

# 大阪工業大学大学院

<工学研究科博士前期課程>

2025年度第2回一般入試

解答例

化学・環境・生命工学専攻

応用化学コース

問題 1：つぎの英文を日本語に訳せ。[12]

- 1) Biological systems mainly utilize chemical energy to fuel autonomous molecular motors, enabling the system to be driven out of equilibrium.
- 2) Solvents were used as received without further purification.
- 3) This article describes the synthesis of several derivatives of anthracene and their evaluation as electron-transfer photosensitizers for onium salt induced cationic photopolymerizations.
- 4) The equilibrium internuclear distance of a covalent bond, the bond length, is a resultant of the attractive and repulsive forces depending, respectively, upon the degree of overlap of AOs and internuclear electrostatic interactions.

1)	生物系は、主に化学エネルギーを利用して自律的分子モーターに燃料を供給し、平衡から外れた系の駆動を可能にしている。
2)	溶媒は精製せずにそのまま使用した。
3)	本論文では、アントラセンのいくつかの誘導体の合成と、オニウム塩誘起カチオン光重合のための電子移動光増感剤としてのそれらの評価について述べる。
4)	共有結合の平衡核間距離、すなわち結合長は、AO の重なり具合と核間静電相互作用に応じて生じる引力と反発力の結果である。

問題 2：つぎの日本語を英文に訳せ。[12]

- 1) このグラフは温度と転化率の関係を示しています。
- 2) 近い将来お会いできることを楽しみにしています。
- 3) この議論は Hammett 則に基づくものである。

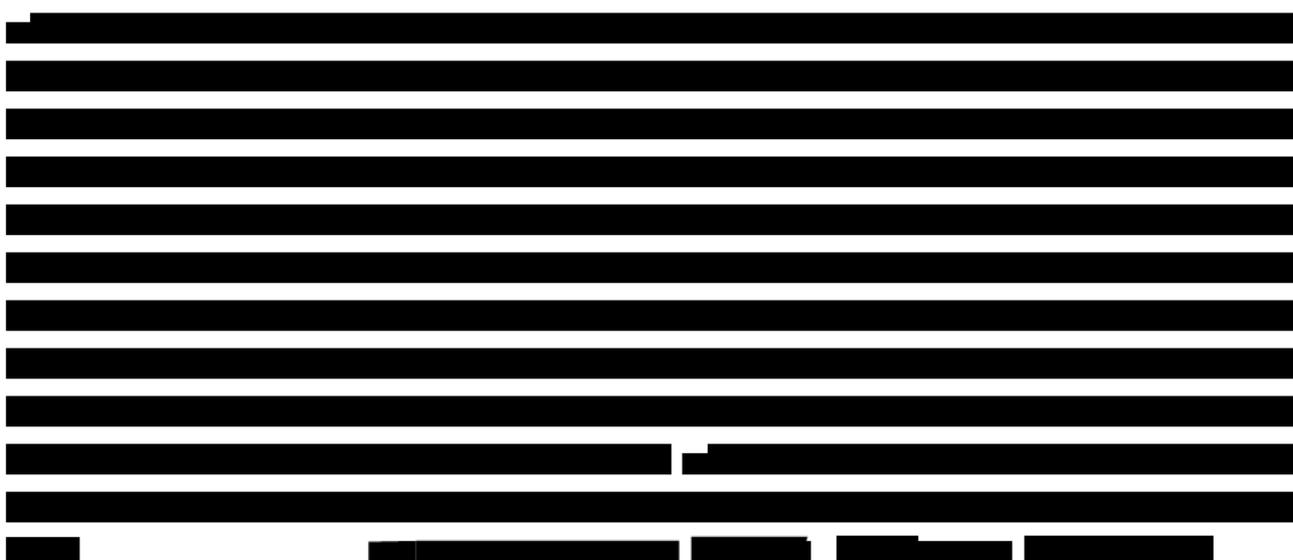
1)	This graph shows the relationship between temperature and conversion.
2)	I look forward to meeting you in the near future.
3)	This discussion is based on Hammett equation.

問題 3：つぎの英単語の意味を日本語で記せ。[10]

- 1) electron density 2) hydrogen peroxide 3) oxidative elimination 4) substrate 5) solvent effect  
 6) equilibrium 7) hydrogen bonding 8) rate-determining step 9) radical initiator 10) molecular orbital

1) 電子密度	2) 過酸化水素	3) 酸化 (的) 脱離	4) 基質
5) 溶媒効果	6) 平衡	7) 水素結合	8) 律速段階
9) ラジカル開始剤	10) 分子軌道		

問題 4：つぎの英文を読み，以下の問いに答えよ。[12]



- 1) 下線部(a)を日本語で訳せ。
- 2) APIs とは何の略か、日本語で答えよ。
- 3) 下線部(b)の” become more complex”となるのはなぜか。日本語で説明せよ。
- 4) Small molecule APIs について何が必要と述べているか。日本語で説明せよ。

1)	医薬品開発において生物製剤が占める割合が拡大しているにもかかわらず、低分子医薬品は依然として世界の医薬品市場の大きな部分を占めています。
2)	医薬品有効成分
3)	合成経路が長くなることによって、理想的な API 製造プロセスの構築が難しくなり、原材料や中間体を選ぶ選択肢が増え複雑になるため
4)	低分子 API を製造するための信頼性が高く効率的な合成経路を見つけるため、最新の合成ルート探索ツールが必要

問題 5：あなたの自己紹介を以下の項目について英語で行うとき，望ましい英文を記せ。[4]

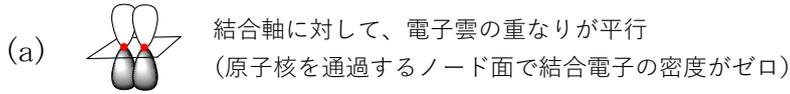
- 1) 私は大阪工業大学工学部応用化学科に所属する学部 4 年生です。
- 2) 私の卒業研究のテーマは\_\_\_\_\_ (あなたの研究テーマを英語で挿入して下さい) \_\_\_\_\_です。

1)	I am senior student in Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Osaka Institute of Technology.
2)	My undergraduate thesis is about organic synthesis of rotaxanes. I am working on the organic synthesis of rotaxanes as undergraduate thesis.

以上

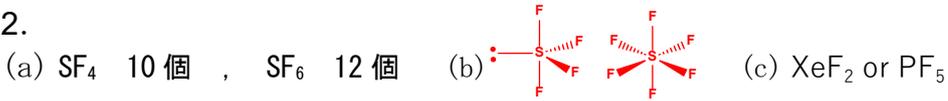
2025 年度 大阪工業大学大学院 工学研究科 化学・環境・生命工学専攻  
 博士前期課程 応用化学コース 第 2 回入学試験  
 無機化学問題

1.



(b) ランタノイドの原子半径が、原子番号が進むと同時に減少する現象

2.



3.

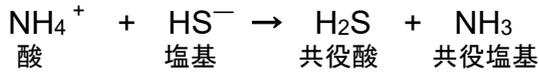
(a) 4 (b) 3 価 (c) HS (d) LFSE = -0.4 × 5 = -2.0 Δ<sub>o</sub>

4.



5. N

6.



7.

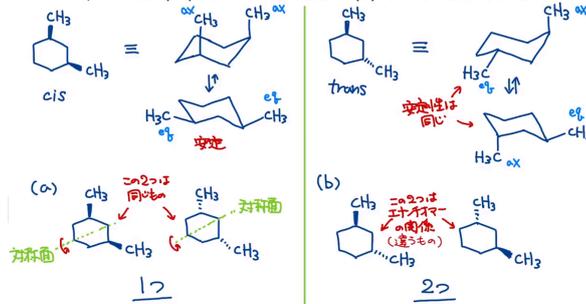
同族でも、鉛の価電子 4 コは P 殻 ( $n=6$ ) にあり原子核からの距離が遠いため価電子は原子核にひきつけられにくく金属結合性が大きくなる。よって、鉛は金属となる。

有機化学問題

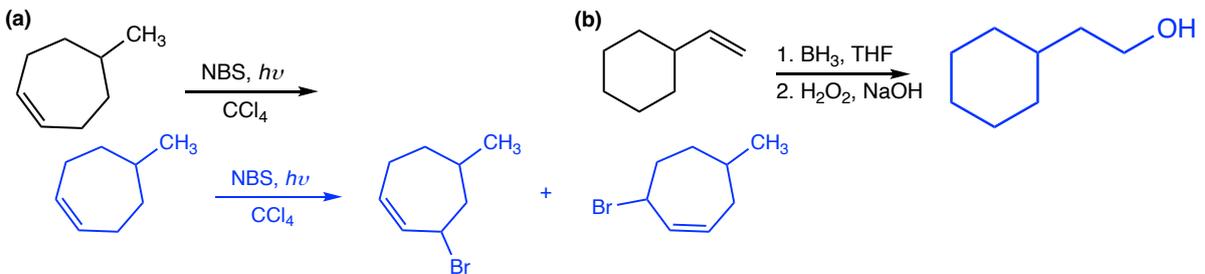
- [1] *cis*- および *trans*- 1,3-dimethylcyclohexane を最も安定ないす型配座で記せ。また、それぞれには立体異性体がいくつあるか答えよ。(15 点)

5. 四面体中心における立体化学 —補充問題5—

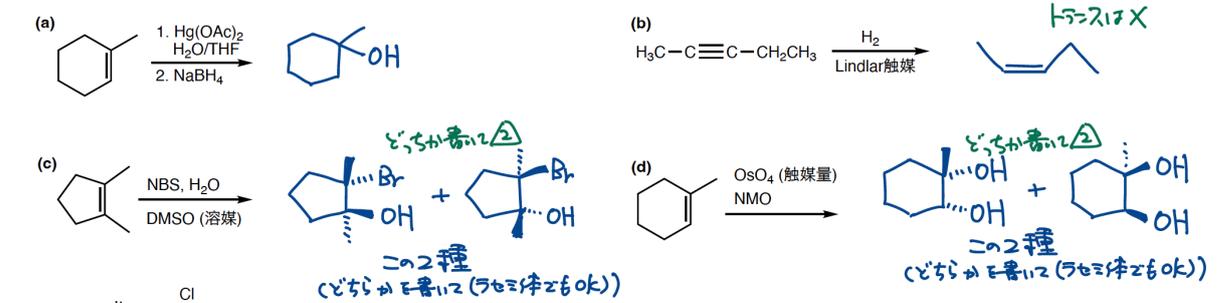
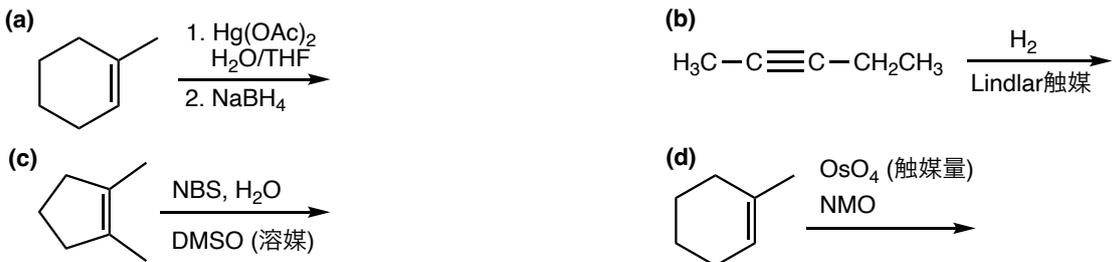
5.73 *cis*- および *trans*- 1,3-dimethylcyclohexane を最も安定ないす型配座で書け。(a) *cis*- 1,3-dimethylcyclohexane には立体異性体がいくつあるか。*trans*- 1,3-dimethylcyclohexane ではどうか。(b) そのうちのどれがキラルか。



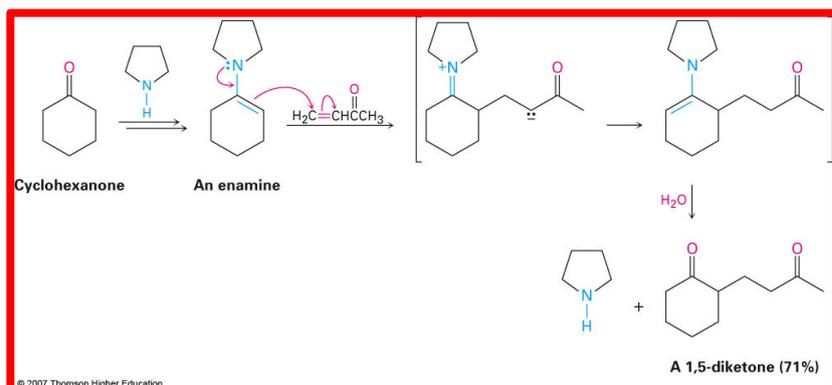
- [2] 反応 (a), (b) について、予想される主生成物の構造式をすべて記せ。(10 点)



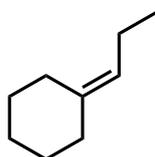
- [3] 反応 (a)~(d) について、予想される主生成物の構造式を書け。なお、立体化学を考慮する必要がある場合は略さずに記すこと。(20 点)



- [4] シクロヘキサノンとピロリジンによるエナミン合成に続いて、 $\alpha, \beta$ -不飽和受容体である  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCO}_2\text{Et}$  との反応を Stork エナミン反応という。それらの反応式を記し、反応機構および反応生成物を示せ。(15 点)



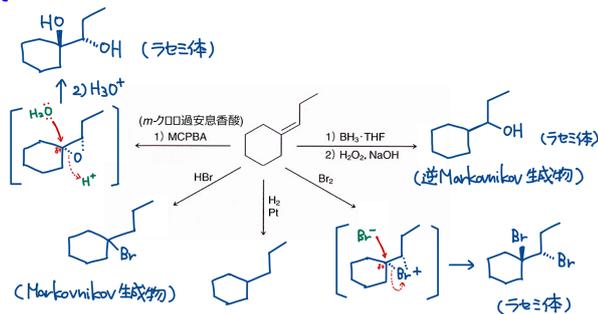
- [5] 下記のアルケンに次の試薬を反応させた場合の主生成物の構造を記せ。なお、反応機構を記す必要はない。(25 点)



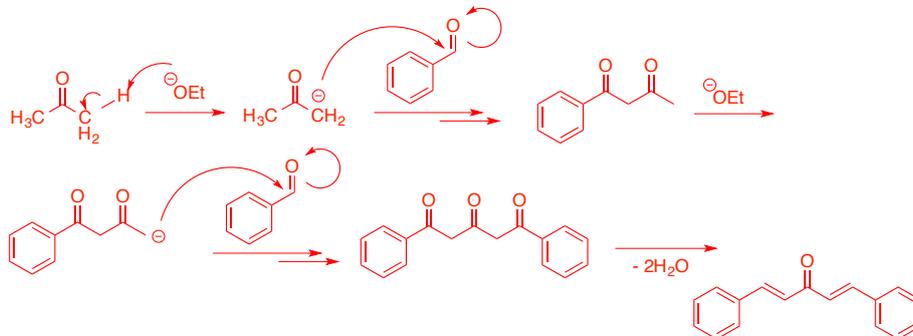
- (a) MCPBA (*m*-クロロ過安息香酸), つぎに  $\text{H}_3\text{O}^+$   
 (b)  $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ , つぎに  $\text{H}_2\text{O}_2, \text{NaOH}$   
 (c)  $\text{HBr}$  (d)  $\text{Br}_2$  (e)  $\text{H}_2/\text{Pd}$

#### 第8章・アルケン：反応と合成 (p.247-293)

Q8.1 次の反応の主生成物を予想せよ。



- [6] 室温、量論量の  $\text{NaOH}$  存在下、water-ethanol 混合溶液中で benzaldehyde と acetone を反応させると dibenzylideneacetone ( $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}$ ) が主生成物として得られる。その反応機構を電子対の流れを示す「曲がった矢印」を用いて説明せよ。(15 点)



以上

# 2025年度 大阪工業大学大学院 工学研究科 化学・環境・生命工学専攻

## 博士前期課程 第2回入学試験 物理化学 解答例

1. 次の語句を説明せよ。

- (a) 超臨界流体：気体の流動性を持った液体，液体の密度を持った気体。気体と液体の区別のつかない状態。
- (b) 系の大きさに比例する性質。具体的には、体積 や物質質量。
- (c) 自由度(温度，圧力等の状態を決める因子をいくつ自由に設定できるかを示す数値)，相の数，成分の数の関係を示した式。  $f=c-p+2$   $f$  自由度  $c$  成分  $p$  相

2. 1次反応で、反応開始後 100 分における反応物の濃度(C)を測定した結果、反応前の濃度(初濃度,  $C_0$ ) の 1/10 になっていた。

$$(1) -\frac{dC}{dt} = kC \text{ であるので } k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}$$

$$(2) t = 100 \text{ min. では } C \text{ と } C_0 \text{ の関係は } \frac{C_0}{C} = 10 \text{ である。}$$

$$\text{よって、} k = \frac{1}{100} \ln 10 = 0.023 \text{ min}^{-1} = 3.8 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$$

(3) 50%まで反応するのに必要な時間を  $t_{50.0}$ 、99.9%まで反応するのに必要な時間を  $t_{99.9}$  とすると、

$$t_{50.0} = \frac{1}{k} \ln \frac{C_0}{0.5C_0} = \frac{1}{k} \ln 2 \quad \text{および} \quad t_{99.9} = \frac{1}{k} \ln \frac{C_0}{0.001C_0} = \frac{1}{k} \ln 1000 \quad \text{と表すことができる。}$$

$$\text{よって、} \frac{t_{99.9}}{t_{50.0}} = 10 \text{ 倍}$$

(4) 1. 反応速度式

$$-d[C]/dt = k[C]$$

ここで、 $[C]$  は時刻  $t$  における反応物  $C$  の濃度、 $k$  は反応速度定数である。

2. 積分速度式の導出

上式を変数分離すると、

$$d[C]/[C] = -k dt$$

となる。初期条件として、 $t=0$  のとき  $[C] = [C_0]$ 、時刻  $t$  のとき  $[C] = [C]$  として積分すると、

$$\int [C_0] \rightarrow [C] \frac{d[C]}{[C]} = -k \int 0 \rightarrow t dt$$

より、

$$\ln([C]/[C_0]) = -kt$$

を得る。したがって、一次反応の積分速度式は、

$$[C] = [C_0] \exp(-kt)$$

で与えられる。

3. 半減期の導出

半減期  $t_{1/2}$  とは、反応物の濃度が初期濃度の半分、すなわち  $[C] = [C_0]/2$  となるまでの時間である。

これを積分速度式に代入すると、

$$[C_0]/2 = [C_0] \exp(-k t_{1/2})$$

両辺を  $[C_0]$  で割って、

$$1/2 = \exp(-k t_{1/2})$$

となる。両辺の自然対数をとると、

$$\ln(1/2) = -k t_{1/2}$$

ここで  $\ln(1/2) = -\ln 2$  を用いると、

$$t_{1/2} = (\ln 2)/k$$

が得られる。

#### 4. 結論

一次反応の半減期は

$$t_{1/2} = (\ln 2)/k$$

3. 次の問いに答えよ。

1) アレニウスの式を示せ。

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

2) 活性化エネルギーについて説明せよ。

活性化エネルギーとは、反応の出発物質の基底状態から遷移状態に励起するのに必要なエネルギーである。活性化エネルギーが高いことを活性化障壁と表現することもある。化学反応においては、出発物質と生成物のエネルギーに差がある場合には、最低限そのエネルギー差に相当するエネルギーを外部から受け取らなければならない。しかし、実際の反応においてはそれだけでは十分でない場合がほとんどで、二状態のエネルギー差以上のエネルギーを必要とする。大きなエネルギーを受け取ることで、出発物質は生成物のエネルギーよりも大きなエネルギーを持った遷移状態となり、遷移状態となった出発物質はエネルギーを放出しながら生成物へと変換する。これは発熱反応の場合にも当てはまり、たとえ出発物質よりも生成物のエネルギーの方が低いとしても、活性化エネルギーの壁を越えられなければ反応は進行しない。

3) アレニウスの式から、反応速度定数と温度、活性化エネルギーの関係について述べよ。

反応速度定数は、温度が高くなると大きくなり、活性化エネルギーが高くなると小さくなる。

4. 101.32 kPa で 1 mol の H<sub>2</sub>O を、313.15 K から 393.15 K まで加熱したときの  $\Delta H$  を求めよ。

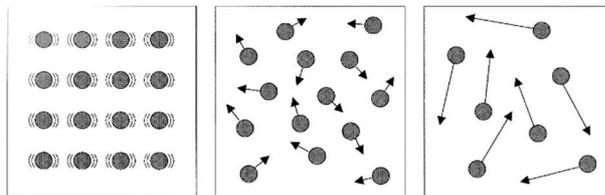
計算には次の値を用いよ。

$$C_p(\text{H}_2\text{O}, l) = 75.0 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}, \quad \Delta H(\text{蒸発}) = 47.0 \text{ kJmol}^{-1} (373.15 \text{ K}),$$

$$C_p(\text{H}_2\text{O}, g) = 35.0 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H = \int_{313.15}^{373.15} 75.0 dT + 47000 + \int_{373.15}^{393.15} 35.0 dT = 52.2 \text{ (kJ)}$$

5. 固体、液体および気体という三つの状態の乱雑さの様子を模式図で示せ。



I : 固体

II : 液体

III : 気体

以上