

2024 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. 日本語または英語で解答すること。日本語の問題文は 2-14 ページ、英語の問題文は 20-32 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. 草稿用白紙は本冊子から切り離さないこと。
9. 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。
10. 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. 希薄溶液において、溶質の存在により溶媒の化学ポテンシャルが低下することで、凝固点降下や浸透圧が生まれる。ここでは、溶媒、溶質はともに不揮発性であると仮定する。さらに、凝固した固体は溶媒のみを含むものと仮定する。以下の問いに答えよ。

ここで、気体定数 $R=8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とする。

1. 温度 T における、ポリスチレンのトルエン溶液の浸透圧が Π であった。ポリスチレンの数平均モル質量 M を、気体定数 R を用いて、質量濃度 c と温度 T の関数として表せ。なお、浸透圧は van't Hoff の式に従うと仮定せよ。
2. 経験的に、凝固点降下 ΔT_f は、式 (1) で近似できる。

$$\Delta T_f = K_f b \quad (1)$$

ここで、 K_f は溶媒の凝固点降下定数の測定値である。また、 $b = n_B/W$ (n_B は溶質のモル質量、 W は溶媒重量) である。 $T=300 \text{ K}$ におけるポリスチレンのトルエン溶液の浸透圧が 100 kPa であったときの、溶液の ΔT_f を計算せよ。なお、トルエンの K_f は $3.00 \text{ K kg}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、密度は 0.86 g cm^{-3} と仮定せよ。

3. 理論的に、 ΔT_f は溶媒の融解エンタルピー $\Delta_{\text{fus}}H$ の関数として式 (2) を用いて表される。

$$\Delta T_f = \left(\frac{RT_{\text{MP}}^2}{\Delta_{\text{fus}}H} \right) x_B \quad (2)$$

ここで、 T_{MP} は純溶媒の凝固点、 x_B は溶質のモル分率である。Gibbs-Helmholtz の式を用いて、式 (2) を導け。必要であれば、次の関係を用いよ。

$$\ln(1-x) \approx -x \quad (x \ll 1), \quad 1/(X-x) - 1/X \approx x/X^2 \quad (x \ll X)$$

草稿用白紙
BLANK PAGE

II. 一次元運動をしている 1 個の粒子の時間に依存しない Schrödinger 方程式は、式 (3) で記述される。

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (3)$$

ここで、 m , E , $V(x)$, $\psi(x)$ はそれぞれ粒子の質量、全エネルギー、点 x におけるポテンシャルエネルギー、波動関数である。また、 $\hbar = h/(2\pi)$ (ここで h は Planck 定数) とする。必要であれば、次の値を用いよ。
 $\pi = 3.14$

1. $V(x) = V_0$ のとき、式 (4) で表される de Broglie の関係式を導け。

$$p = \frac{h}{\lambda} \quad (4)$$

ここで、 p と λ はそれぞれ、直線運動量と波長である。 $V(x) = V_0$ のときの Schrödinger 方程式の解の一つが式 (5) で表されること、および運動エネルギー E_k が p , m を用いて式 (6) で表されることを用いよ。

$$\psi(x) = \cos \left[\left\{ \frac{2m(E - V_0)}{\hbar^2} \right\}^{1/2} x \right] \quad (5)$$

$$E_k = \frac{p^2}{2m} \quad (6)$$

2. 一次元箱中の、最低エネルギーをもつ粒子の規格化された波動関数は、 $(2/L)^{1/2} \sin(\pi x/L)$ ($0 \leq x \leq L$) で記述できるものとする。ここで、 L は箱の長さであり、 $L = 10 \text{ nm}$ である。 $x = 2.5 \text{ nm}$ と 5.0 nm の間に粒子がある確率を計算せよ。

3. 基底状態の二原子分子の振動ポテンシャルエネルギー $V(R)$ は、経験的に式 (7) を用いて表わすことができる。

$$V(R) = D [\exp\{-2a(R - R_e)\} - 2\exp\{-a(R - R_e)\}] \quad (7)$$

ここで、 R は原子間距離、 D 、 R_e 、 a は分子固有の正の定数である。また、 $\exp(aR_e) > 2$ の関係があるとする。 $V(R)$ の概形図を描け。さらに、 D と二原子分子の実際の解離エネルギーの関係について簡潔に説明せよ。

4. 式 (7) で表されるポテンシャルは、ポテンシャルの最小点の近傍で力の定数 k_f を持つ調和振動子モデルで近似できるものとする。定数 a を式 (7) と k_f との関係から導け。

III. 化合物 A と B に関する以下の一次可逆反応を考える。 k_1 , k_{-1} はそれぞれ、ある温度 T_1 における $A \rightarrow B$ および $B \rightarrow A$ の反応の速度定数である。ここで、 $[A]$ と $[B]$ をそれぞれ A と B の濃度とし、時間 t に対する変化を考える。また、 $t=0$ のとき、A, B の濃度をそれぞれ $[A]_0$, $[B]_0$ とする。以下の問いに答えよ。



1. A の生成速度 $\frac{d[A]}{dt}$ を、 $[A]$, $[A]_0$, $[B]_0$, k_1 , k_{-1} を用いて表せ。その答えに至る過程についても示せ。
2. $[A]$ を、 t , $[A]_0$, $[B]_0$, k_1 , k_{-1} を用いて表せ。その答えに至る過程についても示せ。
3. 温度 T_1 で可逆反応が平衡状態にあるとき、 $[A]_{\text{eq1}}$ および $[B]_{\text{eq1}}$ を、 $[A]_0$, $[B]_0$, k_1 , k_{-1} を用いて表せ。ここで、 $[A]_{\text{eq1}}$ と $[B]_{\text{eq1}}$ をそれぞれ A と B の平衡濃度とする。さらに、平衡定数 K_1 と速度定数 k_1 , k_{-1} との関係を導け。
4. 温度 T_1 で可逆反応が平衡状態にあるとき、 $t=t_1$ で温度を T_1 から T_2 に急速に変化させる。温度 T_2 における、 $A \rightarrow B$ および $B \rightarrow A$ の反応の速度定数をそれぞれ k_2 , k_{-2} とする。また、温度 T_2 での平衡状態における A と B の平衡濃度を、それぞれ $[A]_{\text{eq2}}$, $[B]_{\text{eq2}}$ とする。濃度差 $x = [A] - [A]_{\text{eq2}}$ を、 x_1 , t , t_1 , k_2 , k_{-2} を用いて表せ。ここで、 x_1 は $t=t_1$ における濃度差とする。その答えに至る過程についても示せ。
5. 問 III.4 の手順は、温度ジャンプ法と呼ばれ、一次可逆反応の解析に用いられている。一次可逆反応の解析に温度ジャンプ法を用いることのメリットを説明せよ。

草稿用白紙
BLANK PAGE

第 2 問 無機化学

I. ダイヤモンドは C 原子が正四面体の各頂点とその中心に位置する立方晶の結晶構造をとる(図 2.1)。氷 (H_2O)、 SiO_2 、 ZnS もダイヤモンドに類似した結晶構造をとる場合がある。しかしながら、結合様式の違いから様々な性質を示すことが知られている。以下の問いに答えよ。

1. ダイヤモンドにおける C 原子の充填率を計算せよ。また、その答えに至る過程も示せ。必要があれば以下の値を用いよ。

$$\sqrt{3} = 1.73, \pi = 3.14$$

2. ダイヤモンドは無色透明である。その理由を説明せよ。
3. CO_2 は、常圧下の固体状態において、 $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ の構造が安定である。一方、Si と C は同じ 14 族であるが、 SiO_2 では $\text{O}=\text{Si}=\text{O}$ の構造は不安定である。その理由を説明せよ。
4. 一般に常圧下では、固体である氷の結晶構造には液体の水には無い隙間があることから、氷は水よりも密度が低い。なぜ氷の結晶構造においては隙間が生じているのか、その理由を説明せよ。
5. ZnS は常温・常圧下で 3.6 eV のバンドギャップを有する半導体である。 ZnS に Al をドーピングすると導電性が生じる。その理由を説明せよ。ただし、一部の Zn が Al により置換されるものとする。

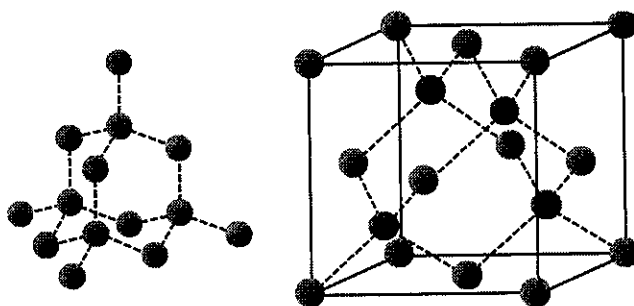


図 2.1

II. 15 族元素の水素化物(MH_3 : $M=N, P, As, Sb, Bi$)は三角錐型の構造をとり、常温・常圧ではすべて気体状態をとる。以下の問いに答えよ。

1. アンモニア NH_3 の分子構造について、その対称要素と点群を答えよ。
2. 図 2.2 に示すように、15 族元素の MH_3 の沸点は、周期によって特徴的に変化する。 PH_3 のとき最低値をとる理由を 14 族元素の水素化物の沸点と比較して説明せよ。
3. MH_3 の結合角について以下の問いに答えよ。
 - (i) NH_3 の結合角 (107.8°) は、正四面体構造をとる CH_4 の結合角 (109.5°) よりわずかに小さい。その理由を説明せよ。
 - (ii) $PH_3, AsH_3, SbH_3, BiH_3$ の結合角は、 NH_3 の結合角に比べ小さく約 90° となる。その理由を説明せよ。

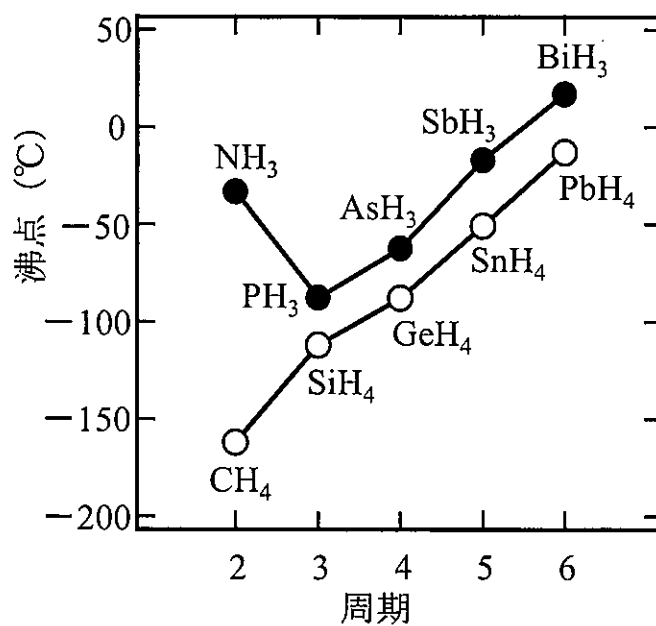


図 2.2

III. 水溶液中での錯形成が標準電位に及ぼす影響について考える。以下の問いに答えよ。必要であれば以下の値を用いよ。

気体定数 $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, ファラデー定数 $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$

1. $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ から $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ への還元反応に対する標準電位を $E_1^\circ (\text{V})$ とする。この還元反応における標準反応 Gibbs 自由エネルギー $-\Delta G_1^\circ$ を $E_1^\circ (\text{V})$ を用いて表せ。
2. 温度 $T (\text{K})$ における CN^- の配位による $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ から $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ への反応を考える。この反応の平衡定数を K_{Red} とする。この反応における標準反応 Gibbs 自由エネルギー $-\Delta G_2^\circ$ を K_{Red} および T を用いて表せ。
3. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ から $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ への還元反応に対する標準電位 $E_2^\circ (\text{V})$ は, $E_1^\circ (\text{V})$ よりも 0.41 V 低い。また, CN^- の配位による $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ から $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ への反応の平衡定数を K_{Ox} とする。 $T = 298 \text{ K}$ における $\log_{10} (K_{\text{Ox}}/K_{\text{Red}})$ を有効数字 2 桁で求めよ。必要であれば次の関係を用いよ。
 $\ln x = 2.30 \log_{10} x$
4. 問 III. 3 の結果が意味するところを述べよ。

草稿用白紙
BLANK PAGE

第3問 有機化学

I. 以下の問いに答えよ。

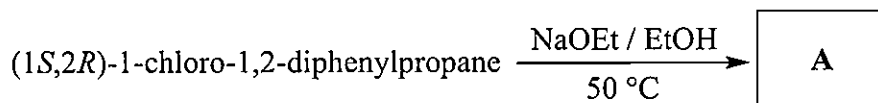
1. 次の有機化合物(i)から(iv)の構造式を描け。

- (i) butan-2-one
- (ii) 2-methylpropan-1-amine
- (iii) 2-methylimidazole
- (iv) *cis*-4-aminocyclohexanol

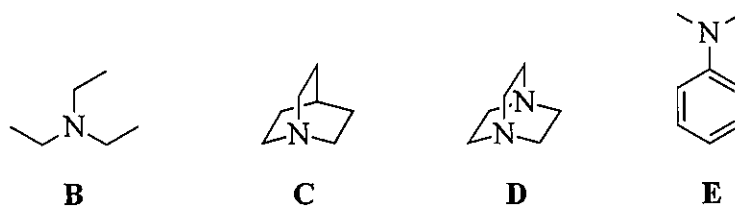
2. 1-クロロ-1,2-ジフェニルプロパンに関する次の問いに答えよ。

(i) (1*S*,2*R*)-1-クロロ-1,2-ジフェニルプロパンのねじれ配座をNewman投影式で描け。

(ii) 以下の反応の主生成物Aの構造式を描け。



3. 以下の4つのアミンBからEに関する次の問いに答えよ。

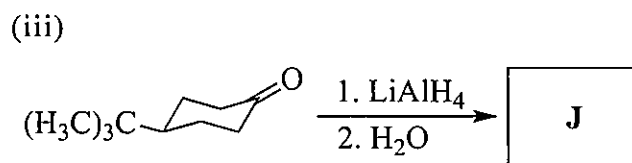
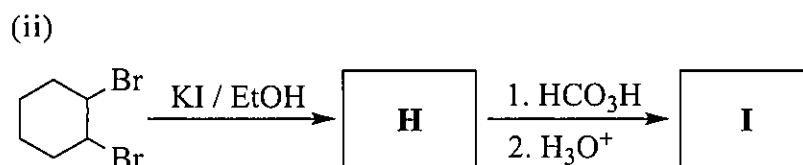
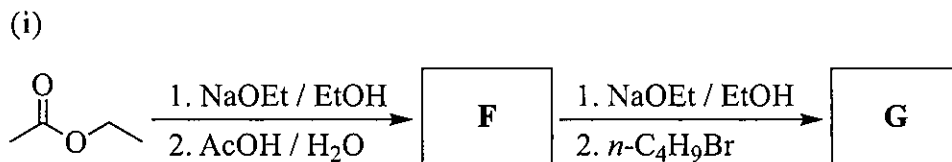


(i) アミンBからEを、共役酸の pK_a (二つの pK_a 値をもつアミンDについては、大きい方の pK_a)が高いものから順に並べよ。もし、ほぼ等しい pK_a 値をもつものがある場合は等号(=)を用いよ。また、その順になる理由を簡潔に説明せよ。

(ii) アミンBとCのヨウ化メチルに対する求核置換反応の速度は顕著に異なる。どちらのアミンの反応速度が大きいか答えよ。また、その理由を簡潔に説明せよ。

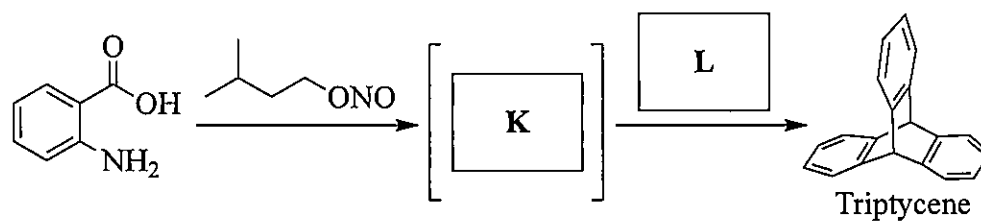
II. 以下の問いに答えよ。

1. 次の反応(i), (ii), (iii)における有機化合物 F から J の構造式を描け。



2. トリプチセンの合成に関する以下の問いに答えよ。

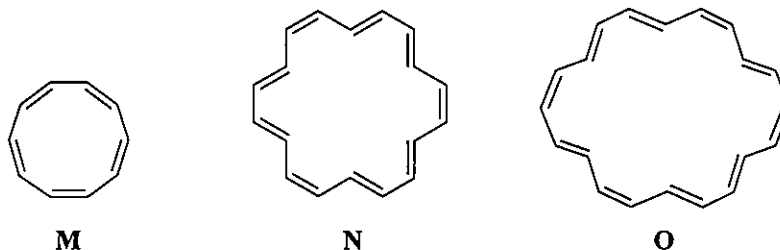
(i) 次の反応における有機化合物 K および L の構造式を描け。



(ii) 上記の反応において、K が生成する際の反応過程を説明せよ。

III. 以下の問いに答えよ。

- シクロヘキセン, 1,3-シクロヘキサジエン, ベンゼンの水素化熱は, それぞれ -120 kJ mol^{-1} , -230 kJ mol^{-1} , -206 kJ mol^{-1} である。ベンゼン環の共鳴安定化エネルギーを見積もれ。
- 以下の有機化合物 **M**, **N**, **O** が芳香族性を有するか答えよ。また, その理由を説明せよ。



- アズレンに関する以下の問いに答えよ。
 - アズレンは大きな電気双極子モーメントを持つ。その理由を説明せよ。
 - アズレンの求電子置換反応は図 3.1 の **a** から **e** で示す位置に依存する。容易に置換される位置を全て答えよ。また, その理由を説明せよ。

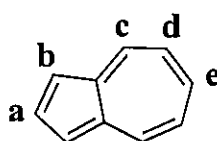


図 3.1

草稿用白紙
BLANK PAGE

草稿用白紙
BLANK PAGE

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. In dilute solution, the presence of a solute reduces the chemical potential of the solvent, leading to a decrease in the freezing point and the generation of osmotic pressure. We assume that the solvent and solute are not volatile. We also assume that the solid solvent contains only the solvent. Answer the following questions.

Here, the gas constant $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

1. The osmotic pressure of the solution of polystyrene in toluene was determined to be Π at temperature T . Express the number average molar mass of the polystyrene M as a function of mass concentration c and temperature T , using the gas constant R . Assume that the osmotic pressure obeys the van't Hoff equation.
2. Empirically, the depression of freezing point ΔT_f is approximated as Equation (1).

$$\Delta T_f = K_f b \quad (1)$$

Here, K_f is the empirical freezing-point constant of the solvent. Also, $b = n_B/W$ (n_B is the molar mass of solute, W is the solvent mass). Calculate ΔT_f of the solution when the osmotic pressure of the solution of polystyrene in toluene was 100 kPa at $T = 300 \text{ K}$. Assume that K_f of toluene is $3.00 \text{ K kg}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, and the density is 0.86 g cm^{-3} .

3. Theoretically, ΔT_f is expressed as a function of the enthalpy of fusion of the solvent $\Delta_{\text{fus}}H$ using Equation (2).

$$\Delta T_f = \left(\frac{RT_{\text{MP}}^2}{\Delta_{\text{fus}}H} \right) x_B \quad (2)$$

Here, T_{MP} is the freezing point of the pure solvent, and x_B is the molar fraction of the solute. Derive Equation (2), using the Gibbs-Helmholtz equation. If necessary, use the following relations.

$$\ln(1-x) \approx -x \quad (x \ll 1), \quad 1/(X-x) - 1/X \approx x/X^2 \quad (x \ll X)$$

草稿用白紙
BLANK PAGE

II. The time-independent Schrödinger equation for a particle moving in one dimension is expressed as Equation (3).

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (3)$$

Here, m , E , $V(x)$, and $\psi(x)$ are the mass, the total energy, the potential at the point x , and the wavefunction of a particle, respectively. Also, $\hbar = h/(2\pi)$ (h is Planck's constant). Use the following value if necessary. $\pi = 3.14$

1. When $V(x) = V_0$, derive the de Broglie relation expressed as Equation (4).

$$p = \frac{h}{\lambda} \quad (4)$$

Here, p and λ are a linear momentum and a wavelength, respectively. Use Equation (5), which is one of the solutions for the Schrödinger equation when $V(x) = V_0$, and Equation (6), which expresses the kinetic energy E_k using p and m .

$$\psi(x) = \cos \left[\left\{ \frac{2m(E - V_0)}{\hbar^2} \right\}^{1/2} x \right] \quad (5)$$

$$E_k = \frac{p^2}{2m} \quad (6)$$

2. In a one-dimensional container, the normalized wavefunction of a particle with the minimum energy is described by $(2/L)^{1/2} \sin(\pi x/L)$ ($0 \leq x \leq L$). Here, L is the length of the container, and $L = 10$ nm. Calculate the probability that the particle is between $x = 2.5$ nm and 5.0 nm.

3. The vibrational potential energy $V(R)$ of a diatomic molecule in the ground state can be empirically expressed as Equation (7).

$$V(R) = D [\exp\{-2a(R - R_e)\} - 2\exp\{-a(R - R_e)\}] \quad (7)$$

Here, R is the interatomic distance, and D , R_e , and a are positive constants specific to the molecule. Also, assume the relationship, $\exp(aR_e) > 2$. Draw the schematic diagram of $V(R)$. Furthermore, briefly explain the relationship between D and the actual dissociation energy of the diatomic molecule.

4. We assume that the potential expressed by Equation (7) can be approximated by a harmonic oscillator model with the force constant k_f near the minimum point of the potential. Derive the constant a from the relationship between Equation (7) and k_f .

III. Consider the following first-order reversible reaction of compounds A and B. k_1 and k_{-1} are the rate constants of the reactions $A \rightarrow B$ and $B \rightarrow A$ at a certain temperature T_1 , respectively. Here, $[A]$ and $[B]$ are the concentrations of A and B, respectively, and consider the change in time t . Also, let $[A]_0$ and $[B]_0$ be the concentrations of A and B at $t = 0$, respectively. Answer the following questions.



- Express the production rate $\frac{d[A]}{dt}$ of A using $[A]$, $[A]_0$, $[B]_0$, k_1 , and k_{-1} . Show the process to reach the answer.
- Express $[A]$ using t , $[A]_0$, $[B]_0$, k_1 , and k_{-1} . Show the process to reach the answer.
- Express $[A]_{\text{eq1}}$ and $[B]_{\text{eq1}}$ using $[A]_0$, $[B]_0$, k_1 , and k_{-1} , when the reversible reaction is in the equilibrium state at T_1 . Here, $[A]_{\text{eq1}}$ and $[B]_{\text{eq1}}$ are the equilibrium concentrations of A and B, respectively. Furthermore, derive the relationship between the equilibrium constant K_1 and the rate constants k_1 and k_{-1} .
- When the reversible reaction is in the equilibrium state at T_1 , the temperature is rapidly changed from T_1 to T_2 at $t = t_1$. At T_2 , the rate constants of the reactions $A \rightarrow B$ and $B \rightarrow A$ are k_2 and k_{-2} , respectively. Also, let $[A]_{\text{eq2}}$ and $[B]_{\text{eq2}}$ be the concentrations of A and B in the equilibrium state at T_2 , respectively. Express the concentration difference $x = [A] - [A]_{\text{eq2}}$, using x_1 , t , t_1 , k_2 , and k_{-2} . Here, x_1 is the concentration difference at $t = t_1$. Show the process to reach the answer.
- The procedure in Question III. 4 is used for analyzing the first-order reversible reactions, which is called the temperature jump method. Explain the merits of using the temperature jump method for analyzing the first-order reversible reactions.

草稿用白紙
BLANK PAGE

Problem 2 Inorganic Chemistry

I. Diamond has a cubic crystal structure, in which C atoms have been arranged in the vertex and center positions of a regular tetrahedron (Figure 2.1). Ice (H_2O), SiO_2 , and ZnS can have similar crystal structures to diamond. However, they are known to exhibit various properties owing to differences in their binding modes. Answer the following questions.

1. Calculate the packing fraction of C atoms in diamond. Also, show the process to reach the answer. Use the following values if necessary.
 $\sqrt{3} = 1.73$, $\pi = 3.14$
2. Diamond is colorless and transparent. Explain the reason.
3. In the case of CO_2 at atmospheric pressure, the structure of $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ is stable in its solid state. On the other hand, although both Si and C belong to group 14, the structure of $\text{O}=\text{Si}=\text{O}$ is unstable in the case of SiO_2 . Explain the reason.
4. The density of ice is lower than that of water, because, in general, the crystal structure of solid ice at atmospheric pressure has spaces that are not present in liquid water. Explain the reason why the crystal structure of ice has the spaces.
5. ZnS is a semiconductor with a bandgap of 3.6 eV at ambient temperature and atmospheric pressure. The doping of Al into ZnS makes it conductive. Explain the reason. Here, assume that part of Zn is substituted by Al.

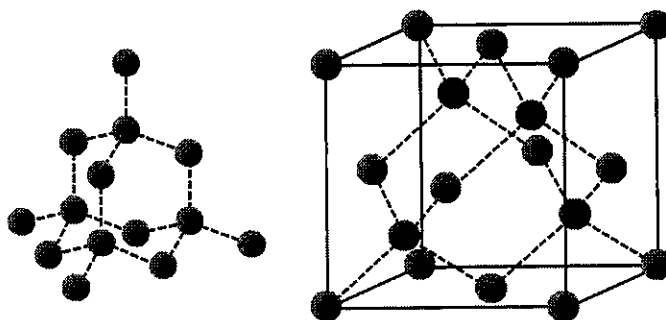


Figure 2.1

II. The group 15 hydrides (MH_3 : $\text{M} = \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$) have a trigonal pyramidal geometry, and all of them are in the gaseous state at ambient temperature and atmospheric pressure. Answer the following questions.

1. Answer the symmetry elements and the point group for the molecular structure of ammonia NH_3 .
2. As shown in Figure 2.2, depending on the period, the boiling points of the group 15 MH_3 show a characteristic variation. In comparison with the boiling points of the group 14 hydrides, explain the reason why the boiling point of PH_3 is the lowest.
3. Answer the following questions on the bond angle in MH_3 .
 - (i) The bond angle in NH_3 (107.8°) is slightly smaller than that in CH_4 (109.5°) with a regular tetrahedral geometry. Explain the reason.
 - (ii) The bond angles in PH_3 , AsH_3 , SbH_3 , and BiH_3 are about 90° , which are smaller than that in NH_3 . Explain the reason.

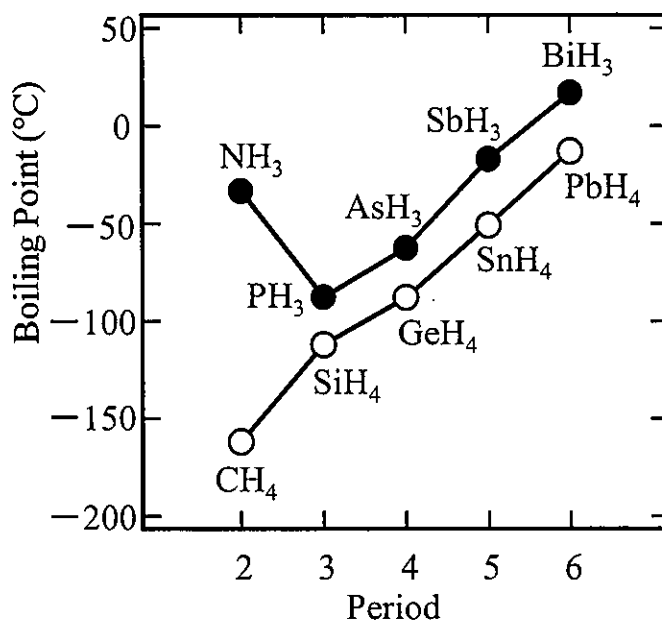


Figure 2.2

III. Consider the effect of complex formations in aqueous solutions on the standard potential. Answer the following questions. Use the following values if necessary. The gas constant $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, the Faraday constant $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$

1. Let E_1° (V) be the standard potential for the reduction reaction from $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ to $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$. Express the standard reaction Gibbs free energy in this reduction reaction, ΔG_1° , using E_1° (V).
2. Consider the reaction from $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ to $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ by the coordination of CN^- at temperature T (K). The equilibrium constant for this reaction is defined as K_{Red} . Express the standard reaction Gibbs free energy in this reaction, ΔG_2° , using K_{Red} and T .
3. The standard potential E_2° (V) for the reduction reaction from $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ to $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ is 0.41 V lower than E_1° (V). The equilibrium constant for the reaction from $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ to $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ by the coordination of CN^- is defined as K_{Ox} . Calculate $\log_{10} (K_{\text{Ox}}/K_{\text{Red}})$ at $T = 298 \text{ K}$ with two significant figures. If necessary, use the following relation.
 $\ln x = 2.30 \log_{10} x$
4. Describe what the result of Question III. 3 means.

草稿用白紙
BLANK PAGE

Problem 3 Organic Chemistry

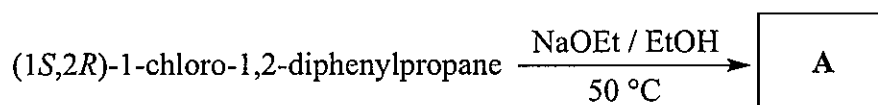
I. Answer the following questions.

1. Draw the structural formulas of the following organic compounds (i) to (iv).

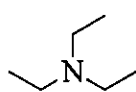
- (i) butan-2-one
- (ii) 2-methylpropan-1-amine
- (iii) 2-methylimidazole
- (iv) *cis*-4-aminocyclohexanol

2. Answer the following questions on 1-chloro-1,2-diphenylpropane.

- (i) Draw the staggered conformation of (1*S*,2*R*)-1-chloro-1,2-diphenylpropane using the Newman projection.
- (ii) Draw the structural formula of a main product **A** in the following reaction.



3. Answer the following questions on the four amines **B** to **E** below.



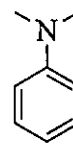
B



C



D



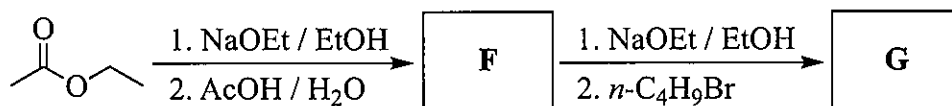
E

- (i) Arrange the amines **B** to **E** in descending order of pK_a (for the amine **D** that has two pK_a values, the larger pK_a) of their conjugate acids. Use an equal sign (=) if the pK_a values of the amines are almost equal. Also, briefly explain the reason for the order.
- (ii) The rates of nucleophilic substitution reactions of the amines **B** and **C** to methyl iodide are significantly different. Answer which amine gives the larger reaction rate. Also, briefly explain the reason.

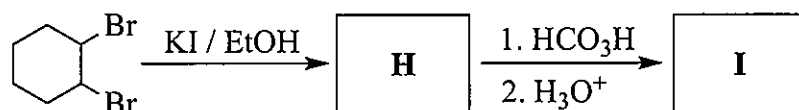
II. Answer the following questions.

1. Draw the structural formulas of the organic compounds **F** to **J** in the following reactions (i), (ii), and (iii).

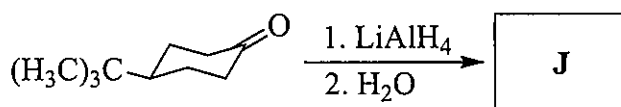
(i)



(ii)

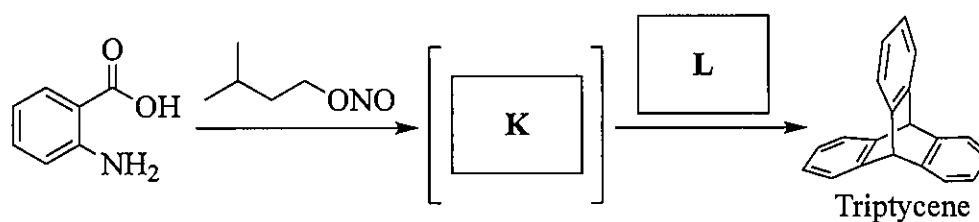


(iii)



2. Answer the following questions on the synthesis of triptycene.

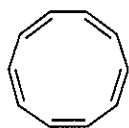
(i) Draw the structural formulas of the organic compounds **K** and **L** in the following reactions.



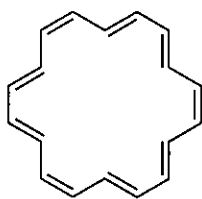
(ii) Explain the reaction process for producing **K** in the above reaction.

III. Answer the following questions.

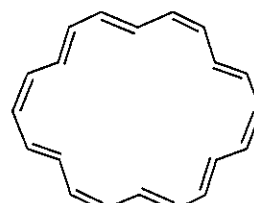
1. The heats of hydrogenation for cyclohexene, 1,3-cyclohexadiene, and benzene are -120 kJ mol^{-1} , -230 kJ mol^{-1} , and -206 kJ mol^{-1} , respectively. Estimate the resonance stabilization energy of the benzene ring.
2. Answer whether the following organic compounds **M**, **N**, and **O** have aromaticity. Also, explain the reason.



M



N



O

3. Answer the following questions on azulene.
 - (i) Azulene has a large electric dipole moment. Explain the reason.
 - (ii) The electrophilic substitution reaction of azulene depends on the positions indicated by **a** to **e** in Figure 3.1. Answer all possible positions which are easily substituted. Also, explain the reason.

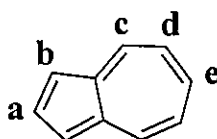


Figure 3.1

草稿用白紙
BLANK PAGE

草稿用白紙
BLANK PAGE

草稿用白紙
BLANK PAGE

草稿用白紙
BLANK PAGE

2024
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. Answers must be written in Japanese or English. The problems are described in Japanese on pages 2–14 and in English on pages 20–32.
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 in the upper left box of the answer sheet.
7. Fill in your examinee number in the designated place at the top of each answer sheet.
8. You may use the blank pages of the problem booklet for drafts without detaching them.
9. Any answer sheet with marks or symbols irrelevant to your answers is considered to be invalid.
10. 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。

問題訂正

受験者に対して、問題訂正があることを口頭で伝えた上、下枠の内容を黒板に書いてください。

※問題訂正の内容を口頭で伝える必要はありません。

科目名：化学

第1問 I. 2. 4行目 (2ページ)

(誤) ... n_B は溶質のモル質量, ...

(正) ... n_B は溶質の物質質量, ...

Problem 1 I. 2. Line 5 (Page 20)

(incorrect) ... n_B is the molar mass of solute,...

(correct) ... n_B is the amount of substance of solute,...

第3問 I. 3. (i) 2行目 (12ページ)

(誤) ...大きい方の pK_a が高いものから順に並べよ。

(正) ...大きい方の pK_a が大きいものから順に並べよ。

No correction in the English version.

問題訂正

受験者に対して、問題訂正があることを口頭で伝えた上、下枠の内容を黒板に書いてください。

※問題訂正の内容を口頭で伝える必要はありません。

科目名： 化学

第1問 物理化学

2. 6行目 ($2A^{\circ}-3^{\circ}$)

(誤) なお、トルエンの K_f は $3.00 \text{ K } \underline{\text{kg}^{-1}} \text{ mol}^{-1}, \dots$

(正) なお、トルエンの K_f は $3.00 \text{ K } \underline{\text{kg}} \text{ mol}^{-1}, \dots$

Problem I Physical Chemistry

2. Line 8 (Page 20)

(incorrect) Assume that K_f of toluene is $3.00 \text{ K } \underline{\text{kg}^{-1}} \text{ mol}^{-1}, \dots$

(correct) Assume that K_f of toluene is $3.00 \text{ K } \underline{\text{kg}} \text{ mol}^{-1}, \dots$

202³年8月 29 日

工学系研究科

大学院入試委員会本部