

2025 年度（令和 7 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 7 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。

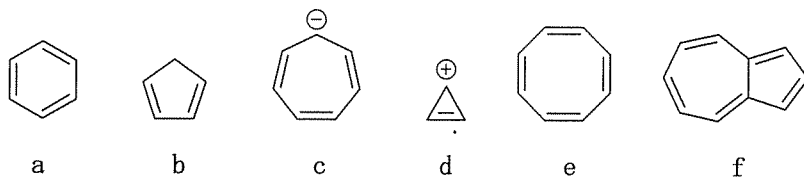
問題番号	出題科目
1	有機化学 Organic chemistry
2	高分子合成 Polymer synthesis
3	無機構造解析・評価 Inorganic structural analysis and characterization
4	微分積分・線形代数 Calculus and linear algebra

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。

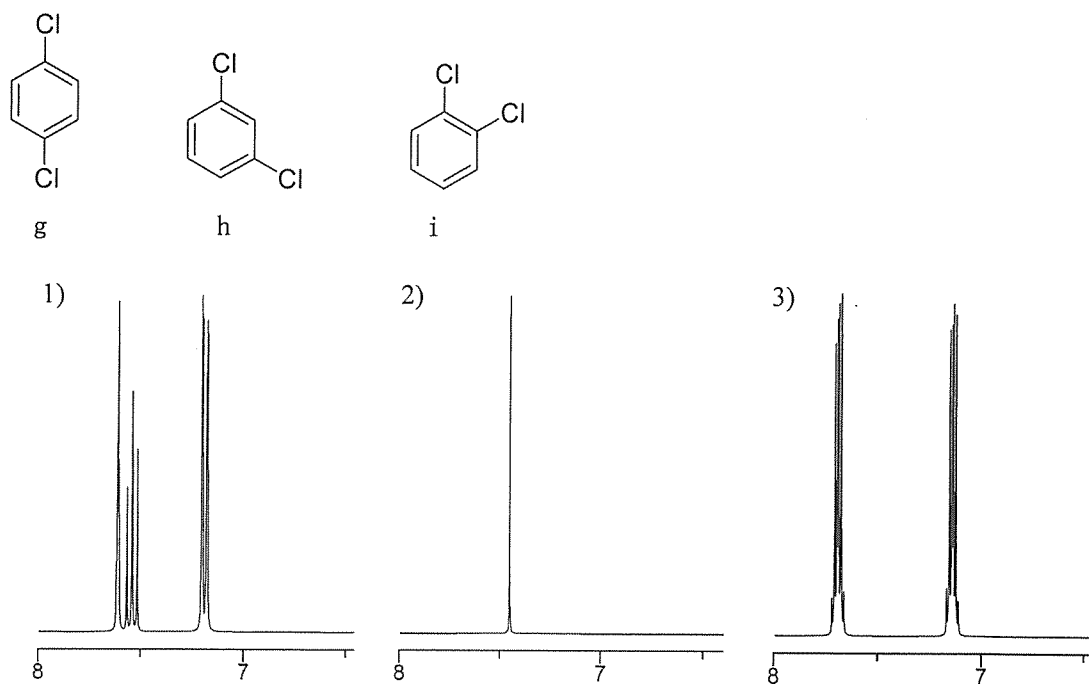
I 次の (1) ~ (2) の問いについて答えよ。

(1) Hückel 則にもとづいて、次の化合物 a ~ f のうち芳香族化合物を選び、記号で示せ。



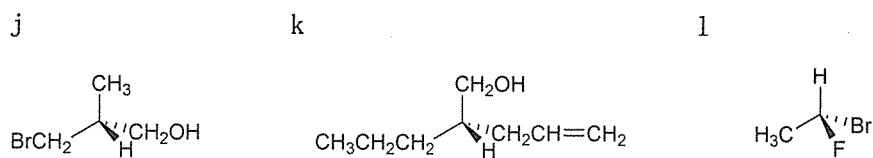
(2) 下図 1) ~ 3) から、次の化合物 g ~ i の ^1H NMR スペクトルを選び、記号で示せ。

なお NMR スペクトルは、 CDCl_3 溶媒中の化学シフト(単位 ppm)を示している。



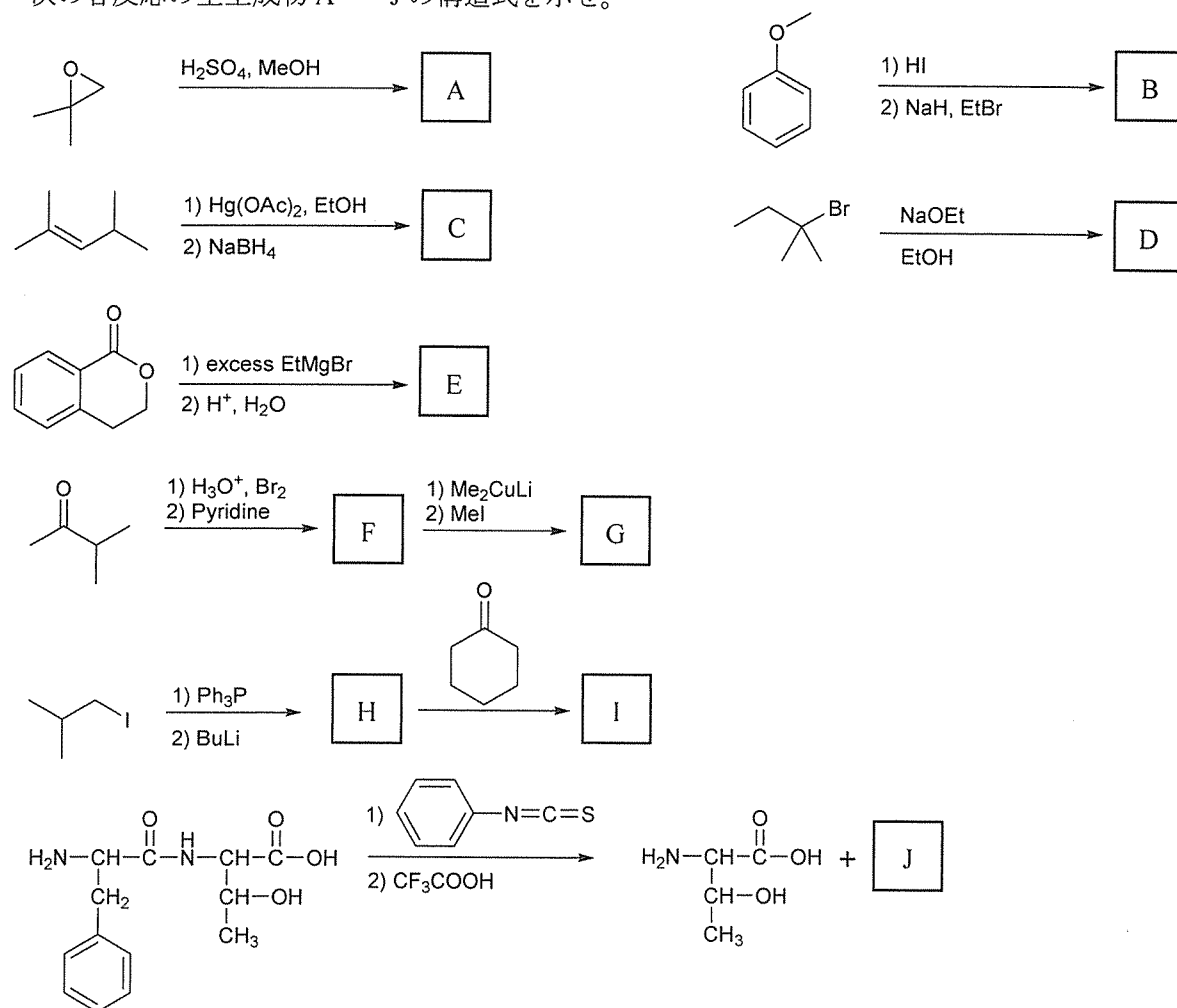
II 次の (1) ~ (2) の問いについて答えよ。

(1) 次の化合物 j ~ l の不斉炭素の絶対配置を *RS* 表示で示せ。



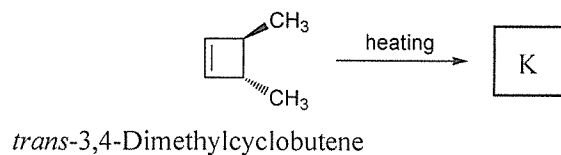
(2) 2,3,4-Trihydroxypentane の立体異性体の中で光学活性を示す化合物は 2 つある。それらの構造を Fisher 投影式 を用いて示せ。

III 次の各反応の主生成物 A ~ J の構造式を示せ。



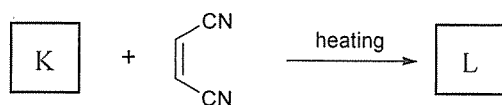
IV 次の (1) ~ (3) の問いについて答えよ。

- (1) *trans*-3,4-Dimethylcyclobutene が熱的な電子環状反応により開環することで化合物 K は生成する。この反応で得られる主生成物 K の構造式を立体化学が分かるように示せ。

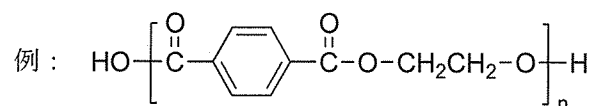


- (2) 上記の反応は、同旋的か逆旋的か、どちらかを答えよ。

- (3) (1) で得られた化合物 K を用いて、次の Diels-Alder 反応を行った。主生成物 L の構造式を立体化学が分かるように示せ。



問題2 高分子合成 設問すべてについて解答すること。化学構造は以下の例に従って書け。指示がない限り、末端基を記す必要はない。



I ラジカル種が関与する高分子合成について、次の(1)～(3)の問いについて答えよ。

(1) 四塩化炭素を溶媒に用いてスチレンのラジカル重合を行った。溶媒への連鎖移動を伴って得られるオリゴマーの化学構造を両末端基も含めて書け。

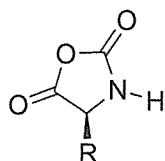
(2) 過酸化ベンゾイルを開始剤として、等モルの1,4-ジビニルベンゼンと1,4-ベンゼンジチオールから共重合体を合成した。得られる共重合体の化学構造を書け。

(3) エチレンの高温・高圧におけるラジカル重合を行うと、枝分かれのあるポリエチレンが得られた。炭素数4の短鎖分岐が生成する過程を化学反応式で説明せよ。

II 開環重合に関する次の(1)～(3)の問いについて答えよ。

(1) 等モルの2-メチル-2-オキサゾリンとβ-プロピオラク톤を反応させると、双性イオンを経由して重合が進行した。得られるポリマーの化学構造を書け。

(2) *n*-ヘキシルアミンを開始剤として、以下に示すα-アミノ酸-N-カルボン酸無水物(NCA)の開環重合を行った。開始剤とα-アミノ酸NCAの等モル反応で得られるアミノ基を有する化合物、および重合によって得られるポリペプチドの化学構造を書け。



(3) エチレンオキシドのカチオン開環重合では、環状2量体である1,4-ジオキサンがしばしば副生する。この理由を50字以内で説明せよ。

III イオン重合に関する次の(1)～(3)の問いについて答えよ。

(1) 3-メチル-1-ブテンのカチオン重合を行うと、異性化を起こして単一の繰り返し単位からなるポリマーが得られた。ポリマーの化学構造を書け。

(2) ベンゼンを溶媒、トリフルオロメタンスルホン酸を開始剤としてイソブチルビニルエーテルのカチオン重合を行った。溶媒への連鎖移動を伴って得られるポリマーの化学構造を両末端基も含めて書け。

(3) アクリルアミドを少量の強塩基とともに加熱して重合したのち、塩酸で停止反応を行った。水素移動重合が進行して得られるナイロン3の化学構造を両末端基も含めて書け。

IV ラジカル共重合に関する次の（１）～（３）の問いについて答えよ。

（１）共重合組成曲線を図１に示す。次の組み合わせのモノマーの共重合の結果として得られる曲線に近いものを a～e の中から選べ。

組み合わせ X : M_1 = スチレン、 M_2 = 酢酸ビニル ($r_1 = 55, r_2 = 0.01$)

組み合わせ Y : M_1 = スチレン、 M_2 = メタクリル酸メチル ($r_1 = 0.52, r_2 = 0.46$)

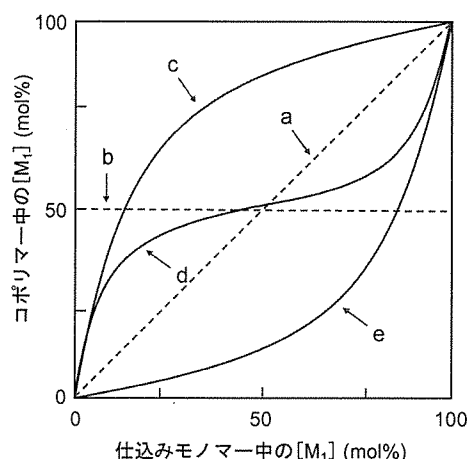


図１ ラジカル共重合組成曲線

（２）上記の組み合わせ X について、 $r_1 = 55, r_2 = 0.01$ となる理由を 50 字以内で説明せよ。

（３）メタクリル酸メチルとポリエチレングリコール側鎖をもつメタクリレート型マクロモノマーをラジカル開始剤で重合させた。元素分析から、共重合体中のモノマー組成比は 100 : 5 であった。得られた共重合体の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを図２に示す。積分比からポリエチレングリコールの数平均重合度 n を算出せよ。解答に至る導出過程も記すこと。

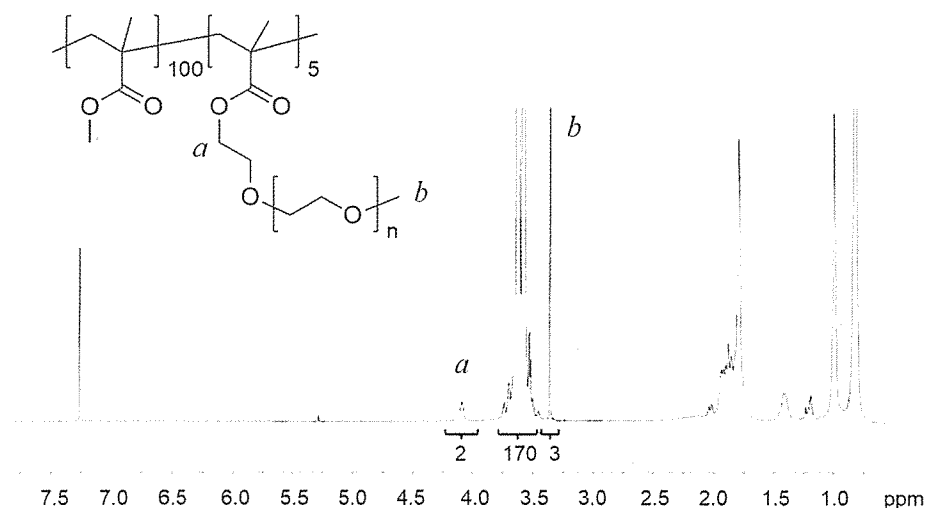


図２ 共重合体の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル (Hawker et al., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2017**, 55, 1566, DOI: 10.1002/pola.28524 から転載、および一部改編)

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。

I 石英には高温で安定な β 相と低温で安定な α 相が存在する。 β 相と α 相の点群はそれぞれ6 2 2と3 2である。次の(1)～(5)の問いに答えよ。

(1) β 相と α 相の晶系をそれぞれ答えよ。

(2) 下記の図1は、点群6 2 2における等価な極点をステレオ投影した図(極点のステレオ図)である。図2に極点を追記して点群3 2における極点のステレオ図を完成せよ。さらに図3に対称要素の記号を記入して点群3 2における対称要素のステレオ図を完成せよ。

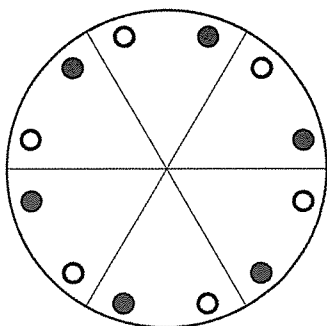


図1

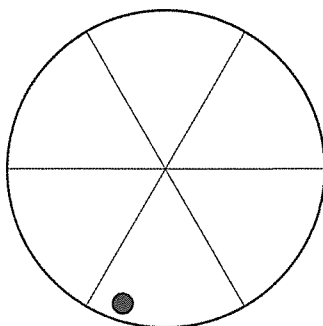


図2

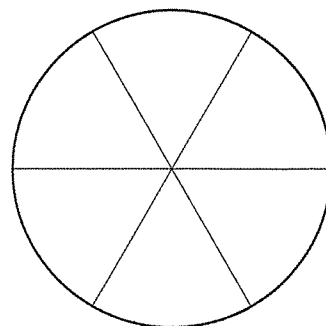


図3

(3) β 相から α 相への相転移に伴い、元の β 相には存在するが、転移後の α 相では失われる点群の対称要素を記せ。

(4) β 相から α 相への相転移によって、 α 相石英の内部には微細組織が形成される。この組織の名称を記せ。さらにこの組織の特徴を30文字以内で記せ。

(5) 無機物質の高温安定相から低温安定相への相転移に際し、結晶内部に反位相区域が形成されることがある。この相転移の特徴を40文字以内で記せ。

II A原子とX原子からなる結晶があり、その化学式はAXで表される。この結晶に関する次の(1)～(5)の問いに答えよ。

(1) 化学式量が M であるAX結晶の密度 D (g/cm^3)を表す式を、単位格子の体積 V (nm^3)と化学式数 Z 、アボガドロ数 N を用いて記せ。

(2) $M=168.0$ 、 $D=4.00 \text{ g}/\text{cm}^3$ 、 $V=0.07 \text{ nm}^3$ である。 Z の値を求めよ。必要であれば次の数値を用いよ。 $N=6.02 \times 10^{23}$

- (3) AX結晶の構造を回折法で決定したところ、空間群は $Pm\bar{3}m$ であり、A原子とX原子の分率座標はそれぞれ $(1/2, 1/2, 1/2)$ と $(0, 0, 0)$ であった。A原子に配位するX原子の数を答えよ。
- (4) A原子とX原子の最近接原子間距離を V を用いて記せ。
- (5) 一般に、アルキメデス法などで実測した結晶性試料の密度は、回折法で決定した結晶構造モデルから導出した密度と一致しないことがある。その理由を30文字以内で記せ。

III 走査型電子顕微鏡 (SEM) は、電子線を試料に照射して表面を観察する装置であり、エネルギー分散型X線分析装置 (EDX) を取り付けて元素分析を行うこともできる。SEMとEDXに関する次の(1)～(3)の問いに答えよ。

- (1) 電子線照射によって試料表面付近から放出される電子のうち、エネルギーが50 eV以下の電子を①電子、それよりも高いエネルギーの電子を②電子という。②電子の放出率は、段差の無いスロープ状の凸凹に敏感なので、①電子像では得られない僅かな凸凹に起因するコントラストが②電子像では得られる。また②電子は試料の③に依存する情報も含む。②電子情報を③像と凸凹像に分離して表示することで、試料表面を詳細に解析・評価できる。空欄①から③に最も適切な語を答えよ。
- (2) EDXは、高純度のSiにLiをドープした半導体検出器とマルチチャンネル波高分析器などから構成される。試料表面付近で発生した特性X線が検出器に入射すると、検出器の④が励起され、本来の特性X線ピークの計数が減少すると同時に、④の $K\alpha$ 線(約1.74 eV)に相当する分の低いエネルギー位置に、擬似ピーク(エスケープピーク)を生じることがある。また、二種類の特性X線が同時に検出器に入射すると、二つのX線信号を分離計測できず、これらのX線のエネルギーを⑤したエネルギー位置に、擬似ピーク(サムピーク)を生じることがある。空欄④と⑤に最も適切な語を答えよ。
- (3) サムピークの発生を防ぐための対策を30文字以内で記せ。必要であれば「照射電流」と「不感時間」という語を用いよ。

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 関数 $f(x) = \frac{\log(1-x)}{1-x}$ について、次の (1) ~ (5) の問いに答えよ。

(1) 導関数 $f'(x)$ を求めよ。

(2) 関数 $g(x) = \log(1-x)$ の第 n 次導関数 $g^{(n)}(x)$ ($n = 1, 2, 3, \dots$) を求めよ。

(3) 次の等式を示せ。

$$(1-x)f^{(n)}(x) - nf^{(n-1)}(x) = \frac{-(n-1)!}{(1-x)^n} \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

(4) $a_n = \frac{f^{(n)}(0)}{n!}$ ($n = 0, 1, 2, \dots$) とおく。数列 $\{a_n\}$ の一般項を S_n を用いて表せ。ただし $S_n = \sum_{k=1}^n \frac{1}{k}$ ($n = 1, 2, 3, \dots$) とする。

(5) 極限 $\lim_{x \rightarrow 0} \frac{1}{x^3} \left(x + \frac{3}{2}x^2 + f(x) \right)$ を求めよ。

II 行列

$$A = \begin{pmatrix} 2 & -4 & -6 \\ 1 & 6 & a \\ -2 & -4 & -2 \end{pmatrix}$$

について、次の (1) ~ (4) の問いに答えよ。

(1) $a = 3$ のとき、 A の固有値を求めよ。

(2) $a = 3$ のとき、 A の固有ベクトルを求めよ。

(3) $a = 3$ のとき、 A が対角化可能であるかどうかを調べ、対角化可能であれば対角化せよ。

(4) 次の条件をみたす実数 a の範囲を求めよ。

A の固有値はすべて実数であり、かつ A は対角化可能である。