

〈注意事項〉

入試問題は受験予定者が受験の準備に使用することや、教育機関（営利目的の機関は含みません）の教職員が教育の一環として使用することを目的としています。それ以外の目的で複製、転載、転用することを禁止します。また、入試問題を二次利用する場合は別途著作権許諾処理等を行っていただく必要があります。

大阪公立大学大学院理学研究科 化学専攻 博士前期課程
2026年度春(4月)入学 一般選抜 筆記試験
「専門科目」 配点：150点
問題冊子

2025年8月19日(火) 13:00～15:00

注意事項

1. 『解答はじめ』の合図があるまで、この問題冊子を開かないこと。
2. 問題冊子には11枚の用紙(この表紙を含む)が綴られている。最初に確認し、落丁等があれば申し出ること。

表紙	1枚
[専門科目-A](無機・分析化学2問)	3枚
[専門科目-B](物理化学2問)	4枚
[専門科目-C](有機化学2問)	3枚

3. 解答用紙は7枚の用紙で綴られている。最初に確認し、落丁等があれば申し出ること。

[専門科目-A](無機・分析化学2問)	2枚
[専門科目-B](物理化学2問)	2枚
[専門科目-C](有機化学2問)	3枚

4. 全6問中、5問を選択して解答すること。
5. すべての解答用紙の所定欄に、受験番号を記入すること。
6. 選択しない問の解答用紙の表に、大きく×印を書くこと。
7. 試験終了時まで退席することはできない。なお、問題冊子は試験終了後、持ち帰ること。

本試験問題の一部あるいは全部について、いかなる方法においても複製・複製など、著作権法上で規定された権利を侵害する行為を行うことは禁じられています。

[専門科目 - A]

問 1 リンに関する以下の問(i)~(v)に答えよ。

(i) リン酸カルシウムを主成分とするリン鉱石に、ケイ砂(SiO_2)やコークス(C)を混ぜて強熱し、発生した蒸気を水中で凝縮させると黄リンが得られる。このとき、一酸化炭素とケイ酸カルシウム(CaSiO_3)も同時に生じる。黄リンの立体構造を図1の例にならって図示せよ。非共有電子対が存在する場合にはあわせて記せ。

(例) NH_3

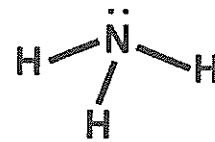


図 1

(ii) 黄リンを完全燃焼させると十酸化四リンが生成する。図2は十酸化四リンの構造を模式的に表したものである。図2中に示したリン酸と酸素との結合 a および b について、どちらの結合距離が長いかを答えよ。

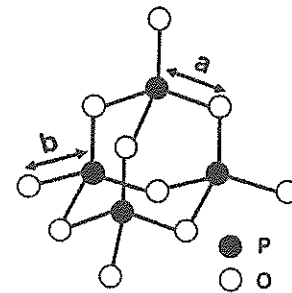


図 2

(iii) 十酸化四リンを温水と反応させるとオルトリン酸(H_3PO_4)が生成する。図3のグラフは pH の異なる水溶液中におけるオルトリン酸種の存在割合を示している。オルトリン酸は三塩基酸で、水溶液中において三段階に解離する。(ア)~(エ)に相当する化学種の化学式をそれぞれ答えよ。

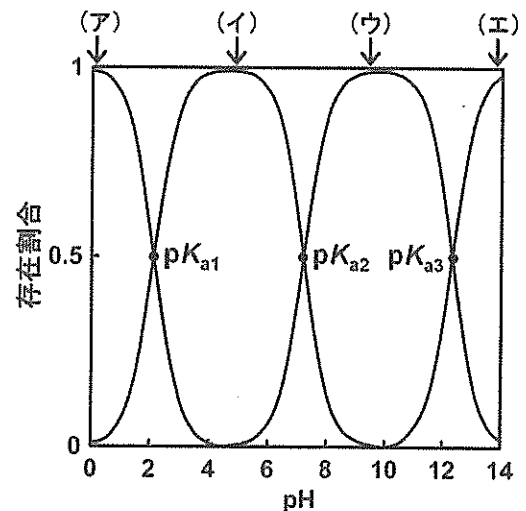


図 3

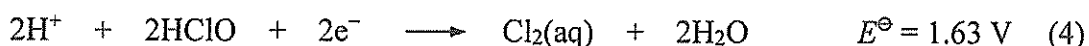
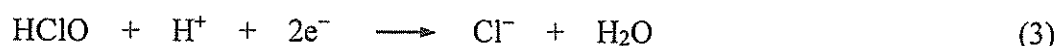
(iv) 水溶液中のオルトリン酸のそれぞれの平衡における酸解離定数 K_{a1} , K_{a2} , および K_{a3} を水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ と化学種濃度 $[A]$ を用いて答えよ。ただし, A には該当する化学種の化学式を記せ。

(v) 水溶液中で存在する化学種(ア)~(エ)の濃度の総和を全オルトリン酸濃度 C_{total} とする。このとき、化学種(ア)~(エ)のそれぞれの濃度を水素イオン濃度、酸解離定数および C_{total} を用いて答えよ。

[専門科目－A]

問 2 次の文章を読み、以下の問(i)～(iii)に答えよ。必要ならば、以下の定数を用いてよい。
 ファラデー定数 $F = 96500 \text{ C mol}^{-1}$ 、モル気体定数 $R = 8.31 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ 。

水溶液中の塩素分子(Cl_2)は、式(1)の反応による二電子酸化剤として機能するほか、式(2)の反応により次亜塩素酸(HClO)を生成する。生成した HClO は、式(3)あるいは式(4)の反応により還元される。 E^\ominus は反応の標準電位である。



下式(5)に示す還元反応において Ox と Red の活量がそれぞれ a_{ox} と a_{red} である場合、この反応が実際に示す電位 E と E^\ominus には、ネルンスト式(式(6))が成り立つ。 p, q は反応係数、 T は熱力学的温度、 n は反応に関与する電子数である。

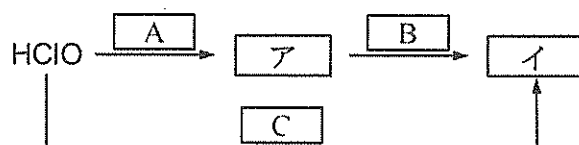


$$E = E^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[a_{\text{red}}]^q}{[a_{\text{ox}}]^p} \right) \quad (6)$$

式(5)に示す還元反応のギブズエネルギー変化 ΔG と式(6)の E には、式(7)が成り立つ。

$$\Delta G = -nFE \quad (7)$$

(i) 下図は塩素に関するラチマー図の一部である。式(1)～(4)を参考にして、ア と イ にあてはまる化学種、A ～ C にあてはまる標準電位(V)を答えよ。



(ii) 下式(8)は、式(2)の反応に対応するネルンスト式である。この式の a_{HClO} 、 a_{H^+} 、 a_{Cl^-} 、 a_{Cl_2} は、それぞれ HClO 、 H^+ 、 Cl^- 、 Cl_2 の活量である。溶媒の活量は 1 と仮定する。この式の E^\ominus (V) を有効数字 2 桁で答えよ。また n の値を整数で答えよ。

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{\text{HClO}} \cdot a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{Cl}_2}} \right) \quad (8)$$

(iii) 式(2)に示す反応の標準反応ギブズエネルギーを有効数字 2 桁で答えよ. この反応が標準状態で自発的に進行する場合は解答欄の「する」、進行しない場合は「しない」を丸で囲み, その理由を答えよ.

(iv) Cl_2 のモル濃度が $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ となるよう調製した温度 298 K の水溶液に対し, 硝酸を添加して pH を x に調整したところ, 溶液中の Cl_2 と HClO のモル濃度が一致した. x の値を有効数字 2 桁で答えよ. なお, 硝酸の添加前後において Cl_2 は, すべて水に溶存しており, 硝酸の添加による水溶液の体積変化は無視できるものとする. また, 生成した HClO からのプロトン解離も無視できるものとする. 溶媒の活量を 1, 反応に関与するすべての物質の活量係数を 1 と仮定する.

[専門科目-B]

問1 次の文章(A)および(B)を読み、以下の問(i)~(iii)に答えよ。必要であれば下記の公式を用いよ。

$$\cos^2 \theta = \frac{1 + \cos 2\theta}{2}, \quad \sin^2 \theta = \frac{1 - \cos 2\theta}{2}$$

(A) 一次元を運動する質量 m の粒子が、長さ L の領域内($0 \leq x \leq L$)に閉じ込められている場合を考える。ポテンシャルエネルギーは $0 \leq x \leq L$ の領域内では0、その外側 ($x < 0, L < x$)では無限大とする。 $0 \leq x \leq L$ の領域内におけるこの粒子のシュレーディンガー方程式は次の式(1)で表される。

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E\psi(x) \quad (1)$$

ただし $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ である (h はプランク定数)。また、その解 $\psi(x)$ は以下の式(2)で表される。

$$\psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \quad (2)$$

このときのエネルギー E は k を用いて と表される。 $\psi(x)$ を変形すると、

$$\psi(x) = \text{イ} \times \cos kx + \text{ウ} \times \sin kx \quad (3)$$

と書ける。ここで を C 、 を D とおく (C, D は負でない実数とする)。

次に、 $\psi(x)$ が満たすべき条件を考える。まず、波動関数の連続性の要請から、 $\psi(0) = 0$ かつ $\psi(L) = 0$ という境界条件を満たす必要がある。また、 $0 \leq x \leq L$ の範囲に1個の粒子が見出されるように $\psi(x)$ は 化されている必要がある。これらの条件から、 k は正の整数 n を用いて $k = \text{エ}$ というとびとびの値となり、 $C = \text{オ}$ 、 $D = \text{カ}$ と決まる。粒子の取りうる最低エネルギーは であり、0でない値をもつ。このエネルギーを エネルギーという。

(B) 質量 m の粒子が一辺の長さ L の立方体に閉じ込められている場合を考える。ポテンシャルエネルギーは立方体の中 ($0 \leq x \leq L, 0 \leq y \leq L, 0 \leq z \leq L$) では0、立方体の外では無限大とする。このときのシュレーディンガー方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left\{ \frac{\partial^2 \psi(x, y, z)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi(x, y, z)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi(x, y, z)}{\partial z^2} \right\} = E\psi(x, y, z) \quad (4)$$

と表される。波動関数 $\psi(x, y, z)$ が、それぞれ x, y, z のうちひとつだけを変数とする関数 $X(x), Y(y), Z(z)$ の積で表されると仮定すれば、

$$\psi(x, y, z) = X(x)Y(y)Z(z) \quad (5)$$

と書くことができる。式(5)を式(4)に代入して変形すると、

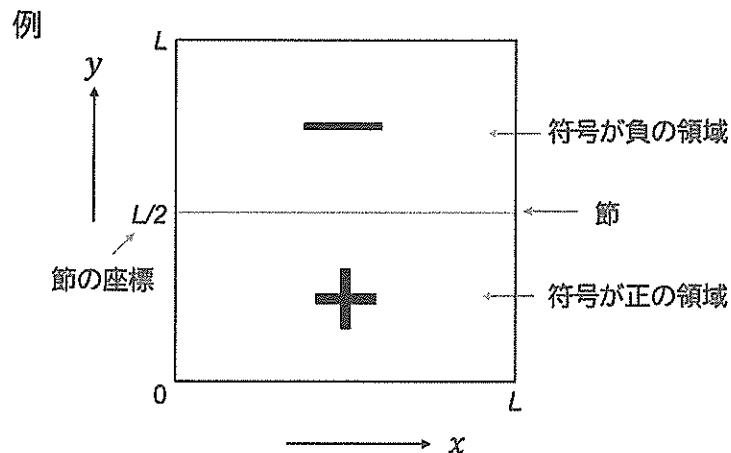
$$\boxed{\text{ク}} + \boxed{\text{ケ}} + \boxed{\text{コ}} = -\frac{2mE}{\hbar^2} \quad (6)$$

となる。式(6)の右辺は定数であることから、左辺が恒等的に定数になるためには $\boxed{\text{ク}}$ 、 $\boxed{\text{ケ}}$ 、 $\boxed{\text{コ}}$ も常に定数である必要がある。 $\boxed{\text{ク}}$ 、 $\boxed{\text{ケ}}$ 、 $\boxed{\text{コ}}$ をそれぞれ $-\frac{2mE_x}{\hbar^2}$ 、 $-\frac{2mE_y}{\hbar^2}$ 、 $-\frac{2mE_z}{\hbar^2}$ とおく。 E_x, E_y, E_z はそれぞれ $X(x), Y(y), Z(z)$ に対応するエネルギーであり、 $E = E_x + E_y + E_z$ である。すなわち、式(6)はそれぞれ x, y, z を変数とする 3 つの常微分方程式に分けて考える事ができる。(A)と同様の議論により、 $X(x), Y(y), Z(z)$ はそれぞれ x, y, z 方向に対応する 3 つの正の整数 n_x, n_y, n_z を用いて表すことができ、これらをかけ合わせることで波動関数 $\psi(x, y, z)$ は $\psi(x, y, z) = \boxed{\text{サ}}$ と表すことができる。また、エネルギー E は n_x, n_y, n_z を用いて $\boxed{\text{シ}}$ と表すことができる。粒子の取りうる最低エネルギーは $\boxed{\text{ス}}$ である。二番目に低いエネルギーをもつ状態は $\boxed{\text{セ}}$ 個存在し、これらの状態は $\boxed{\text{ウ}}$ しているという。

(i) 空欄 $\boxed{\text{ア}} \sim \boxed{\text{セ}}$ にあてはまる式、文字、または数字を記せ。

(ii) 空欄 $\boxed{\text{あ}} \sim \boxed{\text{う}}$ にあてはまる適切な語句を記せ。

(iii) (B)における $(n_x, n_y, n_z) = (3, 2, 1)$ のときの波動関数 $\psi(x, y, z)$ を平面 $z = L/2$ で切った断面における、波動関数の符号の正負を下図の例にならって描け。ただし、節の位置がわかるように、節と x 軸または y 軸との交点の座標を示すこと。



[専門科目一B]

問2 次の文章を読み、以下の問(i)~(iv)に答えよ。必要なら解答の中でモル気体定数 R を文字のまま用いてよい。

図1は、カルノーサイクルにおける系(1 molの完全(理想)気体)の圧力 p と体積 V の関係を模式的に表したもの(p - V 図)である。状態[1]~[4]の体積をそれぞれ $V_1 \sim V_4$ とする。図中の矢印は各過程の変化の向きを表す。矢印で示すサイクルの向きを順回転と呼ぶ。カルノーサイクルは、次の4つの可逆な過程からなる。

過程[1]→[2]: 温度 T_H の外界(高温熱源)に系を熱的に接触させたまま、等温膨張させる。

過程[2]→[3]: 系を断熱膨張させる。

過程[3]→[4]: 温度 T_L の外界(低温熱源)に系を熱的に接触させたまま、等温圧縮する。

過程[4]→[1]: 系を断熱圧縮する。

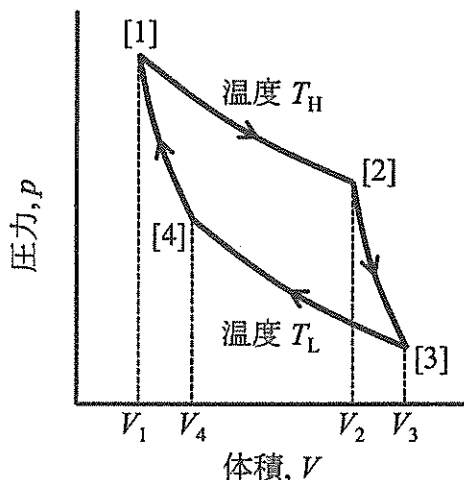


図1

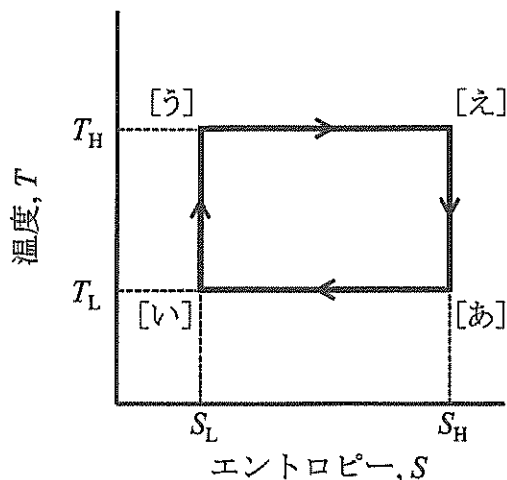


図2

(i) 順回転カルノーサイクルの熱効率 η は p - V 図にもとづいて次のように求められる。空欄 ア ~ キ にあてはまる適切な式をそれぞれ記せ。

過程[1]→[2]で、系が高温熱源から受けた熱 $Q_{12} (> 0)$ は

$$Q_{12} = \text{ア} \quad (1)$$

になる。過程[3]→[4]で、系が低温熱源へ放出した熱 $Q_{34} (> 0)$ は

$$Q_{34} = \text{イ} \quad (2)$$

になる。ひとサイクルの間に系が外界へなす正味の仕事 W は、 Q_{12} と Q_{34} を用いて

$$W = \text{ウ} \quad (3)$$

のように表される。熱効率 η は、系が受けた熱 Q_{12} に対する、系が外界になす正味の仕事 W の割合であるので、式(1)~(3)を用いて

$$\eta = \frac{W}{Q_{12}} = 1 - \frac{\text{エ}}{\text{オ}} \quad (4)$$

と表される. 可逆的な断熱過程の条件から $V_2/V_1 = V_3/V_4$ が成り立つ. これを式(4)に代入すると

$$\eta = 1 - \frac{\boxed{\text{カ}}}{\boxed{\text{キ}}} \quad (5)$$

が得られる.

(ii) 図 2 は, 順回転のカルノーサイクルの $p-V$ 図を, 温度 T とエントロピー S の関係 ($T-S$ 図) に変換して表したものである. S_H と S_L はともに等エントロピー過程のエントロピーを表す. 図中の矢印は各過程の変化の向きを表す. 次の問(a)と(b)に答えよ.

(a) $T-S$ 図の状態[あ]~[え]はそれぞれ $p-V$ 図の状態[1]~[4]のどれに対応するか, 答えよ.

(b) $T-S$ 図において, 順回転のひとサイクルで囲まれる図形の面積は何を表すか, 次に示す 7 つの語句の中から必要なものを用いて答えよ.

語句 系から, 系へ, 外界から, 外界へ, 正味の, 熱, 仕事

(iii) 順回転カルノーサイクルの熱効率 η は次のように $T-S$ 図にもとづいて考えることもできる. 空欄 ク と ケ に当てはまる適切な式をそれぞれ記せ.

熱 Q_{12} と Q_{34} はエントロピーと温度で表すことができ, それぞれ

$$Q_{12} = \boxed{\text{ク}} \quad (6)$$

$$Q_{34} = \boxed{\text{ケ}} \quad (7)$$

になる. 式(3), (6), (7)を用いると熱効率 η

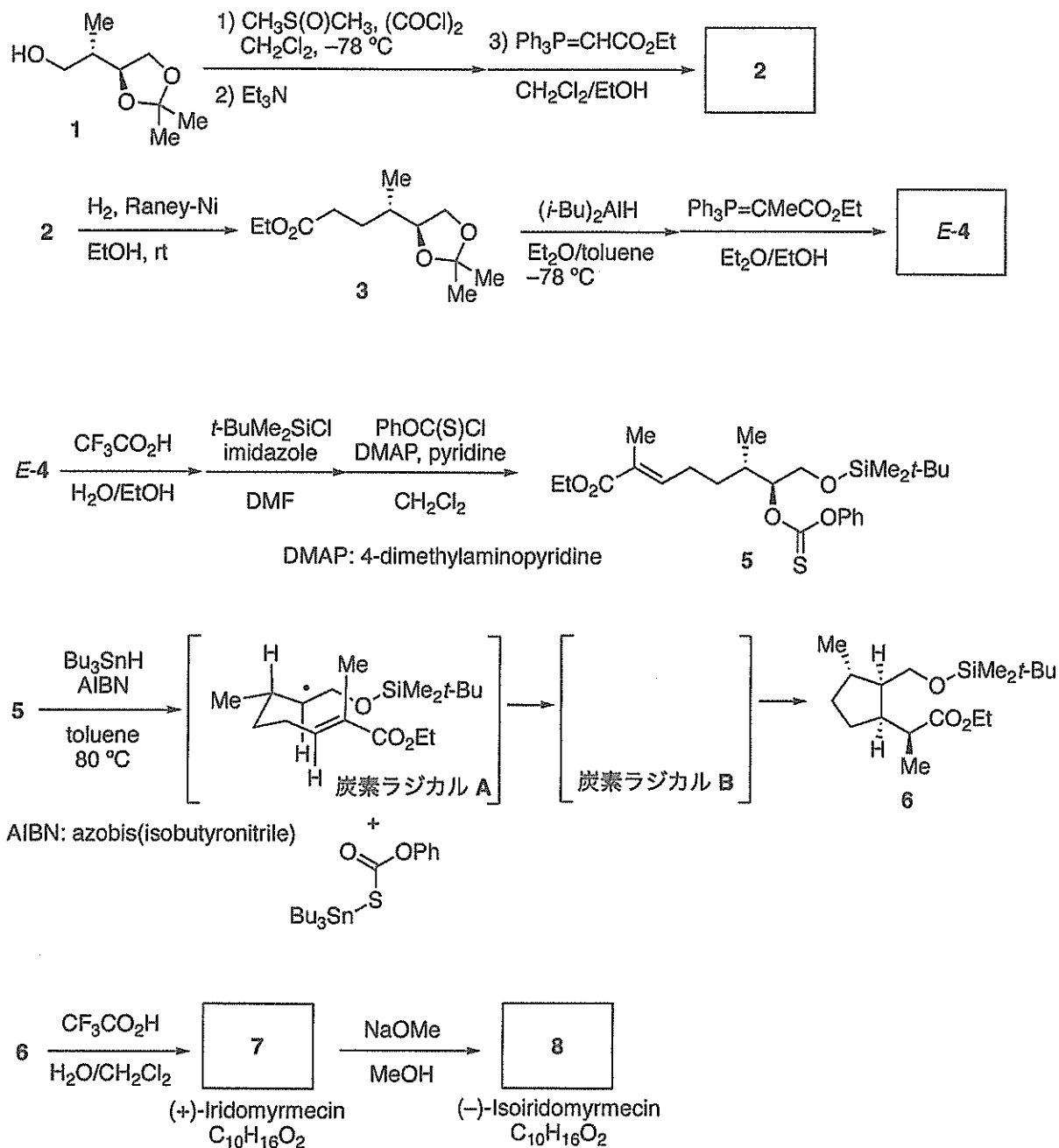
$$\eta = 1 - \frac{\boxed{\text{カ}}}{\boxed{\text{キ}}} \quad (8)$$

が得られ, 式(5)と一致する.

(iv) 図 1 や図 2 で反時計回りに状態を変化させると, 逆回転のカルノーサイクルが得られる. 逆回転では, 高温熱源, 系, 低温熱源の三者間での熱の移動の向きは順回転と比べてどのように異なるか, 簡潔に説明せよ. また, 逆回転のカルノーサイクルによって動作原理を説明できる機械や機構・仕組みの例をひとつ挙げよ.

[専門科目-C]

問 1 (+)-Iridomyrmecin と(-)-Isoiridomyrmecin の合成経路を次に示す。以下の問(i)~(vii)に答えよ。



(i) 解答用紙に書かれている出発物質 **1** の構造式のキラル中心をすべて○で囲み、それぞれの立体配置を *R* または *S* で答えよ。

(ii) 以下に示す化合物 **2** の ^1H NMR データをもとに、**2** の構造式を記せ。さらに、下線部 a~c のシグナルに対応する水素原子と、下線部 d のシグナルに対応する炭素原子を、記入した **2** の構造式において○で囲み、a~d を書き添えよ。

^1H NMR δ a6.97 (dd, $J=16.2, 7.6$ Hz, 1H), b5.87 (dd, $J=16.2, 1.6$ Hz, 1H), 4.20 (q, $J=7.3$ Hz, 2H), 4.02 (m, 2H), 3.64 (m, 1H), 2.50 (m, 1H), 1.42 (s, 3H), 1.36 (s, 3H), 1.31 (t, $J=7.3$ Hz, 3H), c1.06 (d, $J=6.8$ Hz, 3H).

^{13}C NMR δ 166.27, 149.55, 121.58, d109.16, 78.51, 67.32, 60.09, 39.72, 26.37, 25.29, 15.07, 14.11.

(iii) **E-4** の構造式を記せ。

(iv) 炭素ラジカル **B** の構造式を記せ。

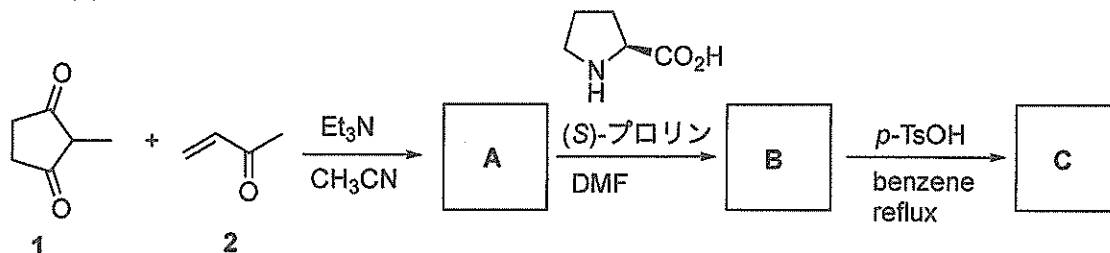
(v) 炭素ラジカル **A** よりも炭素ラジカル **B** のほうが安定である。その理由を二つ述べよ。

(vi) 化合物 **6** をトリフルオロ酢酸で処理をすると、*tert*-ブチルジメチルシリルエーテルはヒドロキシ基に変換される。それにつづく反応が進行して、化合物 **7** を与える。**7** の構造式を記せ。

(vii) ナトリウムメトキシドで **7** を処理すると、化合物 **8** へのエピマー化がおこる。**8** の構造式を記し、その反応機構を説明せよ。

[専門科目-C]

問2 下図に示したカルボニル化合物の反応に関する以下の文章(1)～(3)を読み、問(i)～(v)に答えよ。



- (1) ジケトン **1** とトリエチルアミン(10 当量)のアセトニトリル溶液に、ケトン **2**(1.2 当量)を室温で加え攪拌した。反応の完結を確認後、反応混合物を濃縮しシリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーで精製したところ、化合物 **A** が定量的に得られた。
- (2) 化合物 **A** の DMF 溶液に触媒量の(S)-プロリンを加えて 20 °C で 20 時間攪拌した。反応混合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製したところ、化合物 **B** が定量的に得られた。化合物 **B** はシス体であり、その光学純度は 93% ee であった。
- (3) 化合物 **B** のベンゼン溶液を、少量のパラトルエンスルホン酸(*p*-TsOH)存在下、加熱還流したところ脱水反応が起こり化合物(S)-**C** が定量的に生成した。
- (i) 化合物 **A**～**C** の構造式を解答欄に記せ。必要に応じて立体化学を示すこと。
- (ii) 文章(1)および(2)で述べた反応名を答えよ。
- (iii) 文章(1)の下線部に示した反応の完結を確認する手法をひとつ述べよ。
- (iv) (S)-プロリンは触媒として、化合物 **A** を化合物 **B** に変換する。化合物 **A** と(S)-プロリンから生成し、化合物 **B** を与える反応に関与する中間体の構造式を記せ。
- (v) 化合物 **C** の赤外吸収スペクトルデータの一部を以下に示した。2 つのシグナルは、化合物 **C** に含まれる 2 種類のカルボニル基の伸縮振動を表している。2 つの伸縮振動の波数が異なる理由を化合物の構造と関連付けて簡潔に述べよ。

1755 cm^{-1} (シグナル 1), 1680 cm^{-1} (シグナル 2)