

2023 年度（令和 5 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

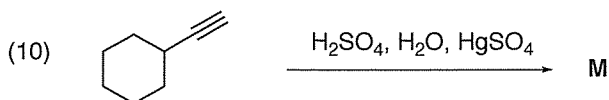
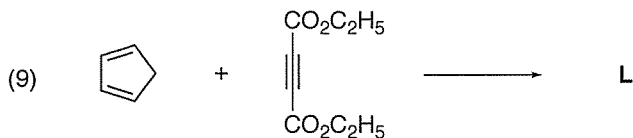
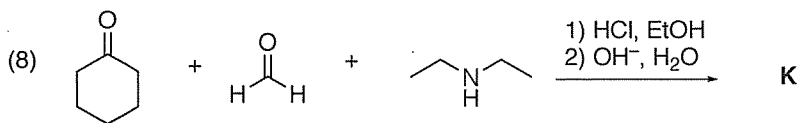
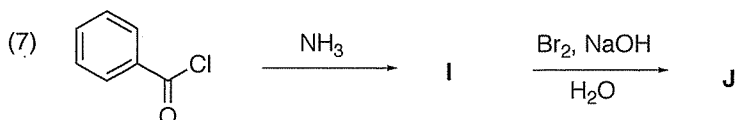
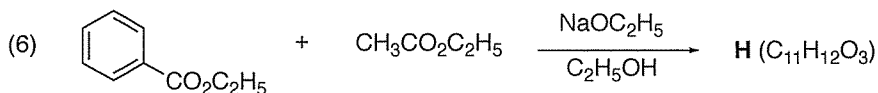
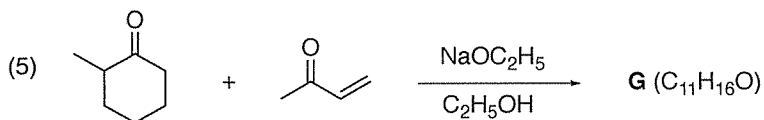
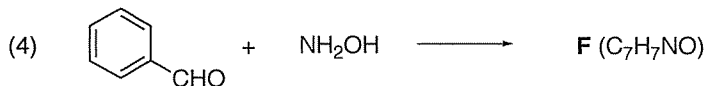
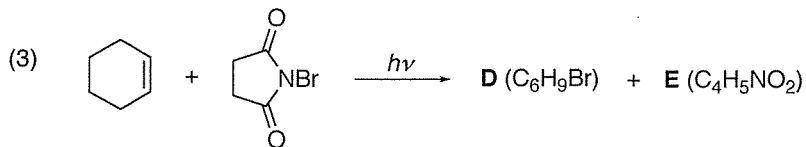
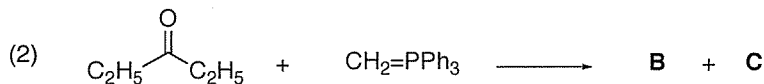
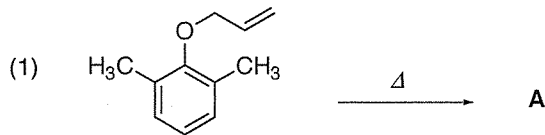
1. 試験開始の指示があるまで、この問題冊子を開いてはいけません。
2. 問題は、1 ページから 6 ページまであります。解答用紙は、2 枚あります。ページの脱落等に気付いたときは、手をあげて監督者に知らせてください。
3. 下記表の問題番号 1 から 4 の中から 2 題を解答してください。1 題につき解答用紙 1 枚を使用して解答してください。解答用紙の追加配付はありません。

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

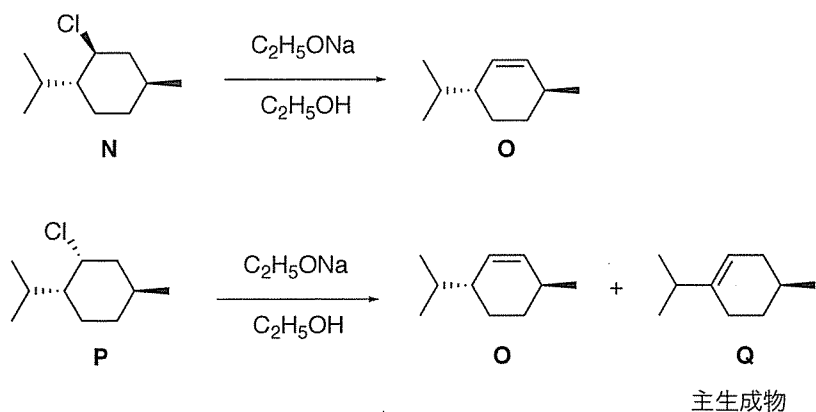
4. 監督者の指示に従って、問題番号、志望プログラム及び受験番号を 2 枚の解答用紙の該当欄に必ず記入してください。
5. 計算用紙は、問題冊子の白紙ページを利用してください。
6. 解答用紙の裏にも解答を記入する場合には、表と上下を逆にして記入してください。
7. 机の上には、受験票、黒の鉛筆・シャープペンシル、消しゴム、鉛筆削り及び時計（計時機能だけのもの）以外の物を置くことはできません。
8. コンパス及び定規等は、使用できません。
9. 時計のアラーム（計時機能以外の機能を含む。）は、使用しないでください。
10. スマートフォン、携帯電話、ウェアラブル端末等の音の出る機器を全て机の上に出し、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 次の各反応(1)から(10)の生成物 **A** から **M** の構造式を記せ。



II 化合物 **N** はエタノール中でナトリウムエトキシドと反応して、単一の生成物として化合物 **O** を与えた。一方、化合物 **P** を用いて同様の反応を行うと、化合物 **O** と化合物 **Q** の混合物が得られた。分子模型を立体構造がわかるように図示し、反応機構に基づいてこれらの事実を説明せよ。

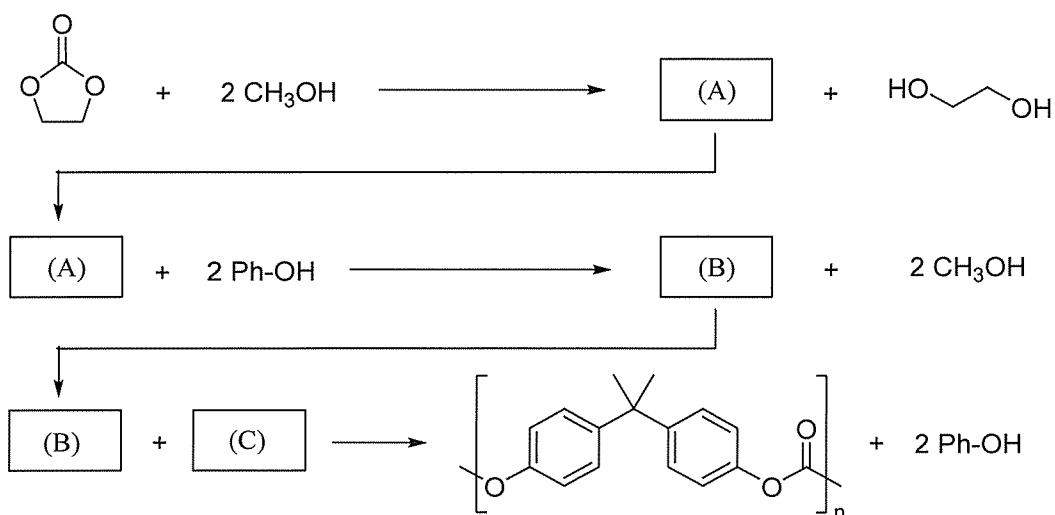


III 1,3-ブタジエンの高温における臭素化では、3,4-ジブromo-1-ブテンと1,4-ジブromo-2-ブテンが10:90の割合で生成した。一方、低温における反応ではこの比は60:40になった。この理由を反応機構に基づいて説明せよ。

IV 芳香族求核置換反応においては、一般に最も開裂しにくい炭素-ハロゲン結合を有するフッ化物が一番反応性に富んでいる。例えば、1-フルオロ-2,4-ジニトロベンゼンとアミンの反応は、1-クロロ-2,4-ジニトロベンゼンより速く進む。この理由を反応機構に基づいて説明せよ。

問題2 高分子合成 設問すべてについて解答すること。

I 縮合系高分子の合成に関して、次の(1)～(3)の問いについて答えよ。



(1) (A), (B), (C) に当てはまる化学構造を書け。なお、Ph はフェニル基を示している。

(2) この合成法は、ポリカーボネートの一般的な合成法に比べて利点がある。その利点について簡単に説明せよ。

(3) (C) の二ナトリウム塩とテレフタル酸ジクロリドとの界面重縮合により得られるポリマーの化学構造を書け。

II ラジカル重合に関して、次の(1)～(4)の問いについて答えよ。

(1) 過酸化ベンゾイル(BPO)と2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)は熱分解によりラジカルが生じる。これらの反応スキームをそれぞれ示せ。

(2) AIBN は BPO に比べてラジカル重合の開始剤効率が低い。この理由を AIBN より生じるラジカルの反応を一つあげて説明せよ。

(3) AIBN を開始剤に用いたラジカル重合を 60°C と 70°C で行ったとき、モノマーの消費速度が速い方はどちらの温度かを答えよ。また、得られる高分子の分子量が低くなる方はどちらの温度かを答えよ。さらに、各々の理由を説明せよ。なお、解重合は無視できるものとする。

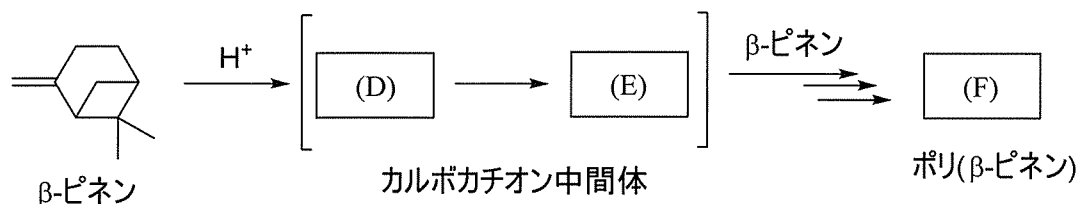
(4) ラジカル重合を無溶媒で行うと、重合後期に系の粘度が増加する。このときに、重合速度が増大するゲル効果が観察される理由を説明せよ。

III 天然物由来の高分子に関して、次の(1)～(3)の問いについて答えよ。

(1) ポリイソプレンには4つの異性体がある。その化学構造をすべて書け。なお、頭一尾結合の違いは4つの異性体の中を含めない。

(2) (1)の4つの異性体の中で、ゴムの木の樹液に含まれる主成分はどれか。物質名で答えよ。また、これにゴム弾性を与えるために必要な試薬と反応について簡単に説明せよ。

(3)  $\beta$ -ピネンは植物由来のモノテルペン的一种であり、そのカチオン開環重合はカルボカチオンの異性化を経て進行する。、、に当てはまる化学構造を書け。



IV 高分子のキャラクタリゼーションに関して、次の(1)、(2)の問いについて答えよ。

未知の高分子 X に対して解析を行ったところ、次の(a)～(c)の結果が得られた。必要であれば、次の値を用いよ。 原子量 H : 1.0 C : 12 Na : 23

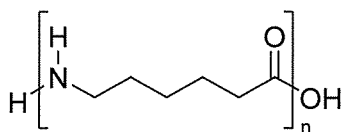
(a) 元素分析測定から炭素と水素のみからなることが分かった。

(b)  $^1\text{H}$  NMR 測定から、脂肪族と芳香族領域に 3 : 5 の積分比で繰り返し単位に相当するシグナルが観察された。

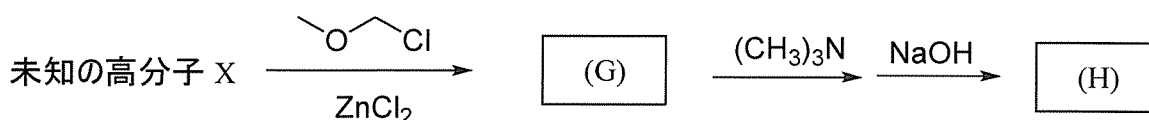
(c) MALDI-TOF-MS 測定から、高分子 X の低分子量成分として分子量関連ピークの質量電荷比  $m/z$  の Na イオン付加体  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  が 601, 705, 809 に観察された。

(1) 未知の高分子 X の化学構造を、例にならって両末端基も含めて書け。末端構造には異性体が存在するが、そのうち一つの化学構造を記述せよ。さらに、記述した高分子を合成する開始剤を答えよ。

(例)



(2) 未知の高分子 X を下記のスキームの通り高分子反応させた。とに当てはまる化学構造を書け。末端基の化学構造は示さなくてよい。なお、は強塩基性陰イオン交換樹脂の化学構造である。



**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。

炭素の持つ性質に関する以下の説明について、① から ⑧までの空欄に適切な語句、記号、数式または数値を記入せよ。ただし、解答には他の問題も含め、問題文、解答に使われている語句、記号、数式または数値を使用してもよい。また、(1) から (6) の設問に答えよ。

ダイヤモンドは、炭素原子単元素からなる物質で最外殻電子  個が共有結合し、天然で最も硬くて強固な物質になっている。最近接原子数 (配位数) は、 個で、構造としては、7つの結晶系のうち、立方晶系に属する。立方晶系には、さらに3種類のブラベー格子、すなわち、、、 があり、ダイヤモンド構造は、2組の同じ原子からなる立方格子を対角線長さの  だけずらした構造であるのが特徴である。単位格子に原子が占める割合 (充填率) は34%で、最密充填構造の  や六方最密格子が示す  %よりはるかに小さい。

(1) 7つの結晶系について、立方晶系のほか6つを記せ。

(2) 立方晶の格子定数を  $a$  とするとき、面指数  $(h \ k \ l)$  の面間隔  $d$  と格子定数との関係式を記せ。

また、立方晶の  $(h_0 \ k_0 \ l_0)$  面と  $(h_1 \ k_1 \ l_1)$  面とのなす角を  $\varphi$  とするとき、角度  $\varphi$  と面指数との関係式を記せ。

(3) ある立方晶系の格子定数を  $a$  とし、この格子の基本ベクトルが、 $\vec{a}_1 = \left(\frac{a}{2} \ \frac{a}{2} \ 0\right)$ 、 $\vec{a}_2 =$

$\left(\frac{a}{2} \ 0 \ \frac{a}{2}\right)$ 、 $\vec{a}_3 = \left(0 \ \frac{a}{2} \ \frac{a}{2}\right)$  で示されるとき、それぞれの逆格子ベクトル  $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$  を求めよ。

(4) 逆格子ベクトルが  $\vec{G} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$  で表されるとき、面指数  $(h \ k \ l)$  の面間隔  $d$  との関係式を求めよ。ただし、導出過程も記すこと。

(5) 結晶のX線回折において、単位格子内の原子からの散乱波の振幅は、原子  $j$  の散乱因子  $f_j$ 、原子位置  $(x_j \ y_j \ z_j)$ 、回折面指数を  $(h \ k \ l)$ 、単位格子の原子の数を  $n$  とすると

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^n f_j \exp [2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)]$$

を用いて算出できる。 $f_j$  は原子の種類に依存する。この  $F$  を結晶構造因子と呼ぶ。ダイヤモンドの原子の位置座標は、 $(0 \ 0 \ 0)$ 、 $(1/2 \ 1/2 \ 0)$ 、 $(1/2 \ 0 \ 1/2)$ 、 $(0 \ 1/2 \ 1/2)$ 、 $(1/4 \ 1/4 \ 1/4)$ 、 $(3/4 \ 3/4 \ 1/4)$ 、 $(3/4 \ 1/4 \ 3/4)$ 、 $(1/4 \ 3/4 \ 3/4)$  である。炭素原子からの原子散乱因子  $f_c$  としたときの  $|F_{hkl}|^2$  を計算せよ。

(6) ダイヤモンドの粉末 X 線回折パターンについて、消滅則を説明せよ。また、観測できる面指数を  $2\theta$  の小さい順に 3つ求めよ。

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つの $3 \times 3$ 行列 $A = \begin{pmatrix} 1 & 0 & -1 \\ 0 & 3 & -2 \\ 2 & 1 & -3 \end{pmatrix}$ ,  $B$ を使って,

線形写像 $f: \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}^3$ ,  $g: \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}^3$ を

$$f(\mathbf{x}) = A\mathbf{x}, \quad g(\mathbf{x}) = B\mathbf{x} \quad (\mathbf{x} \in \mathbb{R}^3)$$

と定める。合成写像 $f \circ g$ が

$$\text{すべての } \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \in \mathbb{R}^3 \text{ に対して } (f \circ g) \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x - y \\ 2y + 2z \\ x + z \end{pmatrix}$$

となるとき, 次の(1)~(5)の問いに答えよ。

- (1) 逆行列 $A^{-1}$ を求めよ。
- (2) 行列 $B$ を求めよ。
- (3) 核 $\text{Ker}(g) = \{\mathbf{x} \in \mathbb{R}^3 \mid g(\mathbf{x}) = \mathbf{0}\}$ の基底を与えよ。
- (4) 像 $\text{Im}(g) = \{g(\mathbf{x}) \mid \mathbf{x} \in \mathbb{R}^3\}$ の次元 $\dim(\text{Im}(g))$ を求めよ。

(5)  $\mathbf{v}_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ ,  $\mathbf{v}_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$ ,  $\mathbf{v}_3 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ としたとき

$$\begin{pmatrix} g(\mathbf{v}_1) & g(\mathbf{v}_2) & g(\mathbf{v}_3) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{v}_1 & \mathbf{v}_2 & \mathbf{v}_3 \end{pmatrix} C$$

を満たす行列 $C$ を求めよ。

II 0ではない定数 $k$ を使って定まる関数 $f(x, y) = (x^3 - 3x^2 + k)e^{-y^2}$ について, 次の(1)~(3)の問いに答えよ。

- (1)  $f(x, y)$ の停留点をすべて求めよ。
- (2)  $f(x, y)$ が極大値をもつ $k$ の範囲を求め, そのときの極大値を求めよ。
- (3)  $f(x, y)$ の極値がただ1つであるための必要十分条件を,  $k$ を用いて表せ。