

問題 1 微分積分・線形代数

出題の意図と採点のポイント

I	• 2変数合成関数の偏導関数を求めることができるか。 • 1変数関数の広義積分を求めることができるか。 • 2変数関数の広義積分を求めることができるか。
II	• 行列式, 階数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。 • 平行六面体の体積と行列式の関連を理解しているか。 • 解空間を求めることができるか。

答 I (1) $\frac{x}{(1+x^2+y^2)\sqrt{x^2+y^2}}$

(2) $\frac{\pi}{4}$

(3) $\frac{7\pi^3}{192}$

(4) $\frac{7\pi^3}{192} \log(\sqrt{2}+1)$

II (1) $0, -1, -3$

(2) $6t(t+1)(t+3)$

(3) $t = -1$ のとき 1,
 $t = 0, -4$ のとき 2,
 $t \neq 0$ かつ $t \neq -1$ かつ $t \neq -4$ のとき 3

(4) $t = 0$ または $t = -4$ のとき.

$$t = 0 \text{ のとき } \left\{ \begin{pmatrix} 2 \\ 0 \\ 3 \end{pmatrix} \right\},$$

$$t = -4 \text{ のとき } \left\{ \begin{pmatrix} 0 \\ 2 \\ 1 \end{pmatrix} \right\}$$

(注: 答の一例)

問題2 有機化学

I

出題意図

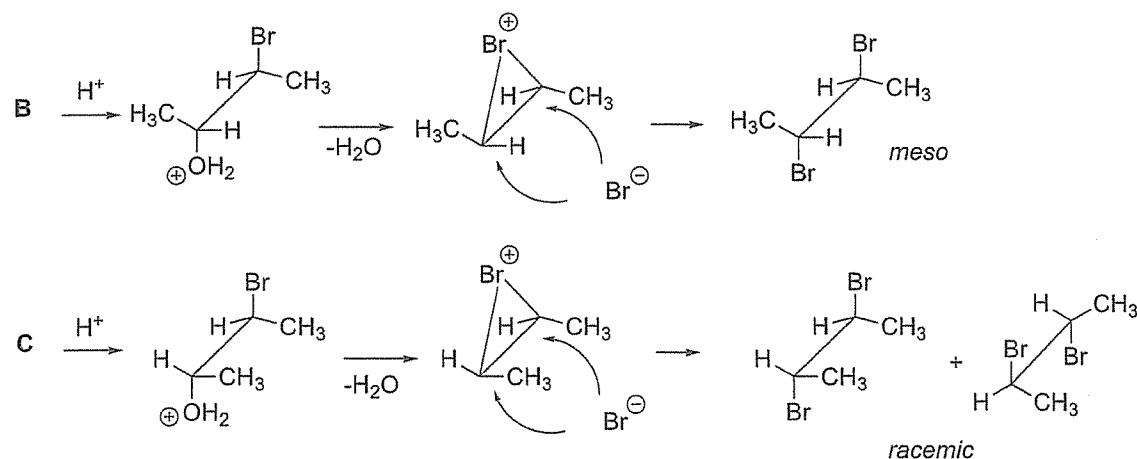
ハロゲン化物の脱離反応に関する理解力を問う問題です。

- (1) E1 機構に従う。ブロミドが脱離し、カルボカチオンが発生する。安定な第3級のカルボカチオンに転位し、プロトンの脱離によって2種類のアルケンが生成する。
- (2) E2 機構に従う。塩基の攻撃とともにブロミドが脱離し、アルケンが生成する。
- (3) 強塩基はカルボカチオンの生成の前にブロミドAを攻撃できるため、強塩基の添加によって反応機構はE1からE2機構に移行する。

II

出題意図

立体異性体と隣接基の関与に関する理解力を問う問題です。



脱水反応の後に生成する環状のプロモニウムイオンを経由して反応するため、B からは対象面を有するメソ体が生成し、Cからは鏡像体の等量混合物が生成する。

III

出題意図

芳香族性に関する物性の理解力を問う問題です。

- (1) 脱プロトン化によって環内に6π系の芳香族性を獲得し安定化するため。

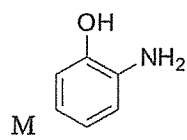
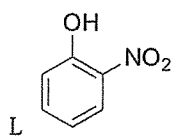
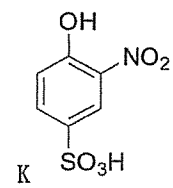
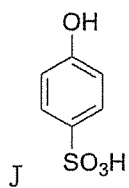
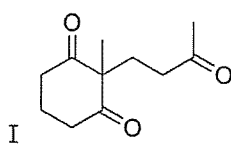
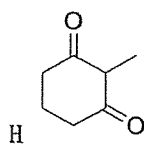
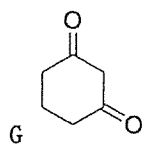
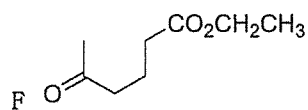
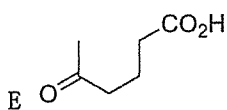
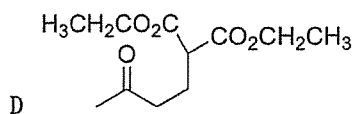
問題2 有機化学

(2) ピロールの窒素原子の非共有電子対は環内に非局在化され6 π 系を構成している。プロトン化されると6 π 系の芳香族性を失い不安定化するため。

IV

出題意図

カルボニル化合物および芳香族化合物の反応に関する理解力を問う問題です。



問題3 高分子合成

(1) ア 浸透圧 イ 光散乱 ウ 超遠心

(2) $\eta_{sp} = (t - t_0) / t_0$

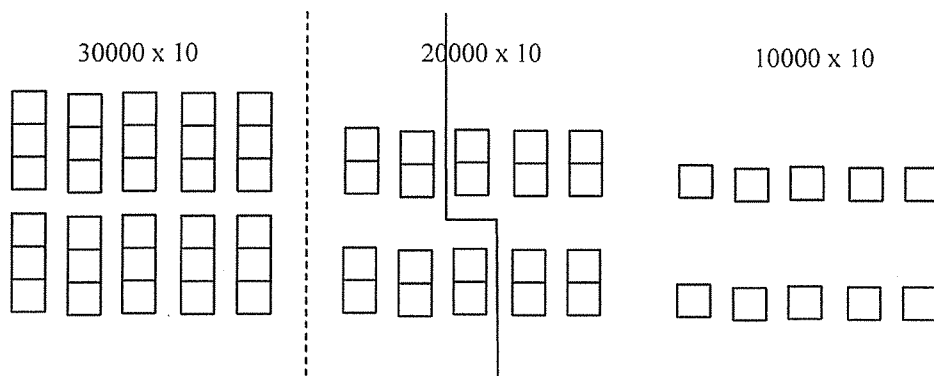
(3) 極限粘度数 (固有粘度)

(4) $4.2 = 0.07 \times M^{1/2}$

$$M^{1/2} = 4.2 / 0.07 = 60.0$$

$$M = 3600.0$$

(5)



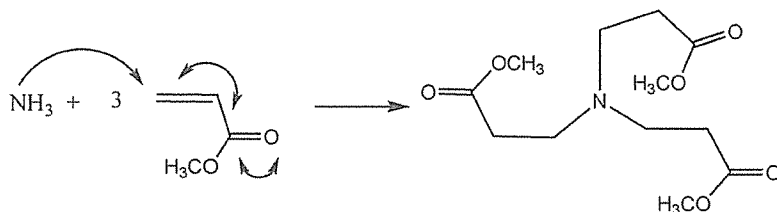
$$M_n = (30000 \times 10 + 20000 \times 10 + 10000 \times 10) \div 30 = 20,000$$

$$M_w = (30000^2 \times 10 + 20000^2 \times 10 + 10000^2 \times 10) \div (30000 \times 10 + 20000 \times 10 + 10000 \times 10) = 23,333$$

(6) エ アニオン オ グリニャール

(7) 鶴田 禎二 先生

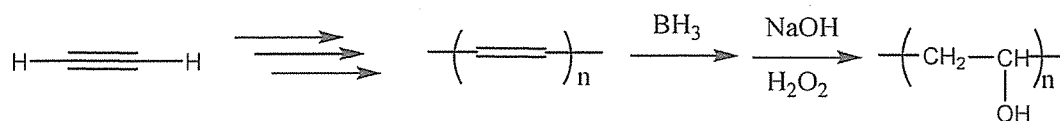
(8)



(9) 6本

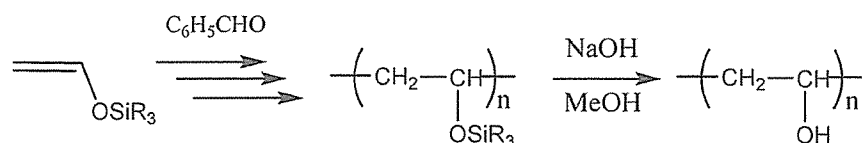
(10) 例) MALDI-TOF マススペクトルにより、枝の数が増えているかがわかるが、定量性に乏しい。

(11) 例)



(12) 例) ヒドロホウ素化などの反応により化学変換する際、頭-頭・頭-尾などの結合様式を制御することができない。

(13) 例えば、ビニルシリルエーテルのグループトランスファー重合など



【出題意図】

I 結晶学における結晶の分類と対称操作の基礎知識に関する問題を出題しました。対称操作に関する理解と対称性と回折強度に関する理解および計算能力について問いました。

II 代表的な機能セラミックスであるチタン酸バリウムの構造相転移およびX線回折に関する理解を問う出題をしました。回折結晶学に関する基礎知識とデータ解析の応用力に関する出題をしました。

I

- (1) 正方晶系、立方晶系
- (2) 単純格子、体心格子
- (3) 1 ア、2 イ
1 と 2 は入れ替わっても正解
- (4) 点群：4/*mmm*
 4_2 軸：*c* 軸もしくは[001]
n 映進面：*c* 軸もしくは[001]
b 映進面：*a* 軸もしくは[100]
c 映進面：[110]
- (5) 対称操作記号の表記： 6_3
 対称操作記号のシンボル：
- (6) 等価位置： $x+1/2, -y, z$

単位格子内に二つの等価位置が存在するため結晶構造因子は以下のようになる。

$$F_{hkl} = \sum_j f_j \exp\{2\pi i(hx + ky + lz)\} + \sum_j f_j \exp\{2\pi i(h(x+1/2) + k(-y) + lz)\}$$

ここで $h0l$ の回折条件を考えると $k=0$ を代入すると以下のようにになる。

$$\begin{aligned} F_{h0l} &= \sum_j f_j \exp\{2\pi i(hx + lz)\} + \sum_j f_j \exp\{2\pi i(h(x+1/2) + lz)\} \\ &= \sum_j f_j \exp\{2\pi i(hx + lz)\} + \sum_j f_j \exp\{2\pi i(hx + lz)\} \cdot \exp\{2\pi i(h/2)\} \\ &= \sum_j f_j \exp\{2\pi i(hx + lz)\} [1 + \exp\pi i h] \end{aligned}$$

$1 + \exp\pi i h = 0$ の時に結晶構造因子 $F = 0$ となる。したがって、 $h0l$ の回折条件において、 $h = 2n+1$ (奇数) の時に回折強度が消滅する。

問題 4 無機構造解析・評価

II

(1) Ni

Ni の吸収端が $\text{CuK}\alpha$ の波長よりも短く、 $\text{CuK}\beta$ よりも長いので、 $\text{CuK}\beta$ を選択的に吸収することができるため。

(2) 正方晶相：極性あり c 軸方向

立方晶相：極性なし

(3) $a = \sqrt{2}x \text{ \AA}$ 、 $c = \frac{\sqrt{2}xy}{\sqrt{2x^2 - y^2}} \text{ \AA}$

(4) 1 長く、2 短く
低角側

(5) 線熱膨張係数の関係は以下の式で与えられる。

$$\frac{\Delta a}{a_0} = \alpha \Delta T$$

(3) の関係により、 $a_0 = \sqrt{2} \times d_{110} \text{ \AA}$ となるため、 Δa の形に変形し、与えられた値を代入すると

$$\begin{aligned} \Delta a &= a_0 \alpha \Delta T \\ &= \sqrt{2} d_{110} \alpha \Delta T \\ &= 1.41 \times 2.85 \times 1.20 \times 10^{-5} \times 100 \\ &= 4.82 \times 10^{-3} \text{ \AA} \end{aligned}$$

となる。