

2022 年度（令和 4 年度）大学院工学研究科（博士前期課程）

私費外国人留学生

専門試験問題

（生命・応用化学系プログラム）

注 意 事 項

1. 試験開始の指示があるまで、この問題冊子を開いてはいけません。
2. 問題は、1 ページから 7 ページまであります。解答用紙は、2 枚あります。ページの脱落等に気付いたときは、手をあげて監督者に知らせてください。
3. 下記表の問題番号 1 から 4 の中から 2 題を解答してください。1 題につき解答用紙 1 枚を使用して解答してください。解答用紙の追加配付はありません。

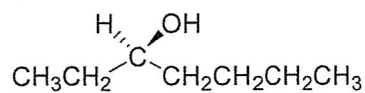
問題番号	出題科目
1	有機化学 Organic chemistry
2	高分子合成 Polymer synthesis
3	無機構造解析・評価 Inorganic structure analysis and characterization
4	微分積分・線形代数 Calculus and linear algebra

4. 監督者の指示に従って、問題番号、志望プログラム及び受験番号を 2 枚の解答用紙の該当欄に必ず記入してください。
5. 計算用紙は、問題冊子の白紙ページを利用してください。
6. 解答用紙の裏にも解答を記入する場合には、表と上下を逆にして記入してください。
7. 机の上には、受験票、黒の鉛筆・シャープペンシル、消しゴム、鉛筆削り及び時計（計時機能だけのもの）以外の物を置くことはできません。
8. コンパス及び定規等は、使用できません。
9. 時計のアラーム（計時機能以外の機能を含む。）は、使用しないでください。
10. スマートフォン、携帯電話、ウェアラブル端末等の音の出る機器を全て机の上に出し、それらの機器のアラームを解除してから、電源を切り、かばん等に入れてください。
11. 試験終了まで退室できません。試験時間中に用がある場合は、手をあげてください。
12. 試験終了後、この問題冊子は持ち帰ってください。

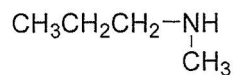
問題 1 有機化学 設問すべてについて解答すること。

I 次の化合物を IUPAC 規則に基づいて、命名せよ。不斉中心を有する化合物は、その立体化学を明記せよ。

a)

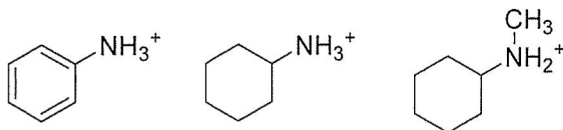


b)

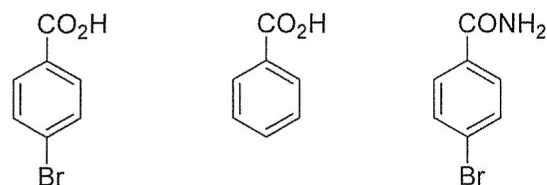


II 次の化合物のうち、最も酸性が強い化合物を記し、理由を説明せよ。

a)

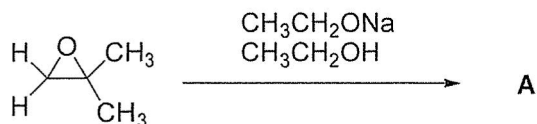


b)

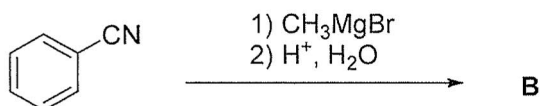


III 以下の反応によって左の化合物はどのような生成物を与えるか。主生成物の構造 A-D を一つ記せ (Ph=フェニル基)。

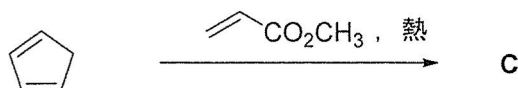
a)



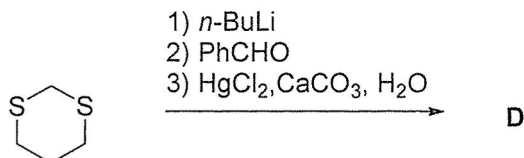
b)



c)



d)



IV 下記のそれぞれの出発物質から目的化合物を合成するためのできるだけ効率的な合成経路を示せ。  
また、経由する中間体構造を明記すること。

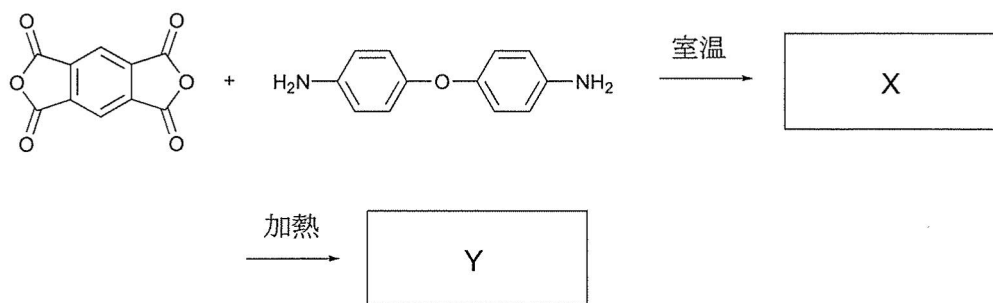


2 高分子合成 設問すべてについて解答すること。

I 次の(1)～(5)の問いについて答えよ。

カルボニル(C=O)基は、高分子合成にとって最も重要な官能基のひとつである。ジカルボン酸とジオールからポリエステルを合成する際は、カルボニル基の反応性を上げるために[A]を触媒として加え①加熱することが多い。一方、カルボン酸無水物はカルボン酸と比べて高い反応性を示すため、耐熱性高分子として知られる②ポリイミドが二段階法により合成される。また、カルボジイミド誘導体により③カルボン酸を活性化し、続く[B]との反応でアミド(ペプチド)結合を作る反応も高分子合成に応用できる。カルボジイミドと同様に、④イソシアナートは高い反応性を示し、ジイソシアナートとジオールからポリ[C]が合成される。この際、反応系に水が存在すると、[D]ガスが発生することから多孔性材料が得られる。

- (1) [A] から [D] に当てはまる語句を書け。
- (2) 下線①について、縮合反応で副生する水を加熱して系外に除く必要性を説明せよ。
- (3) 下線②について、ポリイミドを合成する次式の X と Y の構造式を書け。



- (4) 下線③について、次式で生成する活性エステル Z の構造式を書け。



- (5) 下線④について、イソシアナートの構造を書き、反応性が高い理由を説明せよ。

II 次の(1)～(5)の問いについて答えよ。

ビニルモノマーの付加重合では、副反応や結合様式により構造欠陥が生じる。酢酸ビニルのラジカル重合では、①ポリマー側鎖にあるメチル基が連鎖移動反応(枝分かれ)を起こすことがある。また、ポリ酢酸ビニルの主鎖には、②頭-頭(あるいは尾-尾)構造が含まれることがわかっている。重合中の副反応は、生長末端の反応性をコントロールすることで抑制可能である(リビング重合)。メタクリル酸メチルの室温付近におけるリビング重合が[A]らにより発見され、③グルーフトランスファー重合と名

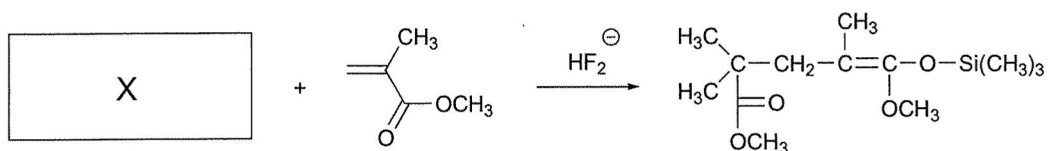
付けられた。一方、カチオン重合性を示すビニルエーテルは、開始剤としてヨウ化水素を用い、生長末端を活性化する触媒として **B** を加えると、<sup>④</sup>理論値に近い分子量のリビングポリマーを得ることができる。

(1) **A** と **B** に当てはまる語句を書け。

(2) 下線①について、ポリ酢酸ビニルからポリビニルアルコールへの変換により枝分かれの存在を確認できる。反応式を示し、この理由を説明せよ。

(3) 下線②について、4つの酢酸ビニルモノマーが繋がった頭-頭(あるいは尾-尾)構造を含む構造を書け。このような結合様式の違いは、ポリビニルアルコールに誘導したのち、高分子反応することで確認できる。どのような反応が考えられるか述べよ。

(4) 下線③について、次式はグループ転スファア重合の開始反応を示している。開始剤 X の構造式を書け。また、触媒として加える HF<sub>2</sub><sup>-</sup>アニオンの役割を述べよ。



(5) 下線④について、[モノマー濃度] / [開始剤濃度] を 100 の条件でイソブチルビニルエーテルの重合を行い、モノマーが完全に消費されたのちに、ナトリウムメトキシドで重合を停止させた。生成するポリマーの理論分子量を算出せよ。なお、各元素の原子量は次の値を用いよ。 H : 1.0 C : 12 O : 16

問題3 無機構造解析・評価 設問すべてについて解答すること。

I 次の(1)～(5)の文章を読み、空欄①から⑳に最も適切な数字または語を答えよ。

- (1) ある物質内で光学的性質が方向に依存するとき、その物質を光学的異方体という。光学的異方体に属する結晶には、光学的一軸性結晶と光学的二軸性結晶がある。六方晶系と①晶系、②晶系に属する結晶は一軸性であり、三斜晶系と③晶系、④晶系に属する結晶は二軸性である。
- (2) ある点(座標の原点など)に対して物体を不変に保つ⑤対称操作には、恒等操作と回転操作、鏡映操作、⑥操作がある。一方、物体を縦や横に平行移動させた後に、その物体が不変に保たれる場合の操作を⑦対称操作とよぶ。
- (3) 複数個の単結晶が結合して一個体をなし、互いに特定の面または軸に関して対称にしたがう位置関係にある場合、この個体を双晶という。⑧に相当する対称面をもつとき、その面を双晶面とよび、⑨に相当する対称軸をもつとき、その軸を双晶軸とよぶ。相転移が成因の双晶(転移双晶)では、相転移の際に晶系が変化しない場合に⑩双晶が形成されることがある。双晶の関係にある二個の単結晶が平面で接する場合、その面を⑪とよぶ。
- (4) 高温で安定なピジョン輝石(空間群をヘルマン・モーガン記号で表すと  $C2/c$  である)を、その安定温度から冷却すると、より低温で安定なピジョン輝石(空間群  $P2_1/c$ )への相転移が起こることがある。これらの高温相と低温相の点群は、ヘルマン・モーガン記号で表すと⑫であり、相転移に際して変化しない。しかし、単位胞中の格子点の数は⑬から1へ減少する。そのため高温相から低温相へ転移したピジョン輝石の結晶内部には⑭区域が形成されることがある。
- (5) 酸化アルミニウム(空間群  $R\bar{3}c$ )の晶系は⑮であり、ブラベー格子は⑯体である。単位格子は⑯体格子だけでなく、⑰格子を採用することがある。この⑰格子では、格子定数の近似値は  $a = 0.48 \text{ nm}$ 、 $c = 1.30 \text{ nm}$  である。一般に⑰格子の格子面は、 $a_1$  軸と  $a_2$  軸、 $c$  軸に  $a_3$  軸を加えた4軸に対する⑱指数 ( $hki|l$ ) を用いて表すことがある。ここで  $a_1$  軸と  $a_2$  軸、 $a_3$  軸は同一平面上にあり、互いに⑲度で交差する。さらに  $h$  と  $k$ 、 $i$  の間には  $h + k + i = \text{⑳}$  の関係がある。

II 次の(1)～(4)の問いについて答えよ。

(1) 下記の図1はある点群の同価位置の場所を表す。この点群の対称要素の配置(図2)を解答用紙に完成せよ。また、この点群のヘルマン・モーガン記号を記せ。

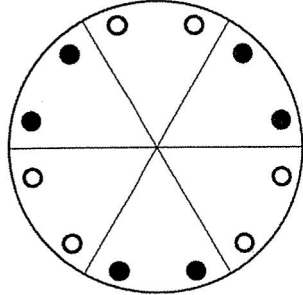


図1 同価点の配置

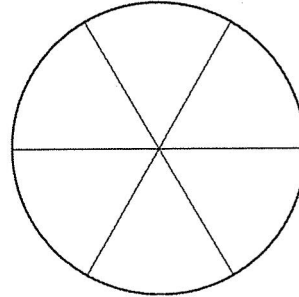


図2 対称要素の配置

(2) 下記の図3は空間群  $P2_1/c$  の同価位置の場所を表し、図4は同じ空間群の対称要素の配置を表す。図3と図4にそれぞれ同価位置と対称要素を追記して、これらの図を解答用紙に完成せよ。

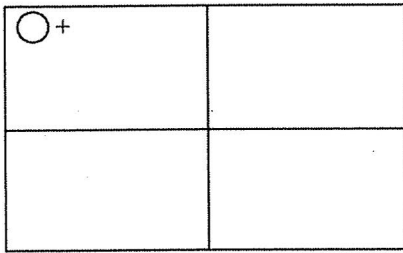


図3 同価点の配置

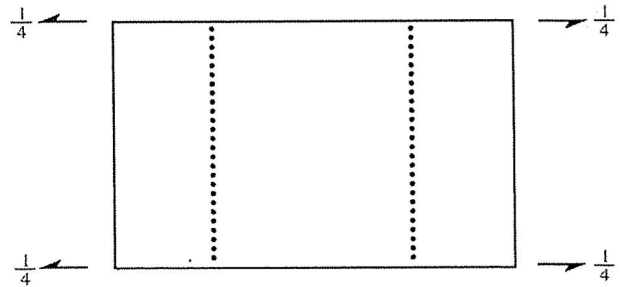


図4 対称要素の配置

(3) 空間群  $P2_1/c$  の単位格子内には複数の同価位置が存在する。そのうちの 하나가  $(x, y, z)$  であるとき、他の同価位置の座標を全て記せ。

(4) 結晶の X 線回折に関する構造因子  $F$  は、単位胞の各原子から散乱される X 線の振幅と位相を表す量で、次の式で定義される。

$$F_{hkl} = \sum_n f_n \exp [2\pi i (hx_n + ky_n + lz_n)]$$

$n$  は独立な原子、 $f_n$  は  $n$  の原子散乱因子、 $(x_n, y_n, z_n)$  は  $n$  の単位胞内の座標、 $h, k, l$  は回折面指数を表す。塩化セシウム結晶の Cs 原子の単位胞内の座標の 하나가  $(0, 0, 0)$  で表される時、塩化セシウム結晶の構造因子を表す式を求めよ。また、特定の  $hkl$  反射の強度が規則的に 0 になる現象に着目して、回折面指数と回折強度の関係について説明せよ。ただし、Cs と Cl の原子散乱因子をそれぞれ  $f_{Cs}$  と  $f_{Cl}$  で表す。

問題4 微分積分・線形代数 設問すべてについて解答すること。

I 行列

$$A = \begin{pmatrix} 1 & -3 & -2 \\ -3 & 6 & 3 \\ 3 & -5 & -2 \end{pmatrix}$$

について、次の(1)~(4)の問いに答えよ。

- (1)  $A$  の固有値を求めよ。
- (2)  $A$  の固有ベクトルを求めよ。
- (3)  $A$  は対角化可能か。対角化できる場合には対角化せよ。
- (4) 3次対称行列  $B$  は、任意の  $\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \in \mathbb{R}^3$  に対して、

$$(x \ y \ z)B \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = p(2x + \sqrt{2}y)^2 + q(x - \sqrt{2}y + \sqrt{3}z)^2 + r(-x + \sqrt{2}y + \sqrt{3}z)^2$$

を満たす。このとき、行列  $B$  の行列式  $|B|$  を  $p, q, r$  を用いて表せ。

II 次の(1)~(3)の問いに答えよ。

- (1) 広義積分  $\int_1^{\infty} \frac{dx}{x^2 + 3}$  の値を求めよ。
- (2) 不定積分  $\int \frac{4x^3 + x^2 + 4x + 3}{(x^2 + 3)^2} dx$  を求めよ。
- (3) 広義積分  $\int_1^{\infty} \left( \frac{k}{x+1} - \frac{4x^3 + x^2 + 4x + 3}{(x^2 + 3)^2} \right) dx$  が収束するように

実数  $k$  の値を定め、そのときの広義積分の値を求めよ。