

問題 1 微分積分・線形代数 出題意図・解答例

出題の意図と採点のポイント

I	● 2変数関数の停留点を求めることができるか。 ● 2変数関数の極値を求めることができるか。 ● 有界閉領域上で関数の最大値と最小値を求めることができるか。
II	● 行列の固有値を求めることができるか。 ● 部分空間や基底を理解しているか。 ● 実対称行列と直交行列の関連を理解しているか。 ● 行列のべき乗を求めることができるか。

答 I (1) $\left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}\right), \left(-\frac{1}{3}, -\frac{2}{3}\right), (1, 0), (-1, 0)$

(2) $\left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}\right)$ のとき極小値 $-\frac{16}{9}$, $\left(-\frac{1}{3}, -\frac{2}{3}\right)$ のとき極大値 $\frac{16}{9}$

(3) $\left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}\right)$ のとき最小値 $-\frac{16}{9}$
 $\left(-\frac{1}{2}, 1\right), \left(\frac{3}{2}, 1\right)$ のとき最大値 3

II (1) -3 (重複度 2), 0

(2) $\left\{ \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \right\}$ (注: 答の一例)

(2) $\left\{ \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix} \right\}$ (注: 答の一例)

(4) $\begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{6}} \\ 1 & 1 & 1 \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{6}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{6}} \end{pmatrix}$ (注: 答の一例)

(5) $\begin{pmatrix} -2 \cdot (-3)^{n-1} & (-3)^{n-1} & (-3)^{n-1} \\ (-3)^{n-1} & -2 \cdot (-3)^{n-1} & (-3)^{n-1} \\ (-3)^{n-1} & (-3)^{n-1} & -2 \cdot (-3)^{n-1} \end{pmatrix}$

問題 2 有機化学 解答例

I

出題意図

有機化学反応における選択性と糖の性質について理解力を問う問題です。



反応条件Aで用いる塩基はかさ高いため S_N2 反応よりも脱離反応を優先して進行させる。反応条件BではNaOMeのかさ高さが低いため、求核置換反応が優先して進行する。

(2) LDAはかさ高いため、塩基が過剰に存在する条件Cでは反応速度論的に脱プロトン化が進行して化合物Eが優先して生成する。ケトンが過剰に存在する条件Dでは熱力学的な支配が優先するため、化合物Fが優先して生成する。

(3) α -D-Glucoseは水に溶かすと鎖状のアルデヒド体と環状のピラノース体の平衡混合物になる。
 β -D-Glucose体の比旋光度は α 体よりも小さいため、純粋な α -D-Glucoseの変旋光が起こり、比旋光度の数値は減少する。

II

出題意図

キラルなアミノ酸の合成に関する問題です。

(1) c

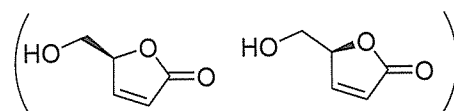
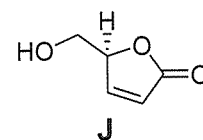
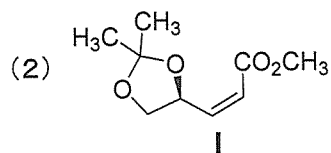
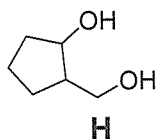
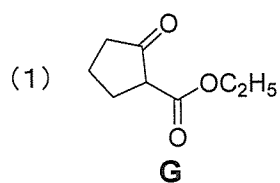
(2) (S)-2-amino-3-phenylpropanoic acid.

Sに () が記載されていない場合も正答とする。

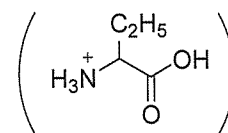
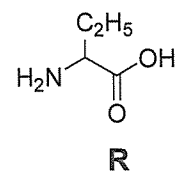
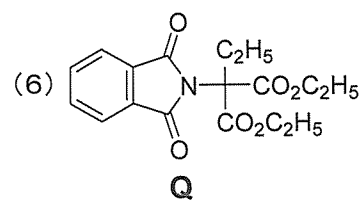
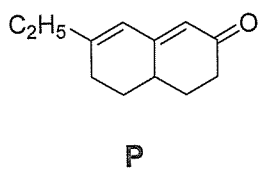
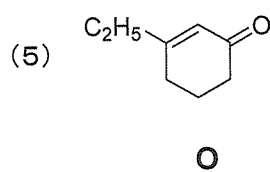
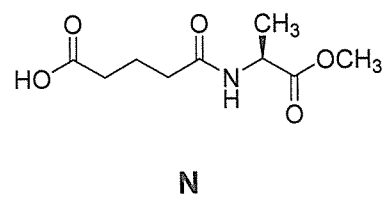
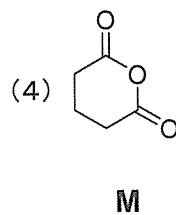
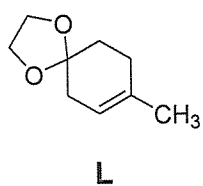
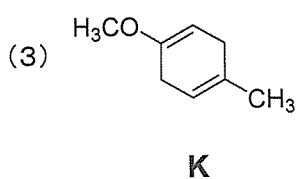
Ⅲ

出題意図

カルボニル基や芳香環が関与する有機化学反応について理解力を問う問題です。



化合物Jはこれらの記載も正答とする



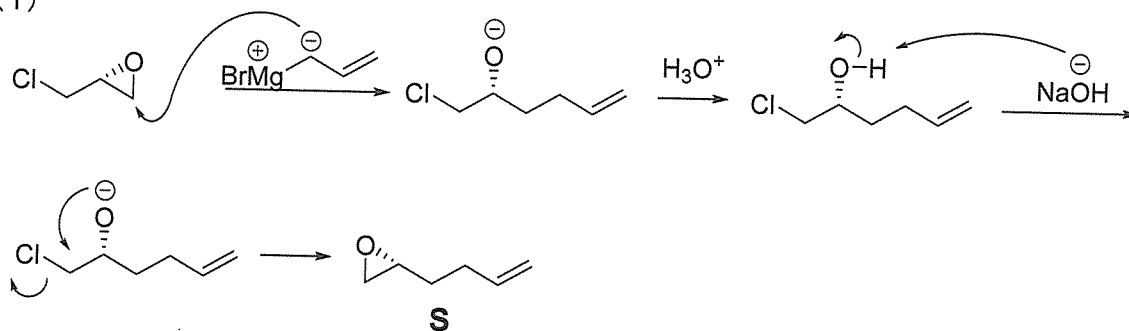
化合物Rはこの記載も正答とする

IV

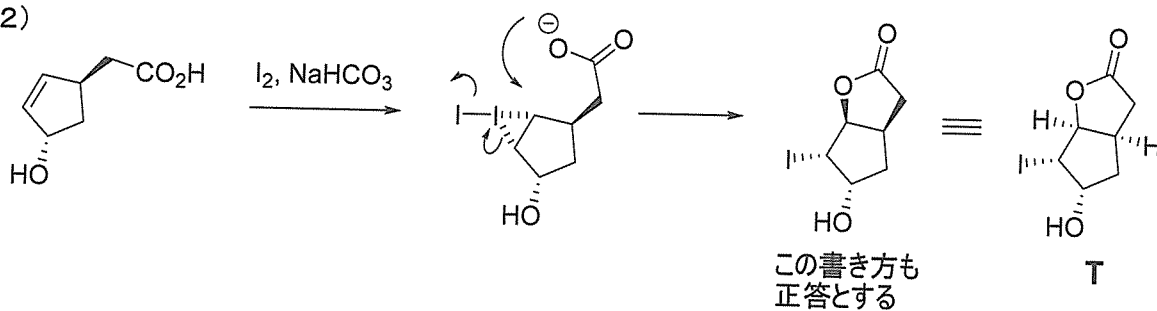
出題意図

複数の官能基が関与する S_N2 反応や環化反応について反応機構と立体化学について理解度を問う問題です。

(1)



(2)



問題3 高分子合成 解答例

出題意図

I

アニオン重合やラジカル重合の付加重合分野における，単量体の重合性，開始剤の性質，および基礎的な重合論を問いました。

II

開環重合分野における単量体の化学構造や重合反応機構の思考力を問いました。

III

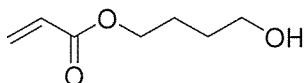
重縮合や重付加の逐次重合分野において，官能基の反応性や，高分子の化学構造の理解度を問いました。

IV

高分子反応の分野において，官能基化高分子の理解度や，高分子の分解生成物から原料の化学構造を推定する思考力を問いました。

I

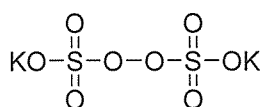
(1)



アニオン重合（付加重合）を進行させるためには，アニオン重合開始剤もしくは成長末端エノラートがモノマーのビニル基に選択的に反応する必要がある。このモノマーをアニオン重合させると，開始剤がモノマーのヒドロキシ基のプロトンと反応してしまうため，アニオン重合には適さない。

(2)

c)



乳化重合は一般に、水溶性の開始剤を水溶媒中で用い、乳化剤の存在下で油溶性のモノマーを重合させる方法である。a)と b)の開始剤の水溶性は低い、c)は水溶性が高いため乳化重合によく用いられる。

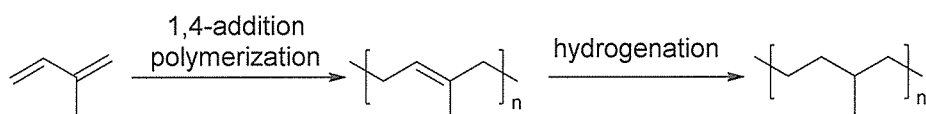
(3)

ギブスの自由エネルギー変化は $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ である。

重合は発熱反応であり ΔH は負である。重合反応に伴い分子数は減少するため ΔS も負であり、すなわち $-T\Delta S$ 項は正である。 $\Delta G=0$ となる温度が天井温度であり、温度が上昇すると $-T\Delta S$ が正に大きくなり、結果として ΔG が正となるため、重合が進行しない。

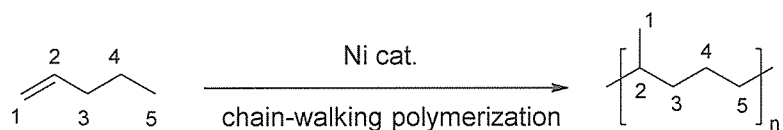
(4)

イソプレンの 1,4-付加重合を行い、その後主鎖の二重結合を水素化することにより合成することができる。



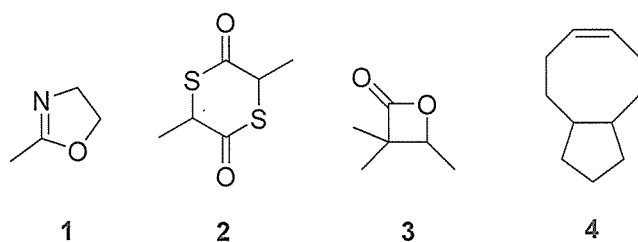
(別解)

1-ペンテンの Ni 触媒を用いた chain-walking 重合

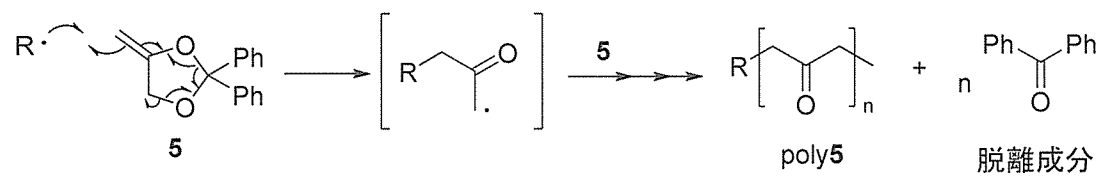


II

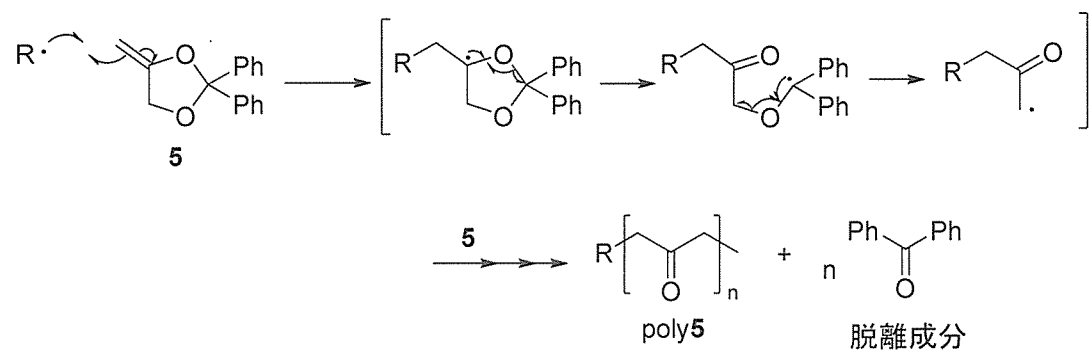
(1)



(2)

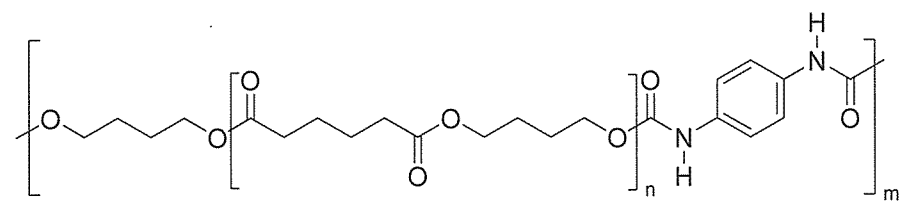


もしくは

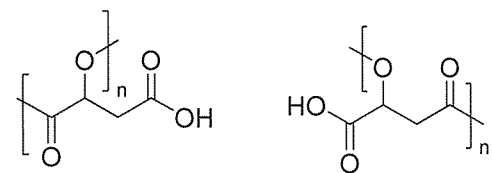


III

(1)

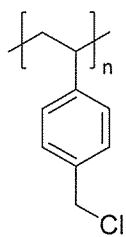


(2)

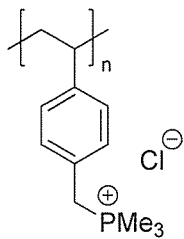


IV

(1)



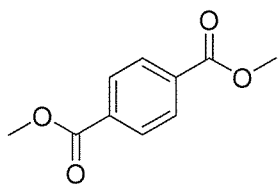
poly6



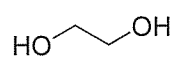
poly7

(2)

化合物 A : テレフタル酸ジメチル



化合物 B : エチレングリコール



問題4 無機構造解析・評価 出題意図

I セラミックスの評価の基本である回折法と分光法に関する基礎的知識を問う問題を出題しました。また、局所構造評価に有用な振動分光法である赤外分光とラマン分光について、それらを対比させながら振動分光に対する理解度を計る問題を出題しました。加えて回折法を逆空間の考え方で理解することができているかを計る問題を出題しました。

II 代表的な機能性セラミックスであるジルコニアの構造相転移を題材に、結晶学の基礎知識とその応用について問う問題を出題しました。また、構造解析に重要な X 線回折における X 線の発生原理について問う問題を出題しました。加えて、回折法と分光法によるデータについての解析能力と材料評価への応用力を問う問題を出題しました。

問題4 無機構造解析・評価

解答例

I

- (1) ①：格子定数、原子座標 ②：元素種、電子状態 ③：平均構造 ④：局所構造
⑤：高くない ⑥：高い
①と②の解答について順番は問わない。
- (2) ①対称性 ②化学結合 ③吸収 ④散乱 ⑤電気双極子モーメント ⑥分極率 ⑦可視光 ⑧赤外光
①と②は入れ替わっていても正解。⑦と⑧は入れ替わっていても正解。
- (3) 波数ベクトルと散乱ベクトルの関係から $|\vec{q}| = 2|\vec{k}_0| \sin \theta = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$

また、逆格子ベクトル $\vec{g}_{hkl}$ と格子面間隔 d_{hkl} には $|\vec{g}_{hkl}| = \frac{1}{d_{hkl}}$ の関係がある。

回折は散乱ベクトルと逆格子ベクトルが一致したとき、つまり $\vec{q} = \vec{g}_{hkl}$ のとき生じるので、

$$|\vec{q}| = |\vec{g}_{hkl}| \rightarrow \frac{2 \sin \theta}{\lambda} = \frac{1}{d_{hkl}} \rightarrow \lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

ブラッグの条件 $\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$ が導出できた。

II

- (1) 単斜晶系：2 回回転軸が 1 本 正方晶系：4 回回転軸が 1 本 立方晶系：3 回回転軸が 4 本
- (2) 単斜晶系： $P2_1/c$ 正方晶系： $P4_2/nmc$ 立方晶系： $Fm\bar{3}m$
- (3) 3
- (4) ピーク A：002 ピーク B：110
- (5) Co $K\alpha_1$ の方が Cu $K\alpha_1$ より波長 λ が長いためブラッグの式 ($n\lambda = 2d \sin \theta$) より、同じ d 値に対する回折角 2θ は大きくなり、ピークは高角側にシフトする。
- (6) 電子やX線など高エネルギーの粒子線や電磁波による励起により K 殻に空孔が生じ、 L 殻から K 殻への電子が遷移する際にそのエネルギー差に対応する電磁波が発生する。
- (7) 0.1469 nm
- (8) 正方晶相に比べて単斜晶相の結晶構造の方が歪んでいて、より多くのラマン活性モードがあるため、ピークの本数が多いスペクトル B が単斜晶相であり、スペクトル A が正方晶相である。
- (9) Zr^{4+} を Y^{3+} で置換することで電荷補償のために酸素空孔が導入され、局所的な構造歪みが導入されるため。