

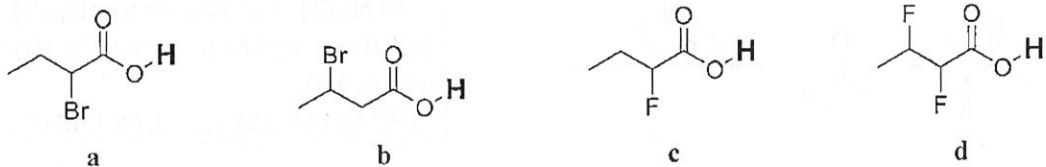
11 枚のうち 1

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, 各問とも指定の解答用紙を使用すること。

1 次の [1] ~ [3] の問いに答えなさい。

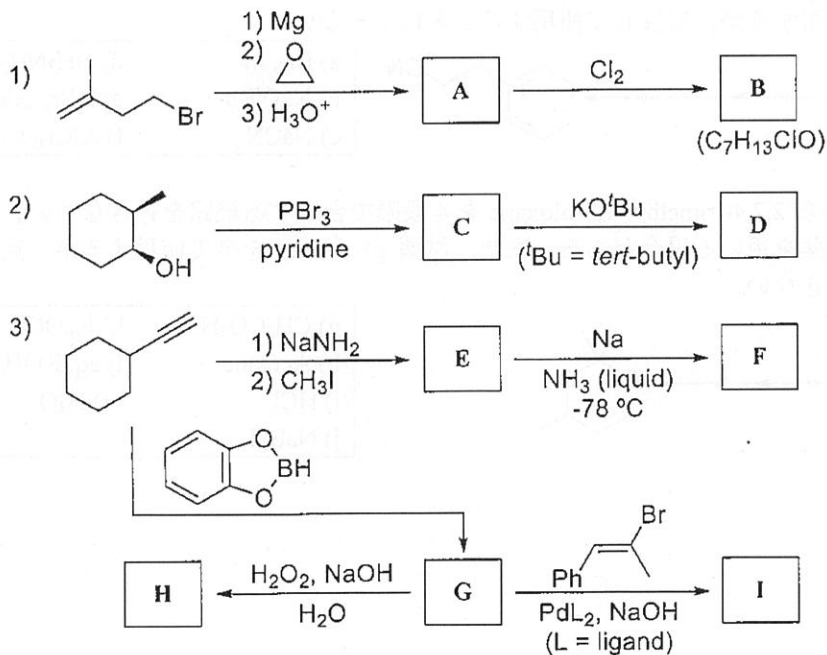
[1] 太字で示した水素の pK_a 値が小さい順に, 化合物 a~d を左から並べ, 記号で答えなさい。



[2] 共役酸の pK_a 値が小さい順に, 化合物 a~d を左から並べ, 記号で答えなさい。



[3] 次の合成経路 1)~3) で得られる主生成物 A~I をそれぞれ構造式で書きなさい。なお, 必要に応じて立体化学を考慮して解答しなさい。ただし, 化合物 A~I の炭素数は 7 以上であり, B の分子式は $C_7H_{13}ClO$ である。



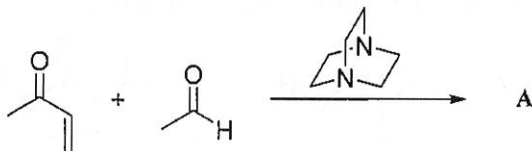
11枚のうち2

受験番号 MC-

2

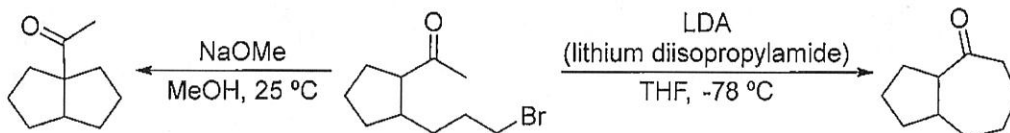
次の〔1〕～〔3〕の問いに答えなさい。

〔1〕 次の式で得られる化合物 A の NMR データは□内に示した通りである。化合物 A の生成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。なお、brs=broad singlet である。また、同じ sp^2 炭素に結合している二つの非等価な水素のカップリング定数は、小さすぎて観測されない場合がある。



〔 $^1\text{H NMR}$ 〕 δ 1.31 (d, $J=6.6$ Hz, 3H), 2.34 (s, 3H), 2.88 (brs, 1H), 4.62 (q, $J=6.6$ Hz, 1H), 6.03 (s, 1H), 6.08 (s, 1H).
 〔 $^{13}\text{C NMR}$ 〕 δ 22.1, 26.3, 66.4, 124.6, 151.5, 200.6.

〔2〕 1-[2-(3-Bromopropyl)cyclopentyl]ethan-1-one は次の式で示すように、反応条件を変えることで、異なる二環式化合物を主生成物として与える。速度論的観点および熱力学的観点から、この理由を説明しなさい。



〔3〕 次の 1) および 2) の問いで示す合成経路を□内の試薬を用いて完成させなさい。なお、試薬は矢印の上に記号で記し、各段階で得られる生成物も併せて記載しなさい。

1) Benzene から 3-phenylpropanenitrile を 6 段階で合成する経路を書きなさい。なお、試薬 a) ~ f) を全て使用するが、重複して使用することはできない。



a) $\text{Br}_2, h\nu$ d) $\text{NH}_2\text{NH}_2, \text{KOH}$
 b) NaO^tBu e) $\text{HBr}, ^t\text{BuOO}^t\text{Bu}$
 c) NaCN f) $\text{AlCl}_3, \text{CH}_3\text{COCl}$

2) Ethanol から 2,2,4-trimethyl-1,3-dioxane を 4 段階で合成する経路を書きなさい。なお、1 段階で複数の試薬を用いる場合がある。また、試薬 g) ~ m) を全て使用するが、重複して使用することはできない。



g) $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ k) NaOCl
 h) Acetone l) aq. KOH
 i) HCl m) H_2O
 j) NaBH_4

11枚のうち3

受験番号 MC-

3

酸塩基滴定に関する以下の問〔1〕及び〔2〕に答えなさい。

- 〔1〕 濃度未知のギ酸 (HCOOH) 水溶液 30.0 mL を 1.00 mol L^{-1} 水酸化ナトリウム水溶液で酸塩基滴定したところ、当量点までの滴下量は 15.0 mL であった。以下の問(1)~(3)に答えなさい。ただし、ギ酸の酸解離定数は $K_a = 1.76 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ 、水のイオン積は $K_w = 1.00 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$ とし、必要があれば次の原子量を用いなさい。H: 1.008, C: 12.01, O: 16.00
- (1) 最初にギ酸水溶液に含まれていたギ酸の質量を求めなさい。
 - (2) 当量点における pH を計算しなさい。
 - (3) この滴定で水酸化ナトリウム水溶液を 10.0 mL 滴下した時点の pH を計算しなさい。
- 〔2〕 この酸塩基滴定において、酸解離定数 $K_a(\text{In})$ の有機酸 (HIn) を指示薬として用いるものとする。 HIn は色素で、その共役塩基 (In^-) と異なる色を示す。ここで、それぞれの濃度 $[\text{HIn}]$ と $[\text{In}^-]$ が 10 倍以上異なるときにのみ一方の化学種の色と判断できるものとみなし、その間の両化学種の色が混じっている pH の範囲を変色域と定める。以下の問(1)~(3)に答えなさい。
- (1) 溶液の pH を $K_a(\text{In})$ 及び $[\text{In}^-]/[\text{HIn}]$ を用いた式で表しなさい。
 - (2) 変色域の pH の上限と下限をそれぞれ式で表しなさい。
 - (3) 次の指示薬のうち、〔1〕の滴定の終点の判定に用いるのに最も適切でないものを 1 つ選んで答えなさい。指示薬名の後の括弧内にそれぞれの $K_a(\text{In})$ (単位 mol L^{-1}) を示す。メチルレッド (1.0×10^{-5})、フェノールレッド (1.5×10^{-8})、フェノールフタレイン (2.0×10^{-9})

11枚のうち4

受験番号 MC-

4

元素の周期性と周期表に関する次の文章を読み、以下の問〔1〕～〔5〕に答えなさい。

メンデレーエフは、当時知られていた元素を概ね原子量の順に8つの族（以下、旧族と呼び、族番号をローマ数字で表して現在の族番号と区別する）に整理した周期表を提案し、^(a)同じ族番号（Ⅰ～Ⅷ）に分類される元素が比較的類似した性質を示すことを主張した。例えば、現在の周期表における6族及び16族に属する元素は旧族ではともにⅥ族に分類されていた。^(b)Ⅵ族元素（E）の多くが族番号に一致する+6の酸化数を持つ組成 EO_3 の酸化物を与え、これはEが到達可能な最高酸化数であった。元素を単純に原子量順に並べるのではなく、元素やその化合物の性質を重視して配列したため、空欄になっている場所があり、未発見の元素が入ると考えられた。例えば、現在の13族のアルミニウムとインジウムの中に未知の元素の存在が予測されたが、その後発見された〔ア〕は概ね予測通りの性質を示した。他にも発見されたいくつかの未知の元素が周期表の空欄を満たすことがわかり、メンデレーエフの周期表の先見性が認識されるに至った。しかしながら、この周期表には多くの問題があった。例えば、^(c)セリウム、エルビウム等の〔イ〕やウラン、トリウム等の〔ウ〕は現在ではf-ブロック元素と総称されるが、これらの元素を適切な族に配置することは困難であった。その後に発見された多くの元素も含め、現在の周期表ではこれらの元素は下方に別枠で表記されることが一般的である。また、^(d)現在18族に属する元素は当時まだ地球上では発見されていなかった。

- 〔1〕 空欄〔ア〕～〔ウ〕にあてはまる適切な用語を答えなさい。
- 〔2〕 下線部(a)に関して、旧族で同じ族番号（Ⅰ～Ⅷ）に分類される元素に共通する特徴を電子配置の観点から20字程度で説明しなさい。
- 〔3〕 下線部(b)に関して、様々な酸化数を取ることができる元素が高い酸化数をとる場合の多くは電気陰性度が大きいフッ素や酸素との化合物でみられる。しかしながら、これらのうち最も電気陰性度の大きいフッ素では最高酸化数を与える化合物が得られないのに、酸素では最高酸化数を与える化合物が得られることがしばしばある。その理由を120字程度で説明しなさい。
- 〔4〕 下線部(c)に関して、〔イ〕に分類される元素の原子番号と原子半径の関係、及びそのような挙動をとる理由について120字程度で説明しなさい。
- 〔5〕 下線部(d)に関して、これらの元素が当時地球上で発見されていなかった主な理由を80字程度で説明しなさい。

5

次の文章を読み、以下の問に答えなさい。

完全気体と見なすことができる分子において、速さ v を有する分子の分布(確率密度) $f(v)$ を与える関数として以下のマクスウェル-ボルツマン分布がある。

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp\left(-\frac{Mv^2}{2RT}\right)$$

ここで、 R は気体定数、 T は気体の熱力学温度、 M は分子のモル質量である。

- [1] T が一定のとき、 M が大きい分子と小さい分子それぞれの $f(v)$ の概形を縦軸に $f(v)$ 、横軸に v をとって一つの図中に描きなさい。
- [2] マクスウェル-ボルツマン分布に関する以下の文章中の空欄 **あ** ~ **き** に最もふさわしい語句、数字または記号を答えなさい。

$f(v)$ は一つの **あ** をもち、 $v =$ **い** で0となり、また $v =$ **う** で0に近づく。温度が高いときは、**あ** は v の **え** 方へ移動し、速度分布の幅が **お**。一方、温度が低いときは、**あ** は v の **か** 方へ移動し、速度分布の幅が **き**。

- [3] 気体分子の平均速さ v_{mean} を与える式を導きなさい。必要なら、以下の積分公式を用いなさい。

$$\int_0^{\infty} x^2 \exp(-ax^2) dx = \frac{1}{4} \left(\frac{\pi}{a^3} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \int_0^{\infty} x^3 \exp(-ax^2) dx = \frac{1}{2a^2}$$

- [4] 気体分子の衝突断面積を σ 、平均相対速さを v_{rel} ($v_{\text{rel}} = \sqrt{2}v_{\text{mean}}$) とする時、気体分子の衝突頻度 z を σ 、 v_{rel} 、気体の圧力 p 、ボルツマン定数 k および T を用いて示しなさい。
- [5] 298 K、101 kPa の窒素分子 (モル質量 $28.02 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$) について、平均速度 v_{mean} 、衝突頻度 z および平均自由行程 λ の値を計算しなさい。 $\sigma = 4.5 \times 10^{-19} \text{ m}^2$ とし、必要なら $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、 $k = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ の値を用いなさい。窒素分子は完全気体であるとする。

6

次の文章を読み、以下の問に答えなさい。

下表は、温度 298 K かつ圧力 10^5 Pa における C(s) (グラファイト) および C(s) (ダイヤモンド) の標準燃焼エンタルピー ($\Delta_c H^\circ$) および標準モルエントロピー (S_m°) を示している。

	$\Delta_c H^\circ$ kJ mol ⁻¹	S_m° J K ⁻¹ mol ⁻¹
C(s) (グラファイト)	-393.51	5.740
C(s) (ダイヤモンド)	-395.40	2.377

- [1] 298 K, 10^5 Pa におけるグラファイトからダイヤモンドへの相転移のエンタルピー変化 $\Delta_{\text{trs}} H^\circ$ およびギブズエネルギー変化 $\Delta_{\text{trs}} G^\circ$ を求めなさい。
- [2] 温度一定 (298 K) の下で、圧力を標準圧力 p_0 ($p_0 = 10^5$ Pa) から p まで変化させた時のグラファイトからダイヤモンドへの相転移のギブズエネルギー変化 $\Delta_{\text{trs}} G(p)$ を $\Delta_{\text{trs}} G^\circ$, p , p_0 , 炭素のモル質量 M , グラファイトの密度 d_{Gra} , ダイヤモンドの密度 d_{Dia} を用いて表しなさい。ただし、グラファイトとダイヤモンドの体積は圧力に依存しないものとする。
- [3] [1], [2] の結果を用い、298 K で圧力を p_0 から高くしていった時に、グラファイトからダイヤモンドへの相転移が始まる圧力を見積もりなさい。炭素のモル質量は $M = 12.0$ g mol⁻¹, グラファイトとダイヤモンドの密度はそれぞれ $d_{\text{Gra}} = 2.22$ g cm⁻³, $d_{\text{Dia}} = 3.52$ g cm⁻³ としなさい。

11 枚のうち 7

受験番号 MC-

7

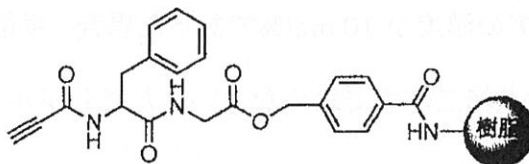
以下のトリアゾール化合物の生成反応に関する記述を読み、問〔1〕～〔3〕に答えなさい。

有機アジド化合物とアルキンとの[3+2]付加環化反応が進行するとトリアゾール（芳香族複素五員環化合物）が形成される。この反応の進行には一般に加熱が必要であるが、銅触媒存在下では室温程度でも進行することが Meldal 博士および Sharpless 博士により報告された。Meldal 博士は末端アルキン構造を導入したペプチドを固相に担持し、それに対して過剰量のヨウ化銅(I)存在下、様々な有機アジド化合物を反応させると *N*-末端側に置換トリアゾール部位を有するペプチド誘導体が簡便に合成できることを示した。Sharpless 博士は含水溶媒中で触媒量の硫酸銅五水和物を還元剤と共に用いて様々なトリアゾール化合物の合成を達成した。Bertozzi 博士は有機アジド化合物の反応相手にシクロオクチンを選ぶことで、銅触媒を用いない、室温下でのトリアゾール形成を達成した。

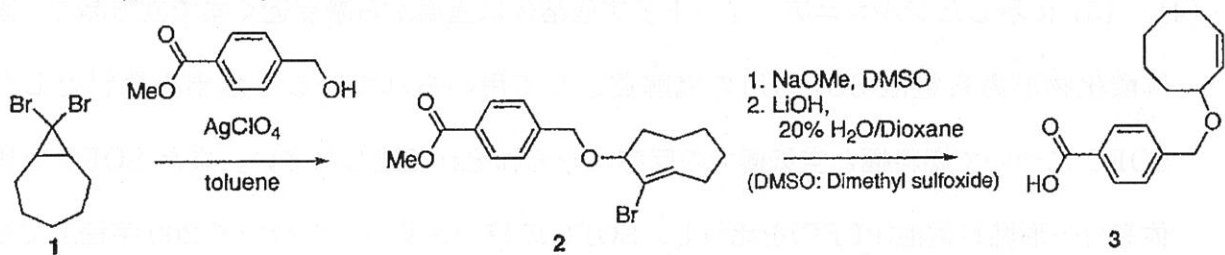
〔1〕 有機アジド化合物とアルキンとの[3+2]付加環化反応では有機アジド化合物が 4π 電子化学種として働く。次の問（1）および（2）に答えなさい。

- （1）有機アジド化合物 (R^1-N_3)の全ての共鳴寄与体を示しなさい。
- （2）銅触媒を用いない条件で末端アルキン ($R^2C\equiv CH$)との付加環化反応が協奏的に進行すると考えたときの反応機構を、電子の移動を示す曲がった矢印を用いて示しなさい。この際、生成する可能性のある全てのトリアゾールの構造を構造式で示すこと。

〔2〕 固相担持された末端アルキン構造をもつペプチドの一つを以下に示す。このペプチドを構成している全ての α -アミノ酸を構造式で答えなさい。なお、立体化学は考慮しなくてよい。



〔3〕 Bertozzi 博士が用いたシクロオクチンの合成経路の一部を以下に示す。次の問（1）～（4）に答えなさい。



- （1）化合物 1 は *tert*-ブトキシカリウム存在下、シクロヘプテンとプロモホルムとを *tert*-ブチルアルコール中で反応させることで得られる。この合成反応の途中で、プロモホルムから生成すると考えられる活性な中性中間体の構造を構造式で答えなさい。
- （2）化合物 1 から化合物 2 に至る変換反応では、化合物 1 と過塩素酸銀の反応で生成する活性なカチオン中間体 I、および中間体 I から環拡大反応が進行したカチオン中間体 II が関与していると考えられる。この二つの中間体の構造を構造式で答えなさい。
- （3）化合物 2 から化合物 3 に至る変換反応において、一番目の、DMSO 中でナトリウムメトキシドを作用させる反応操作で生成すると考えられる化合物の構造を構造式で答えなさい。
- （4）シクロオクチンの構造の特徴を踏まえ、[3+2]付加環化反応の進行が触媒を用いなくても促進される理由を説明しなさい。

11 枚のうち 8

受験番号 MC-

8

ジルコニア(ZrO_2)およびその固溶体について、[1] ~ [5] の間に答えなさい。

- [1] ジルコニアは高温では立方晶で、単位格子の立方体の頂点と面の中心にジルコニウムイオンが、4つのジルコニウムイオンで構成される正四面体の中心に酸化物イオンがそれぞれ配置されている。立方晶ジルコニアの単位格子をそれぞれの原子配置がわかるように描きなさい。
- [2] ジルコニアにイットリア(Y_2O_3)を添加し、固溶体を作ると、すべてのイットリウムがジルコニウムサイトを置換することがわかった。生じる空孔は酸化物イオン空孔のみとした場合、この固溶によりどのような点欠陥が生成しているか、考える Kroeger-Vink 欠陥生成式を一つ記述しなさい。ただし、真性欠陥の影響は考えなくてよい。
- [3] [2] でイットリアの濃度が 10 mol%であった場合、単位格子中に含まれる酸化物イオン空孔の数を小数点第二位まで求めなさい。ただしジルコニアは [1] で示した立方晶であるとする。
- [4] [3] に示したジルコニア-イットリア固溶体は室温から融点近くまで立方晶で、固体酸化物形燃料電池(SOFC)用の電解質として用いられている。水素を燃料とした SOFC について燃料極と空気極での反応式をそれぞれ記述しなさい。また SOFC と固体高分子形燃料電池(PEFC)を比較し、SOFC の持つメリットについて 200 字程度で説明しなさい。
- [5] [2] でイットリアの濃度が 3 mol%であるような固溶体からなるセラミックスは室温で高い強度を示すことが知られている。この高強度の理由を 200 字程度で説明しなさい。なお説明文中には次の 2 つの語句を必ず含めること。「準安定」, 「応力誘起」

11枚のうち9

受験番号 MC-

9

次の文章を読んで [1] - [4] に答えよ。

H₂O 分子を yz 平面に置き、∠HOH の 2 等分線を z 軸に取る。この分子に

- (i) z 軸の周りの ° 回転 (回回転; 記号 C₂)
- (ii) xz 平面に関する (記号 σ_v(xz))
- (iii) yz 平面に関する (記号 σ_v'(yz))

を行っても、それぞれの作業を行う前と後で分子は動いたようにみえない。このような作業を と呼ぶ。(i)-(iii) に (0) 何もしない (; 記号 E) を加えた、H₂O 分子に許される 4 種類の が H₂O 分子の特性を支配する。また、一見異なる形状であっても、 の組合せが H₂O と同じ化学種は、その特性の議論において H₂O の場合と同様の扱いが可能になるため、同じグループに入れると都合が良い。H₂O が所属するグループを 点群とよぶ。

表 1 に示す 点群の 表を参照し、次の手順で O の 1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z 原子軌道 (AO) と各 H の 1s AO χ_1, χ_2 から H₂O の分子軌道 (MO) を定性的に組み立ててみよう (図 1 参照)。

(I) H₂O を形式的に、直接結合していない 2 つの H からなる仮想分子 H···H と O 原子に分割する。H···H の各 H の 1s AO χ_1, χ_2 の対称適合線形結合 (SALC) $\chi_1 + \chi_2 = \phi_b$ と $\chi_1 - \chi_2 = \phi_a$ ならびに O の各 AO が張る 表現の対称種を決める。例えば、もしある AO が E と C₂ で変わらず、σ_v(xz) と σ_v'(yz) により -1 倍になれば、その AO は A₂ 表現を張ると判定する。

(II) H···H の各 SALC を対称性の合致する (=同じ 表現を張る) O の AO と相互作用させて生ずる MO のエネルギーダイアグラムと波動関数の AO 成分図 (図 2 参照) を描く。この際、 ϕ_b, ϕ_a のいずれの SALC とも対称性の合わない AO はそのまま H₂O の 性 MO となること、また、桁違いにエネルギーが異なる AO は、同じ 表現を張る他の AO や SALC がつくる MO への寄与を無視できることに留意する。

(III) MO を命名する。各 MO の対称種の記号の大文字アルファベット部分を小文字化し、その前に同じ対称性の MO をエネルギーの低い順に並べた番号 1, 2, ... を付す (例えば, 1a₁, 2a₁, ...)。

(IV) AO, SALC, MO のエネルギー準位を示す太い水平線に電子を ↑, ↓ で配置する。

[1] 空欄 - に適する数字, 記号, または語句を答えよ。

[2] 次の (a) - (t) の中から, 点群に属する分子の記号をすべて挙げよ。(p) - (t) の構造式では H を省略してある。配座異性がある場合, [] 内に特に指定がなければ, 最安定配座で検討すること。

- (a) H₂O₂ (b) N₂O (c) NO₂ (d) PH₂Cl (e) SO₂
- (f) SF₄ (g) SF₆ (h) BrF₃ (i) BrF₅ (j) CH₂Cl₂
- (k) C₆H₁₂ [舟形] (l) C₆H₁₂ [椅子形] (m) n-C₉H₂₀
- (n) H₂C=C=CF₂ (o) HFC=C=CHF

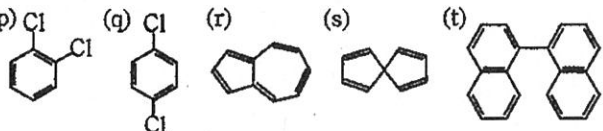


表 1 点群の 表。

	E	C ₂	σ _v (xz)	σ _v '(yz)
A ₁	1	1	1	1
A ₂	1	1	-1	-1
B ₁	1	-1	1	-1
B ₂	1	-1	-1	1

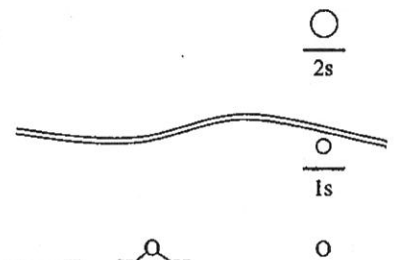
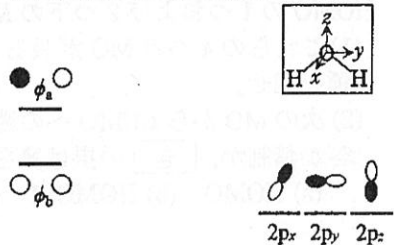


図 1 H₂O 分子に対する MO のエネルギーダイアグラムと波動関数の AO 成分図を描くための“材料”。

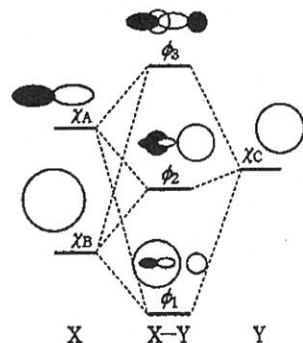


図 2 MO のエネルギーダイアグラムと波動関数の AO 成分図の例。

整理番号

4

2023年度10月・2024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

11枚のうち10

受験番号

MC-

9 問題 9 つづき

[3] 手順 (I) - (IV) に従い, H_2O の MO (7 個) のエネルギーダイアグラムと波動関数の AO 成分図を完成し, MO を命名し, 電子を配置せよ。

[4] $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ 分子も 点群に属する。計算で求めた最低空 MO (LUMO), 最高被占 MO (HOMO), HOMO の 1 つおよび 2 つ下の MO (HOMO-1, HOMO-2) に対する波動関数を図 3 に示す。

(1) これらの 4 つの MO が張る 表現の対称種を記せ。

(2) 次の MO から LUMO への遷移は光学的に許容か禁制か, の掛け算を示して説明せよ。

(a) HOMO (b) HOMO-1 (c) HOMO-2

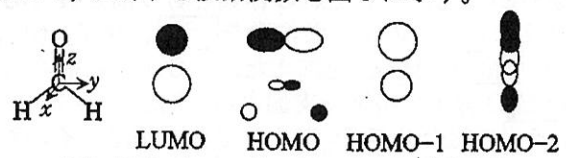


図3 $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ のいくつかの MO の波動関数。

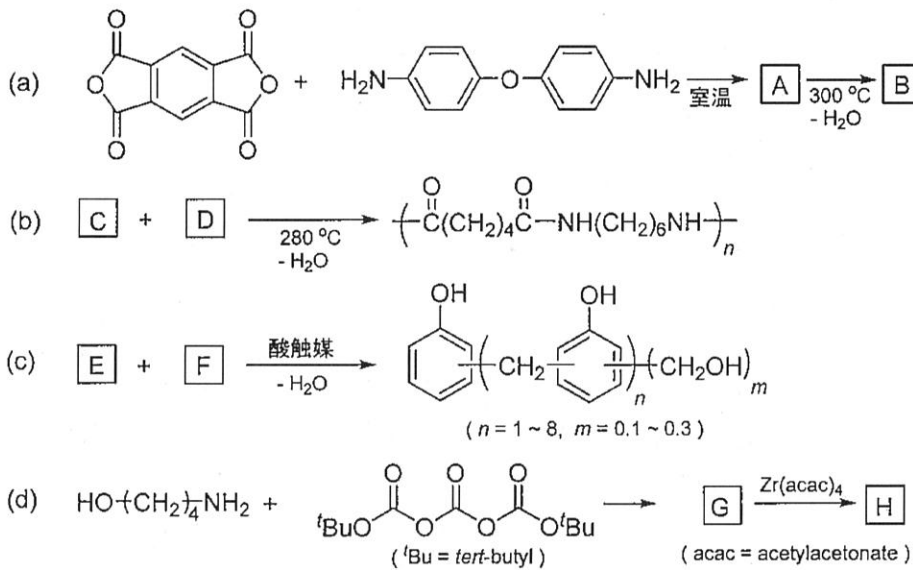
11 枚のうち 11

受験番号 MC-

10

次の問い〔1〕および〔2〕に答えなさい。

〔1〕次の(a)~(d)に示す高分子の合成について、下の小問(1)および(2)に答えなさい。



- (1) 高分子 A、B、H とモノマー C~G の構造式をそれぞれ答えなさい。なお、高分子 A、B、H に関しては繰り返し単位の構造式を用い、その繰り返し数は n とすること。また、末端構造は書かなくてよい。
- (2) (b)~(d)における重合について、それぞれの重合形式を次のア~エの中から選び、記号で答えなさい。

【ア、重付加 イ、重縮合 ウ、付加重合 エ、付加縮合】

〔2〕ラジカル重合に関する次の小問(1)~(3)に答えなさい。

- (1) 代表的なラジカル重合開始剤であるアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)と過酸化ベンゾイル(BPO)の構造式をそれぞれ書きなさい。
- (2) AIBN を開始剤として用いたスチレンのラジカル重合における開始反応、成長反応、再結合と不均化による停止反応について、それぞれ反応式を用いて示しなさい。
- (3) AIBN と BPO では、開始剤効率が大きく異なることが知られている。どちらの効率が高いか答えなさい。また、その理由について反応式と文章で答えなさい。