

2023 年度
大学院入学試験問題
化 学

9 : 00 ~ 11 : 00

注 意 事 項

1. 試験開始の合図があるまで、問題冊子を開かないこと。
2. 本冊子に落丁、乱丁、印刷不鮮明の箇所などがあった場合には申し出ること。
3. 日本語の問題文は 2-12 ページ、英語の問題文は 16-26 ページにある。
4. 応用化学専攻およびバイオエンジニアリング専攻の受験生は任意の 2 問、マテリアル工学専攻の受験生は 3 問すべて、について解答すること。
5. 解答用紙は、応用化学専攻およびバイオエンジニアリング専攻の受験生には 2 枚、マテリアル工学専攻の受験生には 3 枚渡される。問題（第 1 問から第 3 問）ごとに必ず 1 枚の解答用紙を使用すること。必要があれば、解答用紙の裏面を用いてもよい。
6. 解答用紙左上の枠にその用紙で解答する問題番号（1、2 または 3）を記入すること。
7. 解答用紙上方の指定された箇所に受験番号を記入すること。
8. 日本語または英語で解答すること。
9. 草稿用白紙は本冊子から切り離さないこと。
10. 解答に関係のない記号、符号などを記入した答案は無効とする。
11. 試験終了後、解答用紙および問題冊子は持ち帰らないこと。

受験番号	No.
------	-----

上欄に受験番号を記入すること。

Instructions in English are on the back cover.

草稿用白紙
BLANK PAGE

第1問 物理化学

- I. Gibbs 自由エネルギー G はエンタルピー H , 温度 T , エントロピー S を用いて, 式(1)によって定義される。

$$G = H - TS \quad (1)$$

また, H は内部エネルギー U , 圧力 P , 体積 V を用いて, 式(2)によって定義される。

$$H = U + PV \quad (2)$$

これらの関係をふまえ, 以下の問いに答えよ。

1. 図 1.1 は, 定温で非膨張の仕事をしていない閉鎖系におけるある物質の気相, 液相, 固相での Gibbs 自由エネルギーと圧力の関係を示した概略図である。図 1.1 中の線 X, Y, Z に対応する相を答えよ。またその理由を, Gibbs 自由エネルギーの圧力依存性の観点から述べよ。ただし, この物質の密度は固相 > 液相 > 気相の順序で小さくなるものとする。

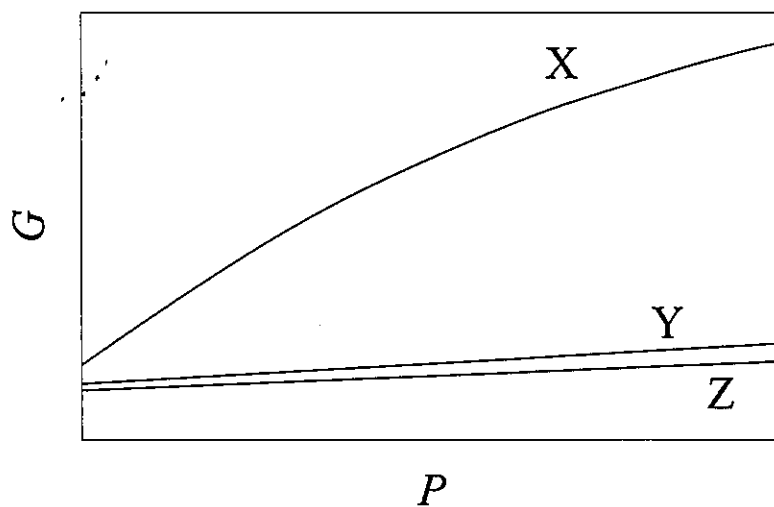


図 1.1

2. 定圧条件下において、Gibbs 自由エネルギーの温度依存性は式(3)で表される。

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad (3)$$

式(3)より、式(4)で表される Gibbs-Helmholtz の式を導け。

$$\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right]_P = -\frac{H}{T^2} \quad (4)$$

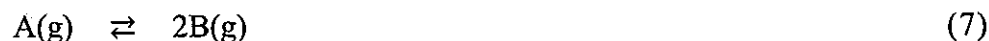
3. 標準反応 Gibbs 自由エネルギー ΔG° と反応の平衡定数 K の関係は式(5)で表される。ここで、 R は気体定数である。

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (5)$$

式(5)より、式(6)で表される定圧条件下における van't Hoff の式を導け。ここで、 ΔH° は標準反応エンタルピーである。

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (6)$$

4. 次の反応式(7)で表される気体物質 A からの気体物質 B の生成反応について考える。



A および B の標準生成エンタルピーは、それぞれ $+10 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $+20 \text{ kJ mol}^{-1}$ であり、この反応の $T = 200 \text{ K}$ における平衡定数は $K_{200} = 0.15$ である。この反応の $T = 500 \text{ K}$ における平衡定数 K_{500} の自然対数 $\ln K_{500}$ を求めよ。また、その答えに至る過程も示せ。気体定数 R は $8.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、 $\ln(0.15) = -1.9$ とし、標準反応エンタルピーの温度依存性は無視できるものとする。

II. 酵素反応速度を説明するモデルとして Michaelis-Menten 機構がある。ここでは Michaelis-Menten 機構に従う酵素反応を式(8)で表す。



E, S, ES, P はそれぞれ酵素, 基質, 酵素・基質複合体, 生成物である。 k_1, k_{-1}, k_2, k_{-2} はそれぞれ各反応の速度定数である。基質は酵素に比べて大過剰であり, ES の濃度変化は無視できると仮定する。また, $k_{-2} \ll k_2$ とする。以下の問いに答えよ。

1. 生成物の生成速度 v を $[S], [E_0]$ および上に示した速度定数を用いて表せ。ここで $[S]$ は基質の濃度, $[E_0]$ は酵素の初濃度を示す。また, その答えに至る過程も示せ。
2. 問 II.1 で求めた生成物の生成速度 v を V_{\max}, K_m および $[S]$ を用いて表せ。ここで $V_{\max} (=k_2[E_0])$ は式(8)のすべての酵素が ES として存在するときの v の最大速度を示す。 $K_m (= (k_{-1} + k_2) / k_1)$ は Michaelis 定数を示す。また, $[S]$ が K_m に等しいときの生成速度 v を V_{\max} で表せ。

3. 式(8)の Michaelis-Menten 機構に従う酵素反応について、生成物の生成速度 v を基質の 3 つの異なる初濃度 $[S_0]$ において計測し、 $1/v$ と $1/[S_0]$ の関係を調べたところ表 1.1 の結果が得られた。 V_{\max} ($\mu\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$) および K_m ($\mu\text{mol L}^{-1}$) を求めよ。また、どのように V_{\max} と K_m を求めたのかを、問 II.2 で求めた v を表す式に基づいて説明せよ。ただし、 $[S_0] = [S]$ と仮定する。

表 1.1

$1/[S_0]$ ($\mu\text{mol}^{-1} \text{L}$)	$1/v$ ($\mu\text{mol}^{-1} \text{L s}$)
1.00	100
0.50	70
0.25	55

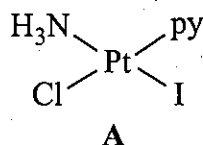
4. 酵素を含まないある反応の水溶液中での速度定数 k の温度依存性を計測したところ、温度の逆数 $1/T$ に対する速度定数の自然対数 $\ln k$ のプロットは負の傾きを持った直線で表せることが分かった。この反応液中にある酵素を加えると、この反応の活性化エネルギーが酵素を加えないときの $1/10$ に低下した。その結果、反応が大幅に加速した。この反応において、 $T = 298 \text{ K}$ での酵素存在下における反応速度と同等の速度を、酵素を用いず実現するのに理論上必要な温度を求めよ。また、その答えに至る過程も示せ。ただし、頻度因子 A は一定で、活性化エネルギーの温度依存性も無視できるものとする。

第2問 無機化学

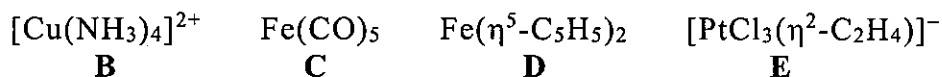
I. 以下の問いに答えよ。必要であれば、以下の値を用いよ。

原子番号：V, 23; Cr, 24; Mn, 25; Fe, 26; Cu, 29; Pt, 78

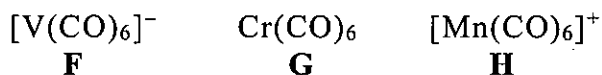
1. 正四面体および正八面体結晶場におかれた金属イオンの d 軌道のエネルギー準位を配位子場分裂パラメータ Δ を用いて図示せよ。
2. 平面四配位錯体におけるトランス効果について簡潔に説明せよ。
3. 平面四配位錯体 $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ から次の化合物 A を合成するためには、 NH_3 , pyridine (py), I をそれぞれどの順番で反応させれば良いか、考えられるものをすべて示せ。ただし、配位子のトランス効果の大きさは $\text{NH}_3 < \text{py} < \text{Cl}^- < \text{I}^-$ である。また、配位子交換は塩素配位子でのみ起こるとする。



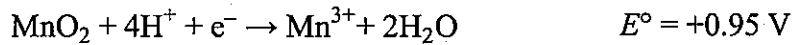
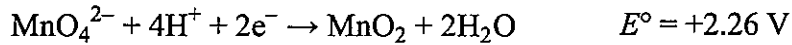
4. 次の B, C, D, E の錯体の構造を描け。また、各錯体の価電子数を答えよ。



5. 次の F, G, H のカルボニル錯体を赤外吸収スペクトルにおける CO 伸縮振動の波数が小さい順に並べよ。また、その順序になる理由を簡潔に説明せよ。



II. マンガンは種々の酸化状態で存在する。以下の問いに答えよ。必要であれば、以下に示す標準状態における標準電極電位 E° の値を用いよ。ただし、標準状態では温度は 25°C 、圧力は 10^5 Pa 、 H^+ の活量は1とする。また、活量係数は1とする。



1. MnO_4^- から MnO_2 が生成する反応について、半反応式を示せ。
2. MnO_4^- から MnO_2 が生成する反応について、 E° を求めよ。また、電極電位 E を pH 、温度 T 、気体定数 R 、ファラデー定数 F 、 MnO_4^- の濃度 $[\text{MnO}_4^-]$ 、 MnO_2 の濃度 $[\text{MnO}_2]$ で表せ。
3. Mn^{3+} を酸性水溶液に溶かしたときに想定される反応について、反応式と標準電極電位を用いて簡潔に説明せよ。

III. 金属と炭素の酸化反応について、標準反応 Gibbs 自由エネルギー ΔG° の温度依存性を図 2.1 に示す。図 2.1 に関する以下の問いに答えよ。

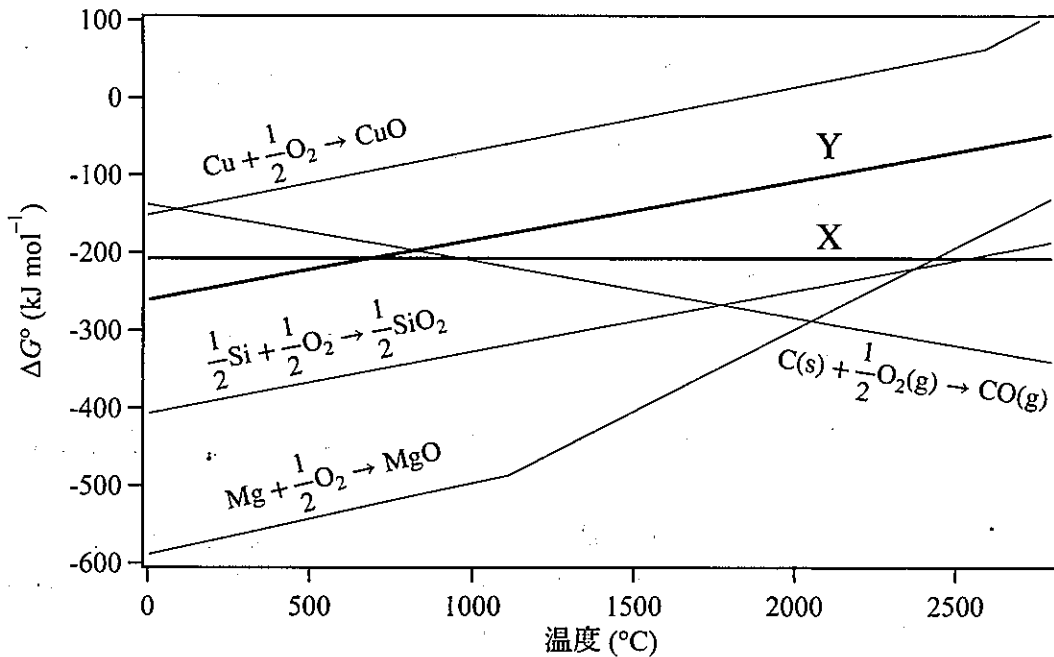
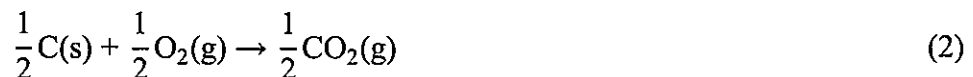


図 2.1

1. 図中の線の傾きを決める要因について熱力学的観点から簡潔に説明せよ。
2. 図中の太線 X および Y は、以下の 2 つの反応式(1)または(2)のそれぞれどちらかと対応する。どちらの反応式が太線 X と対応するか答えよ。また、その理由を簡潔に説明せよ。



3. 図中の CuO および MgO の生成反応と対応する線では、ある温度で傾きが変化する。この変化の原因について簡潔に説明せよ。
4. 2000 °C で SiO₂ を炭素で還元できるか答えよ。また、その理由を熱力学的観点から反応式を用いて簡潔に説明せよ。

草稿用白紙
BLANK PAGE

第3問 有機化学

I. 以下の問いに答えよ。

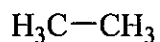
1. 次の化合物(i), (ii), (iii)の構造式を描け。

(i) (bromomethyl)cyclohexane

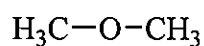
(ii) 2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-4-(1-methyl-1-phenylethyl)phenol

(iii) (Z)-1-bromo-1,2-difluoroethene

2. 次の化合物 A, B, C について, ^1H NMR スペクトルで観測されるシグナルの化学シフトの順に並べよ。最も大きい化学シフトのものを左側に示せ。



A

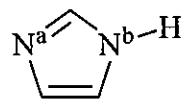


B



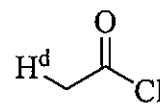
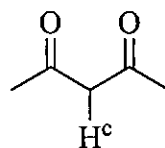
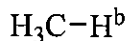
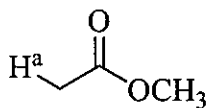
C

3. イミダゾールには2つの窒素原子 (N^a , N^b) が含まれている。どちらの窒素がより電子密度が高いかを答えよ。また、その理由を説明せよ。



イミダゾール

4. 次の化合物に含まれる水素原子 (H^a , H^b , H^c , H^d) について、酸性度が高いものから順に並べよ。最も酸性度が高い水素を左側に示せ。また、その順になる理由を説明せよ。



II. 以下の問いに答えよ。

1. 次のグループ(i), (ii), (iii)について, 化合物①, ②, ③を芳香族求電子置換反応に対する反応性の高さの順に並べよ。最も反応性が高いものを左側に示せ。

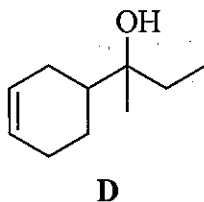
(i) ① ブロモベンゼン, ② *o*-ジブロモベンゼン, ③ ベンゼン

(ii) ① *p*-クロロニトロベンゼン, ② ニトロベンゼン, ③ フェノール

(iii) ① ヨードベンゼン, ② ベンズアルデヒド, ③ *o*-キシレン

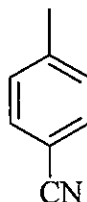
2. ジメチルスルホキシド中で(*R*)-2-ブロモブタンとギ酸ナトリウムとの反応を行った。この反応の遷移状態と生成物の構造を示せ。

3. 炭素数 4 以下の化合物のみを用いて, 化合物 **D** を合成する経路を示せ。必要な試薬もすべて示すこと。



III. 以下の問いに答えよ。

1. トルエンを出発物質として化合物 E を合成する経路を示せ。
必要な試薬もすべて示すこと。



E

2. クロロベンゼンを出発物質として 4-ブチル-1,2-ジクロロベンゼンを合成するために、以下の反応経路を考えた。第一段階は、触媒量の AlCl_3 存在下でのクロロベンゼンと 1-クロロブタンとの Friedel-Crafts 反応であった。第二段階は、触媒量の FeCl_3 存在下での Cl_2 との反応であった。
- (i) この提案した経路が適切でない理由を 3 つあげよ。
- (ii) AlCl_3 と FeCl_3 を触媒として用いて、クロロベンゼンを出発物質として 4-ブチル-1,2-ジクロロベンゼンを合成する適切な経路を示せ。必要な試薬もすべて示すこと。

草稿用白紙
BLANK PAGE

草稿用白紙
BLANK PAGE

草稿用白紙
BLANK PAGE

Problem 1 Physical Chemistry

- I. Gibbs free energy G is defined with enthalpy H , temperature T , and entropy S by the following Equation (1).

$$G = H - TS \quad (1)$$

Also, enthalpy H is defined with internal energy U , pressure P , and volume V by the following Equation (2).

$$H = U + PV \quad (2)$$

Based on these relationships, answer the following questions.

1. Figure 1.1 is a schematic that shows the relationships between Gibbs free energy and pressure of a substance in each gas, liquid, and solid phase in a closed system in the absence of non-expansion work with constant temperature. Answer which phases correspond to lines X, Y, and Z in Figure 1.1, respectively. In addition, explain the reason from the viewpoint of pressure dependence of Gibbs free energy. Here, the density of the substance decreases in the order of solid phase > liquid phase > gas phase.

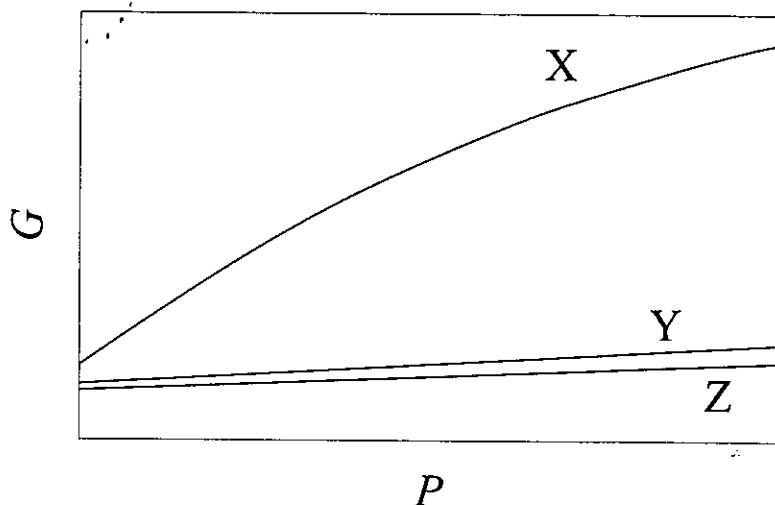


Figure 1.1

2. Under constant pressure, temperature dependence of Gibbs free energy is described by Equation (3).

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad (3)$$

From Equation (3), derive Gibbs-Helmholtz equation described by Equation (4).

$$\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right]_P = -\frac{H}{T^2} \quad (4)$$

3. The relationship between the standard Gibbs free energy of reaction ΔG° and the equilibrium constant of reaction K is described by Equation (5). Here, R is the gas constant.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (5)$$

From Equation (5), derive van't Hoff equation under constant pressure described by Equation (6). Here, ΔH° is the standard enthalpy of reaction.

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (6)$$

4. We consider the reaction in Equation (7) in which gas B is generated from gas A.



The standard enthalpies of formation for A and B are $+10 \text{ kJ mol}^{-1}$ and $+20 \text{ kJ mol}^{-1}$, respectively, and the equilibrium constant of the reaction at $T = 200 \text{ K}$ is $K_{200} = 0.15$. Calculate the natural logarithm of the equilibrium constant of this reaction at $T = 500 \text{ K}$, $\ln K_{500}$. Also describe how you arrived at your answer. Here, the gas constant R is $8.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $\ln(0.15) = -1.9$, and the temperature dependence of the standard enthalpy of reaction is negligible.

II. The Michaelis-Menten mechanism is a model to explain enzyme kinetics. Here, the enzymatic reaction, according to the Michaelis-Menten mechanism, is represented as Equation (8).



E, S, ES, and P represent enzyme, substrate, enzyme/substrate complex, and product, respectively. k_1 , k_{-1} , k_2 , and k_{-2} are the rate constants of individual reactions. Assume that there is a large excess of substrate over enzyme, and the change in the ES concentration is negligible. Also consider the condition $k_{-2} \ll k_2$. Answer the following questions.

1. Express the velocity of product formation v using $[S]$, $[E_0]$, and the rate constants shown above. Here, $[S]$ represents the concentration of substrate, and $[E_0]$ represents the initial concentration of enzyme. Also describe how you arrived at your answer.
2. Express the velocity of product formation v obtained in Question II.1 using V_{\max} , K_m , and $[S]$. Here, $V_{\max} (=k_2[E_0])$ represents the maximum velocity of product formation when all of the enzyme in Equation (8) is present as ES. $K_m (= (k_{-1} + k_2) / k_1)$ represents the Michaelis constant. In addition, express the velocity of product formation v using V_{\max} when $[S]$ is equal to K_m .

3. Regarding the enzymatic reaction according to the Michaelis-Menten mechanism described by Equation (8), the velocity of product formation v is measured at three different initial concentrations of substrate $[S_0]$, and the relationship between $1/v$ and $1/[S_0]$ is obtained as shown in Table 1.1. Determine V_{\max} ($\mu\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$) and K_m ($\mu\text{mol L}^{-1}$). Also, explain how V_{\max} and K_m are determined based on the equation of v obtained in Question II.2. Here, assume $[S_0] = [S]$.

Table 1.1

$1/[S_0]$ ($\mu\text{mol}^{-1} \text{L}$)	$1/v$ ($\mu\text{mol}^{-1} \text{L s}$)
1.00	100
0.50	70
0.25	55

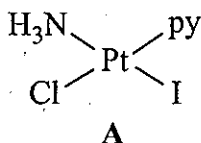
4. The measurements of the temperature dependence of the rate constant k for a reaction in an aqueous solution without an enzyme reveal that the plot of the natural logarithm of the rate constant $\ln k$ versus the inverse temperature $1/T$ can be represented by a negatively-sloped line. When an enzyme is added to this reaction solution, the activation energy of this reaction becomes ten times lower than that without the enzyme. Then, the reaction is greatly accelerated. Regarding this reaction, determine the temperature theoretically required to non-enzymatically achieve the same reaction rate as the rate with the enzyme at $T = 298 \text{ K}$. Also describe how you arrived at your answer. Here, the frequency factor A is assumed to be constant and the temperature dependence of the activation energy is negligible.

Problem 2 Inorganic Chemistry

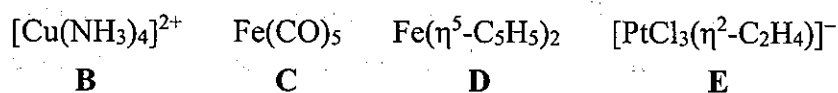
I. Answer the following questions. When it is necessary, the following values can be used.

atomic numbers: V, 23; Cr, 24; Mn, 25; Fe, 26; Cu, 29; Pt, 78

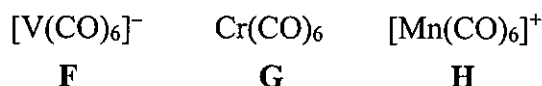
1. Draw the energy levels of the d-orbitals of the metal ions placed in the regular tetrahedral and octahedral crystal fields using the ligand field splitting parameter Δ .
2. Briefly explain the *trans* effect in square-planar complexes.
3. Show the all possible orders in which NH_3 , pyridine (py), and I^- must be reacted to synthesize the following compound **A** from the square-planar complex $[\text{PtCl}_4]^{2-}$. Here, the order of the *trans* effect of ligands is $\text{NH}_3 < \text{py} < \text{Cl}^- < \text{I}^-$. Also, we assume that ligand exchange occurs for only the chloride ligands.



4. Draw the structures of the following complexes **B**, **C**, **D**, and **E**. Also, answer the number of valence electrons in each complex.

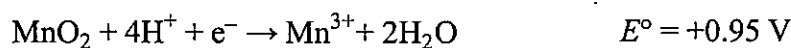
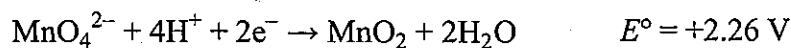


5. Arrange the following carbonyl complexes **F**, **G**, and **H** in ascending order of the wavenumber of CO stretching vibration in the infrared absorption spectra. Also, briefly explain the reason for the order.



II. Manganese exists in various oxidation states. Answer the following questions.

When it is necessary, the following values of standard electrode potentials E° in the standard state can be used. Here, in the standard state, the temperature is 25 °C, the pressure is 10^5 Pa, and the activity of H^+ is 1. The activity coefficient is 1.



1. For the reaction in which MnO_2 is produced from MnO_4^- , give the half-reaction equation.
2. For the reaction in which MnO_2 is produced from MnO_4^- , calculate E° . Also, show the electrode potential E using pH, temperature T , gas constant R , Faraday constant F , concentration of MnO_4^- , $[\text{MnO}_4^-]$, and concentration of MnO_2 , $[\text{MnO}_2]$.
3. Briefly explain the expected reaction when Mn^{3+} is dissolved in an acidic aqueous solution using the reaction equations and standard electrode potentials.

- III. For oxidation reactions of metals and carbon, Figure 2.1 shows the temperature dependence of the standard Gibbs free energy of reaction ΔG° . Answer the following questions concerning Figure 2.1.

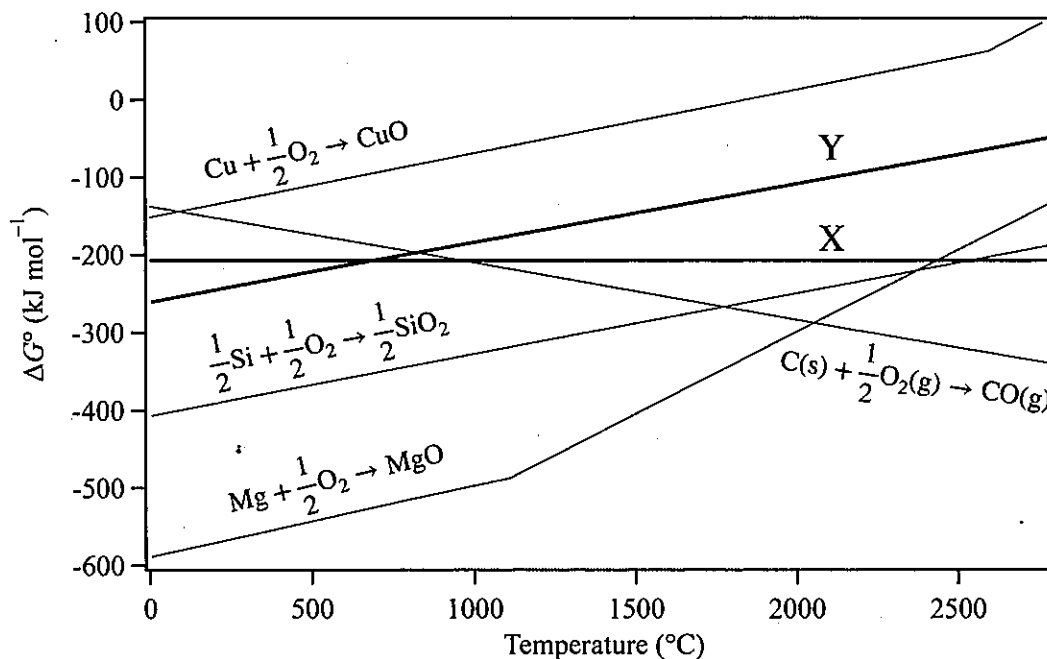


Figure 2.1

- Briefly explain the factor that determines the slope of each line in the figure from the viewpoint of thermodynamics.
- The bold lines X and Y in the figure correspond to either of the following two reaction equations (1) or (2). Answer which reaction equation corresponds to the bold line X. Also, briefly explain the reason.



- The slopes of lines corresponding to the formation reactions of CuO and MgO change at a certain temperature. Briefly explain the cause of these changes.
- Answer whether SiO₂ can be reduced by carbon at 2000 °C. Also, briefly explain the reason from the viewpoint of thermodynamics using reaction equation(s).

草稿用白紙
BLANK PAGE

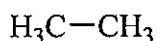
Problem 3 Organic Chemistry

I. Answer the following questions.

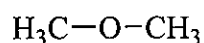
1. Draw the structures of the following compounds (i), (ii), (iii).

- (i) (bromomethyl)cyclohexane
- (ii) 2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-4-(1-methyl-1-phenylethyl)phenol
- (iii) (Z)-1-bromo-1,2-difluoroethene

2. Arrange the following compounds **A**, **B**, **C** in the order of the chemical shift of the signals observed in the ^1H NMR spectra. Place the compound with the largest chemical shift on the left side.



A

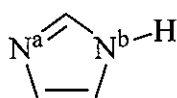


B



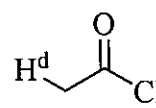
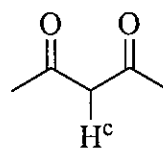
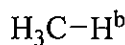
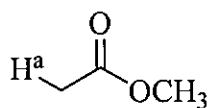
C

3. Imidazole contains two nitrogen atoms N^a and N^b . Answer which nitrogen is more electron-rich. Also, explain the reason.



imidazole

4. Arrange the hydrogen atoms (H^a , H^b , H^c , H^d) in the following compounds in descending order of acidity. Place the most acidic hydrogen on the left side. Also, explain the reason for the order.



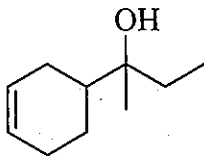
II. Answer the following questions.

1. Arrange the compounds ①, ②, ③ in groups (i), (ii), (iii) according to their reactivity toward electrophilic aromatic substitution reactions. Place the compound with the highest reactivity on the left side.

- (i) ① bromobenzene, ② *o*-dibromobenzene, ③ benzene
- (ii) ① *p*-chloronitrobenzene, ② nitrobenzene, ③ phenol
- (iii) ① iodobenzene, ② benzaldehyde, ③ *o*-xylene

2. The reaction of (*R*)-2-bromobutane with sodium formate is carried out in dimethyl sulfoxide. Draw the structures of the transition state and product for this reaction.

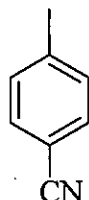
3. Design a route to synthesize compound **D** using only materials containing no more than four carbon atoms. Also, indicate all required reagents.



D

III. Answer the following questions.

1. Design a route to synthesize compound **E** using toluene as a starting material. Also, indicate all required reagents.



E

2. To synthesize 4-butyl-1,2-dichlorobenzene using chlorobenzene as a starting material, the following route of reactions is considered. The first step is the Friedel-Crafts reaction using chlorobenzene and 1-chlorobutane in the presence of a catalytic amount of AlCl_3 . The second step is the reaction with Cl_2 in the presence of a catalytic amount of FeCl_3 .
- (i) Give three reasons why this proposed route is not appropriate.
- (ii) Design an appropriate route to synthesize 4-butyl-1,2-dichlorobenzene using AlCl_3 and FeCl_3 as catalysts and chlorobenzene as a starting material. Also, indicate all required reagents.

草稿用白紙
BLANK PAGE

草稿用白紙
BLANK PAGE

2023

The Graduate School Entrance Examination

Chemistry

9:00 – 11:00

GENERAL INSTRUCTIONS

1. Do not open the problem booklet until the start of the examination is announced.
2. Notify your proctor if you find any printing or production errors.
3. The problems are described in Japanese on pages 2-12 and in English on pages 16-26.
4. Examinees for the Department of Applied Chemistry and the Department of Bioengineering must answer any two problems, and examinees for the Department of Materials Engineering must answer all three problems.
5. Two answer sheets are given to the examinees for the Department of Applied Chemistry and the Department of Bioengineering, and three answer sheets to the examinees for the Department of Materials Engineering. Use one answer sheet for each Problem (1, 2, and 3). You may use the reverse side if necessary.
6. Write the problem number (1, 2, or 3) that you answer on the answer sheet in the upper left box.
7. Fill in your examinee number in the designated place at the top of each answer sheet.
8. Answers must be written in Japanese or English.
9. You may use the blank pages of the problem booklet for drafts without detaching them.
10. Any answer sheet with marks or symbols irrelevant to your answers is considered to be invalid.
11. Do not take the answer sheets or the booklet with you after the examination.

Examinee Number	No.
-----------------	-----

Write your examinee number in the space provided above.

日本語の注意事項はおもて表紙にある。