

2024年度（令和6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8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。

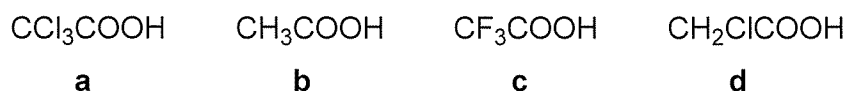
問題番号	出題科目
1	有機化学 Organic chemistry
2	高分子合成 Polymer synthesis
3	無機構造解析・評価 Inorganic structural analysis and characterization
4	微分積分・線形代数 Calculus and linear algebra

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。

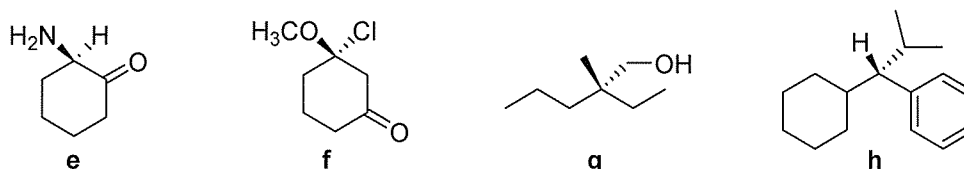
問題1 有機化学 設問すべてについて解答すること。

I 次の(1), (2)の問いについて答えよ。

(1) 次の化合物 **a** ~ **d** を, 酸性の強い順に左から並べよ。

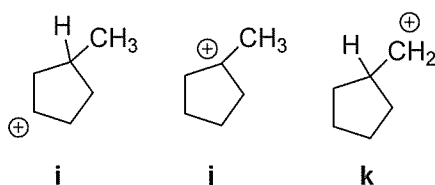


(2) 次のキラルな化合物 **e** ~ **h** について, その立体中心が *R* か *S* かを帰属せよ。

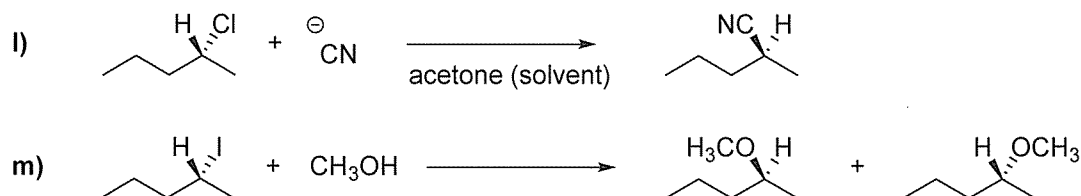


II 次の(1), (2)の問いについて答えよ。

(1) 次にあげるカルボカチオン **i**, **j**, **k** を安定性が高い順に左から並べよ。

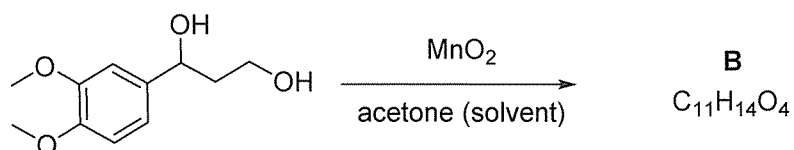
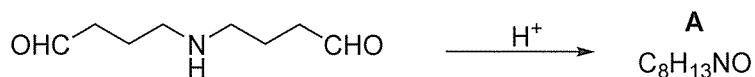


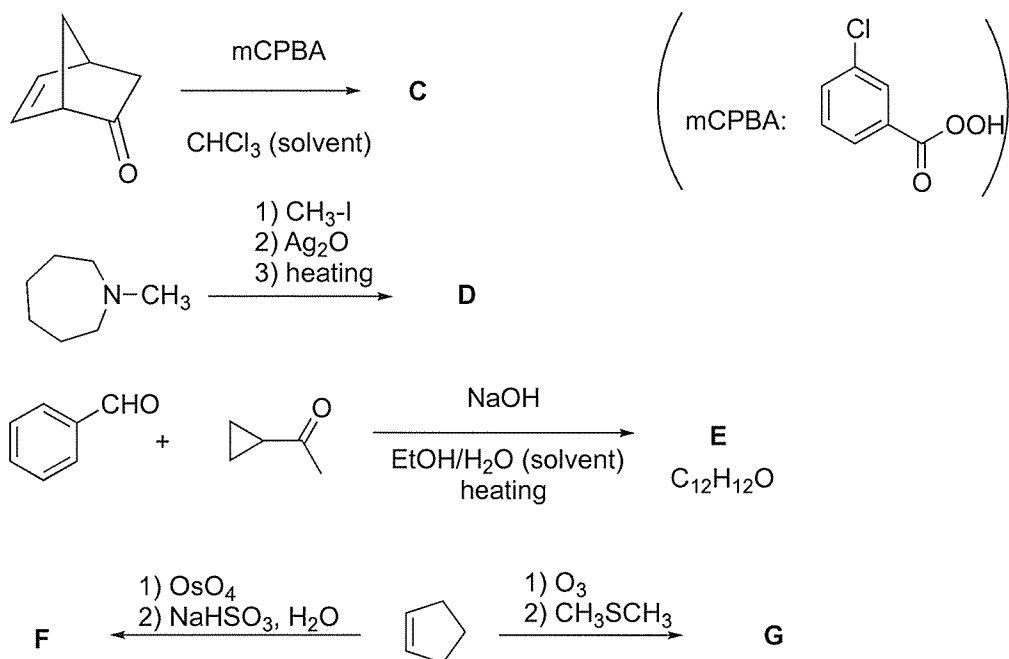
(2) 次の実験結果 **l)** および **m)** の立体化学の違いを, 反応機構に基づいて説明せよ。



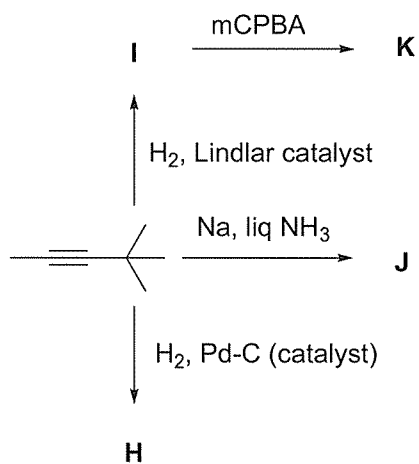
III 次の(1), (2)の問いについて答えよ。

(1) 次の反応の主生成物 **A** ~ **G** の構造式を示せ。なお, **E** および **F** は立体化学 (*cis*, *trans*, *E*, *Z* など) がわかるように記載せよ。光学異性体については考えなくてよい。





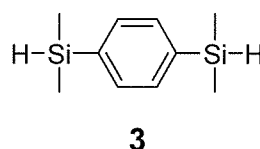
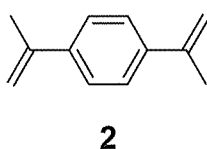
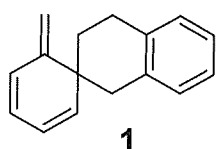
(2) 次の反応の主生成物 **H** ~ **K** の構造式を示せ。なお、**I**, **J** および **K** は立体化学 (*cis*, *trans*, *E*, *Z* など) がわかるように記載せよ。光学異性体については考えなくてよい。



問題 2 高分子合成 設問すべてについて解答すること。

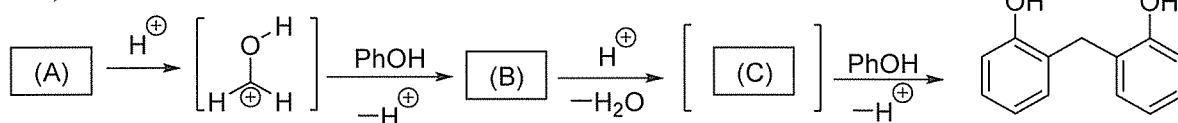
I 次の (1) ~ (6) の反応や重合により得られる化合物の化学構造を書け。ただし、高分子化合物の末端構造は書かなくてよい。

- (1) ポリエチレンテレフタレートと過剰量のエチレングリコールとのエステル交換反応
- (2) (1) で得られた化合物と 1,4-フェニレンジイソシアネートとの重付加反応
- (3) プロピレンオキシドと二酸化炭素との交互共重合反応
- (4) ポリビニルアルコールと *n*-ブチルアルデヒドとの反応
- (5) 単量体 **1** のラジカル開環重合
- (6) 単量体 **2** と **3** とのヒドロシリル化反応による重付加反応

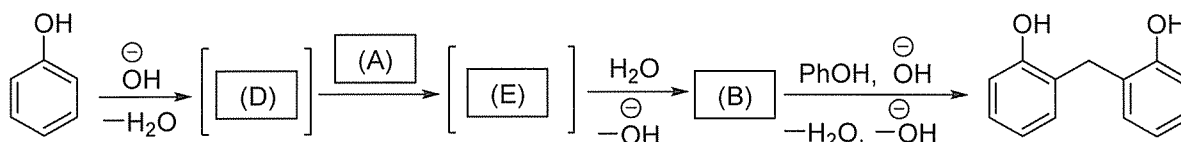


II フェノール樹脂を合成する付加縮合に関して、酸触媒 (route 1) と塩基触媒 (route 2) による素反応の機構を以下に示した。□(A) ~ □(E) に当てはまる適切な化合物もしくは反応中間体の化学構造を書け。

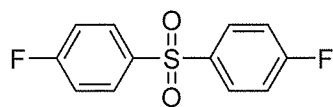
(route 1)



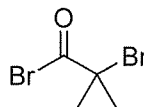
(route 2)



III ポリ(アクリル酸メチル) とポリスルホンからなる ABA トリブロック共重合体の合成を次の通り行った。まず、単量体 **4** とやや過剰のビスフェノール A との □(F) 反応により両末端にフェノキシ基を有するポリスルホンを合成した。このポリスルホン化合物 **5** と反応させることにより、両末端が官能基化された高分子を得た。この両末端を開始点として、□(G) を触媒として用いたアクリル酸メチルの □(H) 重合によりトリブロック共重合体を合成した。□(H) 重合はリビングラジカル重合の一種である。次の (1), (2) の問いについて答えよ。



4



5

- (1) と に当てはまる適切な語句, に当てはまる適切な化合物を答えよ。
 (2) トリブロック共重合体の化学構造を, ブロック間の連結基や末端基の構造も含めて正確に書け。

IV 次の (1), (2) の問いについて答えよ。

- (1) ポリ塩化ビニルの熱分解が塩化水素の脱離を伴い進行した。生成する高分子化合物の化学構造を書け。末端構造は書かなくてよい。
 (2) (1) の熱分解反応を途中で止めたところ未反応部位が存在し, 生成高分子の元素分析の質量パーセントは, 炭素:72%, 塩素:21%となった。この時の熱分解の反応率(%)を答えよ。原子量は C : 12, Cl : 35 を用いよ。

V 末端基構造が未知のポリ(メタクリル酸メチル)の MALDI-TOF-MS 測定を行ったところ, 分子量関連ピークの質量電荷比 m/z の Na イオン付加体($[M+Na]^+$)が, (a) 1045, (b) 1043, (c) 1001, (d) 999 に観察された。(a)と(b)のピーク強度は(c)と(d)に比べて高かった。必要であれば, 原子量は C : 12, H : 1, O : 16, Na : 23 を用い, 次の (1) ~ (4) の問いについて答えよ。

- (1) 4つの m/z の値について, (a)と(b)の差および(c)と(d)の差は $m/z = 2$ である。これは重合反応の停止反応の違いに起因する。この高分子化合物を合成した際の重合活性種の種類と停止反応の名称を答えよ。
 (2) $^1\text{H NMR}$ 測定を行ったところ, 5~7 ppm と 7~8 ppm に末端構造に由来する積分比の小さいピークが観察された。それぞれのピークの由来となる官能基を答えよ。
 (3) 4つの m/z のうち, (a)と(c)の差および(b)と(d)の差は $m/z = 44$ である。これは重合反応の開始種の違いに起因する。このことを開始剤の反応を示し, 説明せよ。
 (4) 以上の考察を踏まえて, (a)~(d)に相当する化学構造をそれぞれ書け。なお, 両末端基の構造や重合度も明記せよ。Na⁺は書かなくてよい。

(3) ド・ブロイは“粒子と波の二重性”は光に対してのみならず、万物に成立する普遍的な法則と考えた。つまり、物質波という概念を導入し、そこでは、問Ⅱ(2)で導出した波長 λ は物質波としての波長(ド・ブロイ波長)と見なされる。ところで、電子回折実験には通常、数100 kVで加速された電子を用いる。100 kVで加速された電子のド・ブロイ波長のおよその値を下記の㉠~㉣から選び、記号で答えよ。なお、プランク定数は $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$ 、電子の質量は $m = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$ 、100 kVで加速された電子のエネルギーは $E = 100 \text{ keV} = 1.60 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2}$ とする。計算上必要なら、 $\sqrt{2} = 1.41$ 、 $\sqrt{3} = 1.73$ 、 $\sqrt{5} = 2.24$ を用いよ。

- ㉠ $2.4 \times 10^{-6} \text{ m}$ ㉡ $2.4 \times 10^{-9} \text{ m}$ ㉢ $2.4 \times 10^{-12} \text{ m}$ ㉣ $3.2 \times 10^{-6} \text{ m}$
 ㉤ $3.2 \times 10^{-9} \text{ m}$ ㉥ $3.2 \times 10^{-12} \text{ m}$ ㉦ $3.9 \times 10^{-6} \text{ m}$ ㉧ $3.9 \times 10^{-9} \text{ m}$
 ㉨ $3.9 \times 10^{-12} \text{ m}$

(4) 図1は3次元実格子の2次元断面である。図1の実格子に対する逆格子を $hk0$ 面に関して解答紙に記せ。逆格子点間の距離の比や方向に注意しながら適当な大きさで丁寧に記載すること。また、最低でも逆格子基本ベクトルの大きさの3倍まで記載すること。加えて、記載した逆格子には逆格子基本ベクトル \vec{a}^* 、 \vec{b}^* 、 \vec{c}^* を図1の実格子基本ベクトルの書き方に倣って記入し、すべての逆格子点に $l=0$ の場合の指数 $hk0$ を記せ。このとき、原点に指数000を必ず記載すること。

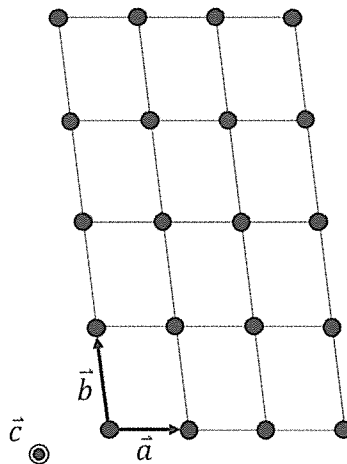


図1 3次元実格子の断面

(5) 図2の逆格子の断面を丁寧に解答用紙に書き写し、逆格子点210が回折条件を満たした場合のエバルト (Ewald) の作図をせよ。図中には入射波の波数ベクトル \vec{k}_0 と散乱波の波数ベクトル \vec{k} 、および散乱ベクトル \vec{q} を線と矢印で示すとともにエバルト球の円弧も示せ。また、これらに対して適切な位置に記号 \vec{k}_0 , \vec{k} , \vec{q} , および回折角 2θ を記入せよ。なお、入射波の波長 λ の逆数の大きさは逆格子に対して図2の右上の程度とする。

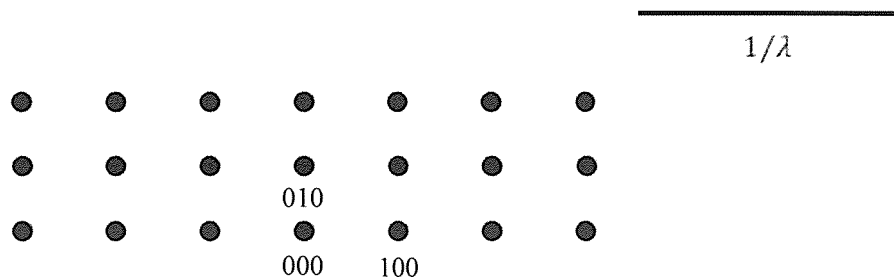


図2 逆格子断面

(6) X線回折実験におけるブラッグ・ブレンターノ光学系について、下記のカッコ内の語句を使って、その動作や特徴を述べよ。なお、下記の語句の使用順および使用回数は任意とする。

(X線発生源、試料、検出器、 2θ 、 θ 、試料と検出器の距離、照射面積)

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 2変数関数

$$f(x, y) = \sqrt{\frac{2 - x^2 - y^2}{2 + x^2 + y^2}}$$

について (1)~(4) の問いに答えよ。

- (1) 偏導関数 $\frac{\partial f}{\partial x}$ を求めよ。
- (2) グラフ $z = f(x, y)$ の点 $\left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{\sqrt{3}}{3}\right)$ における接平面の方程式を求めよ。
- (3) 定積分 $\int_0^1 \frac{2-t}{\sqrt{4-t^2}} dt$ の値を求めよ。
- (4) $D = \{(x, y) \in \mathbb{R}^2 \mid x^2 + y^2 \leq 1, y \geq 0\}$ としたとき、
重積分 $\iint_D f(x, y) dx dy$ の値を求めよ。

II 実数 a を成分に含む n 次正方行列 A_n ($n \geq 2$) は

- (i, i) 成分は 1 ($i = 1, 2, \dots, n$)
- $(j+1, j)$ 成分は 2 であり (j, n) 成分は $(-1)^{n-j} a$ ($j = 1, 2, \dots, n-1$)
- 上記以外の成分はすべて 0

という条件を満たす行列とする。すなわち

$$A_n = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & (-1)^{n-1} a \\ 2 & 1 & 0 & 0 & \cdots & 0 & (-1)^{n-2} a \\ 0 & 2 & 1 & 0 & \cdots & 0 & (-1)^{n-3} a \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \ddots & \ddots & 0 & a \\ \vdots & & & \ddots & \ddots & 1 & -a \\ 0 & \cdots & \cdots & \cdots & 0 & 2 & 1 \end{pmatrix}$$

である。このとき (1)~(5) の問いに答えよ。

- (1) $n = 3, a = 1$ のとき、連立 1 次方程式 $A_3 \mathbf{x} = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$ の解 $\mathbf{x} \in \mathbb{R}^3$ を求めよ。
- (2) $n = 4, a = 1$ のとき、行列式 $|A_4|$ を求めよ。
- (3) $n \geq 3$ のとき、行列式 $|A_n|$ を、 $|A_{n-1}|$, n および a を用いて表せ。
- (4) 行列式 $|A_n|$ を、 n と a とを用いて表せ。
- (5) 連立 1 次方程式 $A_n \mathbf{x} = \mathbf{0}$ が非自明な解を持つとき、 a を n を用いて表せ。