

① 工学研究科 2026年度

② 入試区分

工学研究科博士前期（Ⅱ期）

③ 出題科目

物質科学

④ 出題の意図

物質科学の出題意図

[1]有機化学の分野から出題

- （１）大学院入試で定番の化合物の合成を問う。有機化学の総合力を評価できる。
- （２）反応機構を問う。反応機構を書けることは有機化学では必須。生物系でも生体内代謝を考察する上で必要となる。
- （３）炭素-炭素連結反応について概念的に理解しているかを問う。生物系でも生体内炭素増加代謝反応の基礎となる。
- （４）炭素アニオンを発生させる方法について、pKaの概念と結びついているか発展的な問題。

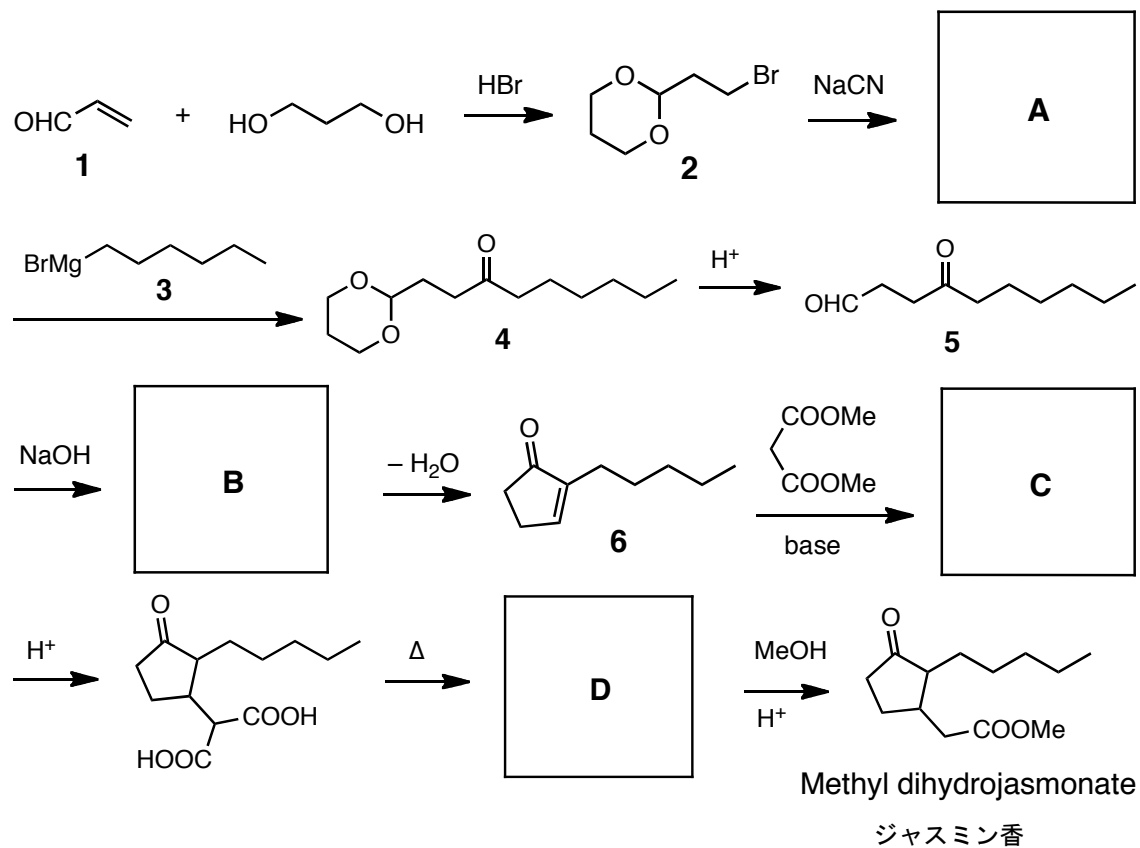
[2]物理化学の分野からの出題

- （１）弱酸のpHを計算する。化学系はもちろんのこと、緩衝液を作成する生物系でも知っておくべき内容。
- （２）熱力学の基本的な内容を問う。化学系はもちろんのこと、細胞における熱力学的な思考を要する生物系でも知っておくべき内容。
- （３）反応速度論の基本的な概念について問う。化学系はもちろんのこと、生体内で加水分解反応があり、生物系でも知っておくべき。
- （４）量子化学の範囲で最も理解しやすいヒュッケル法について問う問題。非局在化エネルギー（共鳴エネルギー）を計算させる問題は、有機化学における共鳴とリンクする。

【物質科学】

[1] (1) ~ (4) のうち最低 2 つ選んで回答せよ。3 つ以上選んだ場合は、高得点の 2 つを採用する。

(1) 以下の A~D に入る構造式を書け。



(2) アルデヒドとアミンから酸触媒存在下におけるイミン生成の反応機構を書け。ただし、プロトン移動に関しては電子の移動を示す矢印は記載しなくてよい。

(3) $\delta+$ を帯びている炭素に別の炭素を直接連結する手法として、大きく 2 つの考え方があげられる。1 つは電気陰性度を利用した方法で、もう 1 つは共鳴安定化を利用した方法である。それぞれの方法について、1 つずつ反応例を構造式つきで示せ。

(続く)

(前頁から)

(4) アセチルアセトンの $pK_a = 9$ である。塩基によってアセチルアセトンの 2 つのカルボニル基に挟まれたメチレン基の水素が引き抜かれたアセチルアセトナートアニオンが生成する。塩基として NaOH を用いることは可能か。 HO^- の共役酸は H_2O であり、その H_2O の $pK_a = 15.7$ であることを利用し、計算の上で判断せよ。

[2] (1) ~ (4) のうち最低 2 つ選んで回答せよ。3 つ以上選んだ場合は、高得点の 2 つを採用する。

(1) 酢酸の $pK_a = 4.8$ である。 0.1 mol/L 酢酸水溶液の pH を求めよ。

(2) 定温定圧下における自由エネルギー変化 (ΔG) を、エンタルピー変化 (ΔH) とエントロピー変化 (ΔS)、温度 (T) で表した式を記載した上で、自発的に吸熱反応が起こる条件を記せ。

(3) 水溶液中における、ある化合物 A の加水分解反応は本質的には 2 次反応であると考えられるが、実際は 1 次反応のようにふるまう。この理由について数式を併記する形で説明せよ。なお、反応速度 v を、ある化合物 A の濃度 $[\text{A}]$ 、水の濃度 $[\text{H}_2\text{O}]$ 、速度定数 k で表した式を用いること。

(4) 以下の小問 (ア) ~ (ウ) に全て答えよ。

(ア) ヒュッケル近似を適用したブタジエンの永年方程式を書け。なお、クーロン積分を α 、共鳴積分を β 、エネルギーを ε とせよ。

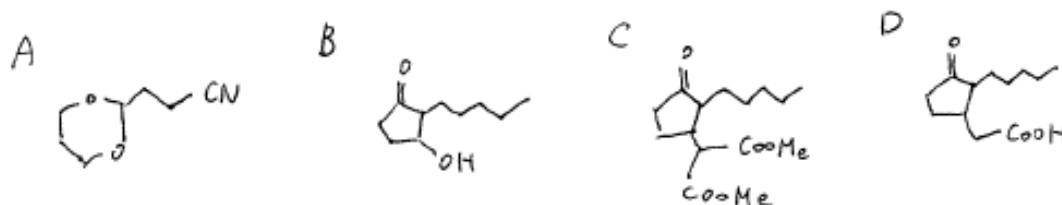
(イ) (ア) の永年方程式を解いたとき、 ε として 4 つの解が得られる。4 つの近似解が、 $\alpha + 1.6\beta$ 、 $\alpha + 0.6\beta$ 、 $\alpha - 0.6\beta$ 、 $\alpha - 1.6\beta$ となるとき、ブタジエンの全エネルギーを求めよ。

(ウ) ブタジエン中の 2 重結合の 2 つがそれぞれ局在化するとき、エチレン分子 2 つと等価になるため、局在化したブタジエンの全エネルギーは $4\alpha + 4\beta$ となる。(イ) の結果から、非局在化エネルギーを求めよ。

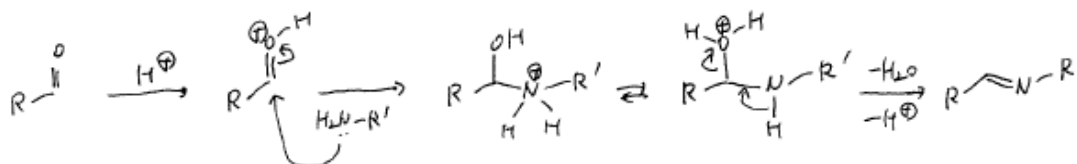
物質科学解答例

[1]

(1)

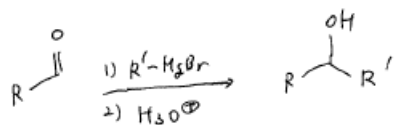


(2)

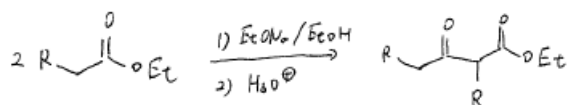


(3) $\delta+$ を帯びている炭素に別の炭素を直接連結するには、カルボアニオンを用意するとよい。

1 つは、炭素よりも電気陰性度がかなり低い元素、例えば金属を結合させた場合で、例えば炭素に MgBr を結合させたグリニャール試薬を用いた方法がある。1 例として、アルデヒドとグリニャール試薬との反応例を示す。



一方、カルボニルの隣の炭素 (α 炭素) に結合している水素 (α 水素) がプロトンとして外れた後のアニオンは共鳴安定化する。そのため、塩基によって α 水素をプロトンとして外し、生成した共鳴安定化したアニオンを用いる方法がある。1 例として、クライゼン縮合がある。



(4) アセチルアセトンを HX 、アセチルアセトナートアニオンを X^- で表す。
 $\text{HX} + \text{HO}^-$ と $\text{X}^- + \text{H}_2\text{O}$ とで平衡反応を考えると、平衡定数は

$$(1) \quad K = [\text{X}^-][\text{H}_2\text{O}] / [\text{HX}][\text{HO}^-]$$

となる。また、

$$(2) \quad \text{アセチルアセトンの } K_a = [\text{H}^+][\text{X}^-]/[\text{HX}] = 10^{-9}$$

$$(3) \quad \text{H}_2\text{O の } K_a = [\text{H}^+][\text{HO}^-] / [\text{H}_2\text{O}] = 10^{-15.7}$$

となる。(1)~(3)より $[\text{H}^+]$ を消去すると、 $K = 10^{6.7}$ が求まり、平衡は $\text{X}^- + \text{H}_2\text{O}$ 側に非常に偏っていることがわかる。

こうして、アセチルアセトンは NaOH によって、ほとんどアセチルアセトナートアニオンに変換できることがわかった。

[2]

(1) $K_a = [\text{H}^+][\text{AcO}^-]/[\text{AcOH}] = 10^{-4.8}$ となる。 $[\text{H}^+]$ を $x \text{ mol/L}$ とすると、 $[\text{AcO}^-]$ は $x \text{ mol/L}$ 、 $[\text{AcOH}]$ は $0.1 - x \text{ mol/L}$ となるので、

$$x^2 / (0.1 - x) = 10^{-4.8}$$

という式がなりたつ。いま、 $0.1 \gg x$ とみなせると、 $0.1 - x \doteq 0.1$ となる。結局、 $x^2 / 0.1 = 10^{-4.8}$

と簡単になって、 $x = 10^{-2.9}$ となる。よって、

$$\text{pH} = -\log 10^{-2.9} = \underline{2.9}$$

$$(2) \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

この式において、自発的に進むには $\Delta G < 0$ 、吸熱反応であるためには $\Delta H > 0$ である必要があるので、 $0 < \Delta H < T\Delta S$ となる条件が必要。

$$(3) v = k [\text{H}_2\text{O}][\text{A}]$$

この式において、基質 A に対して溶媒である水は大量にあるので、反応の前後で $[\text{H}_2\text{O}]$ はほぼ変化しない。そのため、 $k [\text{H}_2\text{O}]$ が定数としてふるまうので、[A] の 1 次反応となる。

(4)

(ア)

$$\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta & & \\ \beta & \alpha - \varepsilon & \beta & \\ & \beta & \alpha - \varepsilon & \beta \\ & & \beta & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

$$(イ) (\alpha + 1.6\beta) \times 2 + (\alpha + 0.6\beta) \times 2 = \underline{4\alpha + 4.4\beta}$$

$$(ウ) (4\alpha + 4\beta) - (4\alpha + 4.4\beta) = \underline{-0.4\beta}$$