

受験 専門科目名	天然高分子化学	この科目について (5)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)~(3)に答えよ。

植物細胞壁に含まれるセルロース、ヘミセルロース、リグニンは、その化学構造および結晶性において大きく異なる。セルロースは β -1,4結合によって連なったグルコース鎖が水素結合ネットワークを形成し、 I_α 型、 I_β 型などの結晶多形を示す。一方、ヘミセルロースは分岐構造や置換基の存在により結晶性が低く、**A**相が多い。リグニンは多様な結合様式をもつ芳香族系ポリマーであり、結晶性をもたない。

セルロース結晶構造の分析にはX線回折が広く用いられる。X線回折では、結晶構造に起因する回折ピーク的位置や強度から、①結晶形や結晶化度を評価できる。これは周期的な構造を検出するものであり、回折ピークの形状から、その結晶のサイズ(周期構造がどの程度連続しているのか)を評価することも可能である。

他の分析手法として**B**を用いる手法がある。例えば**B**赤外分光は、特定の原子間結合の振動方向と赤外光の電場ベクトルの相対角度によって吸収強度が変化するため、②高分子フィルムや単繊維試料中の分子鎖配向や結晶性の評価に用いられる。

(1) 空欄**A**、**B**に該当する語句をそれぞれ答えよ。

(2) 下線部①について、X線回折では図1に示すような固体試料において、周期的な層構造における層間距離 d をX線の波長(λ)および回折角(θ)から評価することができる。結晶内に周期的に並んだ原子層にX線が入射されると、それぞれの原子層からX線が散乱され、特定の角度で互いに強め合う干渉が生じる。このとき、 θ および λ を用いて d を導く関係式を書け。ただし入射角と回折角は等しいとする。

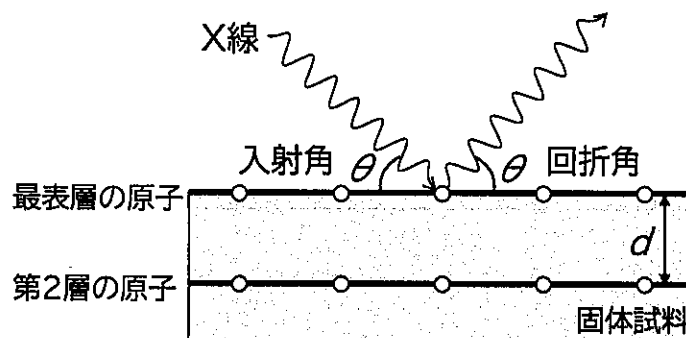


図1

(次ページに続く)

受 験 専門科目名	天然高分子化学	この科目について (5)枚のうち(2)枚目
--------------	---------	------------------------------

(3) 下線部②について、再生セルロースフィルム中における分子鎖の配向度を評価するため、分析装置の B 状態を固定したまま、フィルムを回転させながら透過法によって赤外吸収スペクトルを取得し、その角度依存性を調査した。結果より、赤外吸収スペクトルの形状はフィルムの回転に応じて変化した。そこで、フィルムの回転によってその強度が大きく変化したCOC伸縮振動 ($\nu(\text{COC})$) に由来するバンドの強度と、ほとんど影響を受けなかった CH_2 伸縮振動 ($\nu(\text{CH}_2)$) に由来するバンドの強度の比 (R_ν) をとって、フィルム内の分子鎖の配向度を評価することとした。

再生セルロースフィルムはその製造工程中に一軸方向の延伸処理を受けていると仮定して、以下の問いにそれぞれ答えよ。

- i) R_ν はある角度 (r_1) において極大をとった。しかし、あらかじめ調査されていたフィルム面内における延伸軸の角度 (r_2) とはわずかに一致しなかった。 r_1 と r_2 に差が生じた理由を【～可能性がある。】の形式で、50字程度で考察せよ。
- ii) R_ν を用いて、様々な製造法によって得られた再生セルロースフィルム中における分子鎖の配向度を比較評価したい。そのためには、どのような試料を準備する必要があるか、考えられる試料の条件や特徴を簡潔に述べたうえで、その試料をどのように調製・入手すればよいか、具体的な実験方法または入手方法を提案せよ。

受 験 専門科目名	天然高分子化学	この科目について (5)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。

セルロースの一次構造が分岐鎖をもたないのに対し、多くのヘミセルロースやペクチン質多糖の場合、主鎖と呼ばれる糖単位の繰り返し構造に分岐鎖が結合している。一般に、広葉樹材のもっとも主要なヘミセルロースは、 a を繰り返し単位とする主鎖に、C- b 位が①O-メチル化されたアルドuron酸が、分岐鎖として結合する構造である。その主鎖繰り返し単位の一部のヒドロキシ基は②エステル化(修飾)されている。

ペクチン質多糖の主要な構造はアルドuron酸の繰り返しであり、③その一部のC-6位官能基はエステル化されている。また、そのC-2位あるいはC-3位のヒドロキシ基の一部がエステル化されていることもある。ペクチン質多糖は、④植物試料からエチレンジアミン四酢酸二ナトリウムの水溶液によって抽出される。ペクチン質多糖の主な構成単位としてアルドuron酸の他に、 c のような六炭糖、 d のような五炭糖が知られている。さらにラムノースのような e も知られている。

- (1) 空欄 a に該当する単量体の化学構造を 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、もとのヘミセルロース中での立体配置と同一になるように書け。修飾については省略し、ヒドロキシ基のままとせよ。
- (2) 空欄 b に該当する化学構造の炭素位置番号を書け。
- (3) 下線部①について、メチル基供与体と考えられている生合成関連物質の名称を答えよ。
- (4) 下線部②について、アシル基供与体である生合成関連物質の名称を答えよ。
- (5) 下線部③について、該当する単量体の化学構造を 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、もとのペクチン質多糖の場合と同一になるように書け。C-2位とC-3位のヒドロキシ基はそのままとせよ。
- (6) 下線部④についてその理由を、ペクチン質多糖の細胞壁中での存在状態の観点から説明せよ。
- (7) 空欄 c および d に該当するもっとも適切な単量体の名称をそれぞれ答えよ。D体・L体、 α 形・ β 形の区別をしなくてよい。
- (8) 空欄 e に該当する語句を、下の(い)~(へ)から選び記号で答えよ。
(い) アミノ糖、(ろ) アルダル酸、(は) アルドン酸、(に) アンヒドロ糖、
(ほ) デオキシ糖、(へ) 糖アルコール

2026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 (5)枚のうち(4)枚目
-------------	---------	------------------------------

[問題3] (選択問題)

リグニン分析に関する次の文章を読んで、以下の設問(1)~(6)に答えよ。

リグニンは①モノリグノールが酵素的に脱水素重合して生成される高分子で、細胞壁の中で、aとb結合しているため、リグニンのみを単独で取り出すことはできない。したがって、化学的に分解した断片を分析することにより、あるがままの構造を推定する方法が用いられている。その方法の一つにチオアシドリシス法がある。これは、リグニンを含む試料をジオキサンとエタンチオール中で三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体を酸触媒として用いて、100℃で4時間処理し、リグニン中の特定の②単位間結合を選択的に切断する方法である。分解物には③シリングルプロパン、グアイアシルプロパンおよび*p*-ヒドロキシフェニルプロパン型のそれぞれチオエチル化されたリグニン単量体が含まれ、これら④単量体を定量することにより、⑤シリングル/グアイアシル比を求めることができる。

- (1) 下線部①について、モノリグノールの一つにシナピルアルコールがある。これから酵素により最初に生成するラジカルを構造式で示せ。
- (2) 空欄a、bにあてはまる適当な語句を書け。
- (3) 下線部②について、チオアシドリシスで切断される結合部位を二量体（シナピルアルコールの脱水素重合物）の構造式を用いて示せ。立体異性体は考慮しなくてもよい。
- (4) 下線部③について、三つの構造式を書け。立体異性体は考慮しなくてもよい。
- (5) 下線部④について、チオアシドリシス分解生成物には多数の化合物が含まれている。どのような手法で分離、定量できるか説明せよ。
- (6) 下線部⑤について、シリングル/グアイアシル比はリグニンの性質を示す指標としてよく用いられているが、この比を求める他の方法としてアルカリ性ニトロベンゼン酸化がある。この方法における主要な単量体生成物（シリングル単位とグアイアシル単位）を構造式で示せ。

2026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 (5)枚のうち(5)枚目
--------------	---------	------------------------------

[問題4] (選択問題)

グリコーゲンに関する次の文章を読んで、設問(1)~(7)に答えよ。

グリコーゲンの構造はアミロペクチンによく似ている。繰り返し単位の構造も、①分岐部分の構造も同じである。相違点は、分岐の割合で、グリコーゲンの方がアミロペクチンより多い。

グリコーゲンの試料を完全に②メチル化し、加水分解したところ、③主生成物のグルコピラノース誘導体のほかに、④2,3,4,6-テトラ-O-メチルグルコピラノースと2,3-ジ-O-メチルグルコピラノースがほぼ⑤等物質量得られた。

また、⑥グリコーゲンの試料をプルナーゼで処理したところ、直鎖状のオリゴマーのみが得られた。このオリゴマー16.2 gを過ヨウ素酸酸化したところ1.38 gのギ酸が得られた。

- (1) 下線部①に関して、三つのモノマー単位からなる主鎖構造に、分岐するモノマー単位を一つ結合させた構造をHaworth投影式で書け。アノマー配置(α 形・ β 形)についてはもとのグリコーゲン中での立体配置と同一になるように書け。
- (2) 下線部②に関して、メチル化の反応剤を書け。
- (3) 下線部③に関して、主生成物のグルコピラノース誘導体の名称を答えよ。
- (4) 下線部④に関して、この化合物の β 形の構造をHaworth投影式で書け。
- (5) 下線部⑤に関して、なぜ等物質量となるのか、その理由を35字程度で書け。
- (6) 下線部⑥に関して、オリゴマーの数平均分子量を答えよ。有効数字は3桁とする。
- (7) 下線部⑥に関して、プルナーゼが切断した結合を答えよ。表記は、 β -1,4結合の形式とせよ。

[問題5] (選択問題)

アクリロニトリル($\text{CH}_2=\text{CHCN}$)は炭素繊維の原料として知られている。アクリロニトリルに関連する次の設問(1)~(6)に答えよ。

- (1) アクリロニトリルのラジカル重合について、成長反応の機構を書け。電子の移動を矢印で示せ。
- (2) アクリロニトリルのラジカル重合について、不均化による停止反応の機構を書け。電子の移動を矢印で示せ。
- (3) アタクチックのポリアクリロニトリル四連子の構造を書け。
- (4) n -ブチルリチウムを用いたアクリロニトリルの重合の開始反応の機構を書け。電子の移動を矢印で示せ。
- (5) アクリロニトリルと α -シアノアクリル酸メチルについて、 H_2O を開始剤として単独重合を試みたときの挙動の違いを、置換基効果を含めて説明せよ。80字程度で答えよ。
- (6) 従来の繊維と比較して、炭素繊維とアラミド繊維に共通する物性の特徴を二つ挙げよ。

2026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
解答例及び出題意図

専門科目名	天然高分子化学
-------	---------

【問題1】

○出題意図

高分子化学において重要な分子の結晶性と分子配向に関する基礎知識と理解を問う。

○解答例

(1) A 非晶、アモルファス

B 偏光

(2) $d = n\lambda / (2\sin\theta)$ (n は整数)

(3)

i) 官能基の原子間結合の振動方向が分子鎖全体の配向方向と一致していない可能性がある。

ii) 配向度の基準となる試料として、無配向の試料および最大限配向させた試料が必要である。前者はフィルム成膜時に延伸処理を施さず溶液から自然乾燥により成膜することで、後者はより大きな延伸倍率で一軸方向に延伸することで得られる。

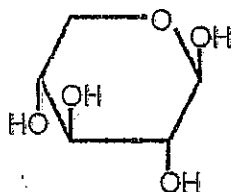
[問題 2]

○出題意図

植物細胞壁多糖のうち主に非セルロース性多糖について、それらの化学構造等に関する知識を問う。

○解答例

(1)

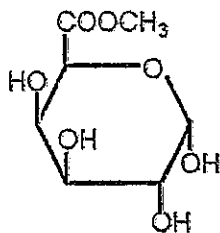


(2) 4

(3) *S*-アデノシルメチオニン

(4) アセチル CoA

(5)



(6) 主要なペクチン質多糖であるポリガラクトuron酸の鎖同士が、そのカルボキシ基において主にカルシウムの2価イオンを介して架橋構造を形成し、複合した状態で細胞壁中に存在している。この2価イオンをエチレンジアミン四酢酸二ナトリウムのようなキレート剤が取り去ることにより複合構造が解かれ、水に溶解しやすくなるため。

(7) d: ガラクトース、e: アラビノース

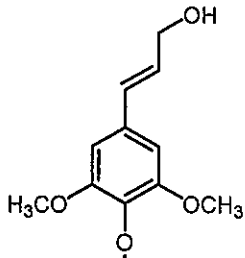
(8) (ほ)

[問題 3]

○出題意図：他の天然高分子と違って多様な単位間結合を有するリグニンの構造を解析する手法について問う。

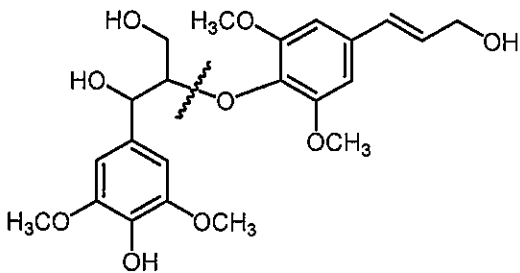
○解答例

(1)

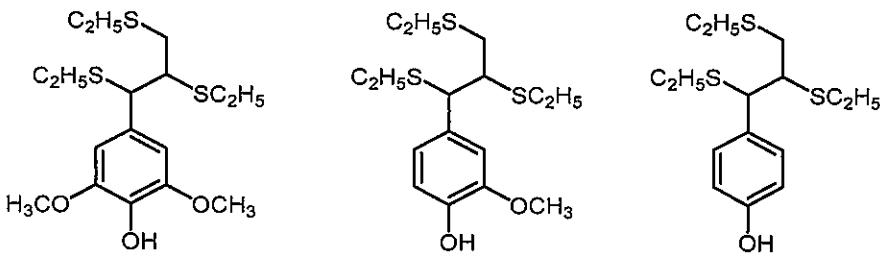


(2) a: 多糖、炭水化物あるいはヘミセルロース、b: 共有(エーテル、エステル、グリコシドでも可)

(3)

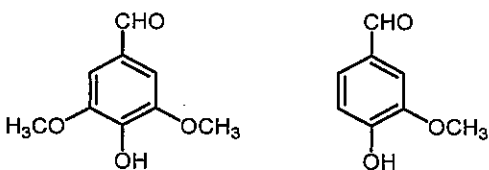


(4)



(5) 反応生成物をトリメチルシリル化したのち、ガスクロマトグラフィーで分離・定量する。
HPLC 等で分離・定量するでも可

(6) シリंगाアルデヒド、バニリン



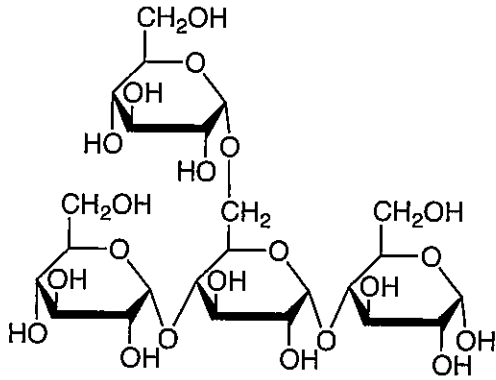
[問題4]

○出題意図

分岐多糖を題材にして、基本的な化学構造と反応に関する知識と理解度を問う。

○解答例

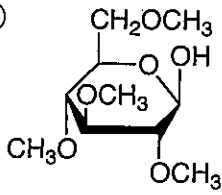
(1)



(2) $\text{Ag}_2\text{O} / \text{CH}_3\text{I}$, $\text{NaOH} / (\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$, $\text{CH}_3\text{SOCH}_3 / \text{NaH} / \text{CH}_3\text{I}$ など

(3) 2,3,6-トリ-O-メチルグルコピラノース

(4)



(5) 6位で分岐した側鎖の先には一つの非還元末端があるから。

(6) 1.64×10^3

(7) α -1,6結合

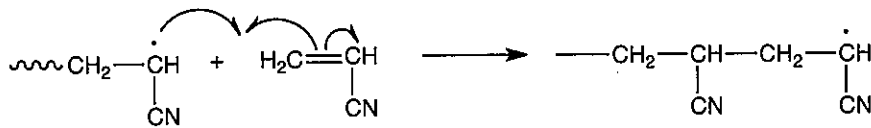
[問題5]

○出題意図

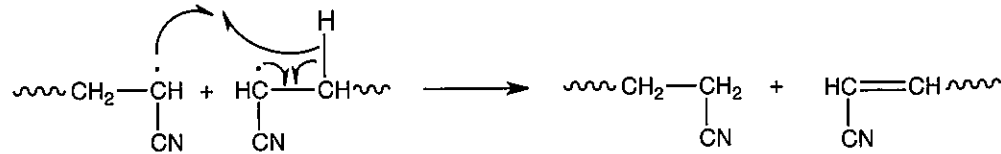
ラジカル種とアニオン種による重合に関して、化学反応についての基本的な知識を問う。

○解答例

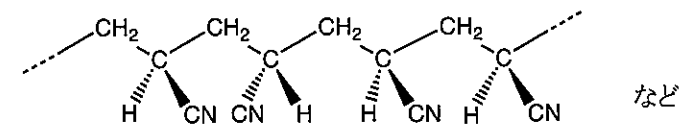
(1)



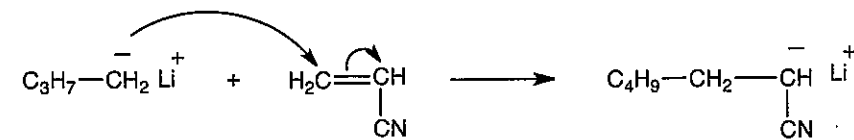
(2)



(3)



(4)



(5) アクリロニトリルは水では重合しない。α-シアノアクリル酸メチルは、シアノ基に加えて、カルボメキシ基の電子吸引性が効いて水で重合する。

(6) 高強度、耐熱性など