

6枚のうち1

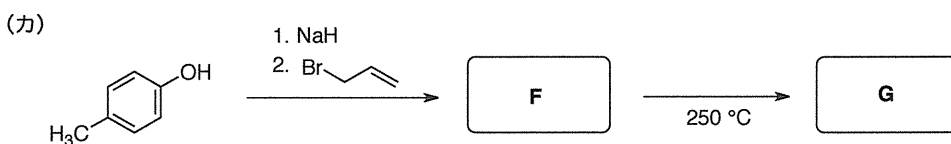
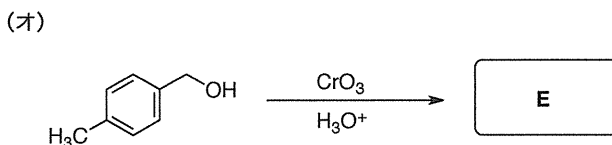
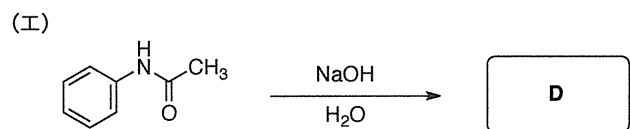
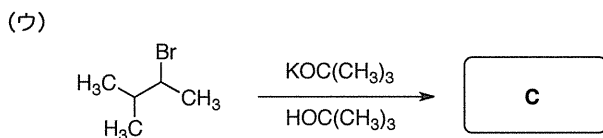
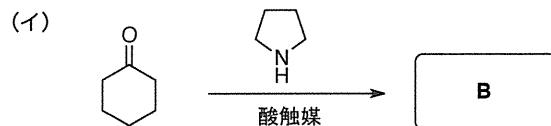
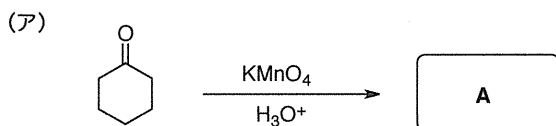
受験番号 MC-

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。

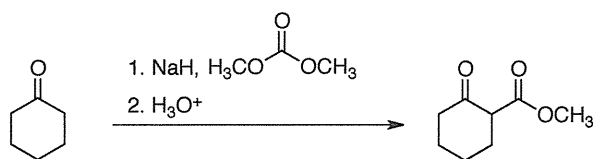
1

以下の間に答えなさい。

〔1〕 次の(ア)~(カ)に示した反応で得られる炭素数5以上の主生成物A~Gをそれぞれ構造式で書きなさい。



〔2〕 様々な有機合成反応で多用されるβ-ケトエステルは、以下に示すケトンと炭酸ジメチルとの反応により合成できる。この反応の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。

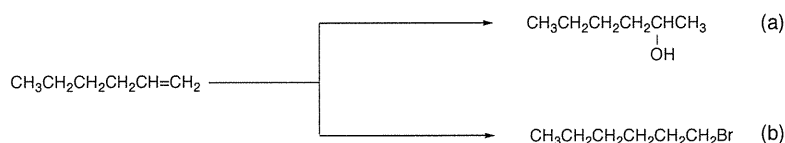


6枚のうち2

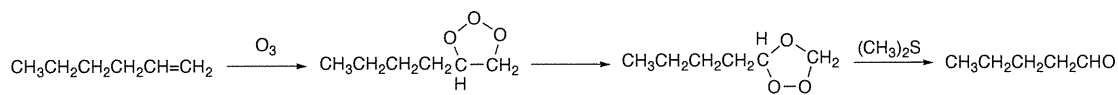
受験番号 MC-

2

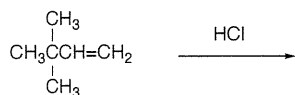
反応(a)および(b)には1-ヘキセンを用いた反応とその主生成物が示されている。以下の問〔1〕～〔5〕に答えなさい。なお、問〔1〕,〔2〕の解答には例に従って必要な反応試薬と中間体を構造式で答えなさい。解答用紙には対応する問題番号を明記の上解答しなさい。



(例)



- 〔1〕 反応(a)の各段階を必要な反応試薬とともに書きなさい。
- 〔2〕 反応(b)の各段階を必要な反応試薬とともに書きなさい。
- 〔3〕 反応(a)で得られる付加生成物と同じ位置選択性を与える経験則を何と呼ぶか答えなさい。
- 〔4〕 次の反応で主に生成する2つの化合物を構造式で答えなさい。



- 〔5〕 水酸化ナトリウムを塩基としたアセトアルデヒドどうしの aldol 反応に関する以下の問に答えなさい。
- (1) aldol 反応後に脱水反応が進行して得られる主生成物を立体化学がわかるように構造式で書きなさい。
- (2) この aldol 反応および脱水反応の機構を示し、立体選択性の発現要因について150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士前期課程

5

問題用紙

化学

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

炭素について以下の問に答えなさい。

- [1] 炭素原子からなる仮想的な等核二原子分子 C_2 の MO エネルギー準位図を描き、どのような磁性を示すか理由とともに答えなさい。
- [2] グラファイトは層状構造をとるが、各層中の一つの炭素原子はそれぞれ何個の炭素原子と結合しているか、またどのような混成軌道をとるか答えなさい。
- [3] 以下の(1)~(3)に示すグラファイト結晶の性質を、それぞれ 100 字程度で化学結合と結晶構造を踏まえて説明しなさい。
- (1) 層面に平行方向の電気伝導性が高いが、層面に垂直方向の電気伝導性は低い
 - (2) 層間剥離しやすい
 - (3) 層間にアルカリ金属イオンやハロゲンイオンを取り込み、挿入化合物を作りやすい

整理番号
5

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 化学

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 抗がん性白金錯体に関する次の文章を読み、〔1〕～〔5〕の間に答えなさい。なお必要があれば、トランス効果の大きさ： $\text{Cl}^- > \text{NH}_3 > \text{H}_2\text{O}$ 及び、求核性の序列(反応性系列)： $\text{NH}_3 > \text{Cl}^- > \text{H}_2\text{O}$ を用いなさい。

抗がん(抗腫瘍)性白金錯体 $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ (1) は高い活性を持ち長く使用されている薬である。①静脈注射により投与された1の一部は加水分解により (ア) 配位子が (イ) 配位子と置換された後に血液中のタンパクや組織と結合し腎毒性等の原因となるが、血中の (ウ) イオンの濃度が比較的高いため多くは1のままで腫瘍細胞に到達し、② (エ) 性の細胞膜を拡散して細胞内に入る。細胞内では (ウ) イオンの濃度が低く、③加水分解により (イ) 錯体が生成した後、DNA中のグアニン残基等のN原子と結合して二重らせん構造を歪ませ、DNAの複製を阻害する。しかし毒性も大きいためこれまで関連する白金錯体の開拓が行われてきた。1には幾何異性体(2)が存在するが、2はDNAに結合するものの複製を阻害するほどの歪みをもたらさないため、ほとんど抗腫瘍活性を示さない。例えば第2世代の抗がん剤として知られる $[\text{Pt}(\text{chxn})(\text{ox})]$ (chxn: 1,2-シクロヘキサンジアミン, ox: シュウ酸イオン) (3) は1よりも配位子が解離しにくい錯体である。

- 〔1〕 空欄 (ア) ～ (エ) に当てはまる適切な(化学式でなく)用語を書きなさい。
 〔2〕 錯体1の中心金属イオンの電子配置を答えなさい。その電子配置に基づき錯体の形を簡潔に説明しなさい。
 〔3〕 錯体1及び2を選択的に合成する経路をそれぞれ示しなさい。ただし、4つの同じ配位子からなる適切な白金(II)錯体をそれぞれ出発物質として用いなさい。
 〔4〕 次のa)～c)の錯体はいずれも抗がん剤として適切でないことがわかっている。1と比べたとき下線部①～③のどこに最も問題があるかをそれぞれ選んで答えなさい。
 a) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}$ b) $[\text{Pt}(\text{en})_2(\text{PPh}_3)_2]$ c) $[\text{Pt}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$
 〔5〕 錯体3の構造式を描き、1より配位子が解離しにくい理由を簡潔に説明しなさい。

酢酸の蒸発エントロピー変化について、各温度における蒸気圧から計算を行い、実測値との比較を行う。酢酸を完全気体と仮定し、以下の間に答えなさい。なお、計算問題では、途中の計算式も必ず記しなさい。

- [1] ΔH_{vap} を蒸発熱、 ΔV_{m} をモル体積変化、 T を温度としたとき、クラペイロンの式が成り立つ。ただし、 ΔH_{vap} は温度に依存しないこととする。

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T \cdot \Delta V_{\text{m}}}$$

この式において、気体の酢酸を完全気体として扱い、かつ液体の体積 V_{l} と気体の体積 V_{g} の間に、 $V_{\text{l}} \ll V_{\text{g}}$ が成り立つ場合、温度 T_1 における蒸気圧 p_1 、温度 T_2 における蒸気圧 p_2 と ΔH_{vap} の関係式を導きなさい。ただし、気体定数は R とする。

- [2] 373 K および 403 K における酢酸の蒸気圧はそれぞれ、426.8 Torr および 1089 Torr であった。気体の酢酸を完全気体とみなせると仮定し、蒸発熱 ΔH_{vap} を求めなさい。ただし、気体定数は $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とする。

- [3] 酢酸の標準沸点が 390.4 K である場合、[2] で求めた ΔH_{vap} を用い、この温度における蒸発エントロピー変化 ΔS_{vap} を求めなさい。

- [4] 酢酸の蒸発熱の実測値は $24.36 \text{ kJ mol}^{-1}$ であった。蒸発エントロピー変化の実測値を求めなさい。また、この値を [3] で求めた値と比較すると大きな差となる理由を説明しなさい。

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士前期課程

5

問題用紙 化学

応用化学専攻
(物質応用化学専修)

6 枚のうち 6

受験番号 MC-

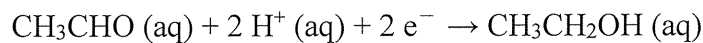
6

ニコチンアミドアデニンジヌクレオチド (NAD^+) とその還元体 (NADH) は、生体内の酸化還元反応に関与している。 NAD^+ の還元半反応式と標準還元電位 E° は以下の通りである。



気体定数を $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、ファラデー定数を $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ とし、溶液中での組成成分間の相互作用が全く等しいとき、以下の間に答えなさい。

- [1] 以下のアセトアルデヒドの還元半反応式を用いて、 NADH によるアセトアルデヒドの還元反応を全反応式で示しなさい。



- [2] NAD^+ の生物学的標準還元電位 $E_{\text{bio}}[\text{V}]$ (25 °C, pH 7.0) を求めなさい。

- [3] アセトアルデヒドの生物学的標準還元電位 E'_{bio} (25 °C, pH 7.0) を -0.197 V とするとき、 NADH によるアセトアルデヒドの還元反応における標準反応ギブズエネルギー変化 $\Delta G^\circ [\text{J mol}^{-1}]$ を求めなさい。