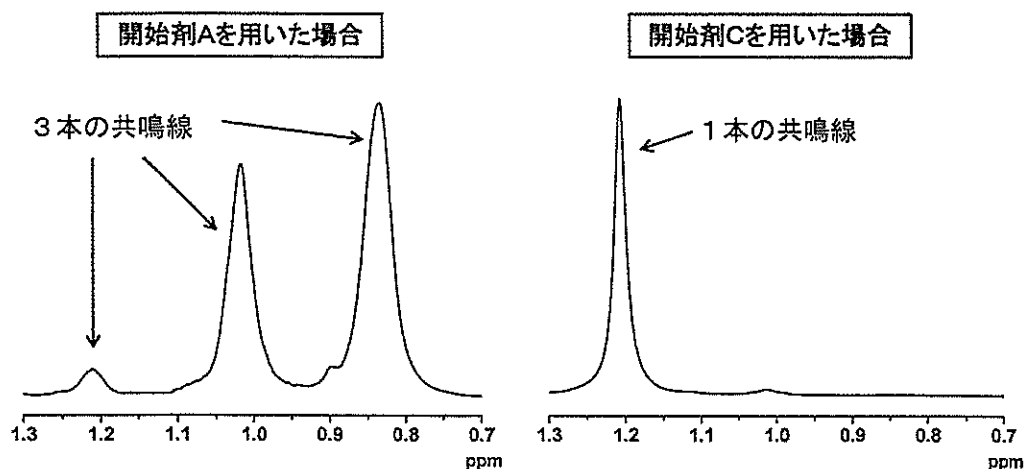
- (1) セカンドメッセンジャー
- (2) 競合阻害 (拮抗阻害)
- (3) プロテアーゼ
- (4) ELISA
- (5)  $\alpha$ ヘリックス

問題 VI (100点) (選択問題)

問 1 以下の問いに答えよ。

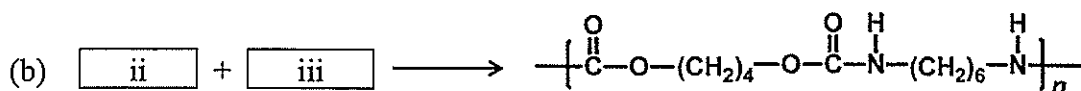
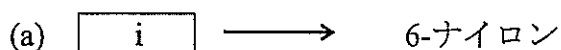


- (1) 開始剤 A を用いてメタクリル酸メチル (MMA) の重合を行うと、開始末端の構造は同じであるが、停止反応の機構に応じて、停止末端構造の異なる 2 種のポリマーが生成する。生成する 2 種のポリマーの構造式を、繰り返し単位を用い、開始末端と停止末端の構造を明示して記せ。
- (2) 開始剤 A の開始効率は、通常、1.0 ではなく、0.6 程度とやや小さい。その理由を簡潔に述べよ。
- (3) 開始剤 B を用いて、スチレンと MMA の共重合を行った。モノマー組成が等モルのとき、生成ポリマーの組成はどのようになるかを、次の①～③から選択し、その理由も簡潔に説明せよ。
- ① スチレンに富む      ② ほぼ等モルである      ③ MMA に富む
- (4) 開始剤 A または開始剤 C を用いて、MMA の重合を無極性溶媒中で行った。なお、開始剤 C を用いた重合は低温で行った。生成ポリマーの  $\alpha$ -メチル基の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルを以下に示す。主要な共鳴線は、開始剤 A を用いた場合 3 本であったが、開始剤 C を用いた場合には 1 本であった。その理由を、生成ポリマーの骨格構造と対応づけて簡潔に説明せよ。



(次頁へ続く)

- (5) 開始剤 A を用いて、エチレンの重合を行うと、多数の枝構造をもつ低密度ポリエチレンが得られる。枝構造の少ない高密度ポリエチレンを得るための重合方法の名称と、その重合触媒を1つ記せ。
- (6) 高分子の合成には、ビニル化合物以外のモノマーも広く利用されている。次の重合(a)と(b)について、i ~ iii に該当するモノマーの化学構造を示せ。いずれの重合においても、反応によって、水は生成しないこととする。なお、ii と iii は順不同である。



(次頁へ続く)

問2 以下の文章を読んで、問い(1)～(5)に答えよ。

希薄溶液中の屈曲性高分子のコンホメーションは、溶媒と高分子の相互作用に強く依存する。排除体積効果が打ち消される  $\Theta$  溶媒中では、高分子鎖は理想鎖として振る舞い、その平均2乗末端間距離  $\langle R^2 \rangle$  は実効ボンド長  $b$  と実効セグメント数  $N$  を用いて [ア] のように表される。一方、良溶媒中では強い排除体積効果が現れ、分子量が大きな高分子鎖の  $\langle R^2 \rangle$  は  $\Theta$  溶媒中に比べて [イ]。このことと対応して、良溶媒中の高分子鎖の  $\langle R^2 \rangle$  は [ウ] に比例する。

溶媒と高分子の相互作用は、温度と共に変化する。たとえばシクロヘキサン(溶媒)とポリスチレン(高分子)の組み合わせでは、[エ] 温度と呼ばれる温度(34.5°C)において、高分子の第2ビリアル係数が0となって  $\langle R^2 \rangle =$  [ア] となる。この温度より低温ではシクロヘキサンはポリスチレンの [オ] 溶媒となる。

(1) [ア]～[オ] に適切な数式または語句を記せ。

(2) 格子モデルは、高分子鎖を溶媒と同じ大きさを持つセグメントに分割し、セグメントと溶媒を格子に配列して溶液の熱力学的性質を計算する。このモデルが与える高分子溶液の混合ギブズエネルギー  $\Delta G_{\text{mix}}$  は

$$\Delta G_{\text{mix}} = RT(n_s + Nn_p) \left\{ (1 - \phi) \ln(1 - \phi) + \frac{\phi}{N} \ln \phi + \chi \phi(1 - \phi) \right\} \quad (\text{i})$$

と表される。ここで  $R$  は気体定数、 $T$  は絶対温度、 $n_s$  と  $n_p$  は溶媒と高分子のモル数、 $N$  は高分子鎖1本あたりのセグメント数、 $\chi$  は相互作用パラメータである。また、 $\phi$  は高分子の体積分率であり、 $N, n_s, n_p$  を用いて  $\phi = Nn_p / (n_s + Nn_p)$  と表される。

上記のシクロヘキサンとポリスチレンの組み合わせの場合、式(i)が与える規格化された混合ギブズエネルギー  $\Delta G_{\text{mix}}/RT$  の値は温度の低下とともに増加するか減少するかを、理由とともに記せ。

(3) 式(i)の  $\Delta G_{\text{mix}}$  から高分子の溶解に伴う溶媒の化学ポテンシャル変化  $\Delta \mu_{s,\text{mix}}$  を計算すると

$$\Delta \mu_{s,\text{mix}} = RT \left\{ \ln(1 - \phi) + \left( 1 - \frac{1}{N} \right) \phi + \chi \phi^2 \right\} \quad (\text{ii})$$

となる。どのような計算過程で式(i)から式(ii)が得られるかを簡潔に説明せよ。

(次頁へ続く)

- (4) 温度が  $T$ , 圧力が  $p$ , 高分子体積分率が  $\phi$  の溶液中における溶媒の化学ポテンシャルを  $\mu_s(T, p, \phi)$  とすれば, 溶液の浸透圧  $\Pi$  は以下の式 (iii) の条件で決定される。ここで,  $\mu_s^*(T, p)$  は純溶媒の化学ポテンシャルである。

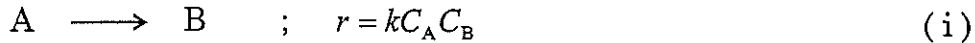
$$\mu_s(T, p + \Pi, \phi) = \mu_s^*(T, p) \quad (\text{iii})$$

式 (ii) の  $\Delta\mu_{s,\text{mix}}$  が  $\mu_s(T, p, \phi) - \mu_s^*(T, p)$  に等しいことを考慮し, 式 (iii) から得られる浸透圧  $\Pi$  を  $R, T, N, \phi, \chi$  および溶媒のモル体積  $V_s$  を用いて表せ。計算過程も簡潔に示せ。なお,  $V_s$  は  $p, \phi$  に依存しないものとせよ。

- (5) (4) の結果は, 希薄溶液 ( $\phi \rightarrow 0$ ) の浸透圧測定によって高分子の平均分子量が求められることを示す。分子量分布がある場合, 浸透圧測定からどのような種類の平均分子量が求まるかを記せ。

問題 VII (100点) (選択問題)

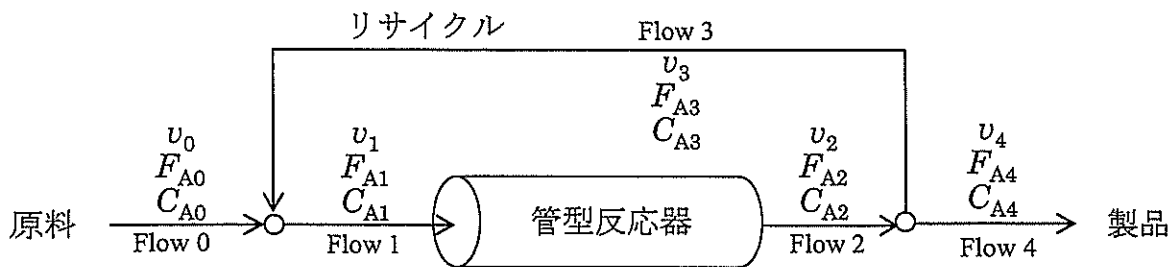
問1 以下に示す反応は、生成物である成分 B が触媒作用を持つ自触媒反応である。



$r$  : 反応速度 [ $\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$ ],  $k$  : 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 [ $\text{mol m}^{-3}$ ],  $C_B$  : 成分 B のモル濃度 [ $\text{mol m}^{-3}$ ]

本反応を、図1に示すように、管型反応器(押し出し流れ反応器) 出口の流れの一部を反応器入口に供給するリサイクル反応器を用いて実施し、等温条件下で定常的に成分 B を生産している。自触媒反応では、リサイクル反応器を用いることで、外部より生成物である触媒を加えずに、反応を進行させることができる。原料は、成分 A と溶媒のみからなっており、体積流量は  $v_0 = 1.50 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ 、成分 A のモル流量は  $F_{A0} = 30.0 \text{ mol s}^{-1}$  である。反応器出口では、製品流れとリサイクル流れの体積流量が等しくなるように分岐されており ( $v_3 = v_4$ )、反応器出口における成分 A の濃度は  $C_{A2} = 6.00 \times 10^2 \text{ mol m}^{-3}$  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する。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。



$v_i$  : Flow  $i$  ( $i=0\sim4$ ) における液の体積流量 [ $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ ]

$F_{Ai}$  : Flow  $i$  ( $i=0\sim4$ ) における成分 A のモル流量 [ $\text{mol s}^{-1}$ ]

$C_{Ai}$  : Flow  $i$  ( $i=0\sim4$ ) における成分 A のモル濃度 [ $\text{mol m}^{-3}$ ]

図1 リサイクル反応器

- (1)  $C_{A0}$  および  $C_{A1}$  を求めよ。
- (2) 反応器内の任意の位置において、 $C_B = C_{A0} - C_A$  が成り立つことを示せ。
- (3) 管型反応器の容積  $V$  を求めよ。ただし、 $k = 1.47 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$  とする。

(次頁へ続く)

問 2 ガス吸収について考える。ただし、文中の記号の定義は以下の通りである。

$x_A$  : 成分 A の液相モル分率 [-]

$y_A$  : 成分 A の気相モル分率 [-]

$y_A^*$  :  $x_A$  に対して平衡な気相中の成分 A のモル分率 [-]

$G$  : 原料ガスの流量 [mol s<sup>-1</sup>]

$L$  : 吸収液の流量 [mol s<sup>-1</sup>]

$Z$  : ガス吸収装置の高さ [m]

$N_A$  : 気液界面積基準の成分 A の物質流束 [mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>]

$a_h$  : 装置単位高さあたりの有効気液界面積 [m<sup>2</sup> m<sup>-1</sup>]

気体を液体に接触させ、気体中の溶質ガスを液体へ移動させる操作をガス吸収と呼ぶ。ガス吸収装置の設計には、溶解平衡関係が必要であるが、溶質ガス（成分 A とする）の液体への溶解度が低くなく、希薄条件下では、 $x_A$  と  $y_A^*$  の間に、ア の法則が成立し、以下の関係式が適用できる。ここで  $m$  は、ア 定数と呼ばれている。

$$y_A^* = mx_A \quad (\text{i})$$

充填塔のガス吸収装置を用いて、図 2 に示すように向流の接触操作により、原料ガスから成分 A を  $x_{A,in} = 0$  の液に吸収させる。添字 in および out は吸収装置入口および出口を示す。気液界面での成分 A の物質流束は、以下の式で表される。

$$N_A = K_y (y_A - y_A^*) \quad (\text{ii})$$

$K_y$  は、気相基準の イ と呼ばれる係数である。原料ガス中の成分 A の濃度が低いので、 $L$  および  $G$  は一定と考えることができる。図中の微小高さ  $dz$  で成分 A の物質収支に関する微分方程式を立て、式 (ii) を適用して解くと、 $Z$  が以下の式で表される。

$$Z = \left[ \frac{G}{K_y a_h} \right] \left[ \int_{y_{A,out}}^{y_{A,in}} \frac{dy_A}{y_A - y_A^*} \right] = \left[ \frac{G}{K_y a_h} \right] (\text{NTU})_G \quad (\text{iii})$$

式 (iii) の積分項である  $(\text{NTU})_G$  は、気相基準の ウ と呼び、装置内での分離の困難度を示す。

以下の問いに答えよ。ただし、本系では、 $m = 2$  [-] である。

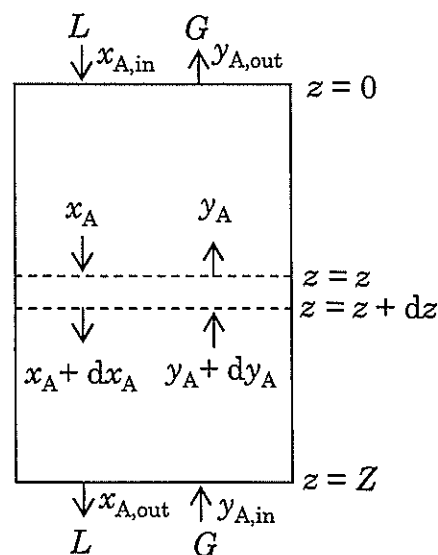


図 2 ガス吸収装置内の気体と液体の流れ

(次頁へ続く)

- (1) ア ~ ウ にあてはまる適切な語句を答えよ。
- (2) 吸収装置の入口と出口の条件と平衡関係により、液ガス比( $L/G$ ) には制約がある。 $y_{A,in} = 0.01$ ,  $y_{A,out} = 0.002$  の場合の  $L/G$  に関する制約条件を示せ。導出過程を示すこと。
- (3)  $x_A$  を  $y_A$ ,  $y_{A,out}$  と  $L/G$  を用いて表せ。
- (4) 式 (iii) を導出せよ。
- (5)  $L/G = 3$  で操作する場合、 $(NTU)_G$  が以下の式で表されることを示せ。

$$(NTU)_G = 3 \ln \frac{y_{A,in} + 2y_{A,out}}{3y_{A,out}}$$