

I. 問(1)~問(4)に答えなさい。

一般的なタンパク質は熱によって失活する。機能を持った天然状態から、機能を失った変成状態への構造変化を変性と呼び、その温度を T_m で表す。熱によるタンパク質の変性は、熱力学的パラメータで記述することが可能である。

問(1) 定圧条件下における、あるタンパク質の変性を考える。このタンパク質の 27°C (300K)におけるエンタルピー差は $\Delta H(300\text{K}) = 40 \text{ kJ/mol}$ 、変性温度は $T_m = 47^\circ\text{C}$ (320K)、定圧熱容量差は $\Delta C_p = 5.0 \text{ kJ/mol K}$ である。 27°C から変性温度 47°C への温度上昇に伴う、このタンパク質のエントロピー変化 $\Delta S(320\text{K})$ を計算し、単位とともに示しなさい。

問(2) $\Delta S(320\text{K})$ の値を利用して、他の温度における ΔS を算出することを考える。系の温度 T_2 におけるエントロピー変化 $\Delta S(T_2)$ は、既知のエントロピー変化 $\Delta S(T_1)$ と定圧熱容量差 ΔC_p を用いて、

$$\Delta S(T_2) = \Delta S(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_p dT}{T}$$

と表すことが出来る。この定積分を解き $\Delta S(T_2)$ を示しなさい。

問(3) 問(2)の結果を利用して、 $\Delta S(280\text{K})$ の値を求め単位とともに示せ。必要ならば $\ln 0.825 = -0.192$ 、 $\ln 0.85 = -0.163$ 、 $\ln 0.875 = -0.134$ を用いて計算しなさい。

問(4) $\Delta S(T_3) = 0$ となる温度 T_3 は、自然対数の底 e を用いて $T_3 = A \times e^B$ と表すことが出来る。A と B の値を求めなさい。

II. 問(1)~問(2)に答えなさい。

遷移状態理論では、 $A+B \rightarrow P$ という簡単な二分子反応において、活性複合体 $[AB^\ddagger]$ を考える。この際、活性複合体 $[AB^\ddagger]$ が反応物と平衡にあれば、複合体生成の平衡定数 K^\ddagger は $[A]$ 、 $[B]$ 、 $[AB^\ddagger]$ を用いて $K^\ddagger =$ (ア: 数式) と表すことができる。速度定数 k は以下の (イ: 人名) の式

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} \quad (1)$$

で表すことが可能である。ここで T は温度、 R は気体定数、 k_B はボルツマン定数、 h はプランク定数、 ΔG^\ddagger は活性化 (ウ: 人名) エネルギーである。

(1)式をもとにして反応速度 k に及ぼす圧力の効果を考える。(1)式の対数を取り、両辺を温度一定の条件の下、圧力 P で微分すると以下の式が得られる。

$$\frac{\partial \ln k}{\partial P} = \text{(エ: 数式)}$$

$(\partial G / \partial P)_T = V$ であるから、上式は活性化体積 ΔV^\ddagger を用いて、

$$\frac{\partial \ln k}{\partial P} = \text{(オ: 数式)}$$

と表すことが出来る。

問(1) (ア) から (エ) に入る適切な数式または人名を示しなさい。

問(2) 上記の反応で、圧力を 1 atm から 3,000 atm まで増加させた際に、速度定数 k が 2 倍となる反応の 1 mol あたりの ΔV^\ddagger を m^3 単位で求めなさい。温度は 298 K で一定とする。必要ならば、 $\ln 2 = 0.693$ を用いよ。

Ⅲ. 問(1)~問(3)に答えなさい。

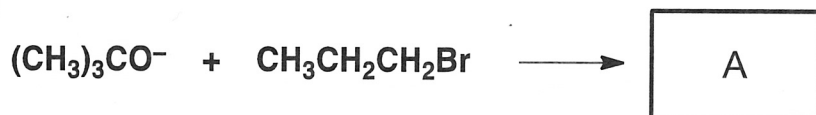
問(1) *trans*-1,2-ジメチルシクロヘキサンの2種類のいす形立体配座を記し、それらの立体配座の平衡がどのようになるか示しなさい。

問(2) ベンゼンと1-クロロプロパンを出発物質に用い、Friedel-Crafts アルキル化によりプロピルベンゼンを合成しようとする問題が生じる。その問題点について説明するとともに、ベンゼンを出発物質としてプロピルベンゼンを合成するのに適した方法を示しなさい。

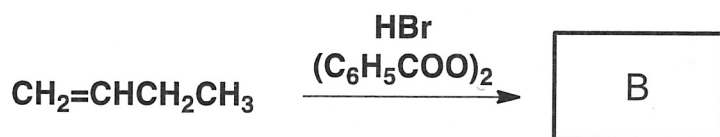
問(3) 1,3-ブタジエンに HBr がイオンの付加する反応で、0℃では 1,2-付加物が多く生成するが、40℃では 1,4-付加物が優先して生成する。この理由を反応のポテンシャルエネルギー図を用いて説明しなさい。

IV. 以下の問(1)~問(6)の空欄 A~G にあてはまる主生成物を構造式で記入しなさい。

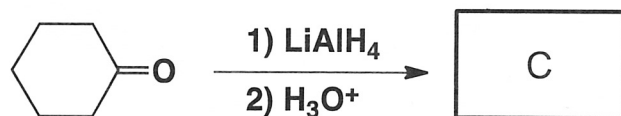
問(1)



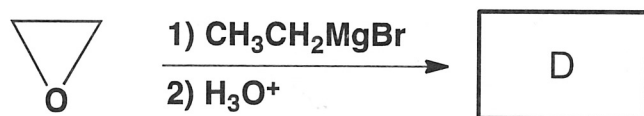
問(2)



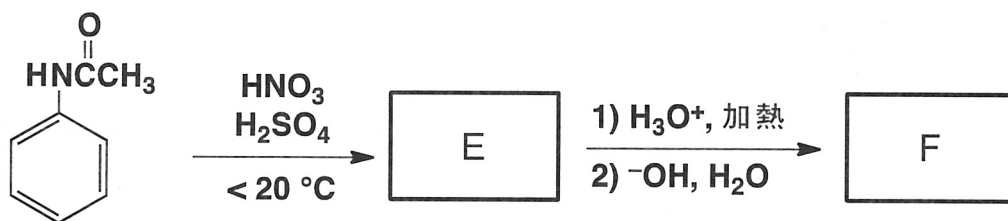
問(3)



問(4)



問(5)



問(6)

