

2026 年度（令和 8 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

（生命・物質化学プログラム、ソフトマテリアルプログラム、環境セラミックスプログラム）

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

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 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 を

$$f(x, y) = y(2x - y)^2 + 3y^3 - 4y$$

とおく。このとき、次の (1) ~ (3) の問いに答えよ。

- (1) 関数 f の停留点を求めよ。
- (2) 関数 f の極値とそのときの (x, y) を求めよ。
- (3) $\mathbb{R}^2$ の部分集合 D を

$$D = \{(x, y) \in \mathbb{R}^2 \mid -2 \leq 2x - y \leq 2, 0 \leq y \leq 1\}$$

で定める。 D における関数 f の最大値と最小値を求めよ。

II 3次正方行列 A を $A = \begin{pmatrix} -2 & 1 & 1 \\ 1 & -2 & 1 \\ 1 & 1 & -2 \end{pmatrix}$ とし、線形写像 $f: \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}^3$ を $f(\boldsymbol{x}) = A\boldsymbol{x}$ ($\boldsymbol{x} \in \mathbb{R}^3$) で定める。このとき、次の (1) ~ (5) の問いに答えよ。

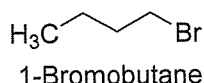
- (1) A の固有値を求めよ。
- (2) f の核 $\text{Ker}(f) = \{\boldsymbol{x} \in \mathbb{R}^3 \mid f(\boldsymbol{x}) = \mathbf{0}\}$ の基底を与えよ。
- (3) $\text{Ker}(f)$ の直交補空間 $\text{Ker}(f)^\perp$ の基底を与えよ。
- (4) A を対角化する直交行列 P を与えよ。
- (5) n を正の整数とする。 A^n を求めよ。

問題2 有機化学 設問すべてについて解答すること。

I 次の(1)～(3)の問いについて答えよ

(1) 1-Bromobutaneに対して下記の反応条件AまたはBで反応を行うと異なる主生成物が得られる。

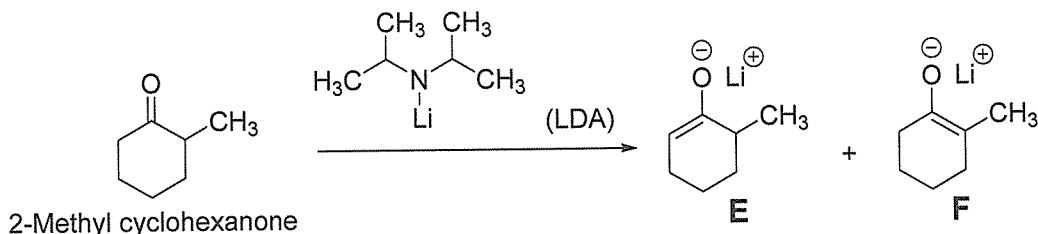
反応条件AまたはBの主生成物の構造式を示し、異なる主生成物が得られる理由を記せ。



反応条件 A: $\text{NaOC}(\text{CH}_3)_3$, $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$

反応条件 B: NaOCH_3 , CH_3OH

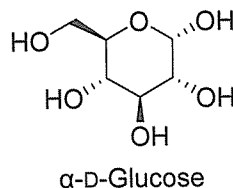
(2) 2-Methyl cyclohexanoneに対して, Lithium diisopropylamide (LDA) と下記の条件で反応させると, 反応条件CではエノラートEが主に生成し, 反応条件DではエノラートFが主に生成する。この理由について説明せよ。



反応条件 C: -78°C で2-Methyl cyclohexanoneを過剰のLDAに加える

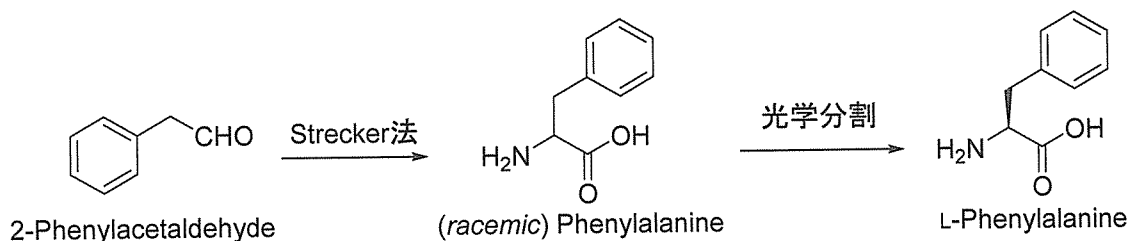
反応条件 D: 25°C で過剰の2-Methyl cyclohexanoneにLDAを加える

(3) 純粋な α -D-Glucoseを水に溶かして比旋光度を測定すると $+112$ を示すが, 数時間後にその水溶液の比旋光度を再度測定すると $+80$ に変わっていた。比旋光度が変化した理由を説明せよ。



II 以下に示すように2-Phenylacetaldehydeから光学分割を経て純粋なL-Phenylalanineが合成できる。

次の(1), (2)の問いについて答えよ。



(1) Strecker法として適切な反応条件を次のa~dから選べ。a~dの1)～3)は反応順を示す。

a: 1) KCN , 2) H^+ , H_2O

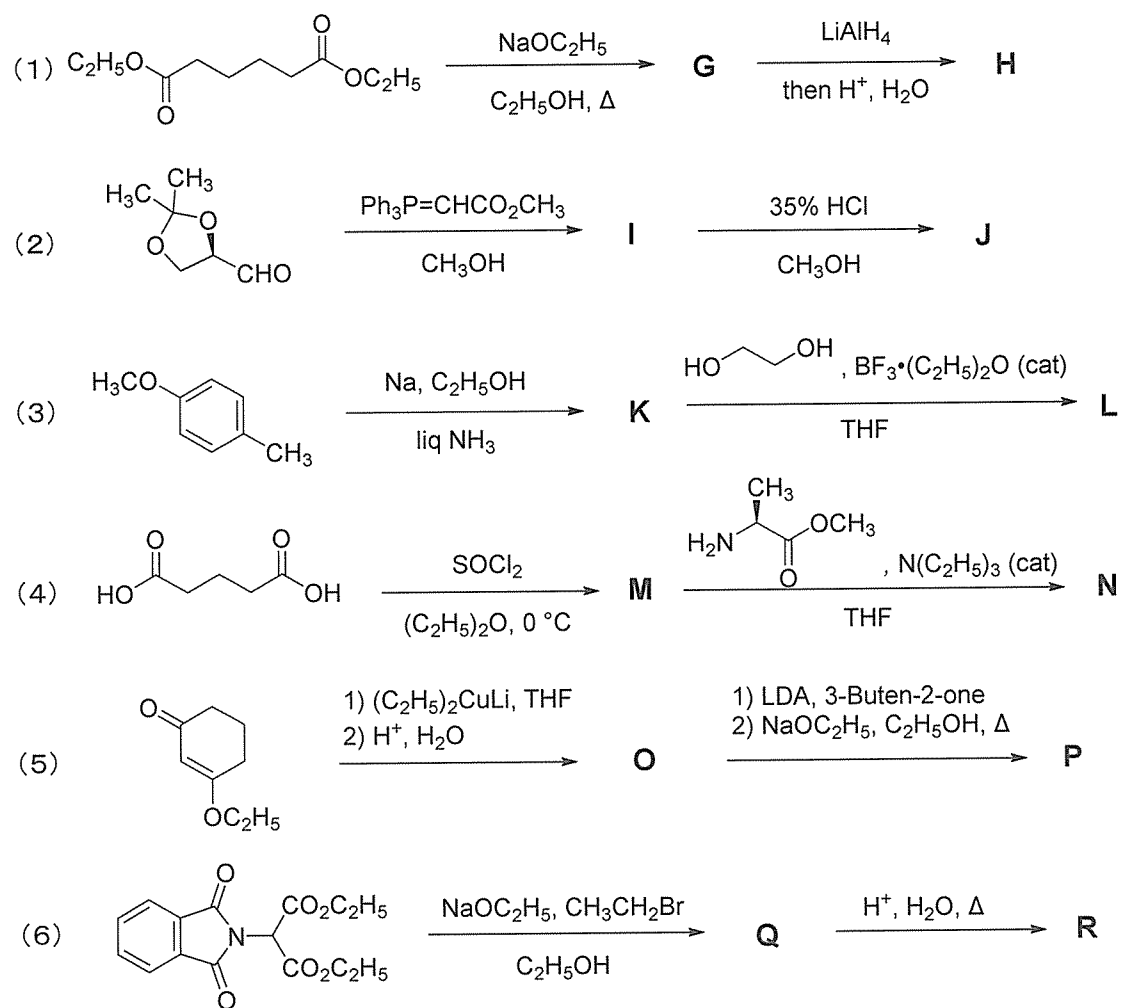
b: 1) KOH , CO_2 , 2) NH_3 , 3) H^+ , H_2O

c: 1) NH_3 , 2) HCN , 3) H^+ , H_2O

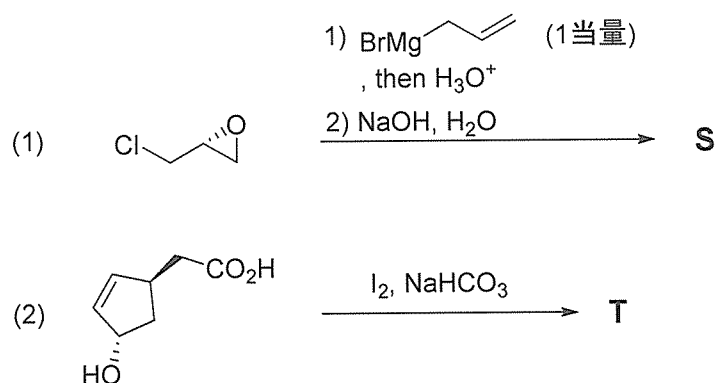
d: 1) HCO_2H , CH_3NH_2 , 2) H^+ , H_2O

(2) L-PhenylalanineをIUPAC規則に基づいて立体化学を含めて命名せよ。

Ⅲ 次の(1)～(6)の反応の主生成物**G**から**R**の構造式を示せ。主生成物に不斉炭素を含む場合は、くさび形表記で明確に記すこと。



Ⅳ 次の(1), (2)の反応について反応機構および主生成物の構造を示せ。反応機構は電子の流れを矢印で示し、化合物中に不斉炭素を含む場合は、くさび形表記で明確に記すこと。



問題3 高分子合成

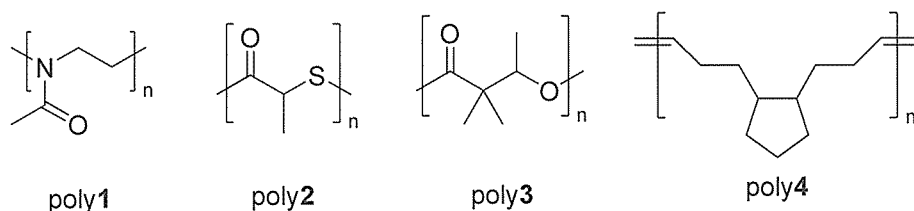
設問すべてについて解答すること。

I 付加重合に関して次の(1)～(4)の問いについて答えよ。

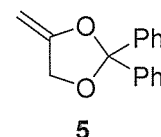
- (1) アクリル酸 4-ヒドロキシブチルの化学構造式を書け。この化合物の重合法としてアニオン重合(付加重合)が適さない理由を説明せよ。
- (2) 乳化重合に最も良く用いられる開始剤は次の a)～c)のうちどれか。一つ選び a)～c)の記号で答え、その化学構造式を書け。また、その開始剤が乳化重合に使用される理由を、他の二つの開始剤の性質と比較し説明せよ。
 a) 2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)
 b) 過酸化ジ-*tert*-ブチル
 c) 過硫酸カリウム
- (3) 平衡重合は低温より高温の方が進行しにくい。この理由をギブズの自由エネルギー変化の式を用いて説明せよ。
- (4) エチレンとプロピレンとの交互共重合反応を進行させることは困難である。一方で、別の単量体を用いて、その交互共重合体と同一の化学構造の高分子化合物を合成することは可能である。その合成経路を化学式を用いて説明せよ。

II 開環重合に関して次の(1)、(2)の問いについて答えよ。

- (1) 高分子化合物 poly1～poly4 は開環重合により合成される。単量体 1～4 の化学構造式を書け。



- (2) 右に示した単量体 5 はラジカル開始剤を用いることにより脱離反応を伴いながら重合反応が進行し、ポリケトン(poly5)が得られる。得られるポリケトン(poly5)と脱離成分の化学構造式を書け。また、ラジカル開始剤を $R\cdot$ とし、電子の流れを矢印で示し、重合反応機構を書け。



III 逐次重合に関して次の(1)、(2)の問いについて答えよ。

- (1) アジピン酸ジクロリドとやや過剰量(モル比)の 1,4-ブタンジオールを反応させた。得られた生成物を 1,4-フェニレンジイソシアナートと反応させて得られる高分子化合物の化学

構造式を書け。末端基構造は書かなくてよい。

- (2) リンゴ酸 ($C_4H_6O_5$) はヒドロキシ酸 (ヒドロキシカルボン酸) の一種である。ポリリンゴ酸の繰り返し単位は二つの構造異性体が存在する。二種類の化学構造式を書け。

IV 高分子反応に関して次の (1), (2) の問いについて答えよ。

- (1) ポリスチレンに塩化亜鉛存在下でクロロメチルメチルエーテルを反応させ高分子化合物 **poly6** を合成した。**poly6** とトリメチルホスフィン (PMe_3) を反応させ高分子化合物 **poly7** を合成した。**poly6** と **poly7** の化学構造式を書け。
- (2) 炭素と水素、酸素から構成される高分子化合物を触媒存在下でメタノールを反応試薬として用いて分解させたところ、化合物 A (分子量 194) と化合物 B (分子量 62) が得られた。化合物 A を分析したところ、赤外分光法で 1730 cm^{-1} に吸収が、 $^1\text{H NMR}$ 測定からは 8.0 ppm と 4.0 ppm 付近にシングレットのシグナルが観察された。化合物 A と化合物 B の化学構造式と化合物の名称を答えよ。

問題4 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)～(3)の問いについて答えよ。

(1) 表1は無機固体物質の測定に対する回折法と分光法の特徴をまとめたものである。①～⑥の欄について、それぞれA群～C群のすべての語句を回折法と分光法のいずれかに割り振り、表を完成させよ。解答は、①：○○○，△△△ ②：□□□ ③：・・・・，のように記すこと。なお、①～⑥には一つ以上の語句が必ず入る。

表1

	回折法	分光法
有効な評価対象	① (A群から選択)	② (A群から選択)
結晶構造評価でわかる情報	③ (B群から選択)	④ (B群から選択)
非晶質試料に対する測定の有用性	⑤ (C群から選択)	⑥ (C群から選択)

A群：元素種，格子定数，電子状態，原子座標

B群：平均構造，局所構造

C群：高い，高くない

(2) 下記の文章の①～⑧の括弧に当てはまる語句を下の四角の枠内から選び，答えよ。

分光法の内，赤外分光とラマン分光は分子や固体の振動モードを調べるための補完的な方法であり，両者は共に（ ① ）や（ ② ）などに関する情報を与えるが，赤外分光が（ ③ ）スペクトルである一方で，ラマン分光は（ ④ ）スペクトルである。赤外分光では（ ⑤ ）が変化する振動モードが検出され，ラマン分光では（ ⑥ ）が変化する振動モードが検出される。また，赤外分光では入射光として赤外光が用いられ，ラマン分光では一般に（ ⑦ ）から（ ⑧ ）の波長領域の電磁波が入射光として使われる。

化学組成，化学結合，対称性，発光，散乱，共鳴，吸収，
電気双極子モーメント，磁気双極子モーメント，反射率，透過率，分極率，
ガンマ線，X線，可視光，赤外光，マイクロ波

(3) 回折において，入射波の波数ベクトルを $\vec{k}_0$ ，散乱波の波数ベクトルを $\vec{k}$ とし，入射電磁波の波長を λ とすると， $|\vec{k}_0| = |\vec{k}| = 1/\lambda$ と定義される。 $\vec{k}_0$ と $\vec{k}$ の成す角を 2θ としたとき，散乱ベクトル $\vec{q} (= \vec{k} - \vec{k}_0)$ と逆格子ベクトル $\vec{g}_{hkl}$ を用いて，ブラッグの条件 $\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$ を導出する過程を記せ。

II 純粋なジルコニア (ZrO_2) は室温では単斜晶系の結晶構造をもち，1225 K から 1450 K で正方晶系に，さらに約 2650 K で立方晶系に構造相転移すると報告されている。立方晶相と正方晶相の結晶構

造の関係を図 1 に示した。図 1 左が立方晶相の構造であり、枠線が単位胞を表す。図 1 右は正方晶相の構造であり、枠線は正方晶相での単位胞である。立方晶相の単位胞は図 1 の方位コンパスの x , y , z 軸に平行である。一方、正方晶相での a 軸は xy 平面における立方晶相の単位胞の対角方向と一致しており、 c 軸は z 軸に平行である。また、それぞれの結晶系での格子定数は以下のとおりとする。

単斜晶相 : $a = 0.5151 \text{ nm}$ $b = 0.5212 \text{ nm}$ $c = 0.5317 \text{ nm}$ $\beta = 99.23^\circ$

正方晶相 : $a = 0.3601 \text{ nm}$ $c = 0.5179 \text{ nm}$

立方晶相 : $a = 0.5090 \text{ nm}$

ジルコニアの結晶構造および関連する事柄について、次の (1) ~ (9) の問いに答えよ。

(1) 単斜晶系, 正方晶系, 立方晶系を特徴付けるそれぞれの回転対称操作の種類とその対称軸の本数を答えよ。

(2) 単斜晶系, 正方晶系, 立方晶系それぞれの空間群を下記の括弧中から一つずつ選び, 答えよ。

($P\bar{1}$, $P2_1/c$, $Pnma$, $P4_2/nmc$, $R\bar{3}m$, $P6_3/mmc$, $Fm\bar{3}m$)

(3) 高温の立方晶相から冷却し, 正方晶相が出現する時, 何種類の方位ドメイン (双晶バリエント) が生じるか答えよ。ここで, ジルコニアの正方晶相は中心対称性をもっている。

(4) 図 2 はジルコニアの正方晶相と立方晶相の X 線粉末回折パターンの一部である。立方晶相の回折ピークは実線で, 正方晶相の回折ピークは破線で記してある。 $2\theta \simeq 35.2^\circ$ の立方晶相のピークの回折指数 hkl が 200 の時, 正方晶相のピーク A ($2\theta \simeq 34.6^\circ$) とピーク B ($2\theta \simeq 35.3^\circ$) の回折指数を答えよ。

(5) 図 2 の回折パターンは $\text{Cu K}\alpha_1$ 線を入射 X 線として得たものである。入射 X 線を $\text{Co K}\alpha_1$ として同じ試料を測定した場合, 回折パターンはどのように変化するか, 理由も含めて簡潔に答えよ。

(6) $K\alpha$ 線の発生機構を下記の括弧内の語句を使いながら, 簡潔に説明せよ。ただし, 語句の使用順と使用回数は任意とする。

(電子, 殻, 励起)

(7) ジルコニアの立方晶相の (222) 面間隔 d_{222} の値を, 単位を含めて有効数字 4 桁で答えよ。必要に応じて $\sqrt{2} = 1.4142$, $\sqrt{3} = 1.7320$ を用いて計算せよ。

(8) 下記はジルコニアの単斜晶相および正方晶相で見られるラマンスペクトルのピーク位置 (ラマンシフト) である。スペクトル A とスペクトル B のそれぞれがどちらの結晶相か, その判断理由も

含めて簡潔に答えよ。

スペクトル A のピーク (単位 : cm^{-1}) : ~ 148 , ~ 266 , ~ 316 , ~ 465 , ~ 640

スペクトル B のピーク (単位 : cm^{-1}) : ~ 180 , ~ 190 , ~ 220 , ~ 306 , ~ 335 , ~ 380 , ~ 475 , ~ 560 , ~ 615

(9) ジルコニアにおいて 4 価の Zr サイトの一部を 3 価のイットリウム (Y) で置換すると、室温で立方晶の構造が安定化する。このような立方晶のジルコニアを安定化ジルコニアという。安定化ジルコニアの結晶構造では理論的にラマン活性の振動モードがない。それにもかかわらず、実際のラマンスペクトルでは 600 cm^{-1} 付近に D バンドと呼ばれるブロードなピークが現れることがある。D バンドの発生起因として考えられることを文章で答えよ。

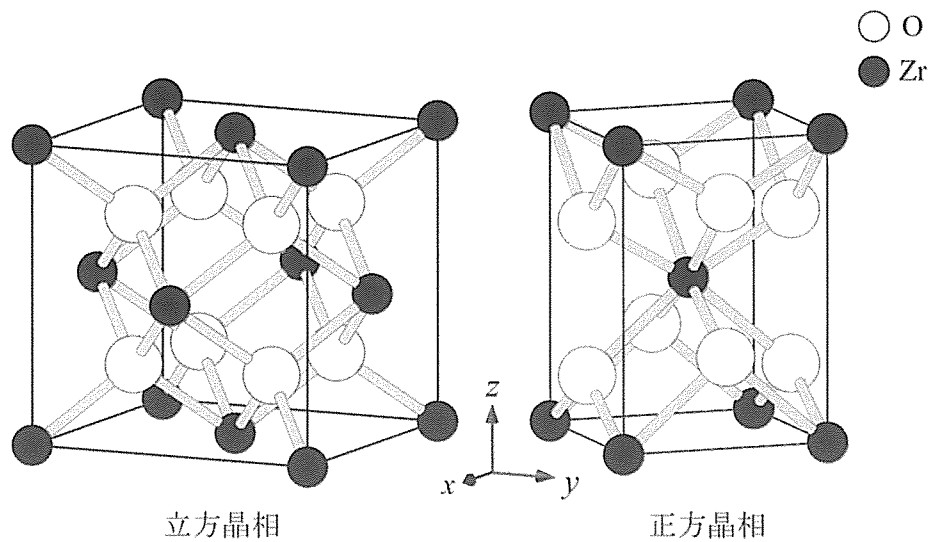


図 1

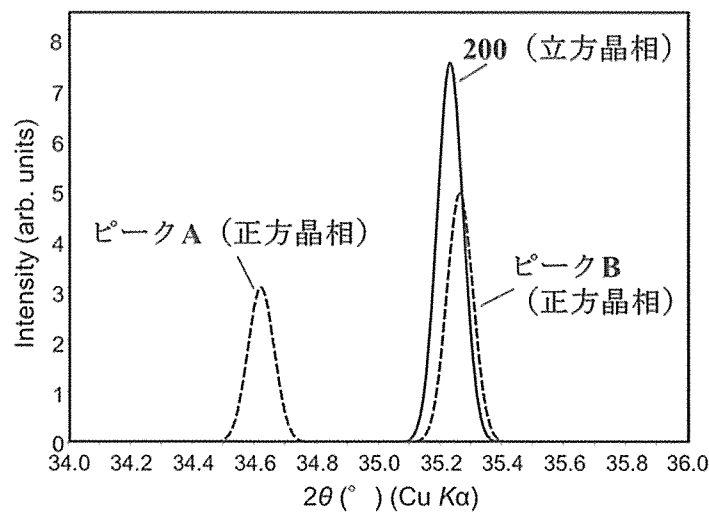


図 2