

整理番号
6

2022年度4月入学(2021年度10月入学含む)東京農工大学工学府博士前期課程

問題用紙 化学または物理

応用化学専攻  
(有機材料化学専修)

14枚のうち1
---------

受験番号	MC-
------	-----

化学または物理の問題選択方法および解答に際しての注意

- 問題は、大問 **1** から大問 **8** まで全部で8問ある
- 8問の大問の中から2問を選択して解答しなさい(2問を超えての解答は認められない)
- すべての解答は、対応する大問番号が記入された解答用紙に記入しなさい(問題用紙と解答用紙の対応は以下の通りである)

大問	問題用紙	解答用紙
<b>1</b>	14枚のうち 2、3	16枚のうち 1、2
<b>2</b>	14枚のうち 4	16枚のうち 3、4
<b>3</b>	14枚のうち 5	16枚のうち 5
<b>4</b>	14枚のうち 6、7	16枚のうち 6、7、8
<b>5</b>	14枚のうち 8、9	16枚のうち 9、10
<b>6</b>	14枚のうち 10	16枚のうち 11、12
<b>7</b>	14枚のうち 11、12	16枚のうち 13、14
<b>8</b>	14枚のうち 13、14	16枚のうち 15、16

- 解答は解答用紙の表(おもて)面のみに記入すること
  - 解答に用いるすべての解答用紙に受験番号を記入すること
  - 解答は解答用紙の所定欄に記載すること。ただし大問 **8** は、解答する小問の番号がわかるように記載すること
  - 解答用紙の裏面に記入された内容は採点対象としない
  - 解答用紙の裏面のメモや計算はそのまま残して提出してもよい
  - 解答用紙の追加配布は行わない
- 下書用紙は自由に用いて良い
  - 下書用紙にも受験番号を記入すること
  - 下書用紙に記入された内容は採点対象としない

14 枚のうち 2

受験番号 MC-

1

(2 枚のうち 1)

以下の問 [1], [2] にすべて答えなさい。解答には大問 1 専用の解答用紙 (2 枚) を使い、問 [1], [2] ごとに、それぞれのページの表のみに記載すること。解答にあたっては解答用紙の各ページを自由に使い、解を導出する過程も記載しなさい。

- [1] 図 1 に示すように、速さ  $v_0$  で等速直線運動する質量  $m_1$  の物体 1 が、質量  $m_2$  の静止した物体 2 に弾性衝突した結果、物体 1 と物体 2 はそれぞれ速さ  $v_1$  と  $v_2$  で等速直線運動した。  $m_2 = r m_1$  であるものとする。衝突後の物体 1 および物体 2 の運動方向が、衝突前の物体 1 の運動方向となす角度をそれぞれ  $\theta$  および  $\phi$  とする。
- (1) 速さ  $v_1$  および  $v_2$  を、 $v_0$ 、 $r$ 、および  $\phi$  を用いて表しなさい。
  - (2)  $r=1$  すなわち  $m_1=m_2$  で、衝突後に  $\phi \neq 0$  である場合、物体 1 と物体 2 は互いに直交する方向に運動することを示しなさい。

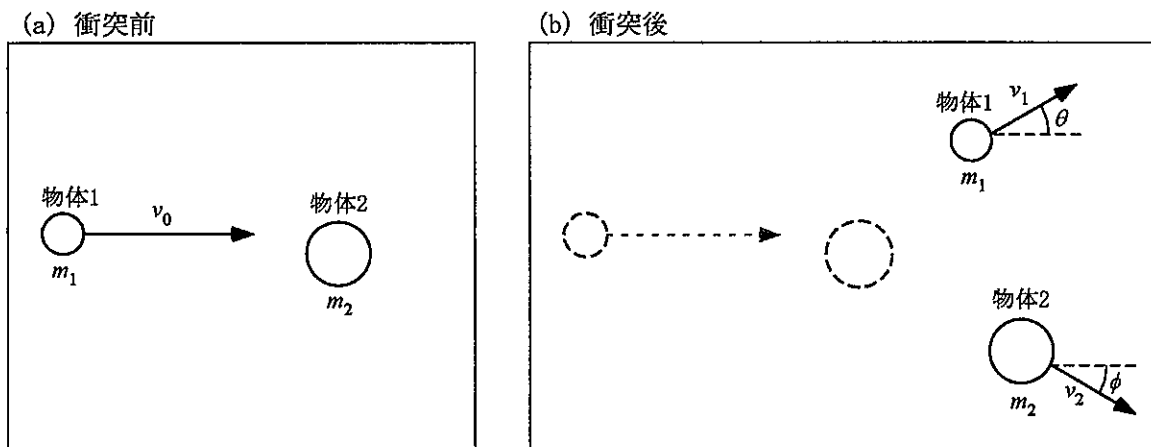


図 1 衝突前(a)および衝突後(b)の 2 つの物体の運動

整理番号  
6

2022 年度 4 月入学 (2021 年度 10 月入学含む) 東京農工大学工学府博士前期課程

問題用紙

化学または物理

応用化学専攻  
(有機材料化学専修)

14 枚のうち 3

受験番号 MC-

1

(2 枚のうち 2)

[2] 図 2 に示すように、磁束密度の大きさが  $B_y$  で  $y$  方向を向く均一な磁界の中に、 $x, y, z$  各方向の辺の長さがそれぞれ  $L_x, L_y, L_z$  の直方体状の導電性材料がある。 $x$  軸に垂直な二つの面に電極を付け、電位差  $V_x$  を与えたところ、平衡状態では  $x$  方向に電流  $I_x$  が流れるとともに、 $z$  方向に電界が発生し、 $z$  軸に垂直な二つの面の間に電位差  $V_z$  が発生した。この材料中では、電子が均一な速度で運動して電流が流れるものと仮定する。電子の電気量を  $-e$  とする。

- (1)  $z$  方向に発生する電界の向きは、 $z$  軸の正方向・負方向のいずれであるか、その理由を述べて答えなさい。
- (2) 平衡状態における電子の  $x$  方向の速さ  $v_x$  を  $B_y, V_x, V_z, L_x, L_y, L_z$  の中から適当な記号を用いて表しなさい。
- (3) この材料中の電子の密度  $n$  を  $I_x, B_y, V_x, V_z, L_x, L_y, L_z$  の中から適当な記号を用いて表しなさい。

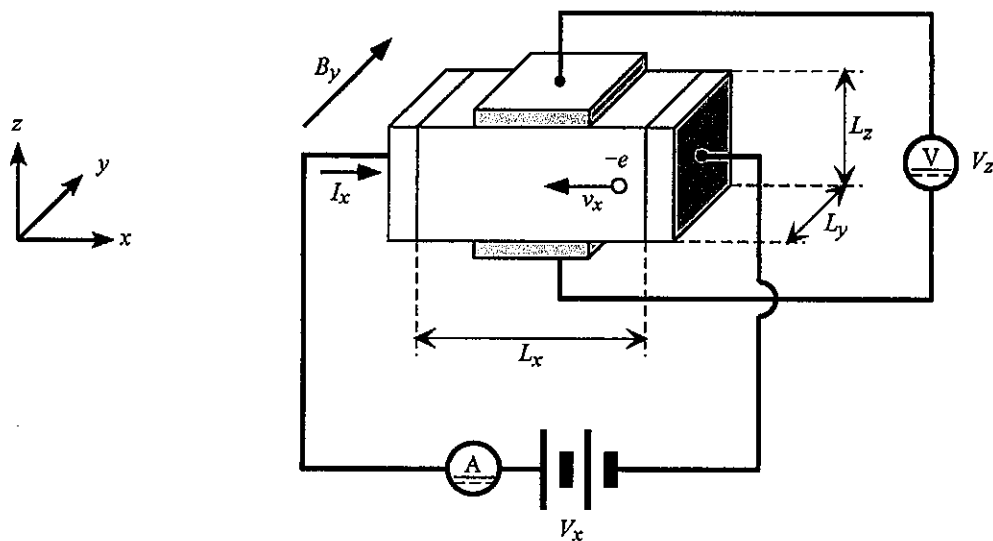


図 2

14枚のうち4

受験番号 MC-

2

以下の問い[1]~[4]にすべて答えなさい。なお、計算過程や説明も採点対象とします。

- [1] (1) 理想気体の断熱可逆的な膨張について考える。系に熱として微小エネルギー $dq$ を与えた際に外界からなされた仕事を $dw$ とすると、その系の内部エネルギーの無限小変化 $dU$ は  $dU = \text{ア}$  で表され、断熱変化では  $dU = \text{イ}$  と変形できる。系内外の圧力が $P$ の場合、気体が $dV$ だけ膨張するときになされる仕事は  $dw = \text{ウ}$  であるため  $dU = \text{ウ}$  となる。一方、理想気体が体積 $V_1$  (温度: $T_1$ ) から $V_2$  (温度: $T_2$ ) へ断熱可逆的に膨張するとき、内部エネルギーの変化は、体積だけが変化して温度が変化しない第一段階 ( $\text{エ}$  が一定) と、体積は変化せずに温度が変化する第二段階の和になると仮定する。熱容量が温度によって変化しなければ、後者では  $dU = \text{オ}$  ( $\text{カ} - \text{キ}$ ) となる。以上より、断熱可逆膨張において  $dU = \text{ウ} = \text{オ} dT$  (式1) が成立する。式1および理想気体の状態方程式より圧力を消去すると  $\text{オ} dT = -\text{ク} dV$  (式2) となる。理想気体の熱容量については  $\text{ケ} - \text{オ} = n\text{コ}$  であり、両辺を  $\text{オ}$  で割ると  $\text{サ} = \text{シ} - 1$  が成立する。式2を変形し、 $\gamma$  ( $\equiv C_p/C_v$ ) を用いることによって、 $(1/T) dT = \text{ス} dV$  が成立する。 $\text{ア} \sim \text{ス}$  にあてはまる記号あるいは数式を記しなさい ( $P$ : 圧力、 $V$ : 体積、 $T$ : 温度、 $R$ : 気体定数、 $n$ : 物質質量、 $C_v$ : 定容熱容量、 $C_p$ : 定圧熱容量、 $U$ : 系の内部エネルギー)。
- (2) 1 mol の実在気体に対して  $(P + a\text{セ})(V_m + \text{ソ}b) = RT$  (式3) が成立する ( $V_m$ : モル体積、 $a, b$ : ファンデルワールス定数)。 $\text{セ}$  にあてはまる記号あるいは数式、および  $\text{ソ}$  にあてはまる係数を記しなさい。また、式3を用いて、理想気体と実在気体の違いについて説明しなさい。
- [2] (1) 二次反応にしたがう化合物Aの分解反応において、初濃度が  $2.5 \text{ mmol L}^{-1}$  のとき、1時間で20%分解した。この分解反応の反応速度定数 $k$ および半減期を求めなさい。
- (2) (1)の反応において、初濃度が  $1.0 \text{ mmol L}^{-1}$  のとき、90%のAが分解する時間を求めなさい。
- [3] ある食物に含まれる多糖の量を5回測定したところ、10.2、10.4、10.2、10.9、10.3 w/w%となった。
- (1) この測定結果の平均値、推定標準偏差を求めなさい。
- (2) この測定結果から、「(a) が無いとすると、多糖の量の真値が (b) ~ (c) w/w% の範囲内にあることは95%信頼できる ( $b < c$ )」ことがわかる。a~cにあてはまる語句や数値を示しなさい (95%信頼水準における自由度 $n$ に対する $t$ 値 (統計因子) の値は2.776 ( $n=4$ )、2.571 ( $n=5$ )、2.477 ( $n=6$ ) とする)。
- (3) 5回の測定結果のうち、10.9という値を「疑わしい測定結果」として棄却して良いか、95%信頼水準で判定しなさい (95%信頼水準における棄却係数は0.710 (測定回数: 5) とする)。
- [4] (1) あるクロマトグラフィーにおける化合物A (溶出時間: 2分10秒、ピーク半値幅: 10秒) と化合物B (溶出時間: 3分50秒、ピーク半値幅: 30秒) の分離係数および分離度を求めなさい (固定相にまったく保持されない化合物Cは1分20秒で溶出する)。また、この二つの成分がほぼ完全に分離していると言えるか答えなさい。
- (2) 一定温度条件下における平衡反応  $A + B \rightleftharpoons C + D$  (平衡定数:  $9.0 \times 10^{15}$ ) において、0.60 mol のAを含む0.80 Lの水と2.00 molのBを含む1.20 Lの水を混合し、反応平衡に達した際のAおよびBの濃度を求めなさい。
- (3) 0.050 molの一色指示薬HInを水に溶解し、1.0 Lの指示薬溶液を調製した (酸解離定数:  $3.0 \times 10^{-9} \text{ L mol}^{-1}$ )。この指示薬溶液 (0.040 mL) による滴定において、溶液全量が100 mLで呈色するpHを求めなさい (呈色は  $[\text{In}^-] = 5.0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  で生じる)。
- (4) 金属  $M^{n+}$  が配位子Lと反応して錯体  $ML_n^{n+}$  (生成定数:  $2.0 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1}$ ) を形成するとき、 $M^{n+}$  水溶液 ( $2.0 \text{ mmol L}^{-1}$ 、30 mL) とL水溶液 ( $10 \text{ mmol L}^{-1}$ 、20 mL) を混合した際の平衡状態における  $M^{n+}$  濃度を求めなさい。

整理番号  
6

2022年度4月入学(2021年度10月入学含む)東京農工大学工学府博士前期課程

問題用紙

化学または物理

応用化学専攻  
(有機材料化学専修)

14枚のうち5

受験番号 MC-

3

下記の文章を読み、問い(1)~(6)に答えよ。ただし、2電子系の波動関数 $\Psi$ は空間関数 $\phi$ とスピン関数 $\Gamma$ の積で表されること、また、 $i$ 番目の電子( $i=1, 2$ ; 位置 $r_i$ )が $ns$ 原子軌道(AO)に収容された状態 $\phi_{ns}(r_i)$ は $\phi_{ns}(i)$ と略記され、 $m_{s,i}=+1/2, -1/2$ のスピン状態にあることは、それぞれ、 $\alpha(i), \beta(i)$ と示されることに留意せよ。解答には[3]専用の解答用紙を用いよ。

ヘリウムの基底状態の電子配置は $\text{He}(1s)^2$ である。2つの $1s$ 電子のうちの1つを $2s$  AOに励起した電子配置 $\text{He}(1s)^1(2s)^1$ には、以下に示すようにエネルギーが異なる2つの状態が対応する。 $1s$ 電子の $2s$  AOへの遷移は光学的に[ア]であるが、放電や電子衝撃によりこの遷移を起こすことができる。 $2s$ 電子の $1s$  AOへの遷移も光学的に[ア]であるため、これらの励起状態にあるヘリウムは長い[イ]を持ち、[ウ]原子と呼ばれる。

電子は区別できないこと、ならびに、[エ]粒子であることから、 $\Psi$ には[オ]の原理に基づく制約が課され、2つの電子を交換すると、 $\Psi$ は元の[a]倍になるように[カ]化されている必要がある。このため $\Psi$ は

$$\begin{aligned} & \text{[キ] 的な空間関数} \times \text{[カ] 的なスピン関数} && \text{タイプ (i)} \\ & \text{[カ] 的な空間関数} \times \text{[キ] 的なスピン関数} && \text{タイプ (ii)} \end{aligned}$$

のいずれかで表される。 $\text{He}(1s)^1(2s)^1$ の電子1が $1s$  AO、電子2が $2s$  AOに収容されている状態の空間関数は[ b ]で表され、電子1が $2s$  AO、電子2が $1s$  AOに収容されている状態の空間関数は[ c ]で表されるが、これらの関数は[キ] 的でも[カ] 的でもない。しかし、

$$\text{[d]}(\text{[b]} + \text{[c]}) = \phi_B, \quad \text{[d]}(\text{[b]} - \text{[c]}) = \phi_A$$

のような線形結合をとると、 $\phi_B$ は[キ] 的な空間関数、 $\phi_A$ は[カ] 的な空間関数となる。 $\text{[d]}$ は規格化定数である。一方、2電子系に対するスピン関数の中で[キ] 的なものは

$$\text{[e]} = \Gamma_{S,1}, \quad \text{[f]} = \Gamma_{S,2}, \quad \text{[d]}(\text{[g]} + \text{[h]}) = \Gamma_{S,3}$$

の3種類があり、[カ] 的なものは

$$\text{[d]}(\text{[g]} - \text{[h]}) = \Gamma_A$$

しかない。したがって、タイプ(i)、(ii)の $\Psi$ として、次のような式が得られる。

$$\begin{aligned} \Psi_1 &= \text{[A]} && \text{タイプ (i)} \\ \Psi_2 &= \text{[B]}, \Psi_3 = \text{[C]}, \Psi_4 = \text{[D]} && \text{タイプ (ii)} \end{aligned}$$

$\Psi_1$ で表わされる励起状態を[ク]項、 $\Psi_2 \sim \Psi_4$ で表される励起状態を[ケ]項とよぶ。

- (1) 空欄[ア]~[ケ]に適する語句、空欄[a]~[h]に適する式または数を記せ。
- (2)  $\phi_B$ を用いて[d]を求める計算を詳しく示せ。計算の途中で現れる各積分の値を明記せよ。
- (3) 電子1、2のスピン角運動量の $z$ 成分の演算子を $\hat{s}_{z1}, \hat{s}_{z2}$ として合成スピン角運動量の $z$ 成分の演算子 $\hat{S}_z = \hat{s}_{z1} + \hat{s}_{z2}$ を考える。 $\hat{S}_z$ を $\Gamma_{S,1}, \Gamma_{S,2}, \Gamma_{S,3}, \Gamma_A$ に作用させてこれらが $\hat{S}_z$ の固有関数であることを示せ。計算は省略せずに詳しく記し、適切な量子数 $M_S$ を用いて $M_S \hbar$ の形で与えられる $\hat{S}_z$ の固有値を明記せよ。なお、 $\hat{s}_{zi}$ の固有方程式は次の通りである。
$$\hat{s}_{zi} \alpha(i) = (+1/2)\hbar \alpha(i), \quad \hat{s}_{zi} \beta(i) = (-1/2)\hbar \beta(i)$$
- (4)  $\text{He}(1s)^1(2s)^1$ の[ク]項と[ケ]項のそれぞれに対するLS項(またはスペクトル項)の記号を記せ。主量子数の最大値 $n$ を左端に添えること。
- (5) [A]~[D]に適する数式を記せ。
- (6) 数式[A]~[D]の違いに基づいて[ク]項状態と[ケ]項状態はいずれがより低いエネルギーを有するか説明せよ。

整理番号  
6

2022年度4月入学(2021年度10月入学含む)東京農工大学工学府博士前期課程

問題用紙 化学または物理

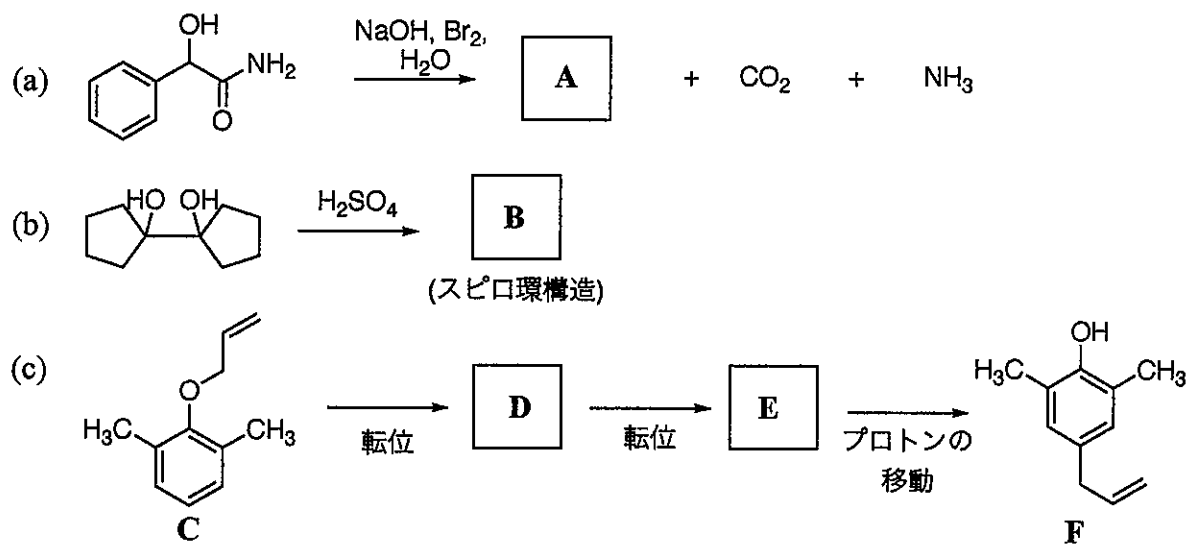
応用化学専攻  
(有機材料化学専修)

14枚のうち6

受験番号 MC-

4 以下の問い[1]~[3]にすべて答えなさい。問題用紙は2ページにわたっています。解答には4専用の解答用紙(計3枚)を用いなさい。

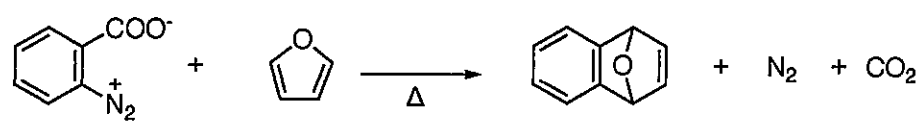
[1] 次の(a)~(c)に示した転位を含む反応について、以下の(1)および(2)の問いに答えなさい。



- (1) (a)および(b)の反応の主生成物 A および B の構造式を答えなさい。
- (2) (c)の反応の出発物質 C を加熱したところ、[3,3]シグマトロピー転位が2回起こり、プロトンの移動を経て生成物 F が生成した。中間体 D および E の構造式を答えなさい。

[2] 塩化ベンゼンジアゾニウムの反応について、以下の(1)~(3)の問いに答えなさい。

- (1) 塩化ベンゼンジアゾニウム  $C_6H_5N_2Cl$  を、(i) 臭化銅(I)、(ii) *N,N*-ジメチルアニリン、(iii) 次亜リン酸(別名: ホスフィン酸;  $H_3PO_2$ )、(iv) 1-ヒドロキシナフタレン、(v) シアン化銅(I)とシアン化カリウム、と反応させたときの主生成物(芳香族化合物)の構造をそれぞれ描きなさい。
- (2) (1)の塩化ベンゼンジアゾニウムと(ii)との反応機構を電子の移動を示す曲がり矢印を用いて説明しなさい。
- (3) ベンゼンジアゾニウムカルボキシラートを加熱すると、分解して  $N_2$ 、 $CO_2$  および単離できない反応性に富んだ物質を与える。フランの存在下にベンゼンジアゾニウムカルボキシラートを加熱すると次の反応が観察される。この反応機構を電子の移動を示す曲がり矢印を用いて説明しなさい。



整理番号

2022年度4月入学(2021年度10月入学含む)東京農工大学工学府博士前期課程

6

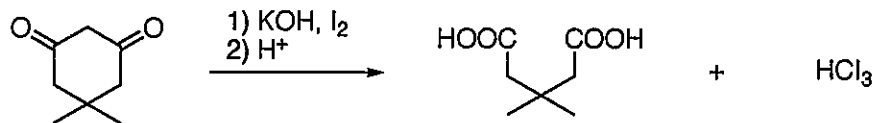
問題用紙 化学または物理〔 応用化学専攻  
(有機材料化学専修) 〕

14枚のうち7

受験番号 MC-

4

[3] 次に示した反応について、以下の(1)~(3)の問いに答えなさい。



- (1) 出発物質のカルボニル基の $\alpha$ 位のメチレンの中で、最も強い酸性を示すメチレン部位はどこか。解答用紙に描かれている出発物質の構造式の該当箇所を丸で囲んで示しなさい。
- (2) この反応の反応機構を電子の移動を示す曲がり矢印を用いて説明しなさい。
- (3) 出発物質に、ナトリウムメトキシド存在下、メタノール中でアクリロニトリルを2等モル量作用させたときの主生成物の構造式を答えなさい。

14枚のうち8

受験番号 MC-

5

以下の問い[1]～[4]にすべて答えなさい。問題は2ページにわたっている。  
 解答には5専用の解答用紙(計2枚)を用いること。

[1] 次の問い(1), (2)に答えなさい。

(1) 次の化合物の中で最も電気陰性な元素をそれぞれ元素記号で答えなさい。

(a)  $\text{FCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$  (b) 2-アミノエタノール (c)  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Li}$

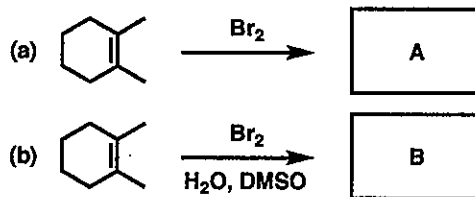
(2) リンゴ酸は  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$  の分子式から成るジカルボン酸である。リンゴ酸に関連する次の問い(a), (b)に答えなさい。

(a) リンゴ酸は、第二級アルコールの構造を含む。また、リンゴに含まれるリンゴ酸の多くは、絶対配置が *S* の異性体である。該当する分子の構造式を書きなさい。

(b) (a)で示した分子以外で、リンゴ酸と同じ分子式であるジカルボン酸すべての分子構造を、構造式で書きなさい。なお、光学異性体も区別して書きなさい。

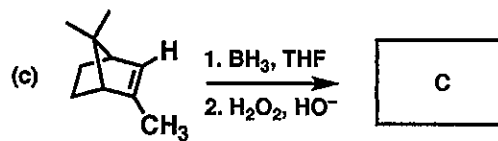
[2] アルケンに関する次の問い(1)～(3)に答えなさい。

(1) 次の(a), (b)に示した反応で得られる炭素数6以上の主生成物 **A**, **B** をそれぞれ構造式で書きなさい。等モル量の立体異性体が生じる場合は、そのすべてを立体構造がわかるように示すこと。



(DMSO: ジメチルスルホキシド)

(2) 次の(c)に示した反応で得られる、炭素数6以上の主生成物 **C** について、立体化学がわかるように構造式で示しなさい。



(THF: テトラヒドロフラン)

(3) (2)の(c)に示した反応の位置選択性は、Markovnikov型、anti Markovnikov型のどちらか、示しなさい。



14枚のうち9

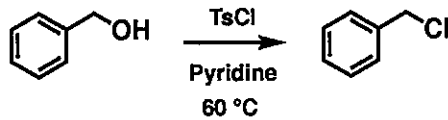
受験番号 MC-

5

[3] 第一級アルコールをピリジンなどの有機塩基の存在下、室温で、塩化

トルエンスルホン

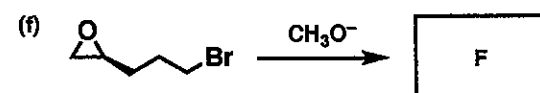
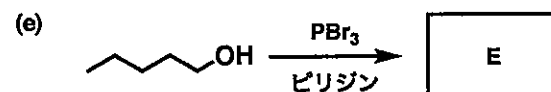
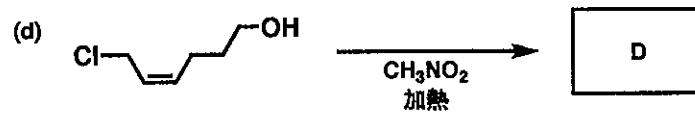
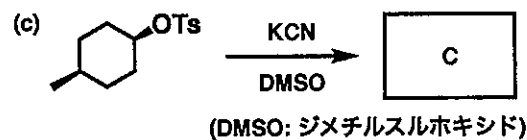
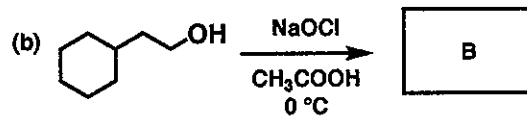
と反応させるとトシラートが生成する。同じ反応を高温で行うと、下の式に示すように塩化アルキルが生じることがある。この塩化アルキルが生じる反応の機構を、電子の移動を示す曲がり矢印を用いて示しなさい。

(TsCl: 塩化

トルエンスルホン

)

[4] 次に示す反応(a)で適した原料 **A**、反応(b)~(f)で得られる炭素数5以上の主生成物 **B**~**F**をそれぞれ構造式で書きなさい。等モル量の立体異性体が生じる場合は、そのすべてを立体構造がわかるように示すこと。なお、**F**は四員環以上の環構造を含むものとする。



14枚のうち10

受験番号 MC-

6 以下の問[1]~[3]にすべて答えよ。なお、解答には6専用の解答用紙(計2枚)を用いること。

[1] AB<sub>n</sub>型化学種に関する次の問に答えよ。

- (1) NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub><sup>+</sup>のルイス構造(電子式)を示せ。また原子価殻電子対反発(VSEPR)モデルに基づき、∠ONOが大きい順にこの3つの化学種の化学式を左から並べ、理由も説明せよ。
- (2) SiH<sub>4</sub>の∠HSiH、NH<sub>3</sub>の∠HNN、NF<sub>3</sub>の∠FNFについて、その角度が大きい順に左から並べ、その理由を説明せよ。

[2] 酸と塩基に関する次の問に答えよ。

HSAB概念に基づき、次の(1)、(2)の化学反応が進行するか説明せよ。

- (1) BeI<sub>2</sub>(g) + HgF<sub>2</sub>(g)  $\xrightarrow{\Delta}$  BeF<sub>2</sub>(g) + HgI<sub>2</sub>(g)
- (2) AgBr(s) + I<sup>-</sup>(aq) → AgI(s) + Br<sup>-</sup>(aq)

[3] イオン性固体に関する次の文章を読み、以下の問に答えよ。

陽イオンと陰イオンの組成比が1:1の結晶として、岩塩型構造、閃亜鉛鉱型構造を考える。岩塩型構造では陽イオンと陰イオンいずれも配位数が ア である。この構造をとる化合物として、塩化ナトリウムや酸化マグネシウムなどがある。一方、閃亜鉛鉱型構造は両イオンの配位数がいずれも イ である。硫化亜鉛は閃亜鉛鉱型構造のほかに ウ 型構造をとる場合もある。イオン性固体の陽イオンと陰イオンがいずれも剛体球であるとして、イオン性固体の安定性を概ね支配する静電エネルギー  $E$  を考える。陽イオンと陰イオンの価数を  $z$ 、最近接の陽イオン-陰イオン間の平衡距離を  $r_0$ 、電気素量を  $e$ 、真空の誘電率を  $\epsilon_0$ 、エ 定数を  $M$  とすると、静電エネルギー  $E$  は次式で与えられる。

$$E = -\frac{z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} M$$

エ 定数は無限級数であり、その値はイオン性固体の結晶構造に依存する。例えば、NaClの場合、Na<sup>+</sup>は最近接に オ 個のCl<sup>-</sup>、第2近接に カ 個のNa<sup>+</sup>、第3近接には キ 個のCl<sup>-</sup>が存在するため、 $M$ は以下の式で表すことができる。

$$M = \text{オ} - \frac{\text{カ}}{\text{ク}} + \frac{\text{キ}}{\text{ケ}} \dots$$

- (1) 文中の空欄 ア ~ ケ に当てはまる適切な数字または語句を答えよ。
- (2) 剛体球モデルにおけるイオン性固体の陽イオンと陰イオンの半径比  $\gamma$  ( $r^+/r^-$ ) を考える。この  $\gamma$  が 0.414 よりも小さい値のとき、岩塩型結晶は安定な構造となる。このことについて、イオンの配置を示した図を用いて説明せよ。
- (3) MgOのMg<sup>2+</sup>-O<sup>2-</sup>間の距離はNaClよりも短い。MgOとNaClに対する定数  $M$  の大小関係について説明せよ。
- (4) LiFとNaBrも岩塩型の結晶構造を示す。LiF、NaBr、MgOを静電エネルギーの大きい順に左から並べ、その理由を説明せよ。必要であれば、以下のイオン半径の値を参考にせよ。  
Li<sup>+</sup>: 0.90 Å, Na<sup>+</sup>: 1.16 Å, Mg<sup>2+</sup>: 0.86 Å, F<sup>-</sup>: 1.19 Å, Br<sup>-</sup>: 1.82 Å, O<sup>2-</sup>: 1.26 Å

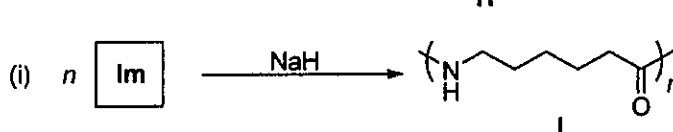
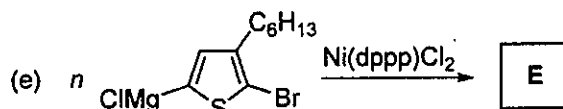
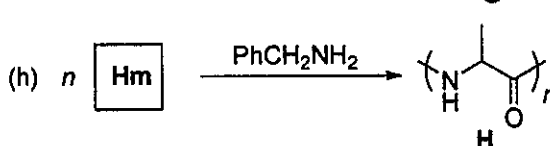
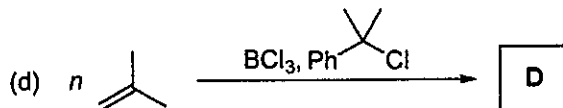
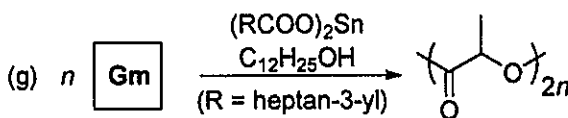
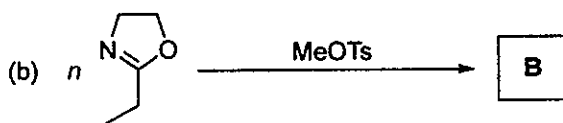
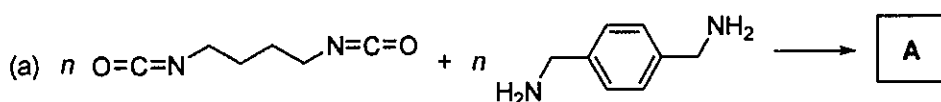
14枚のうち11

受験番号 MC-

7

次の問い [1] ~ [3] に答えなさい。なお、問題は2ページにわたっている。また、解答には、問題番号7が指定された解答用紙(計2枚)を用いること。

[1] 次の重合(a)~(i)について、下の問い(1)~(5)に答えなさい。



[ Me = methyl, Ph = phenyl, Ts = tosyl, dppp = Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub> ]

- 重合(a)~(e)で得られるポリマーA~Eの構造式を答えなさい。なお、繰返し単位の繰返し数は  $n$  とし、末端構造は書かなくてよい。
- 重合(a)に関して、二つのモノマーを等物質混合して重合をおこなう場合、数平均重合度 80.0 のポリマーAを得るのに必要なイソシアナート基の反応率を答えなさい。なお、生成するポリマーAは全て線状とする。
- 重合(f)で用いる開始剤として最適なものを次のア~エから一つ選び、記号で答えなさい。  
 [ ア : CaCl<sub>2</sub>    イ : H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>    ウ : Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>    エ : KO<sup>t</sup>Bu (<sup>t</sup>Bu = *tert*-butyl) ]
- 重合(g)~(i)で得られるポリマーG~Iを合成するためのモノマーGm~Imとして適切な環状化合物の構造式を、それぞれ答えなさい。
- 重合(i)で得られるポリマーIのIUPAC名を答えなさい。なお、英語表記と日本語表記のどちらで解答してもよいが、両方の表記を混在させないこと。

次のページに続く

整理番号

2022年度4月入学(2021年度10月入学含む)東京農工大学工学府博士前期課程

6

問題用紙

化学または物理

応用化学専攻  
(有機材料化学専修)

14枚のうち12

受験番号 MC-

7

[2] ポリエチレンに関する次の問い(1)および(2)に答えなさい。

- (1) Ziegler-Natta 触媒を用いたエチレンの重合では高密度ポリエチレンが得られ、エチレンのラジカル重合では低密度ポリエチレンが得られる。これらの高密度ポリエチレンと低密度ポリエチレンの間の、一次構造の違いと、その違いによって引き起こされる物性の差異を説明しなさい。
- (2) 飽和炭化水素であるポリエチレンは本来、太陽光を吸収しないため光反応を起こさないはずである。しかし、加工時の酸化などによって高分子鎖中にカルボニル基が導入されると、そこを開始点として Norrish I 型および Norrish II 型反応を起こし、光分解が進行する。Norrish II 型反応によってポリエチレン主鎖の切断が起きる過程を、構造式や電子の動きを表す矢印を用いて示しなさい。

[3] リビング重合に関する次の問い(1)および(2)に答えなさい。

- (1) 片末端にヒドロキシ基を有するポリスチレンをスチレンのリビングアニオン重合を利用して合成する際の合成経路を答えなさい。なお、反応は一段階とは限らない。また、各段階について必要な試薬と生成物を示すこと。
- (2) 2-ブロモ-2-メチルプロパン酸エチルを開始剤、臭化銅(I)と2,2'-ビピリジルを触媒に用いて、メタクリル酸メチルのリビングラジカル重合をおこなった。得られる高分子の構造式を両末端構造も含めて答えなさい。なお、繰返し単位の繰返し数は  $n$  とする。また、この重合法の名称を次のア～エから一つ選び、記号で答えなさい。

〔ア：フリーラジカル重合      イ：ニトロキシドを介したラジカル重合〕  
 〔ウ：原子移動ラジカル重合      エ：可逆的付加開裂連鎖移動重合〕

整理番号

6

2022年度4月入学(2021年度10月入学含む)東京農工大学工学府博士前期課程

応用化学専攻  
(有機材料化学専修)

問題用紙

化学または物理

14枚のうち13

受験番号 MC-

8

以下の問い[1]-[6]に全て答えなさい。なお、計算過程や説明も採点対象とします。問題は2ページに渡っています。

[1] 高分子溶液に棒を入れて激しく回転させると、高分子溶液の表面は盛り上がり、棒に液体がまとわりついた状態になる。

- (1) この現象は何と呼ばれているか答えなさい。
- (2) この現象がなぜ起こるか説明しなさい。
- (3) このような現象を示すオイルを回転するギヤに付着させたとき、どのようなメリットがあるか答えなさい。

[2] 硬質のポリ塩化ビニルと軟質のポリ塩化ビニルの違いについて考えよう。

- (1) 硬質のポリ塩化ビニルと軟質のポリ塩化ビニルの弾性率やガラス転移温度の違いについて説明しなさい。
- (2) 上記(1)で示されるような違いが生じる理由を説明しなさい。
- (3) 硬質のポリ塩化ビニルと軟質のポリ塩化ビニルそれぞれの主な用途を書きなさい。

[3] 高分子材料の粘弾性について考えよう。

(1) ひずみ一定下での高分子材料の粘弾性は図1のMaxwellモデルで説明できる。

バネのひずみを $\varepsilon_1$ 、ダッシュポットのひずみを $\varepsilon_2$ とする。またバネの弾性率を $E$ 、ダッシュポットの粘性係数を $\eta$ とする。2つの要素には同じ応力 $\sigma$ が印加される。

応力 $\sigma$ とバネのひずみは以下の関係にある。

$$\sigma = E\varepsilon_1$$

また、応力 $\sigma$ とダッシュポットのひずみには以下の関係が成立している。

$$\sigma = \eta \frac{d\varepsilon_2}{dt}$$

Maxwellモデルの全ひずみを求めなさい。ただし、解答には必ず $\sigma$ を用いること。

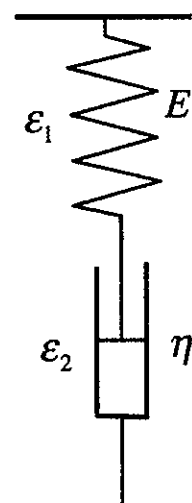


図1 Maxwell モデル

整理番号

6

2022 年度 4 月入学 (2021 年度 10 月入学含む) 東京農工大学工学府博士前期課程

応用化学専攻

(有機材料化学専修)

問題用紙

化学または物理

14 枚のうち 14

受験番号 MC-

8

- (2) (1)で求めた全ひずみを時間 $t$ で微分しなさい。また、全ひずみ一定として、応力の時間変化を緩和時間 $\tau$ を用いて表しなさい。ただし、 $t=0$ のときの応力は $\sigma_0$ とする。また、 $\tau=\eta/E$ とする。
- (3) 上記 (2) の解答に基づいて、全ひずみ一定時の応力の時間変化を図示しなさい。

[4] イソタクチックポリプロピレンとポリエチレンの結晶中の主鎖構造と弾性率の違いについて考えよう。

- (1) イソタクチックポリプロピレンとポリエチレンの結晶中では、主鎖はどのようなコンフォメーションをとるか、その理由とともに説明しなさい。
- (2) イソタクチックポリプロピレンの弾性率はなぜポリエチレンより低いのか。結晶構造の観点から説明しなさい。

[5] 高分子の結晶化について考えてみよう。

- (1) 均一核生成と不均一核生成の違いについて説明しなさい。
- (2) 高分子を成形加工する際に、不均一核生成を起こさせるメリットについて説明しなさい。

[6] モノマーAとモノマーBを用いて、直鎖型の共重合体を合成したところ、合成方法の違いにより、ランダム共重合体とブロック共重合体が合成できた。この2つを示差走査熱量計(DSC)を用いて見分ける方法を具体的に説明しなさい。