

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

11

問題用紙

専門科目

応用化学専攻  
(物質応用化学専修)

6枚のうち1

受験番号 MC-

以下の[1]~[6]のすべての問に答えなさい。なお、各問とも指定の解答用紙を使用しなさい。

1

炭化水素 **A** に関して、下記の (a) から (d) が明らかとなっている。[1] から [5] の各問に答えなさい。

- (a) 炭化水素 **A** の質量分析を行ったところ、分子イオンピークが  $m/z$  94.0 に、基準ピークが  $m/z$  66.0 に観測された。
- (b) 炭化水素 **A** は、エチレンを原料とする Diels-Alder 反応で直接合成することが可能である。
- (c) 炭化水素 **A** の  $^{13}\text{C}$  NMR には、4種類のピークが観測された。
- (d) 炭化水素 **A** を過マンガン酸カリウムで完全に酸化すると、酸性物質 **B** のみが生成した。

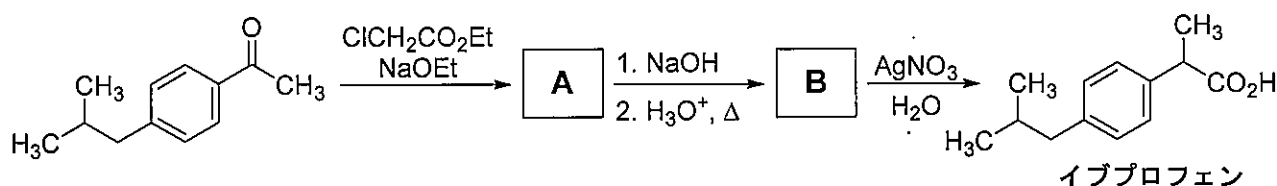
- [1] (a) と (b) の情報から、炭化水素 **A** の分子式を理由と共に答えなさい。
- [2] [1] の答えと (c) から、炭化水素 **A** の構造について考えられることを書きなさい。
- [3] 炭化水素 **A** を構造式で書きなさい。
- [4] 炭化水素 **A** の  $^1\text{H}$  NMR では、原理的に何種類のピークが観測されるか答えなさい。
- [5] (d) で得られた酸性物質 **B** を、立体化学がわかるように構造式で書きなさい。鏡像異性体が存在する場合には、すべて書くこと。

6枚のうち2

受験番号 MC-

2

非ステロイド系抗炎症薬イブプロフェンのラセミ体の合成に関連する〔1〕～〔4〕の間に答えなさい。



〔1〕 上記のイブプロフェン合成経路と下記の化合物データを参考にして、化合物 **A** 及び **B** をそれぞれ構造式で立体異性体を区別せずに書きなさい。

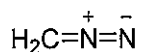
【化合物**A**の質量スペクトルデータ】  $m/z$ : 262 ( $M^+$ )

【化合物**B**の  $^1\text{H}$  NMRスペクトルデータ】  $\delta$ : 0.89 (d,  $J = 7.0$  Hz, 6H), 1.42 (d,  $J = 7.0$  Hz, 3H), 1.77-1.92 (m, 1H), 2.45 (d,  $J = 7.0$  Hz, 2H), 3.59 (qd,  $J = 7.0, 1.2$  Hz, 1H), 7.10 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 7.14 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 9.66 (d,  $J = 1.2$  Hz, 1H).

〔2〕 化合物 **A** から化合物 **B** への変換過程において、その1段階目で得られるカルボン酸ナトリウム塩から化合物 **B** に至る反応機構を、電子の動きを表す曲がった矢印を用いて示しなさい。なお、反応に関与しない官能基を R と略してもよい。

〔3〕 イブプロフェンは 1-(1-クロロエチル)-4-イソブチルベンゼンからも合成可能である。イソブチルベンゼンから 1-(1-クロロエチル)-4-イソブチルベンゼンを経由してイブプロフェンを合成する経路を、用いる試薬とともに段階的に書きなさい。

〔4〕 イブプロフェンを光学分割する手法の一つとして、リパーゼによるエステル加水分解反応を利用した速度論的光学分割法が知られている。イブプロフェンをジアゾメタンで処理すると、エステル体へと容易に誘導可能である。ジアゾメタンによるイブプロフェンのエステル化機構を、電子の動きを表す曲がった矢印を用いて示しなさい。なお、反応に関与しない官能基を R と略してもよい。



ジアゾメタン

3 スピネルに関する〔1〕～〔4〕の間に答えなさい。〔4〕では答えだけでなく考え方や計算式も示しなさい。

〔1〕スピネルとは  $MgAl_2O_4$  の組成を持つ酸化物で、その結晶構造は酸化物イオンの面心立方配列に基づく。図の灰色部分は酸化物イオンがつくる一般的な面心立方構造の単位格子1個分に相当し、その8個分がスピネルの単位格子を形成している。金属イオンは酸化物イオン間の四面体位置(T間隙)や八面体位置(O間隙)の一部に存在している。次の(A), (B)の間に答えなさい。

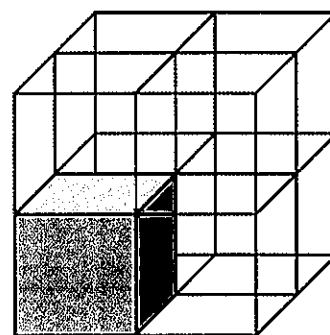


図 スピネルの単位格子

- (A) スピネルの単位格子中に含まれる O, Mg, Al 原子の数をそれぞれ答えなさい。  
(B) スピネルの単位格子中に含まれる Mg 及び Al 原子は T 間隙及び O 間隙のどちらに存在するか、それぞれ答えなさい。

〔2〕スピネル型構造は陽イオンの位置に基づいて正スピネル型と逆スピネル型に分類できる。両者の構造上の違いを 50～100 字程度で説明しなさい。図を用いても構わないが、字数には含めないこと。

〔3〕代表的なスピネルフェライトである  $Fe_3O_4$  は逆スピネル型の結晶構造を有し、自発磁化を示す。 $Fe_3O_4$  が自発磁化を示す理由を 50～100 字程度で説明しなさい。図を用いても構わないが、字数には含めないこと。

〔4〕 $Fe_3O_4$  の化学式あたりの磁気モーメントをボーア磁子 ( $\mu_B$ ) 単位の数値で答えなさい。

整理番号  
11

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

専門科目

応用化学専攻  
(物質応用化学専修)

6枚のうち4

受験番号 MC-

4 一酸化炭素に関する以下の問に答えなさい。

- [1] 炭素原子および酸素原子の  $2s$  軌道,  $2p$  軌道からなる原子軌道のエネルギー準位図と, 両原子から構成される一酸化炭素の分子軌道のエネルギー準位図を図示し, それぞれの軌道の名称も書きなさい。また, エネルギー準位図中に, 基底状態における電子配置をスピンの方向性を示す矢印を用いて記載しなさい。
- [2] 金属に配位した一酸化炭素はカルボニル配位子と呼ばれる。カルボニル配位子は遷移金属  $M$  にどのように配位するかを, 遷移金属  $M$  の  $d$  軌道と一酸化炭素の最高被占軌道 (HOMO) と最低空軌道 (LUMO) の軌道図を使って図示しなさい。また, 遷移金属と一酸化炭素がどのように相互作用をするのかを 50 字~100 字程度で説明しなさい。
- [3] 赤外分光法による測定では,  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$  (1),  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$  (2) および  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$  (3) のカルボニル基の伸縮振動は  $2057\text{ cm}^{-1}$ ,  $1886\text{ cm}^{-1}$  および  $1786\text{ cm}^{-1}$  のいずれかである。問 [2] における相互作用によりこれらの  $d^{10}$  錯体の伸縮振動が支配されているとした場合, 1~3 のカルボニル基の伸縮振動がそれぞれどれであるか答えなさい。
- [4] 質量数 12.00 の炭素および質量数 16.00 の酸素からなるカルボニル基の伸縮振動が  $2000(2.000 \times 10^3)\text{ cm}^{-1}$  であるとき, その同位体である質量数 13.00 の炭素および質量数 16.00 の酸素からなるカルボニル基の伸縮振動を答えなさい。ただし, いずれの力の定数も同じとし, 光速は  $2.998 \times 10^8\text{ m s}^{-1}$  および  $\pi$  は 3.142 とする。
- [5] 八面体 (オクタヘドラル) 構造をとる錯体  $[\text{M}(\text{CO})_5\text{L}]$  ( $L$  はカルボニル基以外の配位子) において次の (1) ~ (5) の対称操作をした時に位置を変えないカルボニル配位子の数をそれぞれ答えなさい。

(1)  $E$  (2)  $C_4$  (3)  $C_2$  (4)  $\sigma_v$  (5)  $\sigma_d$

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

11

問題用紙

専門科目

〔応用化学専攻〕

(物質応用化学専修)

6枚のうち 5

受験番号 MC-

5

水素原子のボーアモデルについて考える。以下の問に答えなさい。

- [1] ボーアモデルによれば、電子は原子核の周りを一定速度で円軌道運動すると仮定できる。電子に作用する遠心力  $F_{CE}$  およびクーロン力  $F_{CO}$  を、電子の静止質量  $m$ 、電子の速度  $v$ 、電子の円運動の半径  $r$ 、電子の電荷  $q$ 、真空の誘電率  $\epsilon_0$ 、円周率  $\pi$  を用いてそれぞれ表しなさい。
- [2] 電子の全エネルギー  $E$  は運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの和であると仮定し、 $E$  を  $m$ 、 $v$ 、 $r$ 、 $q$ 、 $\epsilon_0$ 、 $\pi$  を用いて表しなさい。
- [3] ボーアモデルによれば、電子は特定の軌道上でのみ安定な運動を続け、その軌道上では、電子の角運動量は常に  $h/2\pi$  ( $h$  はプランク定数) の整数 ( $n$ ) 倍であると仮定される。このことから、電子の軌道半径  $r_n$  および  $E$  を  $m$ 、 $q$ 、 $\epsilon_0$ 、 $\pi$ 、 $h$ 、 $n$  を用いて表しなさい。
- [4] 半導体結晶の電気伝導を制御するために、異種原子を意図的に添加するドーピング操作が行われる。このときの電子の挙動については、水素原子のボーアモデルと同様に、不純物原子の位置に  $+e$  の電荷がありその周りを1個の電子が円運動していると考えることができる。Si 結晶への P 原子ドーピングにおけるドナー電子の  $n = 1$  における軌道半径[単位: m]とイオン化エネルギー[単位: J]を求めなさい。ただし、Si の比誘電率は 12 とし、Si 中の電子の有効質量 (Si の伝導帯中での電子の質量)  $m^*$  は電子の静止質量  $m = 9.1 \times 10^{-31}$  kg の 0.33 倍であるとする。そのほかの定数は以下を使いなさい。 $q = -1.6 \times 10^{-19}$  C,  $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$  J<sup>-1</sup> C<sup>2</sup> m<sup>-1</sup>,  $h = 6.6 \times 10^{-34}$  J s,  $\pi = 3.14$

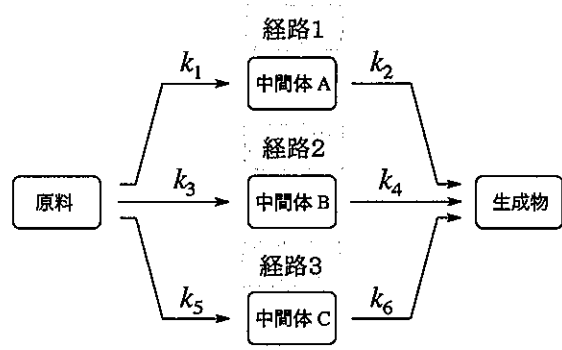
6枚のうち6

受験番号 MC-

6

反応の遷移状態や律速段階に関する以下の問に答えなさい。

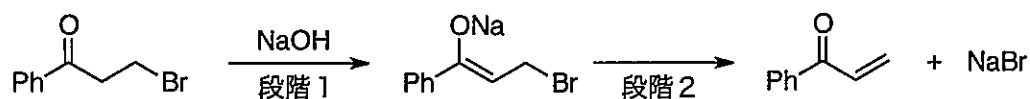
- [1] 右図に示す原料から生成物に至る経路として、中間体Aを介する経路1，中間体Bを介する経路2，および中間体Cを介する経路3の3種類がある単分子反応を考える。それぞれの段階の反応速度定数 $k_1 \sim k_6$ が図に示した大小関係にあるとき、生成物を与える主経路とその律速段階を答えなさい。



反応速度定数の大小関係

$$k_6 > k_1 > k_5 > k_3 > k_4 > k_2$$

- [2] 下に示す2段階反応では段階1が律速であることがわかっている。律速段階を決定するための実験方法を、予想される実験結果とともに答えなさい。



- [3] あるイオン間の反応の遷移状態における化学種(活性錯合体)の電荷を調べるには、デバイーヒュッケルの極限法則  $\log \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| A I^{1/2}$  ( $\gamma_{\pm}$ : 平均活量係数,  $z_+, z_-$ : イオン種の電荷,  $I$ : イオン強度,  $A$ : 定数)を用いればよい。ある陽イオンの塩基(OH<sup>-</sup>)による加水分解反応の速度定数が以下の表のようにイオン強度によって変化するとき、遷移状態における陽イオンの電荷数を答えなさい。なお、熱力学的見地から活量係数  $\gamma = 1$  のときの速度定数 $k^0$ は  $k^0 = k \frac{\gamma_{AB^*}}{\gamma_A \gamma_B}$  ( $\gamma_A, \gamma_B, \gamma_{AB^*}$ : 原系A, Bおよび活性錯合体AB\*の活量係数)と表すことができる。また,  $A = 0.509$  とする。

イオン強度 $I$	0.0050	0.0100	0.0150	0.0200	0.0250	0.0300
速度定数比 $k/k^0$	0.718	0.631	0.562	0.515	0.475	0.447