

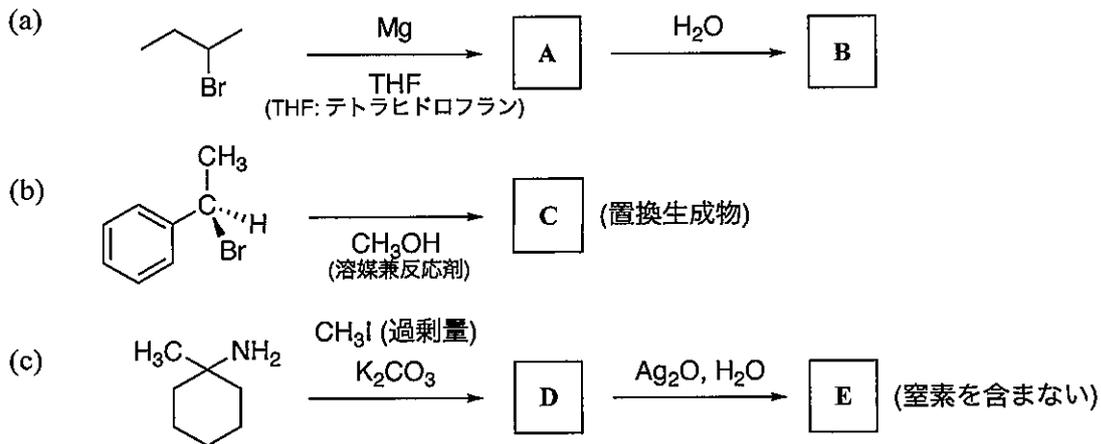
10 枚のうち 1

受験番号 MC-

以下の[1]~[6]のすべての問いに答えるとともに、[7]~[10]の4問から2問を選択して答えなさい。なお、各問とも指定の解答用紙を使用すること。

1

[1] 次の(a)~(c)に示した反応について、以下の問(1)~(3)に答えなさい。生成物の構造式を解答する際、複数の立体異性体が生じる場合にはそれらすべての立体構造がわかるように示すこと。なお、(a)~(c)の反応の生成物は、出発物質(各反応式の最左辺の物質)に由来する炭素骨格をもつ有機化合物である。



(1) (a)および(b)の反応の生成物 A, B および C を構造式で書きなさい。

(2) (b)の反応において、反応条件を「メタノール中で反応させる」から「高濃度のナトリウムメトキシドを含むメタノール中で反応させる」に変更した場合、得られる置換生成物を構造式で書きなさい。また二つの反応条件下での反応機構の違いを簡潔に説明しなさい。

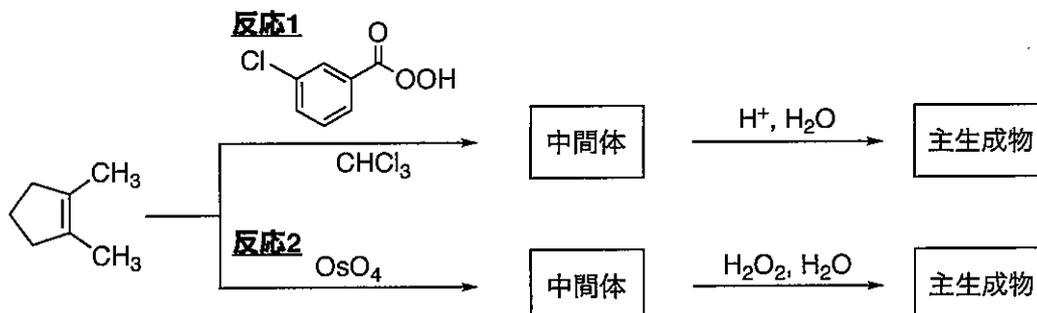
(3) (c)の反応では窒素を含まない生成物 E が得られた。一段階目の生成物 D から二段階目の生成物 E に至る反応機構を電子の移動を示す曲がった矢印を用いて示しなさい。また、生成物 D および生成物 E を構造式で書きなさい。

[2] アルケンの反応に関する以下の問(1)および(2)に答えなさい。立体異性体が生成する場合にはすべて書くこと。

(1) 次の反応で得られる環拡大生成物 (分子式 $C_7H_{13}Br$) を構造式で書きなさい。



(2) 次の二つの酸化反応について、得られる生成物とその中間体を構造式で書きなさい。

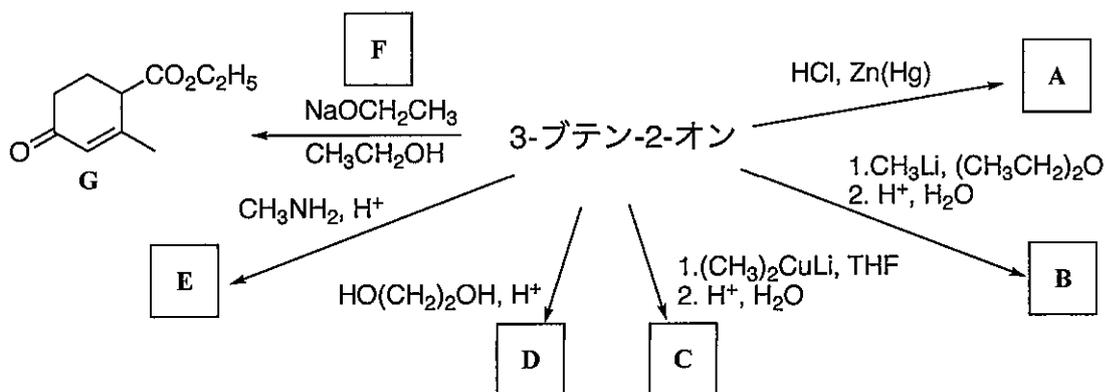


10枚のうち2

受験番号 MC-

2

[1] 次に示した反応式は3-ブテン-2-オンの種々の分子変換反応を示したものである。以下の問(1)および(2)に答えなさい。なお、A~Fの物質は有機化合物であり、立体化学は考えなくてよい。



- (1) それぞれの反応の主生成物 A~E を構造式で書きなさい。
 (2) 生成物 G を与える化合物 F を構造式で書きなさい。

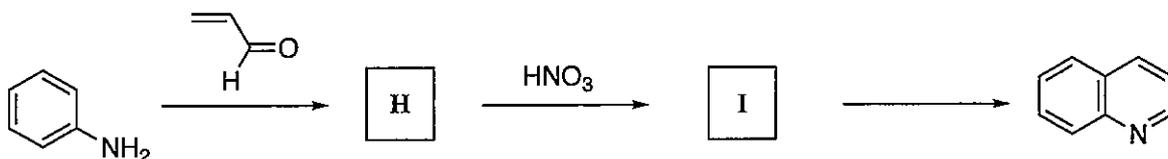
[2] 芳香族化合物に関する以下の問(1)~(3)に答えなさい。

(1) シクロヘプタトリエノンとシクロペンタジエノンは非常に反応性に富んだ不安定な化合物である。それぞれの化合物の共鳴寄与体を一つ構造式で書き、これを基に二つの化合物の安定性の差が生じる理由を簡潔に説明しなさい。

(2) 次の化合物(ア)~(ウ)を出発物質として芳香族求核置換によるフェノール誘導体への変換反応を行う際、同じ反応条件下で最も反応速度が大きい(反応が速い)化合物を選んで、記号で答えなさい。またそのように判断した理由を中間体の安定性に及ぼす置換基効果の観点から100字程度で説明しなさい。なお、この変換反応は二段階で進行し、反応速度は一段階目の反応に支配されることが知られている。

- (ア) 4-ニトロクロロベンゼン
 (イ) 2,4-ジニトロクロロベンゼン
 (ウ) 2,4,6-トリニトロクロロベンゼン

(3) 下に示した既知のキノリン合成では、まず、2-プロペナルにアニリンが共役付加して化合物 H が生じる。続いて、硝酸存在下で分子内芳香族求電子置換反応と脱水が起きて中間体 I が生成し、さらに酸化が起こり、キノリンが生成する。化合物 H および中間体 I を構造式で書きなさい。



整理番号

4

2023 年度 4 月入学 東京農工大学工学府博士前期課程

問題用紙

専門科目

応用化学専攻

10枚のうち3

受験番号 MC-

3

原子・分子の物性と結合に関する以下の問に答えなさい。

[1] 水素原子, フッ素原子, 塩素原子はそれぞれどのような磁氣的性質を示すと考えられるか 10 字程度の理由とともに説明しなさい。

[2] 水素分子, 酸素分子, 塩素分子はそれぞれどのような磁氣的性質を示すと考えられるか 10 字程度の理由とともに説明しなさい。

[3] 以下の結合エネルギーのデータを用い, 水素原子と塩素原子の Pauling による電気陰性度を求めなさい。答えだけではなく考え方も示しなさい。ただし, フッ素原子の電気陰性度を 4.0 とする。

H-H: 440 kJ mol⁻¹, F-F: 160 kJ mol⁻¹, Cl-Cl: 240 kJ mol⁻¹,

H-F: 570 kJ mol⁻¹, H-Cl: 430 kJ mol⁻¹

また必要ならば, 以下の諸定数を用いなさい。

ファラデー定数: 96485 C mol⁻¹, アボガドロ定数: 6.02 × 10²³ mol⁻¹, 1 eV = 1.60 × 10⁻¹⁹ J

[4] H-F 結合と H-Cl 結合を比較し, どちらの結合がよりイオン性が高いかを 40 字程度で説明しなさい。

整理番号
4

2023 年度 4 月入学 東京農工大学工学府博士前期課程

問題用紙

専門科目

応用化学専攻

10 枚のうち 4

受験番号 MC-

4

イオン性結晶に関する以下の問に答えなさい。

- [1] 塩化ナトリウム型結晶の単位格子を図示し、その限界イオン半径比 r^+/r^- (イオン性結晶において陰イオンを大きくしていった場合、それ以上大きくなれなくなった時の陰イオンと陽イオンの半径の比) を求めなさい。
- [2] CsCl 結晶(塩化セシウム型構造)および ZnS 結晶(閃亜鉛鉱型構造)において、限界イオン半径比から、常温で陰イオンが構成するどのような型の空隙サイトに陽イオンが入るか、それぞれ 30~50 字程度で説明しなさい。ただし、結晶を構成する各イオンの半径は下記のように与えられる。
- Cl⁻ : 181 pm, Cs⁺ : 169 pm, S²⁻ : 184 pm, Zn²⁺ : 74 pm
- [3] 常温において CsCl 結晶および ZnS 結晶を構成する各イオンの配位数を求めなさい。
- [4] CsCl 結晶は常圧で室温から加熱して行くと、約 469°C で塩化セシウム型構造から塩化ナトリウム型構造に相転移することが知られている。この相転移の理由を配位数変化の観点から、50 字程度で説明しなさい。

10 枚のうち 5

受験番号 MC-

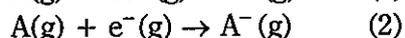
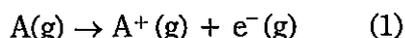
5 [1], [2] に答えなさい。気相化学種は完全気体 (理想気体) として扱いなさい。

[1] 物質質量 n の気体ヘリウムを温度 T_1 , 圧力 P_1 から温度 T_2 , 圧力 P_2 に変化させたときのエントロピー S の変化を算出するために, $(T_1, P_1) \rightarrow (T_2, P_1)$ の可逆過程 1 と $(T_2, P_1) \rightarrow (T_2, P_2)$ の可逆過程 2 を考える。次の問いに答えなさい。(1)~(5) の解答は n, T_1, P_1, T_2, P_2 , 気体定数 R を用いて表すこと。ただしゼロとなる場合は 0 と記しなさい。

- (1) このヘリウムの定圧熱容量 C_p を答えなさい。
- (2) 過程 1 に対するエントロピー変化 ΔS_1 を求めなさい。
- (3) 過程 2 に対する内部エネルギー変化 ΔU_2 を求めなさい。
- (4) 過程 2 で熱としてヘリウムが受け取ったエネルギー q_2 を求めなさい。
- (5) 過程 2 に対するエントロピー変化 ΔS_2 を求めなさい。
- (6) $n = 5.00 \text{ mol}$, $T_1 = 300 \text{ K}$, $P_1 = 1.00 \text{ bar}$, $T_2 = 400 \text{ K}$, $P_2 = 4.00 \text{ bar}$ の場合の $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$ を算出しなさい。 $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $\ln 3 = 1.099$, $\ln 4 = 1.386$ を用いなさい。

[2] 次の文章の空欄 [あ] ~ [う] に最もふさわしい語句, 空欄 [え] ~ [け] に最もふさわしい文字式を答えなさい。方程式中の [か] ~ [く] には単一項の文字式が, [け] には複数項から成る文字式が入り, いずれも積分記号 \int を含まないこと, [お] ~ [く] および [け] の各項には正しい正号もしくは負号を付ける必要があることに注意しなさい。

気相原子 A から電子を 1 つ取り去る (式 (1)) ときに必要な最低エネルギー I_1 と A に電子を 1 つ付加する (式 (2)) ときに放出されるエネルギー $E_{\text{ea}} (> 0)$ を, それぞれ元素 A の [あ], [い] と呼ぶ。



熱化学的計算に I_1 と E_{ea} を用いるため, これらと標準エンタルピー変化との関係を把握しよう。気体定数を R とする。[う] の法則から (1) の変化に対する温度 T における標準イオン化エンタルピー $\Delta_{\text{ion}}H^\ominus(T)$ は定圧熱容量の変化 $\Delta_{\text{ion}}C_p^\ominus$ を用いて

$$\Delta_{\text{ion}}H^\ominus(T) = \Delta_{\text{ion}}H^\ominus(0) + \int_0^T \Delta_{\text{ion}}C_p^\ominus dT$$

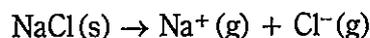
で算出される。上式の右辺第 1 項が I_1 に相当する。また, (1) の両辺の各化学種のモル定圧熱容量は [え] であり, したがって $\Delta_{\text{ion}}C_p^\ominus$ は [お] となるから

$$\Delta_{\text{ion}}H^\ominus(T) = I_1 \text{ [か]}$$

を得る。同様に (2) の変化に対する温度 T における標準電子獲得エンタルピー $\Delta_{\text{eg}}H^\ominus(T)$ は

$$\Delta_{\text{eg}}H^\ominus(T) = \Delta_{\text{eg}}H^\ominus(0) + \int_0^T \Delta_{\text{eg}}C_p^\ominus dT = \text{[き]} + \int_0^T \Delta_{\text{eg}}C_p^\ominus dT = \text{[き]} \text{ [く]}$$

で算出される。これらの結果から温度 T における次の過程



の標準エンタルピー変化 (NaCl(s) の格子エンタルピー) $\Delta_L H^\ominus(T)$ は, Na の I_1 と Cl の E_{ea} , ならびに, 温度 T における NaCl(s) の標準生成エンタルピー $\Delta_f H^\ominus(T)$, Na(s) の標準昇華エンタルピー $\Delta_{\text{sub}}H^\ominus(T)$, $\text{Cl}_2(\text{g})$ の標準解離エンタルピー $\Delta_{\text{dis}}H^\ominus(T)$ を用いて次式で与えられる。

$$\Delta_L H^\ominus(T) = \text{[け]}$$

10 枚のうち 6

受験番号 MC-

6 [1], [2] に答えなさい。

[1] 次の文章を読んで (1)~(3) に答えなさい。

古典力学によれば、質量 m の質点が原点からの距離 x に あ する引力を受けて運動する調和振動子の全エネルギー E^c は、運動エネルギー K とポテンシャルエネルギー V の和として

$$E^c = K + V = (1/2)kx^2$$

$$K = (1/2)mv_x^2 = (1/2m)p_x^2, V = (1/2)kx^2$$

で与えられる。 v_x は速度、 p_x は運動量、 k は い、 A は m, k と運動の初期条件 (x_0 と v_{x0}) により決まる定数である。 x_0 と v_{x0} の選択で E^c を任意に選ぶことができ、例えば E^c_0 に設定すれば、運動が始まっても E^c は一定値 E^c_0 に保たれる。 V の放物線に $E = E^c_0$ の直線を重ねた図 (a) において、質点が $x=0$ を通過するとき $V = \text{a}$ 、 $K = \text{b}$ であり、点 P, Q では $V = \text{c}$ 、 $K = \text{d}$ となるので、質点は $x_p \leq x \leq x_q$ を繰り返して往復する。点 P, Q を (古典的) 転回点と呼ぶ。

量子力学によれば、調和振動子の運動は う 方程式を解いて得られるエネルギー固有値

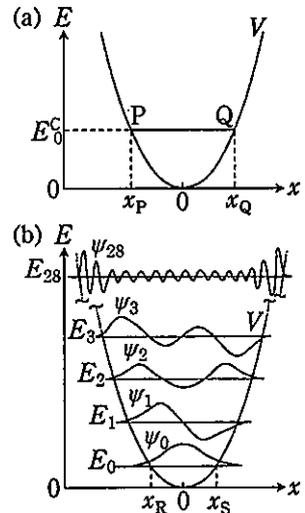
$$E_v = (v + 1/2)\hbar\omega \quad (v = 0, 1, 2, \dots); \quad \hbar = h/2\pi, \omega = \sqrt{k/m}$$

と E_v に対応する波動関数 ψ_v で記述される。 v は え (上記の速度 v_x ではないことに注意しなさい)、 h は Planck 定数である。図 (b) は、 V の放物線に各 E_v 値に対応する水平線を重ね、さらに各 E_v 線上に (横軸のスケールを一致させて) ψ_v を描いたものである。 E_v は お 値しか取れないこと、最低値が 0 ではなく e であることは古典的調和振動子の場合と著しい対照をなす。さらに、 ψ_v で表される状態にある振動子の か が $|\psi_v|^2$ で与えられるため、⁽ⁱ⁾ $x=0$ で ψ_0 が き、⁽ⁱⁱ⁾ $x < x_R$ と $x_S < x$ で ψ_0 が く、 $x=0$ で $\psi_1=0$ 、などの特徴も古典力学の予想と相容れない。しかし、 v が増大すると ⁽ⁱⁱⁱ⁾ け 付近での $|\psi_v|^2$ が大きくなり、古典力学の結果に近づく。これは こ の 1 例である。

- (1) 空欄 あ ~ こ に適する語句、空欄 a ~ e に適する数字または文字式を答えなさい。
- (2) 下線部 (i) と (ii) が古典力学の予想と相容れない理由をそれぞれ説明しなさい。
- (3) 下線部 (iii) の理由を $v=28$ の場合で具体的に説明しなさい。

[2] 次の記述はいずれも誤りを含む。根拠を示して適切な説明文をつくりなさい。

- (1) 水素原子の $2p_x, 2p_y, 2p_z$ 原子軌道 (AO) の磁気量子数 m_l は、それぞれ $+1, 0, -1$ である。
- (2) 一酸化炭素分子の結合軸を z 軸にとると、 π 分子軌道 (MO) は炭素と酸素の $2p_x$ AO 同士からなるものと $2p_y$ AO 同士からなるものが縮重 (縮退) している。2 組の π MO のうち結合性のものでは、炭素の $2p_x \cdot 2p_y$ AO の寄与が酸素の $2p_x \cdot 2p_y$ AO の寄与よりも大きい。

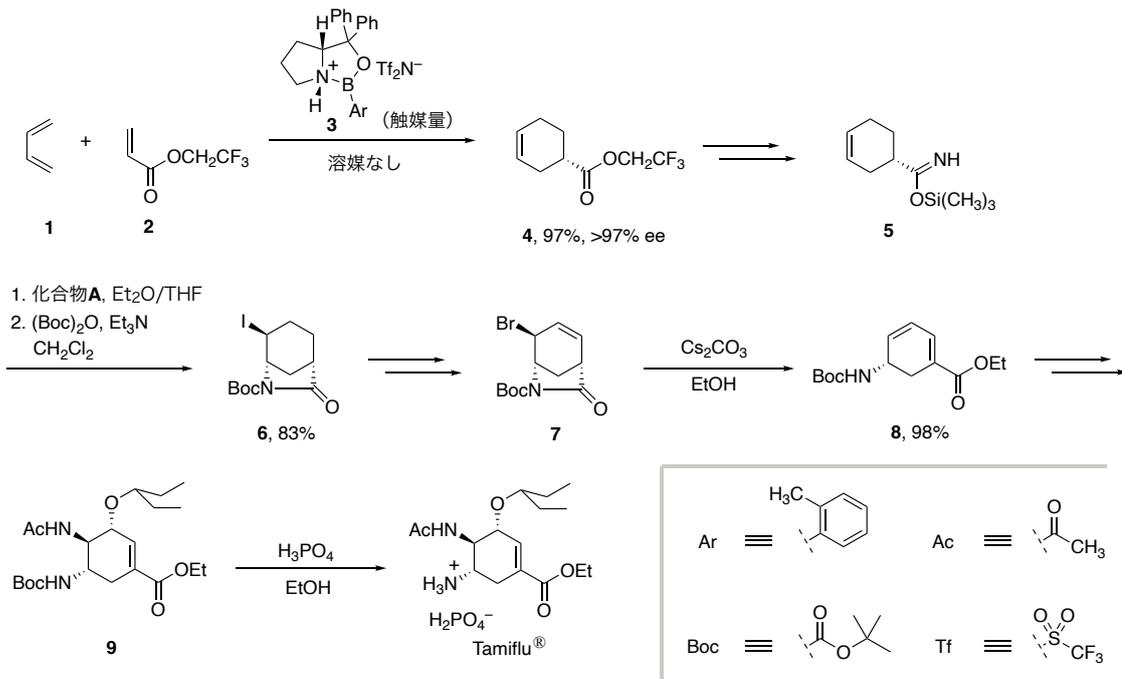


10枚のうち7

受験番号 MC-

7

以下にインフルエンザ治療薬 Tamiflu[®]の合成経路の一部を示している。これに関連する以下の [1] ~ [4] の間に答えなさい。なお, 反応機構を答える場合には電子の移動を示す曲がった矢印を用いなさい。



- [1] 化合物 **4** はブタジエン **1** とアクリル酸エステル **2** の不斉 Diels-Alder 反応により合成されている。一般に, Diels-Alder 反応では **1** の他にシクロペンタジエンも多用されるが, **1** の方が反応性が低い。その理由を述べなさい。
- [2] 化合物 **5** から **6** への変換に必要な化合物 **A** を答えるとともに, その反応機構を書きなさい。
- [3] 化合物 **7** から **8** に至る反応機構を書きなさい。
- [4] 化合物 **9** から Tamiflu[®]に至る Boc 基の除去の反応機構を書きなさい。なお, 酸は H⁺として示すこと。

10枚のうち8

受験番号 MC-

8

キレート滴定は金属イオンにキレート剤が配位することを利用して金属イオンなどを定量する方法であり、キレート剤には^(a)エチレンジアミンや^(b)エチレンジアミン四酢酸二ナトリウムなどが知られている。また呈色により終点を判断するために指示薬を用いることがある。キレート滴定に関する以下の問に答えなさい。反応は 25°C で行ったものとし、気体定数 R は $8.31\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$ とする。なお、必要があれば以下の原子量を用いなさい。H: 1.00, C: 12.0, N: 14.0, O: 16.0, Mg: 24.3, Ca: 40.1, Ni: 58.7

- [1] 下線部 a および下線部 b のキレート剤の構造式をそれぞれ書きなさい。
- [2] $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2(\text{ethylenediamine})_2]^{2+}$ で表される八面体構造の錯体のうち、鏡像異性体を除く異性体の構造式をすべて書きなさい。
- [3] ある石灰岩に含まれるカルシウムとマグネシウムはすべて炭酸カルシウムと炭酸マグネシウムであるものとする。炭酸カルシウムと炭酸マグネシウムは、塩酸との反応によりすべて Ca^{2+} と Mg^{2+} の2価の金属イオンとなる。250 mg の石灰岩を完全に溶解させて得られた金属イオン水溶液を、全量が 250.00 mL となるように調製し、試料溶液とした。別途用意したコニカルビーカーにこの試料溶液 50.00 mL を加え、トリエタノールアミンを含む緩衝液により $\text{pH}=10$ としてから、指示薬 A を加えた。この溶液を 0.0100 M のエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム水溶液で滴定したところ、終点までに 30.00 mL を要した。次に別のコニカルビーカーに試料溶液を 50.00 mL を加え、トリエタノールアミンを含む溶液により $\text{pH}=13$ としてから指示薬 B を加えた。この溶液を 0.0100 M のエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム水溶液で滴定したところ、終点までに 25.00 mL を要した。この実験に関する以下の (1) ~ (3) に答えなさい。
- (1) 滴定を行う際にトリエタノールアミンを加える理由を答えなさい。
- (2) A および B に該当する指示薬を、NN 指示薬, BTB 指示薬, EBT 指示薬, コンゴレッド指示薬, フェノールフタレイン指示薬の中から1つずつ選びなさい。
- (3) この石灰岩 250 mg に含まれている炭酸カルシウムと炭酸マグネシウムの質量をそれぞれ求めなさい。なお答えだけでなく考え方と計算式も示すこと。

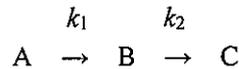
10 枚のうち 9

受験番号 MC-

9

以下の問いに答えなさい。〔2〕, 〔3〕は答を導く過程も記述すること。

次の反応式のように、中間体 B を生成して進行する逐次 1 分子反応を考える。この反応は、物質 A が一次反応で B になり、B がさらに一次反応で C になる 2 段階の素反応である。なお、逆反応は無視できるものとする。



ここで、 k_1, k_2 は各素反応の反応速度定数を表す。また、A, B, C の濃度はそれぞれ [A], [B], [C] で表されるものとする。

〔1〕 この反応における [A], [B], 及び [C] の時刻 t に対する微分方程式を、それぞれの反応に関わる化学種の濃度と速度定数を用いて求めなさい。

〔2〕 はじめに A のみが存在していたとし、反応開始時における A の初濃度を $[A]_0$ 、B と C の初濃度をそれぞれ 0 とする。〔1〕で求めた微分方程式を用いて [A], [B], [C] は時刻 t の関数として表すことができる。

(1) 時刻 t における [A] を $[A]_0$ と反応速度定数を用いて求めなさい。

(2) 時刻 t における [B] を $[A]_0$ と反応速度定数を用いて求めなさい。必要があれば、下の公式を用いなさい。 a を任意の定数、 $g(x)$ を任意の関数とすると、

$$\frac{dy}{dx} + ay = g(x)$$

の形の微分方程式の解は、

$$e^{ax} y = \int e^{ax} g(x) dx + b$$

である。ただし、 b は積分定数である。

(3) $[A]+[B]+[C]=[A]_0$ の関係を用い、時刻 t における [C] を $[A]_0$ と反応速度定数を用いて求めなさい。

〔3〕 B について定常状態近似が成り立つと仮定して、時刻 t における [C] を $[A]_0$ と反応速度定数を用いて求めなさい。

〔4〕 〔2〕 と 〔3〕 で求めた [C] を比較して、 k_1 と k_2 にどのような関係が成り立つ場合に定常状態近似を満たすかを説明しなさい。

整理番号
4

2023 年度 4 月入学 東京農工大学工学府博士前期課程

問題用紙

専門科目

応用化学専攻

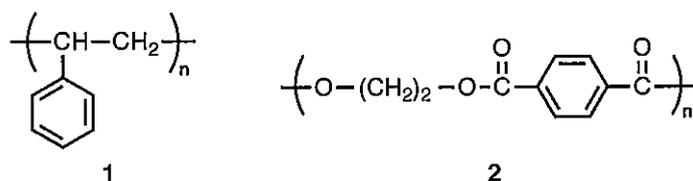
10 枚のうち 10

受験番号 MC-

10

次の問い〔1〕～〔3〕すべてに答えなさい。

〔1〕以下の繰り返し単位をもつ高分子化合物 1, 2 は、一般に連鎖重合と逐次重合のどちらで合成されるか、その時必要なすべての原料モノマーの構造式とともに答えなさい。



〔2〕次の分子量測定法について、以下の（1），（2）の指示にしたがって答えなさい。

A：膜浸透圧法 B：ゲル浸透クロマトグラフィー法 C：静的光散乱法
D：固有粘度法 E：沸点上昇法 F：核磁気共鳴分光法

（1）A～F を絶対法と相対法に分類しなさい。

（2）A～F のうち、数平均分子量が測定できるもの、および重量平均分子量が測定できるものを、それぞれすべて答えなさい。

〔3〕次の文章を読み、以下の問い（1）～（4）に答えなさい。

重縮合で縮合が起きる官能基を A と B で表すと、反応を次のように簡略化して示すことができる。



A-A や B-B は二官能性モノマーと呼ばれる。ただし、A どうし、B どうしは反応しないものとする。

重縮合では官能基が反応していく割合を反応度といい p ($0 \leq p \leq 1$) で表す。はじめの官能基 A と B の数をそれぞれ N_A および N_B とし、 $N_A = N_B = N_0$ という条件で反応させたとき、 t 時間反応した後に残っている A と B の官能基数は等しく、これを N で表すと、このときの反応度 p は N_0 と N を用いて ① で示される。ただし、二つの官能基がともに未反応なモノマーは存在しないものとする。

一方、この系の数平均重合度 X_n は、はじめに存在した分子の総数と反応した後の分子の総数の比であるから N_0 と N を用いて ② となる。よって式①および式②より、数平均重合度 X_n を反応度 p で表すと ③ となる。

次に $N_A < N_B$ の場合を考える。官能基 A の反応度を p_A とするとき、反応度 p_A になったときの末端基の数 Y は、残っている A の数と残っている B の数の和であるから、 N_A 、 N_B および p_A を用いて表すと ④ となる。この場合の数平均重合度 X_n は、 N_A 、 N_B および p_A を用いて表すと ⑤ となり、 $N_A/N_B = r$ とすると、⑥ のように表される。

（1）①～⑥ にあてはまる式を答えなさい。

（2） $N_A = N_B$ の条件で反応度が 0.90 のときの数平均重合度を答えなさい。

（3） $N_A = N_B$ の条件で数平均重合度が 200 のときの反応度を答えなさい。

（4）官能基 A が 100% 反応したものの、得られた高分子の数平均重合度は 200 となった。このとき官能基 B は官能基 A より何% 過剰に存在したか答えなさい。導出過程も記述しなさい。