

2027 年度（令和 9 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 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	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 $\tan x$ $(-\frac{\pi}{2} < x < \frac{\pi}{2})$ の逆関数を $\text{Tan}^{-1}x$ $(x \in \mathbb{R})$ と書く。2変数関数 f を

$$f(x, y) = \text{Tan}^{-1} \sqrt{x^2 + y^2}$$

と定める。このとき、次の (1) ~ (4) の問いに答えよ。

(1) 偏導関数 $\frac{\partial f}{\partial x}$ を求めよ。

(2) 広義積分 $I = \int_1^\infty \frac{1}{1+t^2} dt$ の値を求めよ。

(3) 広義積分 $J = \int_1^\infty \frac{(\text{Tan}^{-1}t)^2}{1+t^2} dt$ の値を求めよ。

(4) $\mathbb{R}^2$ の部分集合 D を

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

で定める。広義2重積分 $K = \iint_D \frac{f(x, y)^2}{y(1+x^2+y^2)} dx dy$ の値を求めよ。

II 実数 t に対して、行列 A, B を

$$A = \begin{pmatrix} 0 & 2 & t \\ t & -t-2 & -t \\ t+3 & t+5 & -3 \end{pmatrix}, \quad B = A + \begin{pmatrix} t^2 & 0 & 0 \\ 0 & t & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

で定める。このとき、次の (1) ~ (4) の問いに答えよ。

(1) A の逆行列が存在しないように t の値を定めよ。

(2) $t > 0$ とし、

$$\mathbf{v}_1 = A \begin{pmatrix} 2027 \\ 2028 \\ 2029 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{v}_2 = A \begin{pmatrix} 2028 \\ 2029 \\ 2030 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{v}_3 = A \begin{pmatrix} 2029 \\ 2027 \\ 2028 \end{pmatrix}$$

と定める。 $\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, \mathbf{v}_3$ で張られる平行六面体の体積を t を用いて表せ。

(3) B の階数を求めよ。

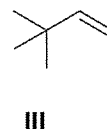
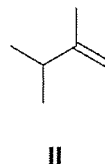
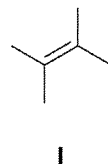
(4) $\mathbb{R}^3$ の零ベクトルを $\mathbf{0}$ とする。 $W = \{\mathbf{x} \in \mathbb{R}^3 \mid B\mathbf{x} = \mathbf{0}\}$ が $\mathbb{R}^3$ の1次元部分空間となるように t の値を定めよ。また、そのときの W の基底を与えよ。

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) 3-ブromo-2,2-ジメチルブタン (A) のエタノール溶液を加熱すると、反応は1次速度式にしたがって進行し、アルケン I と II が得られた。アルケン I と II の生成機構を説明せよ。

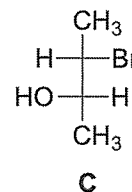
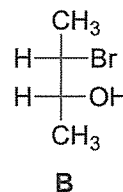


(2) 同じブromid A を高濃度のナトリウムエトキシドのエタノール溶液と反応させると、反応は2次速度式にしたがって進行し、アルケン III が生成した。アルケン III の生成機構を説明せよ。

(3) ブromid A の反応が(1)と(2)で異なる理由について説明せよ。

II 次の(1)～(2)の問いについて答えよ。

(1) 光学活性なブromohydrin B を臭化水素酸で処理すると、メソ体の2,3-ジブromobutane が得られた。反応機構を説明せよ。



(2) 光学活性なブromohydrin C を臭化水素酸で処理すると、ラセミ体の2,3-ジブromobutane が得られた。反応機構を説明せよ。

III 次の(1)～(2)の問いについて答えよ。

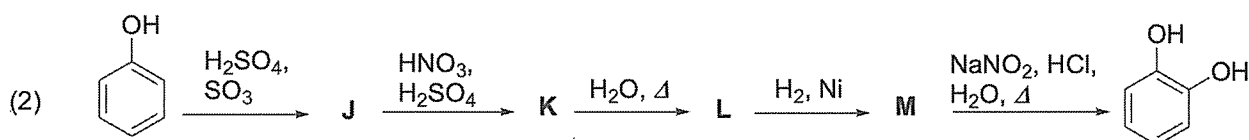
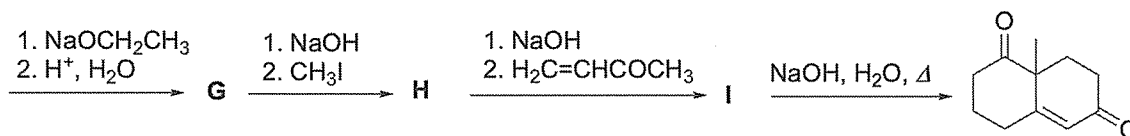
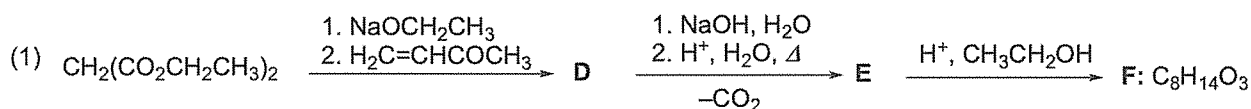
(1) シクロペンタジエンは炭化水素としては $pK_a = 16$ と高い酸性度を示す。理由を説明せよ。

(2) ピロールの塩基性は脂肪族アミンやアニリンの塩基性に比べて極端に弱い。理由を説明せよ。



ピロール

IV 次の反応(1), (2)の生成物 D から M の構造を示せ。

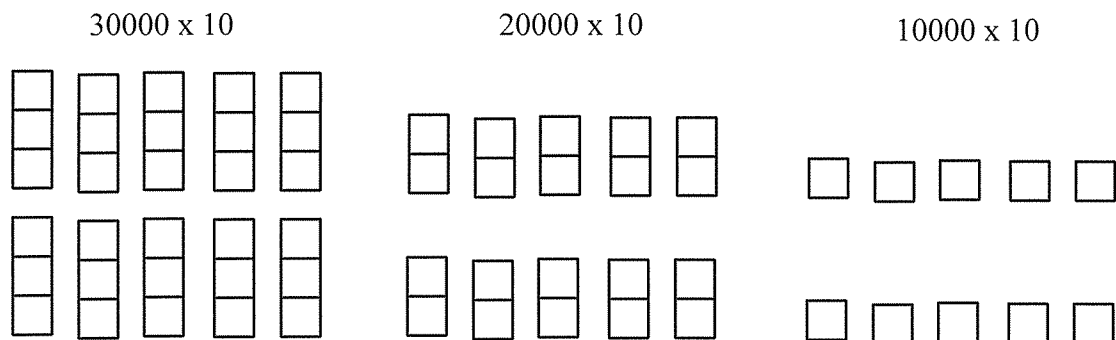


問題3 高分子合成

設問すべてについて解答すること。

高分子化学の始まりは、巨大分子の存在が証明されたときからであり、その性質は分子量（重合度）に大きく依存している。高分子の分子量測定は希薄溶液の性質に基づいたものが多く、その一つにア法がある。半透膜で隔てた溶液と溶媒をおくとアが生じ、この圧力は溶液中の分子の数に比例するから数平均分子量（ M_n ）を求めることができる。その他には、コロイド溶液のチンダル現象を応用したイ法や遠心分離の原理を応用したウ法があり、重量平均分子量（ M_w ）を求めることができる。また、古くから用いられている粘度法がある。まず、①高分子溶液が垂直に立てた毛管の中を流下する時間 t を測り、それを溶媒の流下時間 t_0 と比べると比粘度（ η_{sp} ）を求めることができる。次に、② η_{sp} を濃度 c で割った値（ η_{sp}/c ）についていくつかの濃度で実際に測定を行い、これを無限に薄い濃度へ外挿した値（ $[\eta]$ ）を求める。③ $[\eta] = KM^\alpha$ の関係があることが見出されている（ K と α は、高分子の種類、溶媒、温度によって決まる固有の値であり、 M は粘度平均分子量である。）ので前述のいずれかの直接的手法によって分子量を測定すれば、同種の別の高分子の M を求めることができる。④高分子化合物の分子量には分布があり、分子量 M_i の分子が N_i 個存在する場合、 $M_n = \sum N_i M_i / \sum N_i$ であらわされる平均値である。一方、 M_w は、 $M_w = \sum N_i M_i^2 / \sum N_i M_i$ のように計算される。

- (1) 空欄 ア から ウ に当てはまる適当な語を記せ。
- (2) 下線①について、比粘度 η_{sp} を t と t_0 を使って記せ。
- (3) 下線②について、この値（ $[\eta]$ ）を何というかを記せ。
- (4) 下線③について、 $[\eta] = 42 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $K = 0.07$ 、 $\alpha = 0.5$ の場合の M を算出せよ。
- (5) 下線④について、分子量 3 万、2 万、1 万の高分子をそれぞれ 10 個有する混合物を下図のように示した。分子量の大きい部分と小さい部分に分子数（実線）および重量（点線）で半分に分けよ（解答用紙に図示すること）。また、この混合物の M_n と M_w を算出し、整数で記せ。ただし、導出過程も記述すること。



有機化学の教科書に記載される求核付加反応は、カルボニル基に対するものがほとんどであるが、 α,β -不飽和カルボニル化合物への連続的な求核付加反応が「エ」重合だといえる。例えば、アルキルリチウムや「オ」試薬は反応性が高く、前者はスチレンの⑤重合開始剤となる。その時、開始剤の一部であった Li^+ は、繰り返し重合反応に関与し続け、単に開始をするだけにとどまらない。一方、反応を加速させる触媒は、反応前後で構造の変化はなく、この点が開始剤と異なる。「オ」試薬の次に⑥反応性の高い開始剤はアミンである。

- (6) 空欄 「エ」と「オ」に当てはまる適当な語を記せ。
- (7) 下線⑤に関して、重合開始剤の種類とビニルモノマーの反応性を表にまとめた研究者の名前を記せ。
- (8) 下線⑥に関して、アンモニア 1 分子とアクリル酸メチル 3 分子の求核付加反応が完全に進行し分岐化合物が生成したとき、その化学反応式を記せ。その反応における電子の流れも矢印で示すこと。
- (9) (8) で得られた分岐化合物のメチルエステルと過剰量のエチレンジアミンを反応させた後、もう一度、過剰量のアクリル酸メチルを反応させると分岐した枝の数は何本か記せ（反応率は 100% とする）。
- (10) (9) において、各反応率が 100% にならない場合、分岐構造の欠損が生じる。その構造欠損を分析する手法を考え、70 字以内で記述せよ（ただし、その分析法の欠点を解答に含めること）。

異なるモノマーの重合ではなく、側鎖に官能基を有する高分子の官能基変換を行えば、重合度は変化せず、別の高分子に誘導できる。ポリ（酢酸ビニル）からポリ（ビニルアルコール）への変換はその代表である。⑦ポリ（ビニルアルコール）のその他の合成法としては、アセチレンを重合しその官能基変換を行う方法が提案できる。官能基変換率を制御すれば性質の異なるポリ（ビニルアルコール）が合成でき、使用用途が大きく広がる可能性を秘めている。

- (11) 下線⑦に関して、この高分子反応の化学反応式を記せ。
- (12) 下線⑦に関して、この高分子反応の欠点を得られる高分子の一次構造の観点から 70 字以内で記述せよ。
- (13) 下線⑦に関して、ここに記した方法以外のポリ（ビニルアルコール）の合成法を化学反応式を用いて記せ。

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 次の文章を読み、次の(1)～(6)の問いについて答えよ。

結晶の分類には7つの結晶系、14のブラベ格子、32の結晶点群および230の空間群が存在する。単純格子は単位格子中に一つの格子点を持ち、複合格子は単位格子中に複数の格子点をもつ。①正方晶系には2種類のブラベ格子が存在する。直方晶系および単斜晶系はC底心格子をもち得ることができ、格子点は[1]と[2]の関係で関連付けられる。空間群の中に現れる対称要素として、②ある軸の周りを時計周りに60度回転させた後に軸方向に格子の1/2の周期並進する操作や③鏡映操作後にa軸方向に1/2並進させる操作がある。これらの対称操作は格子の部分的な並進対称性を伴い、複合格子とともに回折が生じた際に特定の条件の回折強度が消滅する対称要素である。

(1) 7つの結晶系の中で格子点の対称性に4回回転軸が存在する結晶系を全て示せ。

(2) 下線①に対応する2つの格子を下記の語群から選べ。

(底心格子、体心格子、複合六方格子、菱面体格子、単純格子、面心格子、三方格子)

(3) [1]と[2]に当てはまる座標をア-カから選択せよ。

ア (x, y, z) 、イ $(x + 1/2, y + 1/2, z)$ 、ウ $(x + 1/2, y, z + 1/2)$ 、エ $(x + 1/2, y + 1/2, z + 1/2)$ 、
オ $(x + 2/3, y + 1/3, z + 1/3)$ 、カ $(x + 1/3, y + 2/3, z + 2/3)$

(4) 空間群 $P4_2/nbc$ の点群を示せ。また、4回らせん軸に平行な軸(方向)を示し、 n 映進面、 b 映進面、 c 映進面に垂直な軸(方向)を各々示せ。

(5) 下線②の対称操作記号の表記を示せ。また、空間群の図内で使用される軸に平行方向から見た対称操作記号のシンボルを示せ。

(6) 下線③の a 映進面が原点を通り b 軸に垂直に存在するとき、座標 x, y, z に存在する原子の等価位置を示せ。また、単純格子において b 軸に垂直な a 映進面が存在する際の $h0l$ における消滅則を構造因子 F を用いて計算せよ。計算過程も示すこと。

II 次の文章を読み、次の（１）～（５）の問いに答えよ。

チタン酸バリウム(BaTiO_3)は 120°C 付近で立方晶から正方晶への強誘電性相転移をしめす。Cu 管球を用いた X 線粉末回折により構造相転移を観測した。正方晶相を加熱しながら各温度で X 線粉末回折を取得した結果、格子面間隔 d_{200} に起因する回折角 $2\theta_{200}$ は低角側に移動し、 d_{002} に起因する回折角 $2\theta_{002}$ は高角側に移動した。正方晶相では加熱に伴い格子定数の a 軸長は 1 (長く/短く)なり、 c 軸長は 2 (長く/短く)なったことを示している。相転移点以上で二つの回折角が一致した後に、更に加熱することにより熱膨張に起因して回折角が移動した。

- (1) Cu 管球から発生する X 線を単色化するために $\text{CuK}\beta$ を取り除く必要がある。その際に使用されるフィルターの素材とそのフィルターを使用する理由を説明せよ。
- (2) BaTiO_3 の正方晶相は空間群 $P4mm$ 、立方晶相は $Pm\bar{3}m$ である。各空間群の極性の有無を各々示し、極性がある際には分極方向を示せ。
- (3) 正方晶相の X 線粉末回折測定では格子面間隔 d_{110} が $x \text{ \AA}$ であり、 d_{101} が $y \text{ \AA}$ であることが明らかとなった。この時の正方晶相の格子定数 a 、 c を x 、 y を用いてそれぞれ示せ。
- (4) 1、2 の適切な語句を選べ。また、相転移後の加熱において回折角 2θ が低角側と高角側どちらに移動するかを示せ。
- (5) 立方晶相において温度 T_1 の際に格子面間隔 $d_{110} = 2.85 \text{ \AA}$ であった。温度 T_1 から 100°C 加熱した温度 T_2 の範囲における線熱膨張係数が $\alpha = 1.20 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ の時、温度 T_2 での格子定数 a の変化量 Δa を有効数字 3 桁で答えよ。必要に応じて $\sqrt{2} = 1.41$ 、 $\sqrt{3} = 1.73$ 、 $\sqrt{5} = 2.24$ を用いて計算せよ。計算過程を記述し、解答には必ず単位をつけること。