

# 大阪工業大学大学院

<工学研究科博士前期課程>

2025 年度外国人留学生入試

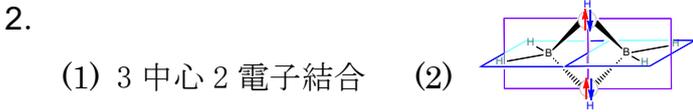
解答例

化学・環境・生命工学専攻

応用化学コース

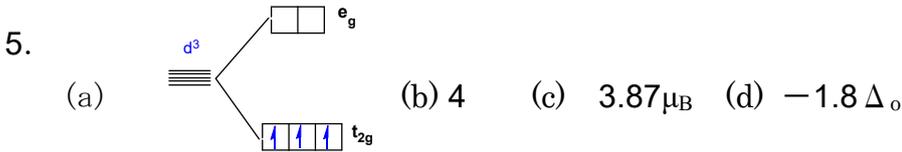
2025年度 大阪工業大学大学院 工学研究科 化学・環境・生命工学専攻  
 博士前期課程 応用化学コース 外国人留学生入学試験  
 無機化学問題

1.  
 (a) 最外殻電子または着目する電子が感じる中心原子核の電荷数  
 (b) 電子対を受け取る物質



(c)  $BBr_3$  軽くて小さなハロゲンFは $\pi$ 結合性が大きく、Fから供給される電子でBのp軌道が占有されるから

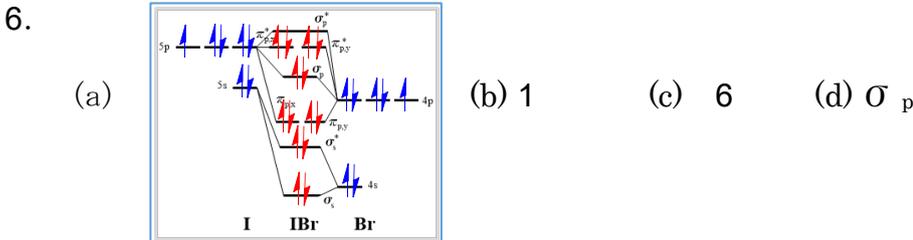
4. Cr の  $4s^1$



(e)  $(t_{2g})^2(e_g)^1 \leftarrow (t_{2g})^3$  は 6 通で、エネルギー状態が 2 種類あるから

(f)  $10.7\text{kJ/mol}$  (g)  $NH_3$  (h) LMCT 遷移

(i) 四面体錯体の  $LFSE = -0.2\Delta_t \times 4/9 = -0.09\Delta_o$  より八面体錯体の  $LFSE = -1.8\Delta_o$  が大きいから



7.  
 ランタノイド収縮のため

外国人留学生入試

1. 次の問いに答えよ。

1) 水は他の物質と異なり、融解曲線が負の傾きを示し、融点が圧力の上昇とともに低下する。また液体で存在できる温度範囲も比較的狭い。

2) 融解曲線の傾きから、圧力が高くなると氷点は低下し氷は解ける。スケート靴を履いて氷の上にとると、靴の刃と氷の間に圧力が生じ、氷が融解する。液体の層ができることで摩擦が小さくなり、滑りやすくなる。

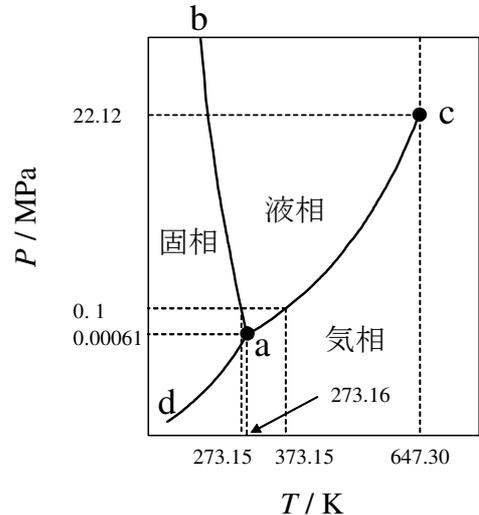
3)  $f = c - p + 2$  自由度( $f$ )とは、温度、圧力等の状態を決める因子をいくつ自由に設定できるかを示す数値。 $c$ は成分の数、 $p$ は相の数。

4) 各相は  $f = c - p + 2 = 1 - 1 + 2 = 2$  で自由度2 温度と圧力線上は  $f = c - p + 2 = 1 - 2 + 2 = 1$  で自由度1

5) a点: 氷、水、および水蒸気が平衡状態で共存できる点。自由度は0で、水では0.611 kPaで273.16 Kである。

6) c点以上の温度と圧力。

臨界点: どのような気体でも、圧力をいくら高くしてもそれ以上の温度では液化されない温度を臨界温度  $T_c$ 、またその時の圧力を臨界圧  $P_c$ 、 $T_c$ 、 $P_c$  のときの気体の体積を臨界体積  $V_c$  という。  
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。



2.

1)  $k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}$

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

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

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

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) 反応速度定数が、 $25^\circ\text{C}$  で  $10.50 \text{ s}^{-1}$ 、 $60^\circ\text{C}$  で  $300 \text{ s}^{-1}$  の反応が起こっている。この反応の活性化エネルギー  $E_a$  と頻度因子  $A$  を算出せよ。

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \text{より} \quad E_a = \frac{T_2 T_1 R}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1}$$

$$E_a = \frac{333 \times 298 \times 8.314}{(333 - 298)} \times \ln \frac{300}{10.5} = 79.01 \times 10^3 \quad E_a = 79.01 \text{ kJ/mol}$$

頻度因子は

$$\ln 10.5 = \ln A - \frac{79010}{8.314 \times 298} \quad \text{より} \quad \ln A = 34.241 \quad A = 7.43 \times 10^{14} \text{ sec}^{-1}$$

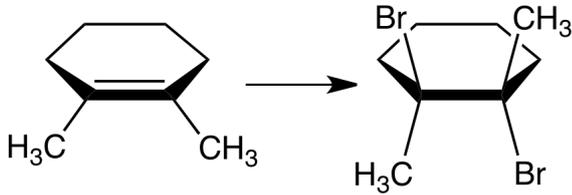
3) 50 °Cにおける速度定数の理論値は

$$\ln \frac{k}{10.5} = \frac{79010(323 - 298)}{8.314 \times 298 \times 323} \quad \text{より} \quad \ln k = 4.819 \quad k = 123.8 \text{ sec}^{-1}$$

以上

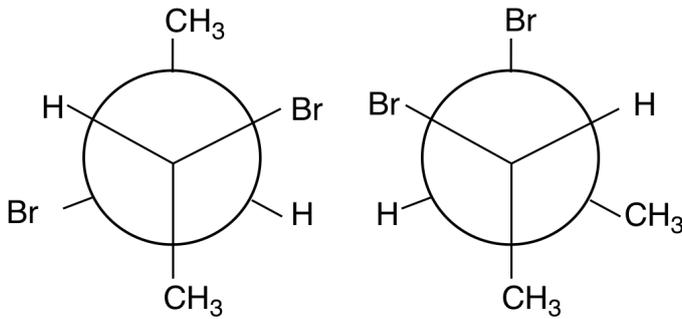
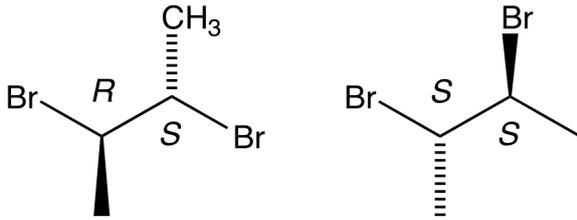
有機化学問題

- [1]  $\text{Br}_2$  は 1,2-dimethylcyclohexene に anti 付加して *trans* 体生成物を与える。こ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)



- [2] ジブロモブタンについて以下の問いに答えよ。 各 5 点 (15 点)

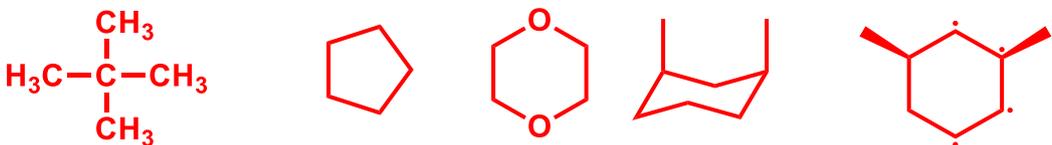
- (a) (2*R*, 3*S*)-ジブロモブタンおよび(2*S*, 3*S*)-ジブロモブタンの骨格構造式を立体化学がわかるように記せ。  
 (b) (2*R*, 3*S*)-ジブロモブタンを C2-C3 結合に沿って眺めて最も安定な配座の Newman 投影式を描け。  
 (c) (2*R*, 3*S*)-ジブロモブタンと(2*S*, 3*S*)-ジブロモブタンの組み合わせはどのような関係の立体異性体か？



ジアステレオマーの関係

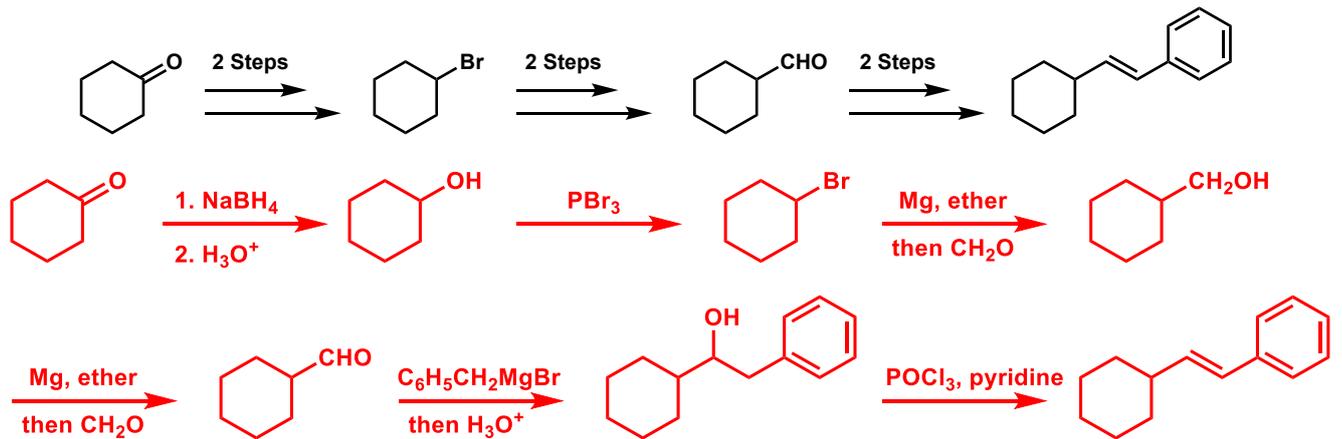
- [3] 次に示す各分子の NMR スペクトルに関する以下の問いに答えよ。 (20 点)

- (a) 次の分子式をもち、その  $^1\text{H}$  NMR スペクトルが 1 本のピークしか示さない化合物の構造をそれぞれ記せ。 i)  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  ii)  $\text{C}_5\text{H}_{10}$  iii)  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  各 4 点  
 (b) *cis*-1,3-dimethylcyclohexane の  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルには何本の吸収があるか、構造式を示して説明せよ。 3+5 点

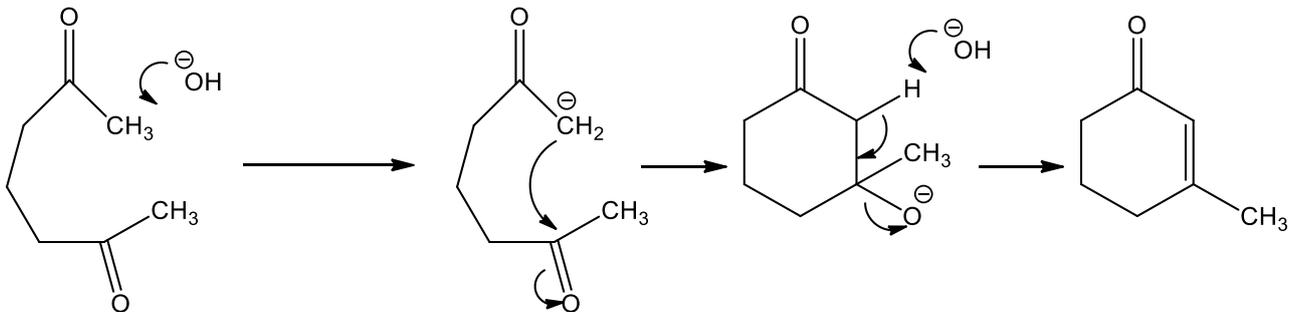


5 本

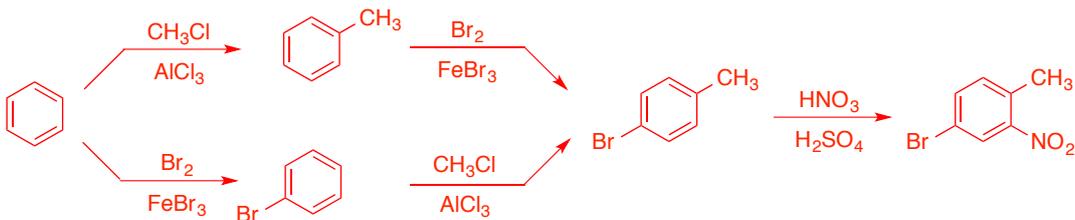
[4] Cyclohexanone を出発物質として、次の反応式各 2 Steps (合計 6 Steps) をそれぞれ説明せよ。中間化合物 2+3+3 点+試薬各 2 点 (20 点)



[5] NaOH 存在下で 2,6-ヘプタンジオンを反応させると、分子内アルドール反応により環状化合物を生成する。その反応式を記し、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。各 5 点 (15 点)



[6] benzene を出発物質として 4-bromo-2-nitrotoluene を合成する方法 (用いる試薬と反応の順序) を説明せよ。3 段階必要である。 (15 点)



以上