

受 験 専門科目名	天然高分子化学	この科目について (6)枚のうち(1)枚目
--------------	---------	------------------------------

問題1については、必ず答えよ。問題2から問題5までについては、これらから2問を選択して、合計3問について答えよ。1問ごとに1枚の解答用紙を使用し、問題の番号を必ず明記すること。表面に書ききれない場合は、各解答用紙の裏面を使用すること。

[問題1] (必須問題)

次の文章を読んで、以下の設問(1)~(7)に答えよ。

我々人類は、天然高分子をそのまま用いるだけでなく、さらなる改良を目指して様々な取り組みを続けてきた。例えば、繊維材料の紡糸中に①延伸処理を施すことによって、その物性は大きく変化する。また、高分子材料を一度②溶剤に溶解させた後、繊維やフィルムといった形態に成型・再生させることによっても、その機能・特性は変化する。

化学反応を用いた物性改良も重要である。化学反応によって物性改良され、日常生活の中で広く利用されている天然高分子の例として③天然ゴムがある。天然ゴムは熱帯植物である の樹皮に傷をつけ、そこから滲出する を主原料に生産されている。天然ゴムは④化学反応による物性改良処理を経て様々な用途で利用されており、今日においてもその総生産量は合成ゴムよりも多い。

(1) 空欄 および に該当する語句をそれぞれ答えよ。

(2) 下線部①について、以下のうち正しいものをすべて選び、記号で答えよ。

- (ア) コットン繊維は高い結晶性をもち、ほとんど延伸できない。
- (イ) 延伸処理によって、一部の高分子は結晶化が進行する。
- (ウ) 溶剤を用いない延伸処理では、ガラス転移点以上の温度に加熱する必要がある。
- (エ) 直鎖状高分子は延伸方向と垂直に並ぶ。

(3) 下線部①によって得られた分子配向状態は、そのまま永久固定されるわけではない。例えば、外部応力によって300 Kの直鎖アルカン1分子を真空中で引き延ばし、炭素が直線として並んだ状態とした後、外部応力を取り除くと、炭素鎖の直線状態は維持されない。

この時の分子鎖の挙動に関する以下の項目 i) および ii) について、以下の 内のキーワードを一つ以上用いて、それぞれ20~40字程度で述べよ。

- i) 炭素鎖の直線状態が維持されない理由
- ii) 外部応力を取り除いた後の分子鎖の形状変化

エントロピー、エンタルピー、平行、逆平行
結合角、分子間力、有利、不利

(次ページに続く)

2025年度名古屋大学大学院生命農学研究科博士前期課程入学試験

<p>受 験 専門科目名</p>	<p>天然高分子化学</p>	<p>この科目について (6)枚のうち(2)枚目</p>
----------------------	----------------	--------------------------------------

- (4) 下線部②について、製品化されている再生セルロースとしてレーヨンやセロファンがある。以下の組み合わせ i) および ii) で比較した際に、再生セルロースがもつ優れた特性をそれぞれ二つずつ挙げよ。
- i) コットン繊維とレーヨン
 - ii) ポリエチレンフィルムとセロファン
- (5) 下線部③について、その主成分となる高分子の構造を、繰り返し単位の重合物として立体構造がわかるように $[]_n$ の形式で書け。
- (6) 下線部④に関して、B は多段階の加工処理を経て製品化されるが、そのうちゴムとしての物性の制御に最も重要な工程について、以下の項目 i) および ii) をそれぞれ答えよ。また、その処理内容において処理時間の短いものと長いものとを比較し、以下の項目 iii) および iv) についてそれぞれ20字程度で述べよ。
- i) 名称
 - ii) 処理内容
 - iii) 化学構造の違い
 - iv) 物性の違い
- (7) 天然ゴムは生分解性をもつが、微生物によるその分解機構はセルロースやタンパク質とは大きく異なっている。化学構造の差異に着目し、この理由について60字程度で考察せよ。なお、下線部④の影響ならびに主成分高分子以外の成分については考慮しなくてよい。

2025年度名古屋大学大学院生命農学研究科博士前期課程入学試験

受 験 専門科目名	天然高分子化学	この科目について (6)枚のうち(3)枚目
--------------	---------	------------------------------

[問題2] (選択問題)

次の文章を読んで、以下の設問(1)~(8)に答えよ。

植物細胞壁中において、ヘミセルロースは①セルロースおよびリグニンと結合して存在していると考えられている。

②キシランは広葉樹材、③針葉樹材およびイネ科植物の主なヘミセルロースの一つである。広葉樹材キシランの場合、主鎖繰り返し単位の C-2 位に④側鎖が結合(分岐)したり C-2 位あるいは C-3 位が O-アセチル化(修飾)されたりする構造であり、⑤同様な構造のシロイヌナズナのキシランはセルロースと結合すると考えられている。

イネ科植物のキシランは、 形のアラビノース側鎖に 結合する を介してリグニンと結合していると考えられている。

- (1)下線部①について、セルロース分子は平板状(リボン状)になる。その理由を説明せよ。
- (2)下線部②について、キシラン主鎖の部分構造を、一つのいす形配座の繰り返し単位を用い、
[]_nの形式で書け。分岐や修飾等は省略せよ。
- (3)下線部③について、キシラン以外の主要な針葉樹材ヘミセルロースの名称を一つ答えよ。
- (4)下線部④について、広葉樹材キシランに主要な側鎖として含まれる、糖あるいは糖誘導体の構造を、Haworth投影式によって書け。アノマー配置(α形・β形)については、もとのキシラン中での立体配置と同一になるように書け。
- (5)下線部⑤について、キシラン主鎖の分岐や修飾はセルロースとの結合の障害になると考えられる。しかしながらシロイヌナズナのキシランの主要部分は、主鎖繰り返し単位の約半数が一つおきにアセチル基を有するが、セルロースマイクロフィブリルの親水的な面と強く相互作用(結合)することができる。この相互作用(結合)の名称を答え、そのように相互作用(結合)することができる理由について、キシラン主鎖の構造、修飾、分岐の観点から考察せよ。図を併用してもよい。
- (6)空欄 に該当する単糖のヘミアセタール環の形について、環状エーテルに由来する名称を書け。
- (7)空欄 に該当する化学結合の名称を書け。
- (8)空欄 に該当するケイ皮酸誘導体の化学構造を一つ書け。また、その化合物の名称を書け。

2025年度名古屋大学大学院生命農学研究科博士前期課程入学試験

受 験 専門科目名	天然高分子化学	この科目について (6)枚のうち(4)枚目
--------------	---------	------------------------------

[問題3] (選択問題)

リグニンに関する次の文章を読んで、以下の設問(1)～(6)に答えよ。

植物細胞壁ポリマーであるリグニンは、Aと呼ばれる①4-ヒドロキシケイ皮アルコールおよびその誘導体が重合することにより形成される。これらAは、芳香族アミノ酸から生成される。Aの生合成過程には②側鎖の還元と芳香環の修飾を行う多くの過程が存在し、それらが複雑に入り混じったメタボリックグリッドが形成されている。細胞壁に供給されたAは、セルロースマイクロフィブリルの間隙を埋めるヘミセルロースゲル中に拡散移動し、③酵素によって生じたラジカル化Aの④カップリング反応によって高分子化する。その過程で⑤ヘミセルロースと化学結合し複合体を形成すると考えられている。

- (1) 空欄Aにあてはまる語句を書け。
- (2) 下線部①の構造式を書け。
- (3) 下線部②の反応を行う酵素を以下の選択群(a)～(j)から三つ選べ。
 - (a) シンナミルアルコールデヒドロゲナーゼ
 - (b) カタラーゼ
 - (c) カフェー酸/5-ヒドロキシフェルラ酸 O-メチルトランスフェラーゼ
 - (d) グルコシルトランスフェラーゼ
 - (e) 3-デヒドロキナ酸シンターゼ
 - (f) 4-クマール酸 CoA リガーゼ
 - (g) β-グルコシダーゼ
 - (h) カフェオイル-CoA O-メチルトランスフェラーゼ
 - (i) ケイ皮酸 4-ヒドロキシラーゼ
 - (j) シンナモイル CoA レダクターゼ
- (4) 下線部③について、ペルオキシダーゼが挙げられるが、この酵素はある化合物が共存しないとラジカル化を引き起こさない。その化合物の名称を書け。
- (5) 下線部④について、コニフェリルアルコール2分子がカップリング反応により生じた二量体のうち、いくつか単離できるものがある。その中から、β-O-4 (8-O-4')型結合を持たない化合物を三つ構造式で示せ。立体構造の違いは含めない。
- (6) 下線部⑤について、β-O-4 (8-O-4')型結合形成過程においてキノンメチド中間体に糖のヒドロキシ基やカルボキシ基が付加することによりヘミセルロースとの共有結合が形成されると考えられている。このキノンメチド中間体の構造式を書け。ただし、コニフェリルアルコールより生成する中間体とする。立体異性は問わない。

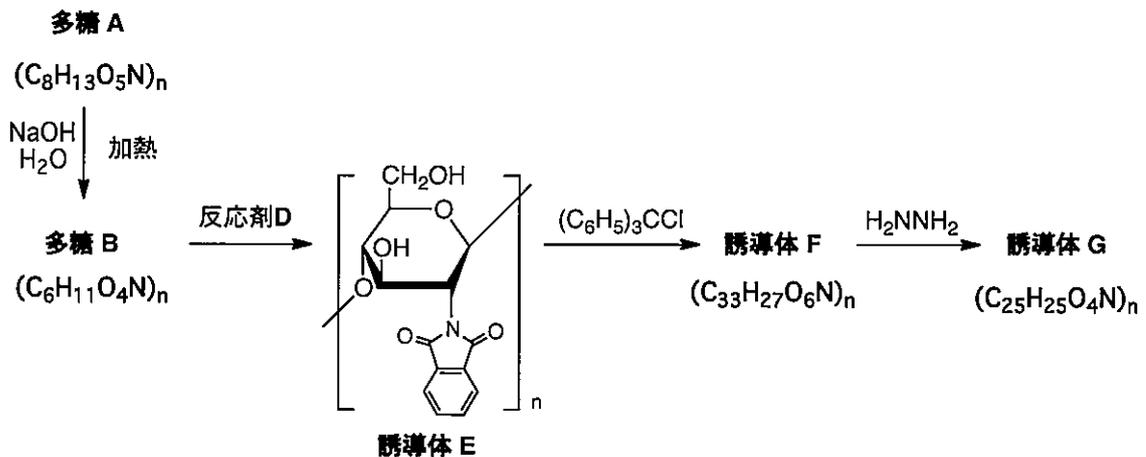
2025年度名古屋大学大学院生命農学研究科博士前期課程入学試験

受 験 専門科目名	天然高分子化学	この科目について (6)枚のうち(5)枚目
--------------	---------	------------------------------

[問題4] (選択問題)

バイオマスの多糖 A および多糖 B に関する次の文章を読んで、設問(1)~(7)に答えよ。なお、天然の多糖 A と多糖 B は、それぞれ多糖 B と多糖 A の成分を 1 割ほど分子鎖中に含んでいるとされるが、本問題では下記の図式のような構造と仮定する。

多糖 A は、セルロースやリグニンと並ぶ代表的なバイオマスであり、甲殻類(カニ、エビ)や昆虫など節足動物の固い外骨格の主成分である。脱皮で脱ぎ捨てられるときには、①エンド型分解酵素とエキソ型分解酵素が協奏的に働き分解されると考えられている。多糖 A の構造は、セルロースと類似している。化学構造の相違は、C-2 位のヒドロキシ基が、(ア)基に置換されていることだけである。



多糖 A を 40~45%水酸化ナトリウム水溶液中 80~120°Cで攪拌すると、糖質 C のホモポリマーである多糖 B が得られる。多糖 B は純水には溶けないが、無機・有機酸の水溶液に溶解する。多糖 B を②酸性の重水に溶かし、¹H NMR を測定することができる。また、多糖 B は③0.2M 酢酸 / 0.2M NaCl 溶液で粘度測定が可能である。この粘度測定で求められた分子量は、光散乱測定で求められた分子量から妥当な値とされている。

- 多糖 A, 多糖 B および糖質 C の名称を答えよ。糖質 C については D 体, L 体の区別も記せ。
 α 体, β 体の区別は示さなくてもよい。
- 空欄(ア)に該当する適切な語句を書け。
- 下線部①について、モノマー単位にまで分解するには、エキソ型分解酵素だけでなくエンド型分解酵素も必要な理由を書け。
- 多糖 B から誘導体 E へ変換する反応剤 D を提案せよ。
- 多糖 A, 誘導体 F および誘導体 G の構造をいす形立体配座を用いて、[]_n の形式で書け。
- 下線部②について、多糖 A から多糖 B を得る実験で反応を追跡して終了を判断するときに、残存する多糖 A の繰り返し単位の含量を調べるためには、¹H NMR 測定で何のシグナル強度の変化に着目するのが適切か理由とともに答えよ。
- 下線部③について、多糖 B の溶液中での分子形態を議論するにはどのような物理量を変えた試料を用いて粘度測定を行い、どう考察すればよいか説明せよ。

2025年度名古屋大学大学院生命農学研究科博士前期課程入学試験

受験 専門科目名	天然高分子化学	この科目について (6)枚のうち(6)枚目
-------------	---------	------------------------------

[問題5] (選択問題)

スチレンは、石油由来のものが現在のところおもに利用されているが、植物由来のグルコースから大腸菌によって製造されたり、①ケイ皮酸からも製造されたり、合成経路の探索が進んでいる。トルエン溶媒中でのスチレンの溶液重合に関する次の設問(1)~(7)に答えよ。

- (1) 開始剤から生じた $R\cdot$ によるラジカル重合の開始反応と成長反応を書け。電子の移動を矢印で示せ。
- (2) ラジカル重合における溶媒への連鎖移動反応を書け。電子の移動を矢印で示せ。
- (3) ラジカル重合で合成したポリマー鎖中に頭頭構造が認められるのはなぜか答えよ。
- (4) ラジカル重合の実験で脱気操作をした。この操作は空気中の何を除去するためか、理由とともに答えよ。
- (5) 下線部①について、この反応ではスチレンとともに、アクリル酸が得られる。アクリル酸のビニル重合によって得られる重合体の構造を $[\quad]_n$ の形式で書け。また、その重合体の応用例を一つあげよ。
- (6) 金属リチウムを用いたアニオン重合の成長反応を書け。電子の移動を矢印で示せ。
- (7) 金属リチウムを用いたアニオン重合でリビングポリマーを得るために、重合反応系中から除去しなければならない物質名を答えよ。

出題意図

セルロース、ヘミセルロース、リグニンやキチン・キトサンなどの天然高分子の構造、生合成、化学変換、性質、機能化ならびに関連する基礎的な高分子化学を問う。