

10枚のうち1

受験番号 MC-

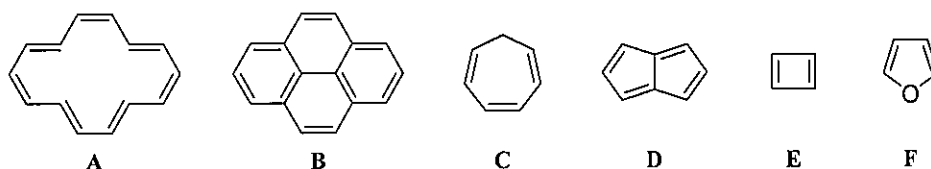
以下の [1] ~ [6] の全ての問いに答えるとともに、[7] ~ [10] の4問から2問を選択して答えなさい。

なお、問題番号に対応する解答用紙を用い、選択しなかった問題の解答用紙全体に大きく×を付すこと。

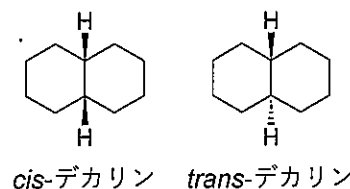
解答の指示を守らない場合には、本科目の採点を行わない場合がある。

1 次の [1] ~ [3] の問いに答えなさい。

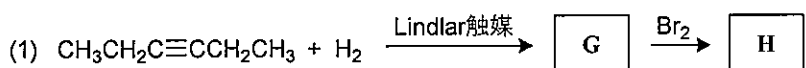
[1] 次の化合物 A~Fの中から、芳香族化合物をすべて選び、記号で答えなさい。



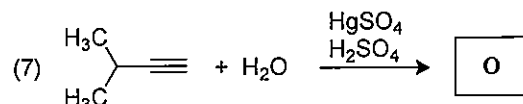
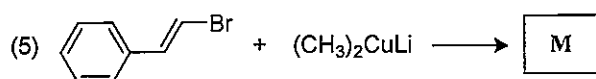
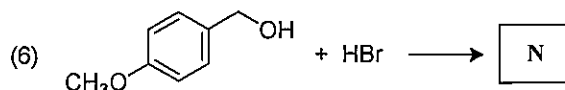
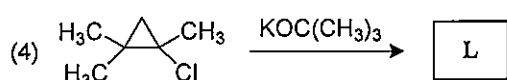
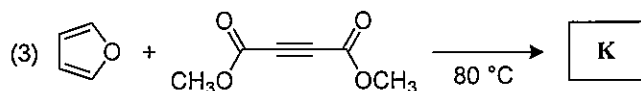
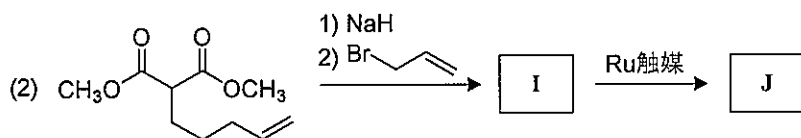
[2] 右に示した *cis*-デカリンと *trans*-デカリンの最も安定な配座異性体の構造を、シクロヘキサンのいす形配座を用いて書きなさい。また、*cis*-デカリンと *trans*-デカリンのどちらがより安定か、理由とともに答えなさい。



[3] 次の(1)~(7)で示される合成反応に関して、各反応の主生成物である化合物 G~O の構造式を答えなさい。ただし、化合物 G~O の炭素数は5以上である。なお、主生成物として複数の異性体が等量生成する場合には、そのすべてを答えなさい。また、不斉炭素原子をもつ化合物が生成する場合、立体構造がわかるように図示しなさい。



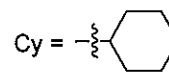
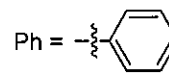
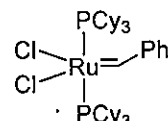
(化合物Gはアルキンに対して1当量の H_2 が反応した生成物)



Lindlar触媒:

炭酸カルシウム上に担持したパラジウムを酢酸鉛(II)とキノリンで処理して調製した触媒

Ru触媒:

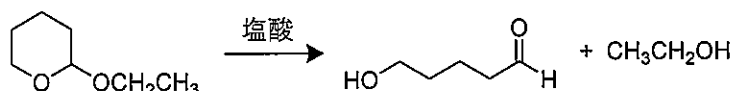


10 枚のうち 2

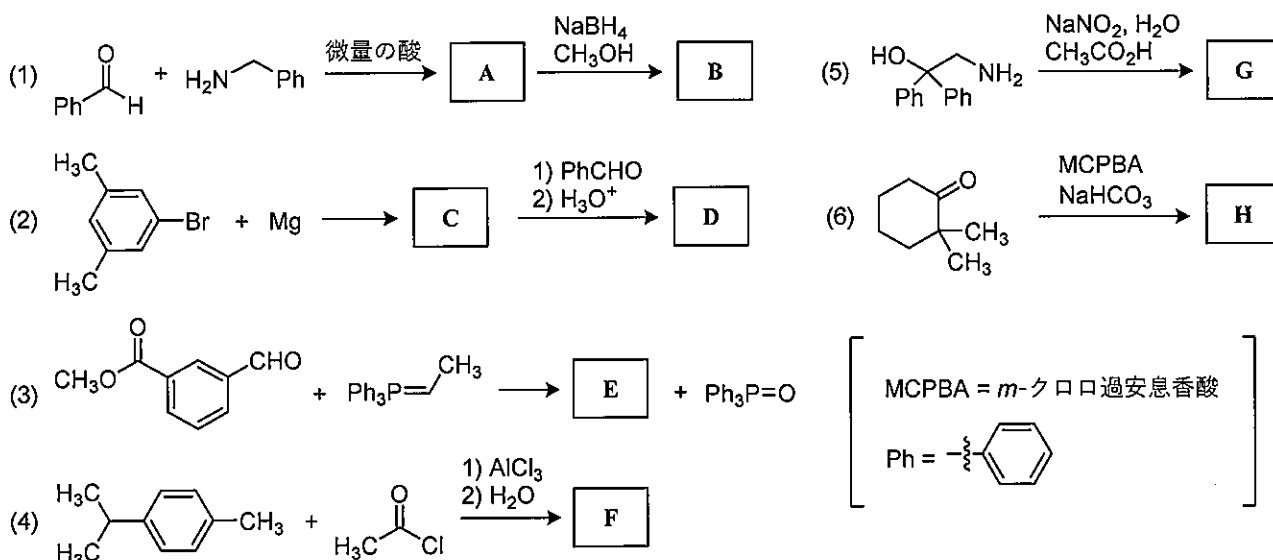
受験番号 MC-

2 次の〔1〕～〔3〕の問いに答えなさい。

〔1〕 次の反応の反応機構を、電子の移動を示す曲がった矢印を用いて示しなさい。



〔2〕 次の(1)～(6)で示される合成反応に関して、各反応の主生成物である化合物 A～H の構造式を答えなさい。ただし、化合物 A～H の炭素数は 8 以上である。なお、立体化学は考慮しなくてよい。



〔3〕 芳香族化合物に関する次の (1) および (2) の問いに答えなさい。

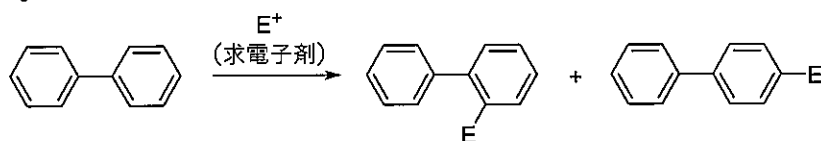
(1) 分子式 C_8H_9Br で表される化合物 I および J の 1H NMR スペクトルデータは次のとおりである。化合物 I および J の構造式を答えなさい。

化合物 I: δ 7.36–7.19 (m, 5H), 3.57 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H), 3.17 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H)

化合物 J: δ 7.42 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 7.09 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 2.63 (q, $J = 7.6$ Hz, 2H), 1.25 (t, $J = 7.6$ Hz, 3H)

(d: 二重線, t: 三重線, q: 四重線, m: 多重線)

(2) 次の式に示すように、ビフェニルの求電子置換反応はフェニル基のオルト位およびパラ位で進行する。フェニル基がオルト-パラ配向基となる理由を、カルボカチオン中間体の構造式を示しながら、文章で説明しなさい。



整理番号
4

2024年度10月・2025年度4月入学 東京農工大学大学院工学府博士前期課程

応用化学専攻

問題用紙

専門科目

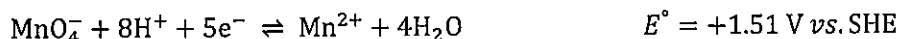
10枚のうち3

受験番号 MC-

3

酸化還元滴定について、以下の問〔1〕および〔2〕に答えなさい。必要に応じてネルンストの式 $E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$ を用いなさい。ただし、 E : 電極電位, E° : 標準電極電位, 気体定数 $R = 8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, a_{Ox} : 酸化体の活量, a_{Red} : 還元体の活量とする。またファラデー定数 $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ とする。

- 〔1〕 25°C において、 $1.00 \times 10^{-1} \text{ M}$ の過マンガン酸カリウム (KMnO_4) 水溶液 (硫酸酸性下) を用いて、 $5.00 \times 10^{-2} \text{ M}$ のシュウ酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) 水溶液 50 mL の滴定を行った。ただし、各反応の化学式および E° は下記のとおりとする。



- (1) $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 水溶液を完全に反応させるために必要な KMnO_4 水溶液の体積を有効数字 2 桁で計算しなさい。
- (2) KMnO_4 を合計 20 mL 加えた際の E を、小数点以下 2 桁まで計算しなさい。滴定後の溶液の $\text{pH} = 1.0$ とし、また発生する気体 CO_2 の影響は無視できるものとする。
- 〔2〕 25°C において、 $1.00 \times 10^{-1} \text{ M}$ のアンモニア (NH_3) 水溶液中の Ag^+/Ag 系の E の pH 変化について考える。ただし、イオン強度は $1.00 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ とし、この条件における E° 、アンモニウムイオンの酸解離定数 (K_a)、およびアンミン錯体の逐次安定度定数 (K_1 , K_2) は下記のとおりである。



- (1) 溶液中の NH_3 の分率および配位していない Ag^+ の分率をそれぞれ α_{NH_3} , α_{Ag} とするとき、 α_{NH_3} を K_a , $[\text{H}^+]$ を用いて、 α_{Ag} を K_1 , K_2 , $[\text{NH}_3]$ を用いてそれぞれ表しなさい。
- (2) Ag^+/Ag 系の Ag^+ 濃度は $1.00 \times 10^{-4} \text{ M}$ であった。溶液が塩基性条件下で上記の反応のみが進行するとして、このときの E の値を有効数字 2 桁で計算しなさい。

10枚のうち4

受験番号 MC-

4

d金属錯体に関する以下の文章を読み、問に答えなさい。

d金属錯体の電子状態、特にd電子の状態を理論的に取り扱う最も基本的な考え方に結晶場理論と配位子場理論がある。結晶場理論では、配位子の孤立電子対を負の点電荷としてとらえ、中心金属イオンのd軌道の電子との反発を取り扱う。配位子場理論では、分子軌道理論を応用し配位子と金属の間の共有結合を考慮している。例えば、結晶場理論を用いた八面体錯体のモデルを考える。このとき中心金属イオンを原点として、その周りには(ア)個の単座配位子が負の点電荷として存在する。(a) d軌道のうち、直交軸に沿った軌道は配位子の方向に電子密度が高く、残りの軌道は配位子間に高い電子密度をもつ。結果として前者のd軌道は後者より強い反発を配位子の負電荷から受けるため、d軌道はより高いエネルギーを持つ e_g 軌道と低いエネルギーを持つ t_{2g} 軌道に分裂する。このときの e_g 軌道と t_{2g} 軌道のエネルギー差を(イ)パラメータ Δ_0 と呼び、 t_{2g} は分裂前(球対称場)の準位よりも(ウ) Δ_0 だけエネルギーが低くなる。この Δ_0 の値は配位子の種類によって変化し、(b)分光化学系列によって配位子場の序列(強配位子場・弱配位子場)が示される。(c)錯体の基底状態電子配置は、原則として(イ)パラメータとスピン対生成エネルギー P の相対的な大きさ(配位子場安定化エネルギー: LFSE)を反映して決まる。一方、(d)八面体銅(II)錯体のようにヤーン・テラー効果により軌道の縮退が解消し、顕著な正方ひずみを示す錯体も存在する。

[1] 空欄(ア)～(ウ)に当てはまる適切な数字、または用語を答えなさい。

[2] 下線部(a)に関して、この記述に該当するd軌道の名称と軌道の形をすべて、位相の違いがわかるように図示しなさい。なお、直交軸は解答欄の直交軸例に沿って記載すること。

[3] 下線部(b)に関して、逆供与結合が支配的な結合となるカルボニル錯体において、一酸化炭素は強配位子場の配位子として振る舞うことが知られている。この理由を、配位子場理論に基づいて説明しなさい。

[4] 下線部(c)に関して、以下の問に答えなさい。

- [1] $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ のLFSEを Δ_0 と P で表しなさい。ただし強配位子場として仮定し、 P は球対称場で生成しているスピン対に加えて新たにスピン対が生成した場合のみ考慮するものとする。
- $3d^n$ 金属錯体の場合に弱配位子場と強配位子場で2パターン電子配置を取りうる n の値の範囲を答えなさい。

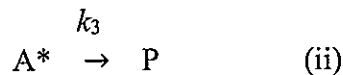
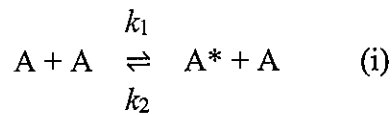
[5] 下線部(d)に関して、以下の問に答えなさい。

- 単一の配位子を有する八面体銅(II)錯体の磁気モーメントを計算しなさい。ただし、単位は μ_B として、有効数字を3桁とする。
- アキシアル結合が伸びる方向に正方ひずみが生じた際のd軌道のエネルギー準位図を、d電子の配置も含めて図示しなさい。どの軌道が縮退を解消したかを明確に記載しなさい。

5

以下の問に答えなさい。答えを導く過程、計算も記述すること。

気相において、A から P が生じる 1 分子分解反応は、(i)と(ii)の素過程の組み合わせで理解できる。



ここで、 k_1 , k_2 は反応(i)の正反応、逆反応、 k_3 は反応(ii)の正反応の速度定数であり、 A^* は活性化分子、P は生成物を表す。また、A, A^* , P の濃度はそれぞれ[A], $[A^*]$, [P]で表されるものとする。

- [1] A^* の生成速度に定常状態の近似を適用することにより、 $[A^*]$ を[A]と反応速度定数 k_1, k_2, k_3 を用いて表しなさい。
- [2] 問 [1] で求めた $[A^*]$ を用いて、P の生成の速度式を[A]と反応速度定数 k_1, k_2, k_3 を用いて表しなさい。
- [3] A^* , A の衝突による A^* の失活の速度が、1 分子分解の速度よりもはるかに速いときの P の生成速度の[A]に関する反応次数を求めなさい。また、反応速度定数 k を k_1, k_2, k_3 を用いて求めなさい。
- [4] 問 [3] の反応機構において、A の濃度が減少するにつれて、1 分子分解の速度が A^* の失活の速度よりもはるかに速くなるとする。このときの P の生成速度式を[A]と反応速度定数を用いて表しなさい。ただし、 k_1, k_2, k_3 を全て使うとは限らない。

整理番号
4

2024年度10月・2025年度4月入学 東京農工大学大学院工学府博士前期課程

応用化学専攻

問題用紙

専門科目

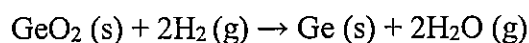
10枚のうち6

受験番号 MC-

6

以下の問に答えなさい。答えを導く過程、計算も記述すること。

1 bar の一定圧力下で、二酸化ゲルマニウム (GeO_2)の微粉末結晶を水素ガスで還元してゲルマニウムを得る反応



を考える。298 Kにおける各物質の標準生成ギブズエネルギー $\Delta_f G^\circ(298 \text{ K})$ 、標準生成エンタルピー $\Delta_f H^\circ(298 \text{ K})$ 、標準モルエントロピー $S_m^\circ(298 \text{ K})$ 、標準モル定圧熱容量 $C_{p,m}^\circ(298 \text{ K})$ は、下表を用いること。

	$\text{GeO}_2(\text{s})$	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{Ge}(\text{s})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
$\Delta_f G^\circ (\text{kJ mol}^{-1})$	-486.00	0	0	-228.58
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ mol}^{-1})$	-537.20	0	0	-241.83
$S_m^\circ (\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1})$	64.50	130.68	31.09	188.83
$C_{p,m}^\circ (\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1})$	44.39	28.84	23.38	33.59

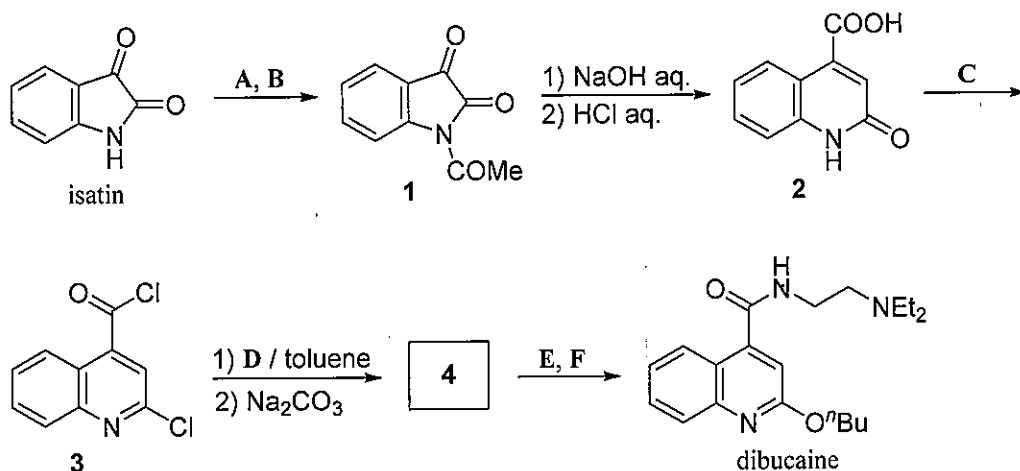
- [1] 298 K における標準反応ギブズエネルギー $\Delta_r G^\circ(298 \text{ K})$ 、標準反応エンタルピー $\Delta_r H^\circ(298 \text{ K})$ 、標準反応エントロピー $\Delta_r S^\circ(298 \text{ K})$ を求めなさい。
- [2] 298 K において、反応が自発的に起こるか否かを理由とともに答えなさい。
- [3] 298 K における反応の量論係数の重みをつけた生成物と反応物のモル定圧熱容量の差 $\Delta_r C_p^\circ(298 \text{ K})$ を求めなさい。
- [4] 反応温度を 873 K にした時の標準反応エンタルピー $\Delta_r H^\circ(873 \text{ K})$ および標準反応エントロピー $\Delta_r S^\circ(873 \text{ K})$ を求めなさい。このとき、反応が吸熱反応か発熱反応かを理由とともに答えなさい。各物質の標準モル定圧熱容量は温度によらず一定である。また、 GeO_2 、 Ge ともに 298 K から 873 K の間に相転移点はない。
- [5] 873 K における標準反応ギブズエネルギー $\Delta_r G^\circ(873 \text{ K})$ を求めなさい。873 K において、反応が自発的に起こるか否かを理由とともに答えなさい。

10枚のうち7

受験番号 MC-

7

局所麻酔薬ジブカイン (dibucaine) の合成経路を以下に示している。ジブカインやその合成経路に関連する [1] ~ [4] の間に答えなさい。なお、反応機構を記載する場合には、電子の移動を示す曲がった矢印を用いなさい。



[1] A から F に当てはまる試薬あるいは溶媒を以下の□から選び、記号 a~n で答えなさい。ただし、A と B, E と F の加え方は順不同と考えてよいが、同じ記号を重複して使用してはならない。

a. EtOH, b. ^tBuOH, c. MeCOOH, d. Et₂O, e. (^tBuCO)₂O, f. (MeCO)₂O, g. Na,
h. NaBH₄, i. NaCl, j. NaOCl, k. Cl₂, l. PCl₅, m. Pyridine, n. NH₂(CH₂)₂NEt₂

[2] 化合物 4 を構造式で書きなさい。

[3] 化合物 1 から 2 に至る反応機構を書きなさい。ただし、プロトン化、脱プロトン化、プロトン移動については「電子の移動を示す曲がった矢印」を省略してよい。

[4] ジブカインに対して酸を作用させた際に、最もプロトン化を受けやすい窒素を○で囲みなさい。また、他の窒素原子と比較して、選択的プロトン化を受ける理由について「非局在化」や「s 性」を用いて説明しなさい。

10枚のうち8

受験番号 MC-

8

窒化ホウ素に関する次の文章を読み、〔1〕～〔5〕の間に答えなさい。なお、〔3〕及び〔4〕については考え方と計算過程も示しなさい。

周期表で炭素の両隣の元素の組み合わせからなる窒化ホウ素 (BN) では、六方晶及び立方晶が代表的な結晶相である。いずれも炭素材料と関連した構造を有し、六方晶窒化ホウ素 (h-BN) は炭素の同素体の一つである〔1〕と関連した結晶構造を有する。〔1〕は〔2〕と呼ばれるシート状の炭素が積層した構造をとっているが、h-BN でも〔2〕と同様の構造の層が c 軸方向に積層しており、その格子定数は $a = 0.2504 \text{ nm}$ 、 $c = 0.6661 \text{ nm}$ である。h-BN は〔1〕と同様に〔a〕として利用されているが、〔1〕のような〔b〕としての利用には適していない。一方、立方晶窒化ホウ素 (c-BN) は閃 (せん) 亜鉛鉱型構造をとり、その格子定数は $a = 0.3615 \text{ nm}$ である。なお、閃亜鉛鉱の構造は、〔3〕イオンが〔4〕立方格子を形成し、その〔5〕間隙の半分に亜鉛イオンが配置された構造である。c-BN の B 及び N を C で置き換えると、炭素の同素体の一つである〔6〕の構造となる。c-BN は〔6〕と同様に〔c〕に利用されている。

〔1〕空欄〔1〕～〔6〕に当てはまる最も適切な語句を答えなさい。

〔2〕空欄〔a〕～〔c〕に当てはまる用語を次の (ア)～(ウ)の中から選んで記号で答えなさい。

(ア) 電極 (イ) 切削工具 (ウ) 潤滑剤

〔3〕h-BN においては、最近接の N 原子間の距離は格子定数 a に等しい。h-BN における B-N 間結合距離を求めなさい。

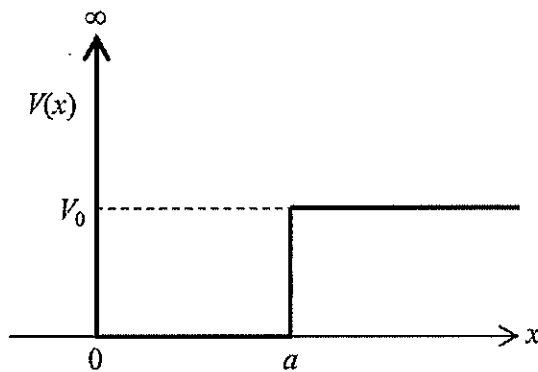
〔4〕(a) c-BN における最近接の N 原子間の距離を求めなさい。

(b) c-BN における B-N 間結合距離を求めなさい。

〔5〕h-BN 及び c-BN における B-N 間結合距離を比較し、結合距離が異なる理由を簡潔に説明しなさい。

9

下図のような一次元の井戸型ポテンシャル $V(x)$ での電子 (質量 m) の振る舞いについて、以下の間に答えなさい。 x のみに依存する波動関数を ϕ 、エネルギー固有値を E ($0 \leq E \leq V_0$) とする。また、プランク定数は換算プランク定数 \hbar ($\hbar = h/2\pi$) を使用しなさい。



$$V(x) = \begin{cases} \infty & (x < 0) \\ 0 & (0 \leq x \leq a) \\ V_0 & (a < x) \end{cases}$$

- [1] 井戸内 ($0 \leq x \leq a$) における時間に依存しないシュレーディンガー方程式を示しなさい。
- [2] 問 [1] で求めたシュレーディンガー方程式を解き、波動関数 ϕ を求めなさい。ただし、規格化を行う必要はなく、波動関数の一般解の係数には任意の定数を定義して用いなさい。
- [3] 井戸の外 ($a < x$) における時間に依存しないシュレーディンガー方程式を示しなさい。
- [4] 問 [3] で求めたシュレーディンガー方程式を解き、波動関数 ϕ を求めなさい。ただし、規格化を行う必要はなく、波動関数の一般解の係数には任意の定数を定義して用いなさい。
- [5] 井戸内に束縛状態が一つのみ存在するとき、波動関数 ϕ の概形を描きなさい。また、 x ($x > a$) に電子を見出す確率が、 $x = a$ における確率の e^{-1} 倍となるときの x を与える式を求めなさい。
- [6] $x = a$ において波動関数 ϕ とその一階微分 $\frac{d\phi}{dx}$ が連続でなければならないことを用い、井戸内に束縛状態が一つのみ存在するときの $V_0 a^2$ の範囲を求めなさい。

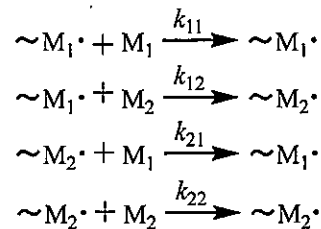
10 枚のうち 10

受験番号 MC-

10

次の文章を読んで、以下の問い(1)~(4)にすべて答えなさい。

連鎖重合について、二種類のモノマー (M_1 および M_2) によるラジカル共重合を考える。成長活性種であるラジカルの反応性が末端のモノマー単位だけで決まる場合、以下の四つの成長反応が起こる。



ここで、 k は反応速度定数であり、成長末端 $M_n \cdot$ を含む分子は「 $\sim M_n \cdot$ 」と略記している (n は 1 あるいは 2)。モノマー M_1 および M_2 の消費速度はそれぞれ以下の式で表すことができる。

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = \boxed{\text{(ア)}} \quad -\frac{d[M_2]}{dt} = \boxed{\text{(イ)}}$$

また、ラジカル成長種の濃度について定常状態を仮定すると、以下の式が得られる。

$$[\sim M_1 \cdot] = \boxed{\text{(ウ)}} \times [\sim M_2 \cdot]$$

以上より、生成した共重合体の組成を表す以下の Mayo-Lewis の式が得られる。

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \boxed{\text{(エ)}} \times \frac{[M_1]}{[M_2]}$$

- ラジカル共重合におけるモノマー反応性比 r_1 , r_2 を反応速度定数を用いて示しなさい。また、モノマー反応性比の数値が表す意味を説明しなさい。
- 空欄 $\boxed{\text{(ア)}} \sim \boxed{\text{(エ)}}$ を埋めなさい。空欄 $\boxed{\text{(エ)}}$ はモノマーの濃度とモノマー反応性比を用いて記述しなさい。
- モル比 1:2 で M_1 , M_2 を仕込んでラジカル共重合を行った ($r_1:6.00$, $r_2:0.50$)。Mayo-Lewis の式を用いて、重合初期に得られる共重合体中の M_1 のモル分率を有効数字 2 桁で求めなさい。
- この連鎖重合について共重合組成曲線 (右図) が得られた。曲線 A~F について、 r_1 , r_2 に関する最も適切な記述を以下の(a)~(f)から一つ選び、記号を用いて答えなさい。また、得られる共重合体の組成の特徴についてそれぞれ簡単に説明しなさい。
 (a) $r_1=r_2=1$, (b) $r_1=r_2=0$, (c) $r_1 < 1$ かつ $1 < r_2$
 (d) $r_2 < 1$ かつ $1 < r_1$, (e) $r_1=0$ かつ $r_2 < 1$, (f) $r_1 < 1$ かつ $r_2 < 1$

