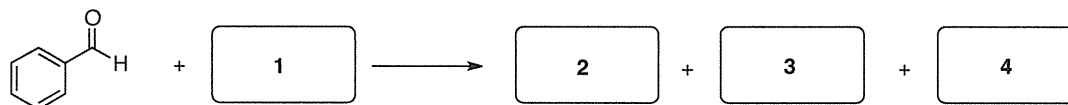


以下の1~6のすべての間に答えなさい。なお、各問とも指定の解答用紙を使用しなさい。

1

以下の間に答えなさい。

- [1] ベンズアルデヒドと化合物**1**を反応させると、“オキサホスフェタン”という中間体を経由して三種類の化合物**2~4**を与える。以下に示す化合物**2~4**の $^1\text{H}$  NMR スペクトル(測定溶媒:  $\text{CDCl}_3$ )や質量スペクトルのデータをもとに、化合物**1~4**を立体化学を明示した構造式で示しなさい。



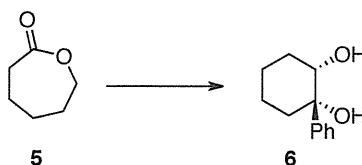
**2**の $^1\text{H}$  NMR スペクトルデータ:  $\delta$  7.39–7.18 (m, 5H), 6.47 (d, 1H,  $J = 11.6$  Hz), 5.82 (dq, 1H,  $J = 11.8, 7.2$  Hz), 1.93 (d, 3H,  $J = 7.2$  Hz).

**3**の $^1\text{H}$  NMR スペクトルデータ:  $\delta$  7.39–7.18 (m, 5H), 6.42 (d, 1H,  $J = 15.6$  Hz), 6.27 (dq, 1H,  $J = 15.6, 6.4$  Hz), 1.91 (d, 3H,  $J = 6.4$  Hz).

**4**の $^1\text{H}$  NMR スペクトルデータ:  $\delta$  7.85–7.27 (m).

**4**の質量スペクトルデータ:  $m/z$  278 ( $\text{M}^+$ )

- [2] 化合物**2**は強いブレンステッド酸(ここではHBとする)で処理することにより化合物**3**へと変換できる。化合物**2**から化合物**3**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。
- [3] 化合物**2**と**3**は硝酸銀を添加したシリカゲルを用いることで、カラムクロマトグラフィーでの分離精製が容易になる。この原理について、説明しなさい。
- [4] 化合物**5**から単一のジアステレオマーである化合物**6**を合成する方法を、用いる試薬とともに段階的に書きなさい。

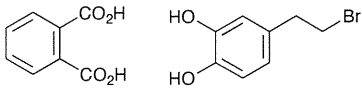
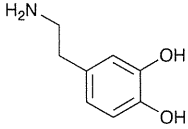
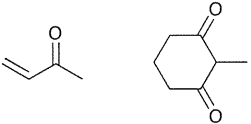
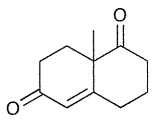


6 枚のうち 2

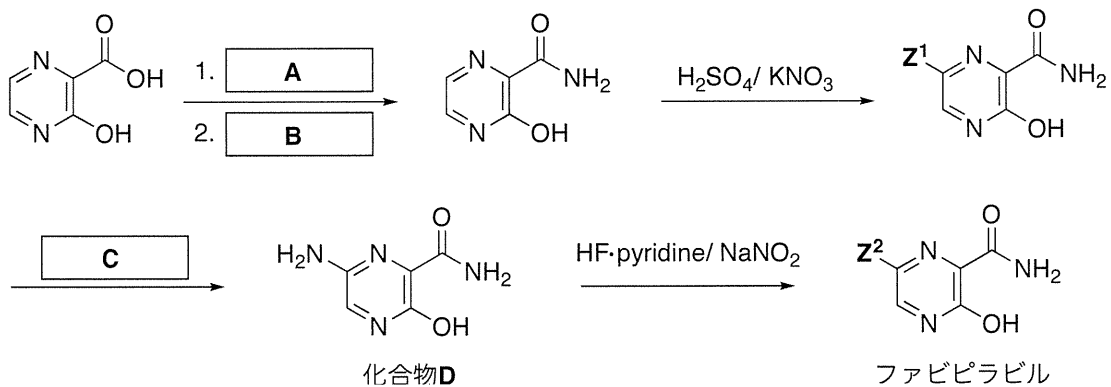
受験番号 MC-

2

- [1] 次の (1), (2) の生成物を合成する反応を反応式で示し, その概要を必要な反応試薬や反応名とともに説明しなさい。ただし, 下の表には必要な反応試薬が全て示されているとは限らない。また, 多段階反応である場合には段階ごとに説明しなさい。解答用紙には対応する問題番号を明記の上解答しなさい。

|     | 反応試薬   | 生成物  |
|-----|--|--|
| (1) |   |   |
| (2) |  |  |

- [2] ファビピラビル (商品名: アビガン) の合成反応に関する以下の問に答えなさい。



- (1) A および B にあてはまる適当な反応試薬を化学式で答えなさい。
- (2) Z<sup>1</sup> として適当な置換基を化学式で答えなさい。
- (3) C にあてはまる適当な反応試薬を化学式で答えなさい。
- (4) Z<sup>2</sup> として適当な置換基を化学式で答えなさい。
- (5) 化合物 D からファビピラビルへの反応機構を 100 文字程度で説明しなさい。

|      |  |
|------|--|
| 整理番号 | 2021年度4月入学(2020年度10月入学含む)東京農工大学工学府博上前期課程 |
| 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 3 |
|---------|

|      |     |
|------|-----|
| 受験番号 | MC- |
|------|-----|

3

以下の無機固体に関する問に答えなさい。

[1] 不定比性化合物ウスタイトは鉄酸化物の一つで、NaCl型結晶構造をとる。

- (1) ウスタイトの物性を調べると、格子定数が430 pm、密度が $5.77 \text{ g/cm}^3$ であることがわかった。また、元素分析をしたところ、その組成が $\text{Fe}=48.7 \text{ atom}\%$ 、 $\text{O}=51.3 \text{ atom}\%$ であることがわかった。これらのことから、ウスタイトがFe欠損型またはO過剰型のいずれであるかを判別しなさい。さらにウスタイトの組成式を書きなさい。ただしFeとOの原子量はそれぞれ56.0と16.0とする。
- (2) ウスタイト中に含まれるFeイオンはすべて $\text{Fe}^{2+}$ または $\text{Fe}^{3+}$ である。(1)の結果を踏まえ、全Feイオン中の $\text{Fe}^{3+}$ の割合(atom%)を求めなさい。
- (3) (1)および(2)の結果を踏まえ、ウスタイト中にはどのような点欠陥が生成しているか、その欠陥生成式を書きなさい。

[2]  $\text{ZrO}_2$ に $\text{Y}_2\text{O}_3$ を添加した結晶を合成したところ、YがZrを置換することがわかった。

- (1) どのような点欠陥が生成するか、その欠陥生成式を一つ書きなさい。ただし、格子間に侵入する原子やイオンはなく、ジルコニウム空孔は生じないとする。
- (2) この結晶は高温でイオン伝導性を示すことがわかった。(1)で答えた欠陥生成式を踏まえ、電気伝導メカニズムについて120字程度で説明しなさい。

|      |
|------|
| 整理番号 |
| 11   |

2021年度4月入学(2020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 硫酸酸性条件下での過マンガン酸カリウム水溶液による鉄(II)イオンの酸化還元滴定に関する〔1〕～〔4〕の間に答えなさい。〔3〕及び〔4〕では答だけでなく導出過程も示しなさい。

- 〔1〕 この滴定で起こる酸化還元反応の基となっている過マンガン酸イオン及び鉄(II)イオンが関わる半反応式をそれぞれ書きなさい。
- 〔2〕 酸化体を Ox, 還元体を Red とする半反応 ( $\text{Ox} + n\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Red}$ ) に対応する電極電位  $E$  は次のネルンストの式により表される。ただし,  $E^0$  は式量電位,  $R$  は気体定数,  $T$  は温度,  $F$  はファラデー定数,  $n$  は電子の量論係数とする。

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

- 〔1〕 において過マンガン酸イオン及び鉄(II)イオンが関わる半反応の式量電位をそれぞれ  $E^0_{\text{Mn}}$  及び  $E^0_{\text{Fe}}$  とするとき, 電極電位  $E$  をこれらの式量電位と化学種のモル濃度を用いてそれぞれ式で表しなさい。
- 〔3〕 この酸化還元滴定を 298 K, pH 0.050 において行う場合, 0.100 M 鉄(II)イオン水溶液 9.00 mL に 0.0500 M 過マンガン酸カリウム水溶液を 3.00 mL 加えた水溶液の電位を求めなさい。ただし,  $E^0_{\text{Mn}} = 1.51 \text{ V}$ ,  $E^0_{\text{Fe}} = 0.68 \text{ V}$ ,  $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$  とする。
- 〔4〕 〔3〕 の酸化還元滴定の当量点における水溶液の電位を求めなさい。

整理番号

2021 年度 4 月入学 (2020 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〕  
〔物質応用化学専修〕

1 1

問題用紙

専門科目

6 枚のうち 5

受験番号 MC-

5

等核 2 原子分子について考える。以下の問に答えなさい。

- 〔1〕  $n$  mol の完全気体について、定圧熱容量を  $C_p$ 、定容熱容量を  $C_V$ 、気体定数を  $R$  としたとき、

$$C_p - C_V = nR$$

の式が成り立つことを示しなさい。このとき、次の関係式を用いてよい。

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p, \quad C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (H: \text{エンタルピー}, U: \text{内部エネルギー}, T: \text{温度})$$

- 〔2〕 2 原子分子が剛体棒状の構造をとっていると仮定した場合、分子の並進運動および回転運動の自由度をそれぞれ答えなさい。
- 〔3〕 2 原子分子が剛体棒状の構造をとっていると仮定して、1 mol の完全気体の  $C_p$  および  $C_V$  を求めなさい。ただし、気体定数  $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  とする。
- 〔4〕  $25^\circ\text{C}$  における酸素分子 ( $\text{O}_2$ ) の  $C_p$  および  $C_V$  はそれぞれ  $29.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $21.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  であるのに対し、塩素分子 ( $\text{Cl}_2$ ) ではそれぞれ  $34.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $25.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  である。 $\text{O}_2$  分子では  $C_p$ ,  $C_V$  とともに〔3〕で求めた完全気体における数値に近いが、 $\text{Cl}_2$  分子では  $C_p$ ,  $C_V$  とともに完全気体における数値よりやや大きい。この理由を 50~100 字で説明しなさい。
- 〔5〕  $\text{O}_2$  と  $\text{Cl}_2$  それぞれの  $C_p$  の差  $\Delta C_p$  と  $C_V$  の差  $\Delta C_V$  を比較したとき、以下のように  $\Delta C_p$  のほうが大きくなる。その理由を 50~100 字で説明しなさい。
- $$\Delta C_p = 34.7 - 29.7 = 5.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, \quad \Delta C_V = 25.5 - 21.3 = 4.2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

6枚のうち6

受験番号 MC-

6

気体分子 A による固体表面 M への吸着と脱着が動的平衡にあるとする。A は M に吸着した単分子層を越えて吸着することがない。また、すべての吸着点は等価であり、隣接する吸着点の状況が吸着に影響しないものとする。吸着と脱着の速度定数をそれぞれ  $k_a$ ,  $k_d$ , 平衡定数を  $K = k_a / k_d$  とするとき、以下の間に答えなさい。

- [1] M の被覆率  $\theta$  を平衡定数  $K$  と A の圧力  $p$  で表しなさい。なお、分子 A の解離や温度変化を伴うことなく、表面 M への吸着と脱着が起こるものとする。
- [2] 分子 A の圧力  $p$  [kPa] を温度 273 K で変化させて、表面 M への吸着量  $V$  [cm<sup>3</sup>] に関するデータをいくつか得た。なお、吸着量  $V$  [cm<sup>3</sup>] は 1 atm (101.325 kPa) に補正された値である。[1] で求めた式を使って、完全被覆に相当する吸着量  $V_{\max}$  [cm<sup>3</sup>] を求める場合に、得られたデータをどのように処理するか簡潔に説明しなさい。
- [3] 表面 M への吸着量が 10.0 cm<sup>3</sup> (1 atm, 273 K に補正された値) となるために必要な分子 A の圧力  $p$  [kPa] について、いくつかのデータを温度変化によって得た。[1] で求めた式を使って、分子 A と表面 M との吸着エンタルピー  $\Delta H$  [J mol<sup>-1</sup>] を求める場合に、得られたデータをどのように処理するか簡潔に説明しなさい。なお、温度は  $T$  [K], 気体定数は  $R$  [J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>] とし、 $\Delta H$  は下記の式に従い温度に依存しないものとする。

$$\frac{d(\ln K)}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H}{R}$$