

大阪工業大学大学院

<工学研究科博士前期課程>

2026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) The definition of Brønsted–Lowry acids and bases is based on the transfer of a proton (H^+). An acid is defined as a proton donor, while a base defined as a proton acceptor.
- 2) The arrangement of the simpler particles in a crystalline array is called a lattice. Every lattice is a three-dimensional stacking of identical building blocks called unit cells.
- 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) A polar reaction occurs due to the interaction between a nucleophile and an electrophile. The strength of the interaction and the affinity of the reaction is, in general, governed by the nucleophilic and electrophilic strengths of the reagents.

1)	ブレンステッド・ローリーの酸、塩基の定義は、プロトン H^+ の移動に基づいている。酸はプロトンを供与し、塩基はプロトンを受容するものと定義される。
2)	結晶配列における単純な粒子の配置を格子と呼ぶ。すべての格子は単位格子と呼ばれる同一の構成単位を三次元的に積み重ねたものである。
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)	極性反応は、求核剤と求電子剤の相互作用によって起こる。この相互作用の強さや反応性は、一般に反応試薬の求核性および求電子性の強さによって決まる。

問題 2：つぎの日本語を英文に訳せ。[12]

- 1) これらの概念は基本的に同じである。
- 2) 近い将来お会いできることを楽しみにしています。
- 3) 二層を分離した後、水層を 100 mL のジエチルエーテルで 3 回抽出した。

1)	These concepts are basically the same.
2)	I look forward to meeting you in the near future.
3)	The two layers were separated, and the aqueous phase was extracted with three 100 mL portions of diethyl ether.

問題 3：つぎの英単語の意味を日本語で記せ。[10]

- 1) negative charge 2) nuclear magnetic resonance 3) precipitation 4) volumetric flask 5) solvent
 6) rearrangement 7) nucleophile 8) electron density 9) emulsifier 10) transition metal

1) 負電荷	2) 核磁気共鳴	3) 沈殿	4) メスフラスコ
5) 溶媒	6) 転位	7) 求核剤	8) 電子密度
9) 乳化剤	10) 遷移金属		

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) を日本語に訳せ。
- 2) [redacted] はどのような材料を開発したか説明せよ。
- 3) 下線部 (b) を日本語に訳せ。
- 4) [redacted] は懸念すべき点を何と述べているか。

1)	大気中の水捕集機は、ハイドロゲル—塩ハイブリッド材料や金属有機構造体 (MOF) などの先端材料を利用して、涼しい夜間の空気から湿気を吸収し、太陽光で捕集機が温まるとその水分を放出する。
2)	架橋されたポリアクリルアミドポリマーを用いたハイドロゲルを作製し、その素材に塩化リチウムを充填した。相対湿度 30%において、このハイドロゲルと塩の複合体 1g は、2g もの水を保持することができる。
3)	また、湿度 30%下での最高性能は 1 日あたり 2 リットルを超え、これは「これほど乾燥した条件下で報告されたものの中で最高である」
4)	ハイドロゲル - 塩ハイブリッド材料の懸念点は、吸水と放出のサイクルを繰り返すうちに塩が失われること

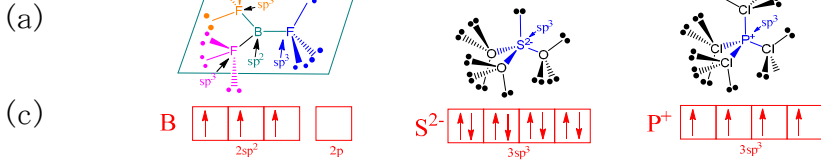
問題 5：あなたの研究テーマについて、英語で簡潔に説明せよ。[4]

My undergraduate thesis is about organic synthesis of rotaxanes. など

1. (10 点)

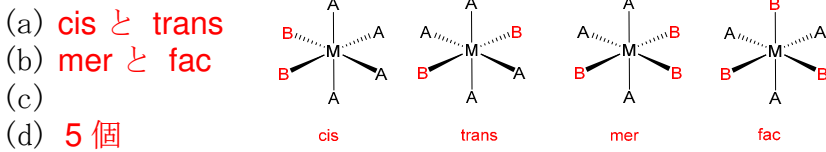
- (a) 3p
 (b) 3s
 (c) Ar 閉殻構造による遮蔽はほぼ同じだが、Ca は K より核電荷 Z が 1 大きいから

2. (20 点)



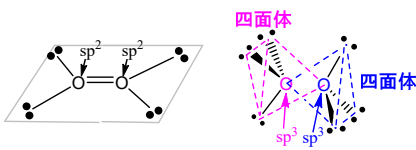
- (b) ① BF₃ (B : sp²)(F : sp³), ② SO₃⁻ (S²⁻ : sp³), ③ PCl₄⁺ (P⁺ : sp³)

3. (20 点)

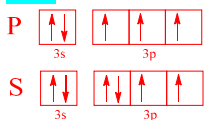


4. (30 点)

- (a) ① 2 ② 1 ③ 0
 (b) ① 2 ② 1.5 ③ 1
 (c) ① 4 ② 5 ③ 6
 (d) σ 結合 1, π 結合 0.5
 (e) sp²
 (f) ③ O₂²⁻
 (g)
 (h)



5. (7 点)



通常同周期の場合、原子番号（核電荷）の増加に伴い、第一イオン化エネルギーは大きくなる。しかし、以下の影響が原子番号（核電荷）の増加 1 つ分を上回るため、S と P は逆転している。
 1) P は 3p 電子が半充填で安定 2) S は 3p 電子が対になって反発が大きい

6. (8 点)

- (a) I⁻
 (b) I⁻

7. (5 点)

単位格子に金は計 4 個ある

$$\rho = (4 \times 196.97) \div \{(6.022 \times 10^{23}) \times (4.09 \times 10^{-10})^3\} = 1.91 \times 10^7 \text{ g/m}^3 = 19.1 \text{ g/cm}^3$$

有機化学問題 解答例

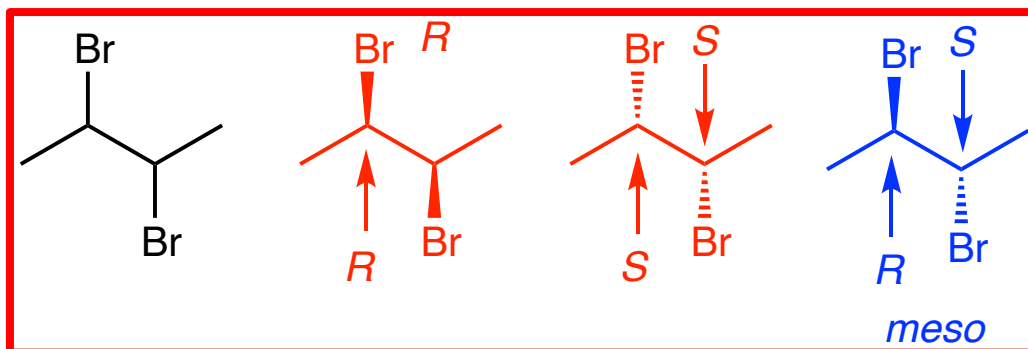
[1] 2,3-dibromobutane について、以下の問に答えよ。

1-1 立体異性体はいくつ存在するか。 **3つ**

1-2 メソ体の構造、および不斉炭素の R/S 配置、をそれぞれ記せ。

1-3 最も安定な配座を Newman 投影式で記せ。

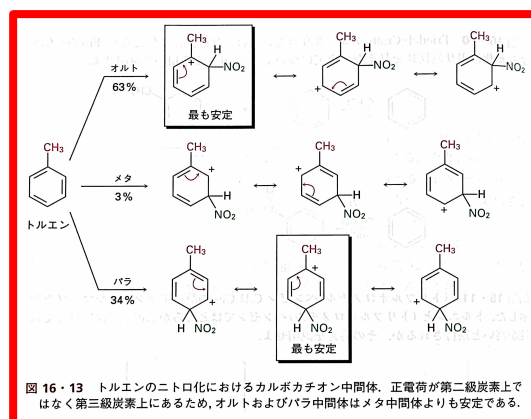
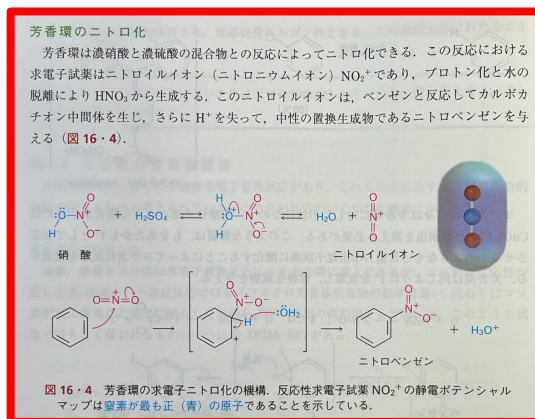
(15 点)



[2] (a)トルエン, (b)ニトロベンゼン, (c)クロロベンゼン をそれぞれニトロ化したとき、

2-1 (a)トルエン との反応における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。

マクマリー有機化学 (中) 第9版より引用



2-2 (a)–(c) において予想される 主生成物 の構造式を記せ。

トルエン：オルト位およびパラ位 (o,p 配向)。主生成物は主に p-ニトロトルエン。

ニトロベンゼン：メタ位 (m 配向)。主生成物は m-ジニトロベンゼン。

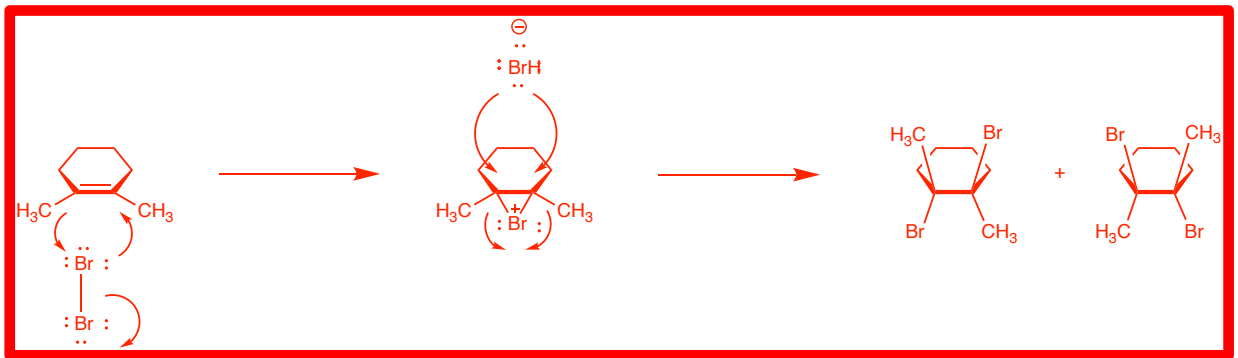
クロロベンゼン：オルト位およびパラ位 (o,p 配向)。主生成物は p-クロロニトロベンゼンが主。

2-3 反応性において、高い順に並べて記せ。

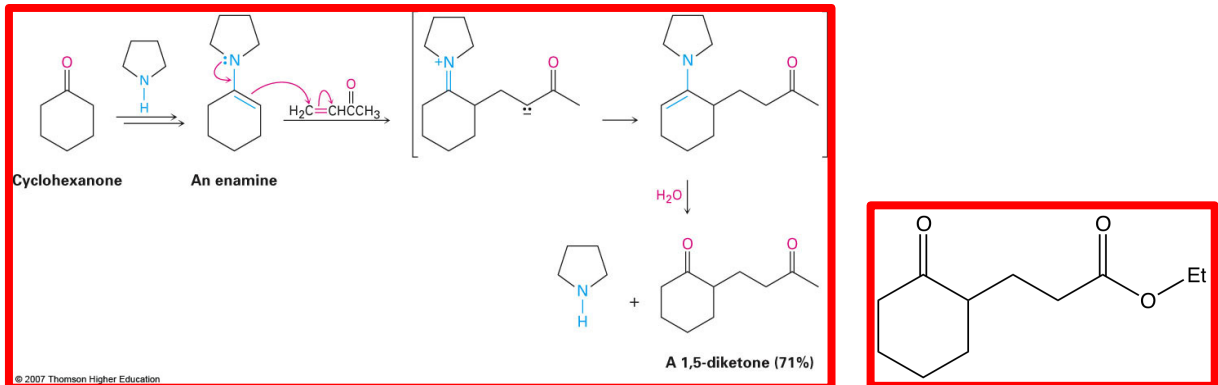
(15 点)

トルエン > クロロベンゼン > ニトロベンゼン

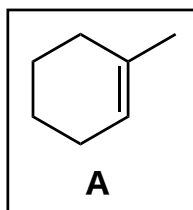
- [3] Br_2 は 1,2-dimethylcyclohexene に anti 付加して *trans* 体生成物を与える。この反応機構を電子対の流れを示す「曲がった矢印」を用いて説明せよ。(15 点)



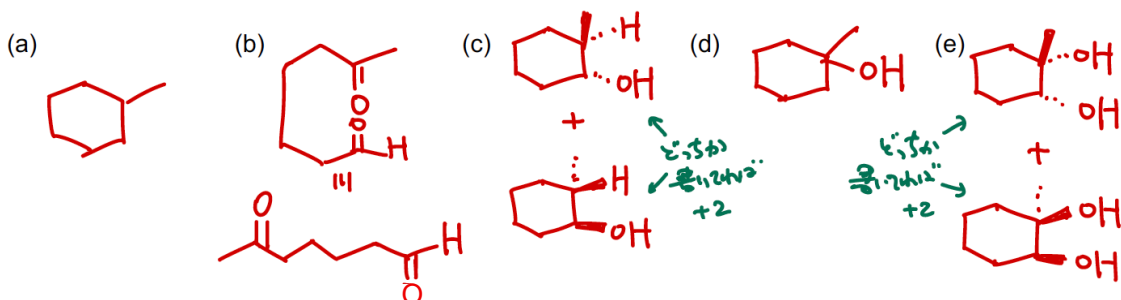
- [4] シクロヘキサノンとピロリジンによるエナミン合成に続いて、 α, β -不飽和受容体である $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCO}_2\text{Et}$ との反応を Stork エナミン反応という。それらの反応式を記し、反応機構および反応生成物を示せ。2017-1, 2022-1 (15 点)



- [5] 以下の化合物 A を(a)~(e)の条件で反応させたときの予想される生成物を記せ。なお、立体化学が問題になるときは省略せずに記すこと。(25 点)



- (a) H_2, Pd
 (b) Br_2
 (c) 1) BH_3 ; 2) $\text{H}_2\text{O}_2, \text{NaOH}$
 (d) 1) $\text{Hg}(\text{OAc})_2, \text{H}_2\text{O}$; 2) NaBH_4
 (e) 1) OsO_4, NMO



- [6] 2-メチルシクロヘキサノンを $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ で、LDA 存在下、THF 溶液中でヨウ化メチルを反応させると、2,6-ジメチルシクロヘキサノン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」を用いて説明し、それが主生成物として得られる理由を説明せよ。
(15 点)

1. LDA, THF, $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ \rightarrow 2. CH_3I

主生成物

C6 側でメチル化 (=“より置換が少ない方のエノラート”からのアルキル化)。

つまり 2-メチル-6-メチルシクロヘキサノン (=2,6-ジメチルシクロヘキサノン) が主生成物。

速度論支配

LDA は 強塩基・かさ高い・求核性低い

$-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ で 可逆性が小さく、最も早く引き抜ける H (立体的に取りやすい) を抜く

\rightarrow “取れるところから取る” = 速度論的エノラート (less substituted enolate)

機構 (矢印で書く内容)

Step 1: エノラート形成

LDA の N 上の孤立電子対が α -H (C6 側) を引き抜く。

同時に、C-H 結合の電子が C6-C1 (カルボニル炭素) の結合へ流れて C6=C1 を作る。

さらに C1=O の π 電子が O に押し上げられ、 O^- (エノラート) ができる。

(O-型/C-型共鳴: $\text{O}^- \leftrightarrow \text{C6}$ に負電荷)

Step 2: アルキル化 ($\text{S}_{\text{N}}2$)

エノラートの C-型 (α 炭素) が求核剤として働き、 CH_3I のメチル炭素へ 背面攻撃 ($\text{S}_{\text{N}}2$)。

C-I 結合が切れて I^- が脱離。

\rightarrow α -メチル化体 (C6 に CH_3 導入)

以上

2026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) 固体・液体・気体の三つの相が同時に熱力学的平衡で共存する温度と圧力の組を指す。
- (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. エジプトのミイラの木片の ^{14}C に起因する放射能は $7.3 \text{ min}^{-1} \text{ g}^{-1}$ である。一方、生の木材の ^{14}C に起因する放射能は $12.6 \text{ min}^{-1} \text{ g}^{-1}$ である。 ^{14}C の半減期は 5730 年であり、放射性核種の壊変は 1 次反応式に従うとする。

2-1 1 次反応における半減期 ($t_{1/2}$) を、反応速度定数 k を含む式として示せ。(10)

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

2-2 反応速度定数 k (year^{-1}) を求めよ。(10)

$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{5730} = 1.21 \times 10^{-4} \text{ year}^{-1}$$

2-3 このミイラは何年前に作製されたか求めよ。(10)

$$\ln \frac{C_0}{C} = kt \text{ であるので、} \ln \frac{12.6}{7.3} = 0.546 = 1.21 \times 10^{-4} t$$

上式を解くことにより、4510 年前と求まる。

3. 101.32 kPa で 1 mol の H_2O を、313.15 K から 393.15 K まで加熱したときの ΔH を求めよ。

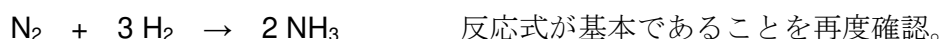
計算には次の値を用いよ。

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

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

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

4. 1)アンモニアを 10. mol 作りたい。最低限必要な水素と窒素との物質量を示せ。
2)水素を 9.0 mol と窒素 2.0 mol を用いてアンモニア合成を行った。収率 100%であるとして、生成するアンモニアの物質量を計算せよ。
3) (2)のとき、反応終了後に存在するアンモニア以外の物質の組成を物質量で示せ。
4) 収率(転化率)が 50%の時、反応終了後に存在する水素、窒素、アンモニアの物質量をそれぞれ示せ。



4-1 1 mol の窒素からアンモニアが 2 mol, 3 mol の水素からアンモニア 2 mol 生成する。したがって、10 mol のアンモニアを得るためには窒素 5.0 mol, 水素 15 mol 必要である。

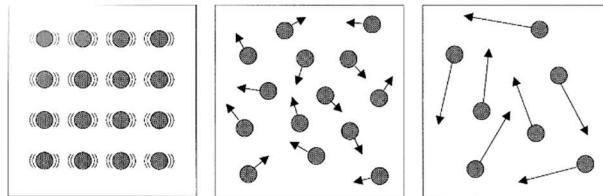
4-2 反応式より窒素と水素とは 1:3 のモル比で反応する。したがって、窒素がすべて反応しても反応できない水素が残る。窒素 2.0 mol は水素 6.0 mol と反応してアンモニアが 4.0 mol 生成する。

4-3 2)に示したように反応後に H_2 (水素)が残る ; H_2 (水素) 3.0 mol

4-4 反応系中に存在する反応物の内、化学量論より少ない窒素をもとに考える。転化率 50% ということは、存在する窒素 2.0 mol の中で、その 50%の 1.0 mol だけが水素と反応することを意味する。したがって、窒素 1.0 mol、水素 6.0 mol が反応せずに残り、生成したアンモニアが 2.0 mol 存在する。

H_2 (水素) 6.0 mol, N_2 (窒素) 1.0 mol, NH_3 (アンモニア) 2.0 mol

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を示して文章で説明せよ。



I : 固体

II : 液体

III : 気体

固体（最も乱雑さが小さい）

模式図のイメージ

規則正しい格子点上に粒子が整然と並び、それぞれが決まった位置の周りでわずかに振動している。
説明

固体では、原子や分子は強い相互作用によって一定の位置に固定され、長距離秩序を保って配列している。粒子の運動は主として平衡位置の周りでの微小な振動に限られ、取り得る配置の数（マイクロ状態数）は少ない。したがって、乱雑さ（エントロピー）は最も小さい状態である。

液体（中程度の乱雑さ）

模式図のイメージ

粒子は互いに近接しているが、規則的な格子はなく、不規則に配置され、時間とともに位置を入れ替える。
説明

液体では、粒子間距離は固体と同程度に近いものの、固定された配置は存在せず、粒子は互いに位置を交換しながら運動する。短距離ではある程度の秩序（短距離秩序）が残るが、長距離秩序は失われている。そのため、固体より多くのマイクロ状態が可能となり、乱雑さは固体より大きい、気体ほどではない。

気体（最も乱雑さが大きい）

模式図のイメージ

容器内に粒子がまばらに分布し、互いにほとんど相互作用せず、ランダムな方向に高速で運動している。
説明

気体では、粒子間の距離が大きく、相互作用は非常に弱い。粒子は空間中を自由に、ランダムに運動し、配置や速度の組み合わせは極めて多い。結果として、取り得るマイクロ状態数は最大となり、乱雑さ（エントロピー）は三態の中で最も大きい。

以上