

# 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28年度入学資格試験問題

第2日 (平成27年8月25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22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 )

【下書き用紙】

## 問題 I (100点) (選択問題)

次の文章を読んで、各問いに答えよ。

縮退のない離散的エネルギー準位 ( $E_0, E_1, E_2, \dots, E_n, \dots$ ) に配置される粒子集団がある。この系において観測されるエネルギーについて考察をしよう。温度  $T$  において系のエネルギーが  $E_n$  となる確率  $P_n$  は、ボルツマン因子  $\exp(-E_n/kT)$  を用いて、

$$P_n = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right) \quad (1)$$

と表すことができる。この時、 $k$  はボルツマン定数であり、 $Z$  は  $T$  に依存する係数である。ア) 確率  $P_n$  に対する規格化条件から  $Z$  は次のように求まる。

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right) \quad (2)$$

温度  $T$  において、この系が持つエネルギーの期待値  $U$  は、次のように表される。

$$U = \sum_{n=0}^{\infty} E_n P_n \quad (3)$$

ここで、 $\beta = \frac{1}{kT}$  とおけば、イ)  $U$  は  $Z$  を用いて式 (4) のように計算する事ができる。

$$U = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \quad (4)$$

式(3), (4)における  $U$  は1粒子あたりの内部エネルギーに相当する。

系として調和振動子を考えよう。量子力学的調和振動子では、そのエネルギー準位  $E_n$  は離散的で、次のように与えられる。

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu \quad (n=0,1,2,\dots) \quad (5)$$

ここで、 $h$  はプランク定数であり  $\nu$  は振動子の基準振動数である。

式 (5) を用いてこの調和振動子における  $Z$  を、式 (2) により計算すると、

(次頁へ続く)

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} \boxed{\text{①}} = \frac{\exp\left(-\frac{1}{2} \frac{h\nu}{kT}\right)}{\boxed{\text{②}}} \quad (6)$$

と書ける。式 (6) に対し、式 (4) に従って、1 粒子あたりの内部エネルギー  $U$  を求めると、

$$U = \frac{h\nu}{2} \frac{1 + \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)} \quad (7)$$

が得られる。

温度  $T$  が 0 K の極限においては、 $\frac{h\nu}{kT} \rightarrow \infty$  であるので式(7)は、

$$U = \boxed{\text{③}} \quad (8)$$

となり、㉞)内部エネルギーは 0 K においても、0 にはならないが、定積熱容量は 0 となる。したがって、この系は ㉝)熱力学第三法則に従っている。

また、温度  $T$  が十分高い時には、 $\frac{h\nu}{kT} \ll 1$  なので、 $\frac{h\nu}{kT}$  の 2 次以上の項を無視すると式(7)は、

$$U_h = \boxed{\text{④}} \quad (9)$$

となり内部エネルギーは  $T$  に対して直線的に増加し、定積熱容量は定数  $k$  となる。十分高い温度において、㉟)エネルギー等分配則 (均分原理) の成立を前提に、この振動子の運動のみかけの自由度を求めれば、自由度は  $\boxed{\text{⑤}}$  となる。

必要であれば以下の定数を用いよ。

ボルツマン定数:  $k = 1.4 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ , プランク定数:  $h = 6.6 \times 10^{-34} \text{ J s}$ ,

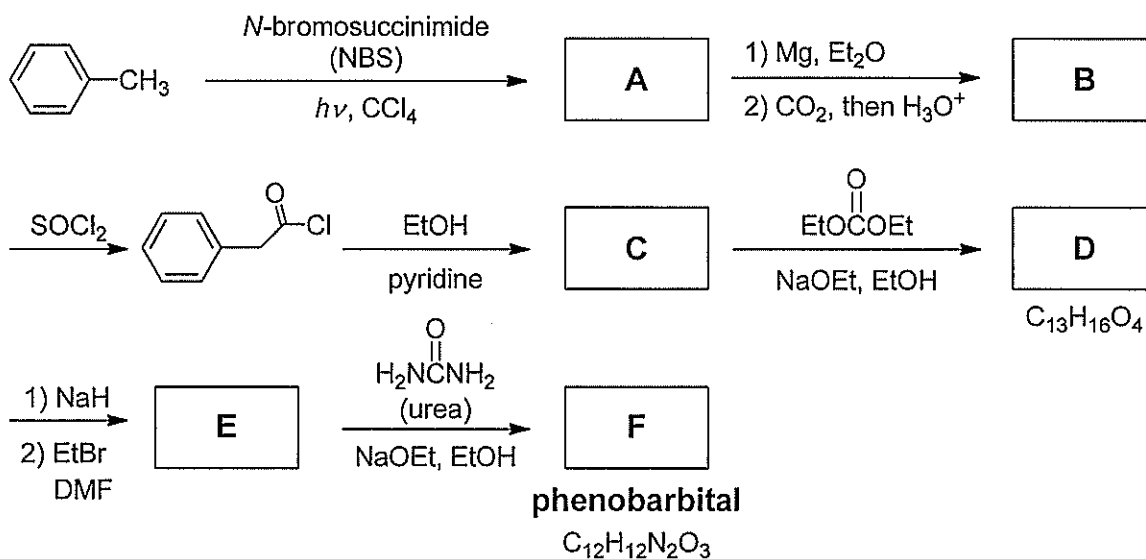
真空中の光速:  $c = 3.0 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$

(次頁へ続く)

- 問1 ①～⑤の空欄に適切な数式または数字を入れよ。
- 問2 下線部 ア) の規格化条件を表す数式を記せ。
- 問3 下線部 イ) に関して, 式 (4) における微分  $\frac{\partial Z}{\partial \beta}$  を実行せよ。
- 問4 下線部 ウ) のような振動エネルギーを何というか。
- 問5 下線部 エ) を簡潔に説明せよ。
- 問6 下線部 オ) を簡潔に説明せよ。
- 問7 式 (6) を温度  $T$  で微分することにより, 熱容量を表す式を求めよ。必要であれば,
- $$\frac{\partial}{\partial T} = -\frac{1}{kT^2} \frac{\partial}{\partial \beta} \text{ の関係を用いてもよい。}$$
- 問8 理想気体二原子分子の1分子あたりの定積熱容量は,  $k$ を単位とすると  $\frac{5}{2}k$  である。この値は二原子分子の運動を記述する自由度の数に起因している。この定積熱容量を説明する二原子分子の運動自由度の内訳を記せ。
- 問9 実在二原子分子の定積熱容量への振動運動の寄与を見積もってみよう。酸素分子の基準振動数はおおよそ  $\nu = 1,500 \text{ cm}^{-1}$  である。問7の結果を用いて, 室温 (300 K)における酸素分子の振動運動からの定積熱容量への寄与を,  $k$ を単位として求めよ。

問題 II (100点) (選択問題)

問1 以下に示した睡眠導入剤 phenobarbital の合成法に関する問いに答えよ。

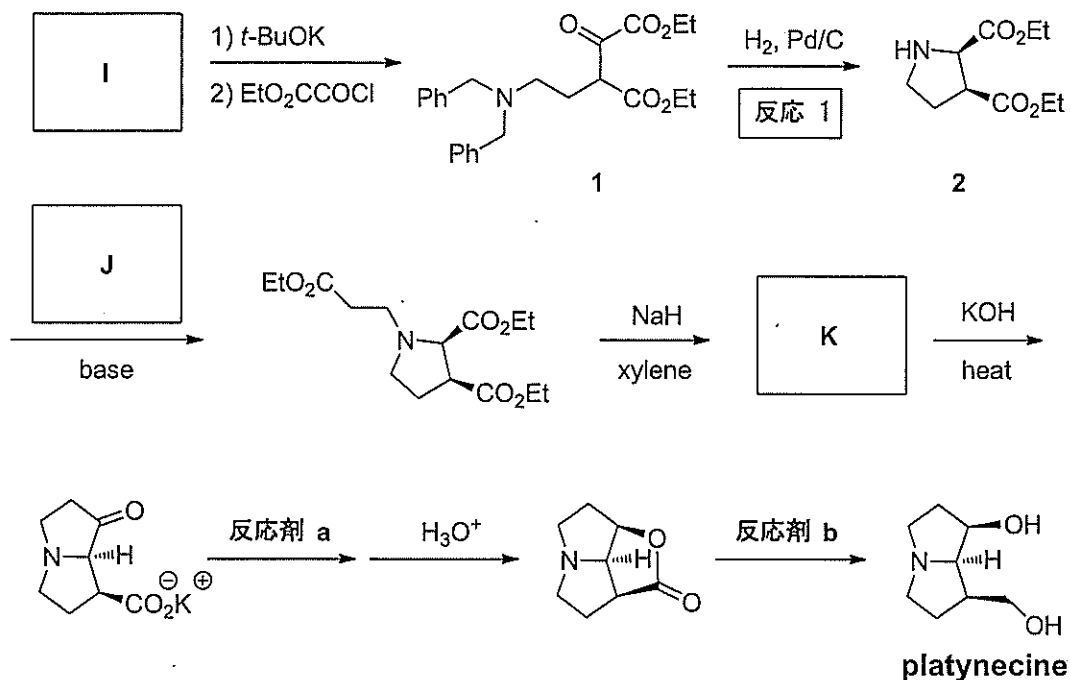


- (1) 空欄 A ~ F について、最も適切な化合物の構造式を記せ。
- (2) 上記の phenobarbital の合成を参考にし、NaOEt 共存下での diethyl malonate と 1,3-diethylthiourea (*N,N'*-diethylthiourea) との反応により得られる硫黄化合物 **G** の構造式を記せ。
- (3) pyridine 共存下において、化合物 **G** と benzaldehyde との反応により得られる化合物 **H** の構造式を記せ。
- (4) 化合物 **G** から化合物 **H** を合成する反応は、人名反応として知られている。最も適切な人名を、以下の (ア) ~ (カ) から選び、記号で答えよ。

- |                     |                 |              |
|---------------------|-----------------|--------------|
| (ア) Wittig          | (イ) Knoevenagel | (ウ) Mannich  |
| (エ) Baeyer-Villiger | (オ) Beckmann    | (カ) Robinson |

(次頁へ続く)

問2 以下に示すピロリジンアルカロイドの一つであるプラチネシン (platynecine) の合成法に関する問いに答えよ。

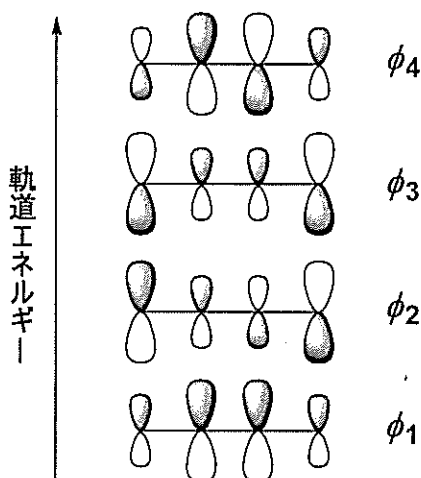


- (1) 空欄 I, J, K にあてはまる最も適切な化合物の構造式を記せ。なお, 化合物 K については, 新たに生じる不斉炭素原子上の置換基の立体化学は示さなくてよい。
- (2) **反応 1** は, 水素および Pd/C 触媒により, 化合物 1 から 2 を与える反応である。この反応は, 互変異性体の関係にある二つの中間体 (生成順に 3 および 4 と呼ぶ。) を経由して進行する。中間体 3 および 4 の構造式を記せ。
- (3) 反応剤 a および b として, 最も適切なものを以下の (ア) ~ (ク) から選び, それぞれ記号で答えよ。

- (ア) N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (イ) (*i*-Pr)<sub>2</sub>NLi (ウ) Zn/Hg (エ) BH<sub>3</sub>  
 (オ) NaBH<sub>4</sub> (カ) *t*-BuOK (キ) LiAlH<sub>4</sub> (ク) PhMgBr

(次頁へ続く)

- 問3 下図は、1,3-butadiene の Hückel 近似による  $\pi$  分子軌道の概略図である。これを参考にし、以下の問いに答えよ。



- (1) 次の文章を読み、空欄 L ~ P に当てはまる最も適切な語句を、以下の【解答群】から選び、記号で答えよ。ただし、すべて異なる語句を選ぶこと。

1,3-butadiene 誘導体は、熱条件下および光化学条件下において、協奏的な分子内環化反応を起こし、それぞれ異なる立体化学の cyclobutene 誘導体へと変換される。この閉環反応と、その逆過程である cyclobutene 誘導体の開環反応を [L] 反応と呼び、閉環反応においては、1,3-butadiene 誘導体の 4 つの  $\pi$  分子軌道は、新たに生成する cyclobutene 誘導体の  $\sigma$ ,  $\sigma^*$ ,  $\pi$ ,  $\pi^*$  分子軌道になる。1,3-butadiene 誘導体の HOMO は [M] であり、熱条件下の反応では、末端炭素間のローブ同士が [N] に回転し、 $\sigma$  結合を形成することにより、目的とする cyclobutene 誘導体が生成する。一方、光化学条件下の反応では、1,3-butadiene 誘導体が光子を吸収し、HOMO ([M]) の 1 電子が LUMO ([O]) に上がる。その結果、1,3-butadiene 誘導体の末端炭素間のローブ同士が [P] に回転し、 $\sigma$  結合を形成することにより、目的とする cyclobutene 誘導体が生成する。

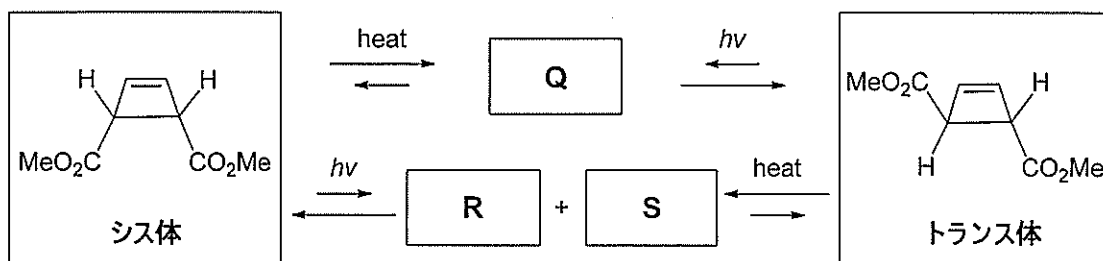
【解答群】

(ア) Diels-Alder, (イ) 電子環状, (ウ) シグマトロピー転位, (エ) McMurry,  
 (オ) 混成軌道, (カ) 波動関数, (キ)  $\phi_1$ , (ク)  $\phi_2$ , (ケ)  $\phi_3$ , (コ)  $\phi_4$ ,  
 (サ) 同旋的, (シ) 逆旋的, (ス) 両旋的

(次頁へ続く)



- (2) シス体の 3,4-二置換 cyclobutene の熱条件下での開環反応, およびトランス体の 3,4-二置換 cyclobutene の光化学条件下での開環反応では, 同じ化合物 **Q** が得られる。一方, シス体の 3,4-二置換 cyclobutene の光化学条件下での開環反応, およびトランス体の 3,4-二置換 cyclobutene の熱条件下での開環反応では, 化合物 **R** および **S** の混合物が得られる。化合物 **Q**, **R**, **S** の構造式を立体化学が分かるように記せ。なお, **R** と **S** は順不同とする。



問題 III (100点) (選択問題)

問1 中心金属 A に 6 個の原子 B が配位した  $O_h$  対称性の  $AB_6$  分子について、以下の問いに答えよ。

(1)  $AB_6$  分子において A の d 軌道に 5 個の電子が存在する基底状態について、(あ) 強い配位子場および (い) 弱い配位子場のときの、 $t_{2g}$  軌道及び  $e_g$  軌道の占有電子数を示せ (解答例:  $(t_{2g})^1(e_g)^0$ )。

(2) 以下に点群  $O_h$  の指標表を示す。 $AB_6$  分子において、A 原子の d 軌道は表中の  $T_{2g}$  と  $E_g$  の対称種 (既約表現) で表される。A 原子の (う) s 軌道 および (え) 3 つの p 軌道はそれぞれの対称種で表されるか。

$O_h$	$E$	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$	$i$	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$A_{2g}$	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1
$E_g$	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0
$T_{1g}$	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1
$T_{2g}$	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1
$A_{1u}$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1
$A_{2u}$	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1
$E_u$	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0
$T_{1u}$	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1
$T_{2u}$	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1

(次頁へ続く)

(3)  $AB_6$ 分子について、図1 (お) ~ (き) のそれぞれに矢印で示した伸縮モードはどの対称種に属するか記せ。ただし、(か) は2重縮退モード、(き) は3重縮退モードのうちの一つを表す。

(4) (お) ~ (き) の伸縮モードは赤外分光およびラマン分光において活性となるか。下記の(a)~(d)から該当するものを選んで記せ。

- (a) ラマン活性かつ赤外活性, (b) ラマン活性かつ赤外不活性,  
 (c) ラマン不活性かつ赤外活性, (d) ラマン不活性かつ赤外不活性

(5) (4) で赤外活性, ラマン活性と判断した理由について簡単に述べよ。

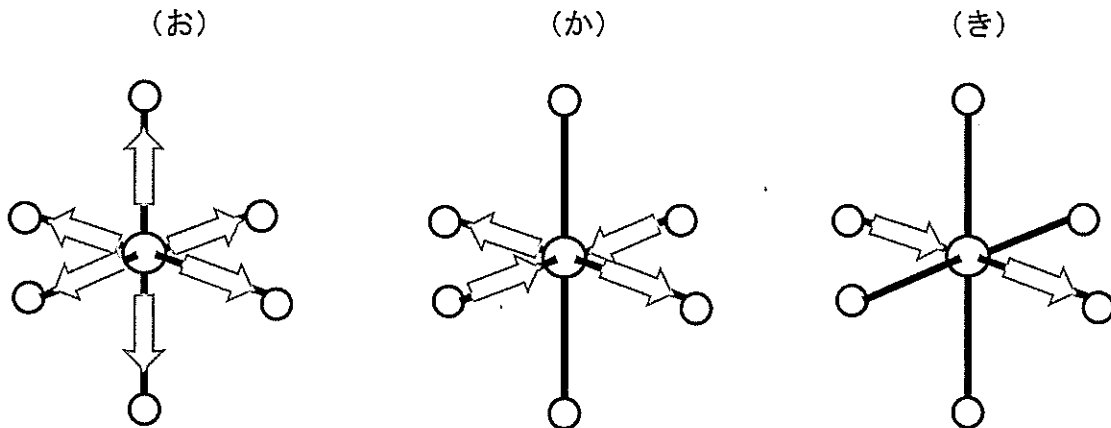


図1

(次頁へ続く)

問2 1価のカチオンとアニオンから成るイオン結晶について、以下の問いに答えよ。

イオン結晶のクーロン相互作用のエネルギー $V$ は、隣接するカチオンとアニオンの中心間の距離 $d_0$ の関数として次式により計算から求めることができる。

$$V = - \frac{N_A e^2}{4\pi \epsilon_0 d_0} \mathcal{A} + B \exp\left(-\frac{d_0}{d}\right)$$

ここで、 $N_A$ : アボガドロ定数、 $\epsilon_0$ : 真空の誘電率、 $e$ : 電気素量、 $B$ : 相互作用の大きさを決める定数、 $d$ : 反発相互作用の働く範囲を決める定数である。

- (1)  $\mathcal{A}$ は何と呼ばれる定数か。
- (2)  $d_0$ が平衡のカチオン-アニオン間距離をとる場合の $V$ を、 $B$ を含まない式で表せ。また導出の過程も示せ。
- (3)  $V$ に負符号を付けた $-V$ は絶対零度における格子エンタルピー $\Delta_L H$ となる。  
NaCl型構造のハロゲン化リチウム LiF, LiCl, LiI について格子エンタルピーの大きさの序列を不等号を使って記せ。
- (4) 格子エンタルピー $\Delta_L H^{\text{exp}}$ はボルン・ハーバーサイクルを用いて、実験的に得られた各反応のエンタルピーから決定される。実験的に求めた $\Delta_L H^{\text{exp}}$ とクーロン相互作用に基づいて計算した $\Delta_L H$ とのずれはLiF, LiCl, LiIのうちどれが一番大きくなるか。理由を付して述べよ。

(次頁へ続く)

問3 図2および図3に示す相図について、以下の問いに答えよ。ただし、A, B, C, Dはすべて金属酸化物とする。

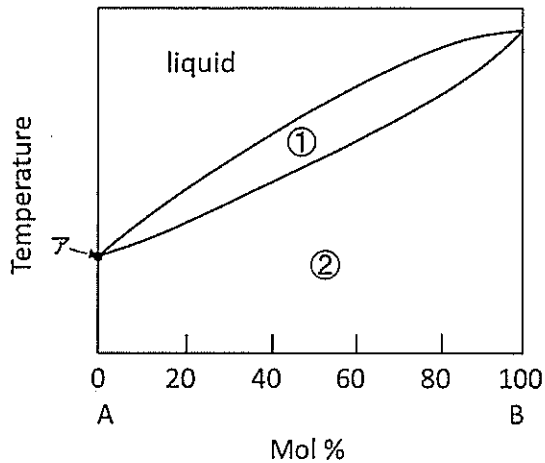


図2

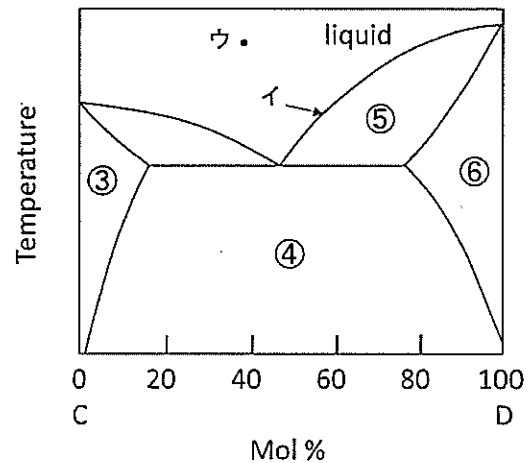


図3

- (1) 相図には直線や曲線により囲まれたそれぞれの領域に存在する相を記入する。また、固相は例えば⑥ではD solid solutionのように、存在する固相の種類を記入する。これにならって図2および図3の①～⑤のそれぞれの領域に存在する相をすべて述べよ。
- (2) 点アおよび曲線イ、それぞれの自由度を求めよ。ただし、図に示された温度、組成範囲で系は凝縮系であり、圧力は十分低く一定とする。
- (3) 図2に示すようなA-Bの2成分酸化物系で、全組成領域で②の相が存在するために、相図の両端にある金属酸化物（この場合はAとB）が持つべき必要条件を2つ挙げよ。
- (4) Bの不純物としてAが20 mol%混入している場合、Bの純度を高めるにはどのような操作を行えばよいか。図2の相図に基づいて答えよ。
- (5) 図3の点ウから冷却した時に最初に生成する固相の組成を述べよ。

## 問題 IV (100点) (選択問題)

問1 質量分析法に関する以下の問いに答えよ。

- (1) イオン化法のうち、高分子のイオン化に適するもの2つの、名称、原理をそれぞれ簡潔に記せ。原理の説明には図を用いること。
- (2) 質量分析部のうち、磁場型と飛行時間型の原理をそれぞれ簡潔に記せ。原理の説明には図を用いること。
- (3) 質量スペクトルにおいて、ヘキサクロロベンゼン ( $C_6Cl_6$ ) の分子イオンの同位体パターン (横軸は質量電荷比, 縦軸は相対強度) を図示せよ。その根拠となる計算もかならず示すこと。ただし、塩素には  $^{35}Cl$  と  $^{37}Cl$  の二種類の安定同位体があり、その質量をそれぞれ 35 u, 37 u, その天然存在比を 3 : 1 と近似する。炭素の  $^{12}C$  (質量 12 u) 以外の同位体は無視してよい。

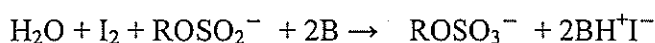
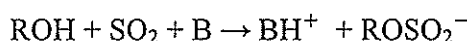
(次頁へ続く)

問2 有機溶媒中の水分の定量には、カールフィッシャー滴定がよく用いられる。この原理を考えよう。

この滴定法では次の二つの方法がある。

- ・容量滴定法
- ・電量滴定法（クーロメトリー）

まず、容量滴定法について考える。滴定試薬には、メタノールなどのアルコール（ROH）、二酸化硫黄、ピリジンなどの塩基（B）、 $I_2$ が含まれる。この滴定試薬と水との反応は下記のように表すことができる。



この反応式から  $H_2O$  は  $I_2$  により滴定できることが分かる。1935年にドイツの化学者である Karl Fischer はこの手法を提案した。その後、改良が加えられて現在では固体、液体、気体を問わず多くの試料の水分量の定量に使用されている。初期のカールフィッシャー法では終点を滴定液の色の変化で判断をしていた。しかし、(a) 試料によっては色の変化が明瞭ではなく、誤差の要因となった。そこで終点の検出を電気化学的な手法により行うことが提案された。この検出法については電量滴定法と同様であるので後述する。容量滴定法は水分量を1%以上含む試料に適する。

微量な水分（ppm オーダー）を調べるのに適しているのが電量滴定法である。用いられるセルを図1に示す。この手法では、アノード溶液には滴定試薬としてアルコール（ROH）、二酸化硫黄、塩基（B）にヨウ化物イオン（ $I^-$ ）を加える。 $I_2$ 生成用白金電極のアノードより (b)  $I_2$  は  $I^-$  の酸化（電解）によって生成される。カソードでは水の分解による水素発生反応が生じる。 $I_2$ 生成用白金電極のアノードとカソード間には (c) イオン選択性膜である隔膜が使用される。ただし、(d) 隔膜を用いると誤差の要因にもなり、隔膜を用いない装置も市販されている。 $I_2$ 生成に要するクーロン量は  $\int i(t)dt$  であり、これから水分量を得ることができる。

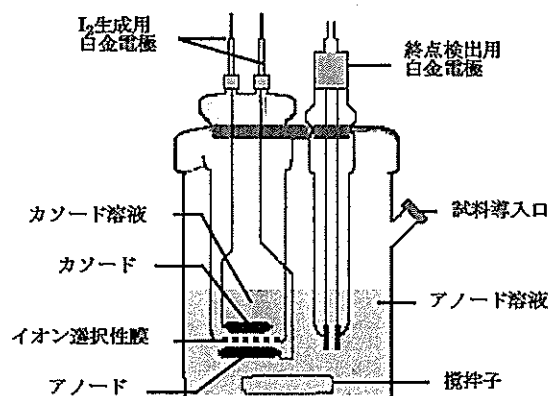


図1 カールフィッシャー滴定セル（電量滴定法）

（次頁へ続く）

ここで、 $i(t)$  は時間  $t$  のときの電流値である。終点検出用電極は二本の白金電極が用いられる。この両極間に数 $\mu\text{A}$  の一定電流を流し、電圧がモニターされている。(e) 終点になり被滴定溶液中の  $\text{I}_2$  濃度が無視できなくなると、電圧が急激に低下するため終点分かる。

以下の問いに答えよ。

- (1) 下線部(a)の理由について、ルイス酸・塩基の相互作用を考えるとにより簡潔に説明せよ。
- (2) 下線部(b)の半反応式を記せ。
- (3) 電量滴定法において、試料を導入する前に終点検出用電極間の電圧が下がるまで、 $\text{I}_2$  生成用電極のアノード・カソード間に電解電流を流す。この理由を簡潔に述べよ。
- (4) 滴定溶剤としてメタノールがよく使用される。この理由を簡潔に述べよ。
- (5) 下線部(c)について、隔膜を用いる理由を簡潔に述べよ。
- (6) 下線部(d)について、誤差の要因を一つ記せ。
- (7) 下線部(e)について、終点検出用電極のカソードおよびアノードでの半反応式を考えるとにより、この電圧降下を説明せよ。



問題V (100点) (選択問題)

問1 遺伝情報の転写に関する以下の文章を読み、問いに答えよ。

DNA の塩基情報を RNA の塩基配列の情報へ写し取る過程を転写という。転写は一般に **ア** と呼ばれる DNA に特異的に結合するタンパク質によって促進あるいは抑制される。転写において RNA 鎖を合成するのは、 **イ** という酵素である。**イ** は DNA 鎖上の転写開始に必要な **ウ** と呼ばれる領域に結合し、RNA 鎖の合成を始める。このとき鋳型となる DNA 鎖を **エ** 鎖、もう一方の DNA 鎖を **オ** 鎖と呼ぶ。**イ** はヌクレオシド三リン酸の **カ** 位のリン酸基を、伸長鎖側の OH 基が求核攻撃する反応を触媒し RNA 鎖を伸長する。また、原核生物では **キ** と呼ばれる複数の遺伝子が同一 RNA 鎖上に転写される遺伝子群単位の存在が知られている。

(1) **ア** ~ **キ** に最も適する語句を記せ。

(2) 図1は大腸菌におけるラクトース代謝遺伝子 *lac* のメッセンジャーRNA (mRNA)量を測定したものである。以下の文を読み、問いに答えよ。

グリセロールを唯一の炭素源とする培地で増殖させた大腸菌に、ステージ1 (S1)においてアロラクトースと似た構造を持つ物質 X (図2左) を添加し、ステージ2 (S2)において物質 Y (図2右) を添加したところ *lac* mRNA 量は図1のように変化した。

(A) 物質 X 添加後、*lac* mRNA 量が増加する理由について、転写機構をふまえて簡潔に説明せよ。

(B) 物質 Y 添加後、*lac* mRNA 量が減少する理由について、物質 Y の名称を記載したのち簡潔に説明せよ。

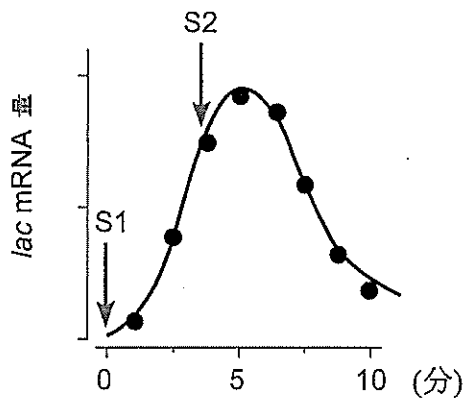


図1 大腸菌における *lac* mRNA 量の時間変化

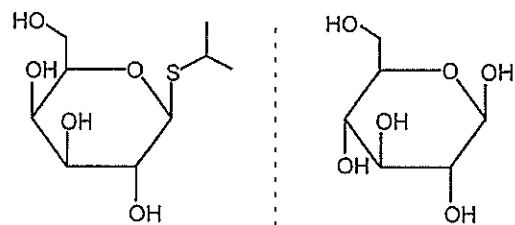


図2 物質 X(左)と物質 Y (右) の構造式

(次頁へ続く)

問2 タンパク質の構造と機能に関する以下の問いに答えよ。

- (1) 以下の空欄  ～  に最も適する語句または数字を記入せよ。

タンパク質を構成するポリペプチド鎖は規則的構造を有している。代表的な規則的構造である $\alpha$ ヘリックスは、ポリペプチド主鎖における  $n$  番目のアミノ酸残基の CO 基が ( $n + \text{ア}$ ) 番目のアミノ酸残基の NH 基と  結合することにより形成される。すべてのアミノ酸が $\alpha$ ヘリックス構造をとりやすいわけではなく、例えば、環状の二級アミン骨格を有する  は $\alpha$ ヘリックス構造の形成を妨げる傾向がある。複数のポリペプチド鎖が集合して機能的なタンパク質を構成する場合、個々のポリペプチド鎖を  と呼び、その集合体の構造を四次構造と呼ぶ。四次構造の形成はタンパク質の機能の制御に関わる場合が多い。例えば、ヘモグロビンを構成する 4 量体の一つに酸素分子が結合すると、他の酸素結合部位での酸素分子との親和性が上昇する。このような性質は  と呼ばれる。

- (2) 生体内で起こる化学反応に触媒として働くタンパク質は酵素と呼ばれる。酵素反応の特徴を次の語句を全て用いて簡潔に説明せよ。

[ 活性化エネルギー, 遷移状態, 平衡点 ]

- (3) タンパク質分解酵素であるキモトリプシンはセリンプロテアーゼの一種であり、活性中心に反応性に富んだセリン残基を含む。また、その活性中心には、セリン残基の他にヒスチジン残基、アスパラギン酸残基が存在し、これらのアミノ酸残基は触媒三残基と呼ばれる。セリン残基の高い反応性を導く触媒三残基間の相互作用を簡潔に説明せよ。必要であれば、図示しても良い。

(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) モノクローナル抗体
- (2) 細胞内小器官
- (3) 能動輸送
- (4) 流動モザイクモデル

## 問題 VI (100点) (選択問題)

問1 以下の問いに答えよ。

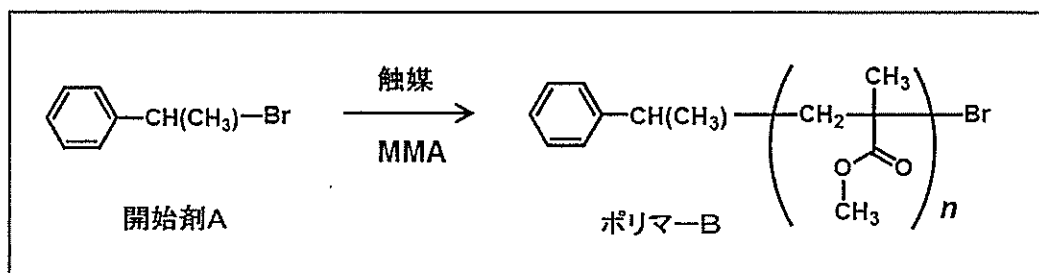
- (1) 次の文中の  ~  に該当する適切な語句を記せ。ただし、同じ番号の空欄には同じ語句が入る。

モノマーが有する官能基が反応することで、二量体、三量体、さらに大きな  $x$  量体が生成しても、重合体中に残るモノマーと同じ官能基による反応が続く重合を  重合という。一般的に、 重合は、ポリアミド(ナイロン)やポリエステルなどを生成する  とエポキシ樹脂やポリウレタンを生成する  に大別される。また、少量の開始剤から生じた活性種がモノマーに反応し、新たに同類の活性種を生成することで、この反応が連続的に起こり高分子を生成するような反応を  重合という。 重合は、ビニルモノマーのラジカル重合やイオン重合と言った  重合と環状モノマーを用いた  重合に大別される。

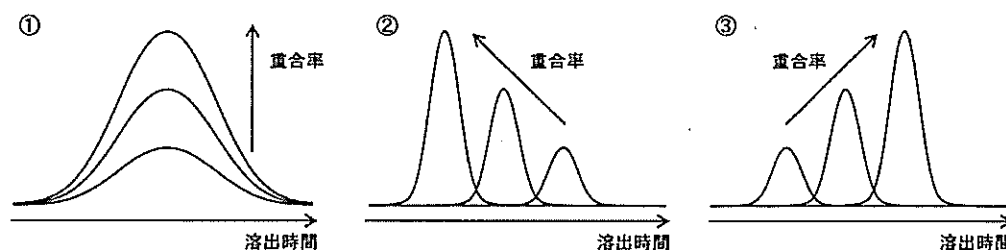
- (2) テレフタル酸とエチレングリコールの組み合わせで、できるだけ重合度の高いポリエステルを得たい。得られる高分子の構造を記し、どのような実験操作や注意点が必要か説明せよ。
- (3) 代表的なポリアミドであるケブラー<sup>®</sup>は高い機械的強度と熱安定性を示すことから、飛行機や防弾チョッキなどに用いられている。高強度、高耐熱性を示す理由を述べよ。
- (4) 酢酸ビニルのラジカル重合においては、スチレンやアクリロニトリルに比べ、重合中に連鎖移動反応が起こりやすく、高分子鎖の伸長を止めてしまう傾向がある。その理由を述べよ。
- (5) ラジカル重合において、四塩化炭素は連鎖移動剤として働き、高分子鎖の伸長を止めてしまう一方で、分子量を調整する目的で用いられている。スチレン成長ラジカルに対する四塩化炭素に対する移動反応を化学式で記せ。

(次頁へ続く)

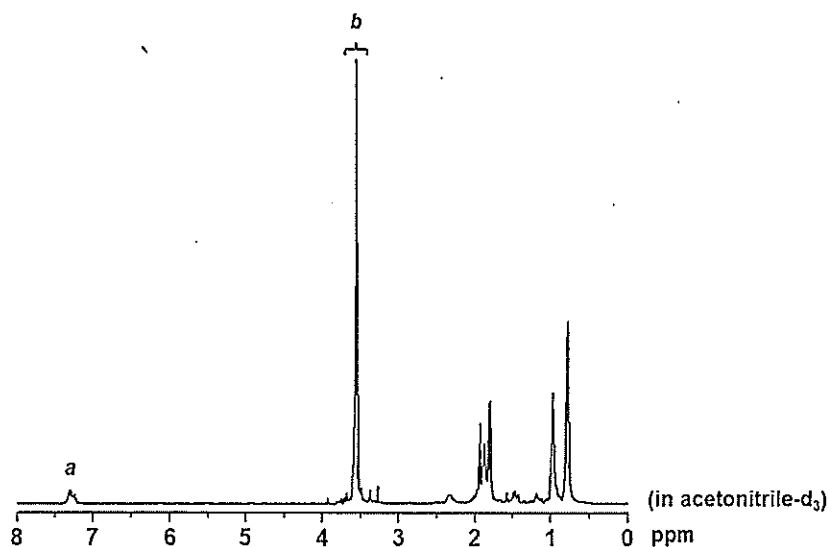
問2 開始剤Aを用いて、メタクリル酸メチル (MMA) のリビング重合を行い、ポリマーBを得た。次の問いに答えよ。



(1) リビング重合系を直接GPC測定に供した場合の、重合体部分のGPC溶出曲線の変化を、以下の①～③から選択して番号で答えよ。



(2) ポリマーBの $^1\text{H}$ NMRスペクトルを示す。シグナルaとbの面積比は1:18であった。上記反応式における $n$ 、すなわちポリマーBの数平均重合度を計算過程を明らかにしながら算出せよ。ただし、ポリマーBはすべて開始剤Aから開始し、停止反応などによる成長種の失活はなかったとする。



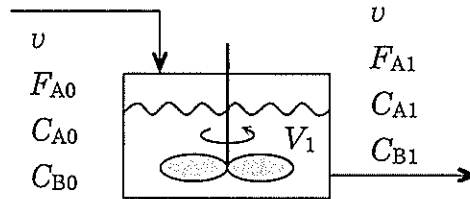
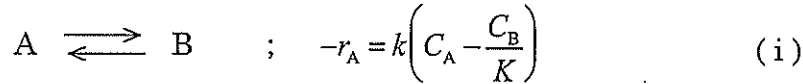
(次頁へ続く)

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) ガラス転移
- (2) イソタクチック (アイソタクチック), シンジオタクチック, アタクチック
- (3) ゴム弾性
- (4) 自由連結鎖
- (5)  $\Theta$  温度

問題 VII (100点) (選択問題)

問1 以下に示す液相1次可逆反応を、連続槽型反応器(完全混合流れ反応器)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 [ $\text{s}^{-1}$ ],  $K$ : 平衡定数 [-]  
 $C_A, C_B$ : 成分 A, 成分 B のモル濃度 [ $\text{mol m}^{-3}$ ],  $V_1$ : 定常操作中の反応液体積 [ $\text{m}^3$ ]  
 $u$ : 定常操作中の体積流量 [ $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ ],  $F_A$ : 成分 A の物質流量 [ $\text{mol s}^{-1}$ ].  
 ( $C_A, C_B, F_A$  の添え字 0, 1 は, それぞれ反応器入口および出口での値を表す)

原料は成分 A と溶媒のみからなっており, 体積流量  $u = 1.00 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  で反応器に供給され, 定常操作が行われている。このとき反応器出口における成分 A の反応率は  $x_A = 0.500$  であった。定常操作中のある時刻において ( $t = 0$ ), 反応器入口に供給していた原料の供給を停止し, 反応器出口からは引き続き定常操作のときと同じ流量で反応液を抜き出し, 反応器内を空にした。反応速度定数は  $k = 4.50 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , 平衡定数は  $K = 4.00$  である。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。

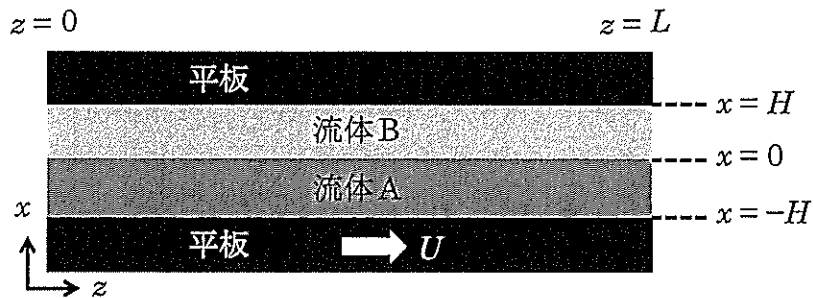
- (1) 反応(i)での成分 A の平衡反応率を計算せよ。
- (2) 定常操作中の反応液体積  $V_1$  を計算せよ。
- (3) 反応液を抜き出す過程で, 任意の時刻  $t$  における反応器内の反応液体積  $V(t)$  [ $\text{m}^3$ ]は  $V_1, u, t$  を用いて次式で表される。空欄ア, イに入る適切な数式を答えよ。

$$V(t) = \boxed{\text{ア}} \quad ; \quad 0 \leq t \leq \boxed{\text{イ}}$$

- (4) 反応液を抜き出し始めてから, 反応器出口の成分 A の濃度が原料濃度  $C_{A0}$  の  $1/3$  になるのに要する時間 [ $\text{min}$ ]を計算せよ。

(次頁へ続く)

問2 下図のように、間隔  $2H$  で置かれた平行な二枚の平板（長さ  $L$ 、幅  $W$ ）間に、互いに混じり合わない2種類の Newton 流体 A（密度  $\rho_A$ 、粘性係数  $\mu_A$ ）と B（密度  $\rho_B$  ( $\rho_B < \rho_A$ )、粘性係数  $k\mu_A$  ( $k > 0$ )) が満たされ、静止している。この状態から、上の平板は静止したまま、下の平板を一定の速さ  $U$  で移動させたところ、流れが定常に達したとき流体 A と B それぞれの膜厚は等しくなった。平板の長さ  $L$ 、幅  $W$  は間隔  $2H$  よりも十分に大きく、板の端における流れの乱れの影響は無視でき、またそれぞれの流体の流れは層流で十分に遅く、流体 A と B の界面は平坦であるものとして、以下の問いに答えよ。ただし、座標軸  $(x, z)$  は図のように設定する。なお、解答に際しては、導出過程を明記すること。



- (1) 流体 A 中の運動量流束  $\tau_{xz}^A$  は一定となることを示せ。
- (2) 流体 A と B の界面においてそれぞれの運動量流束  $\tau_{xz}^A$ 、 $\tau_{xz}^B$  は連続であることを境界条件の1つとして用い、流体 A の速度分布  $v_z(x)$  を与えられた文字を用いて表せ。
- (3) 流体 A と B の体積流量をそれぞれ  $Q_A$  と  $Q_B$  とするとき、その比  $(Q_A/Q_B)$  を求めよ。