

金沢大学大学院自然科学研究科博士前期課程
物質化学専攻（化学コース）

令和3年度（10月期）及び令和4年度学力検査問題
（一般選抜）

専 門 科 目
化 学
（3時間）

【注意事項】

- 問題冊子は本文11ページであり、次の6科目の問題が綴じられている。
科目群A： I. 理論化学， II. 無機・錯体化学， III. 有機化学
科目群B： IV. 分析化学， V. 放射・核地球化学， VI. 生物化学
- 6科目のうち4科目を選択して解答しなさい。ただし、そのうち少なくとも2科目は科目群Aから選択すること。
- 答案は科目ごとに1枚とし、解答する科目の番号を答案用紙の□内に記入しなさい。
- 解答できない場合でも、□内に科目番号を記入して答案用紙を提出しなさい。

問題用紙

専攻名	物質化学専攻(化学コース)(一般選抜)	
試験科目名	専門科目 化学 科目群 A: I. 理論化学	P. (1/11)

I. 次の問1および問2に答えなさい。

問1. 古典物理量 F の演算子 \hat{F} はエルミート演算子である。次の(1)~(4)の問いに答えなさい。

- (1) 任意の状態 ψ と ϕ を用いて、エルミート演算子の定義を答えなさい。
- (2) 運動量演算子 \hat{p}_x が、エルミート演算子であることを示しなさい。
- (3) エルミート演算子 \hat{F} の固有値は、実数であることを示しなさい。
- (4) エルミート演算子 \hat{F} の異なる固有値に対応する波動関数は、互いに直交することを示しなさい。

問2. 次の三つの波動関数は、水素原子の1s軌道、2s軌道および3s軌道に対応している。ここで、 r は核と電子間の距離であり、単位は原子単位である。下の(1)~(3)の問いに答えなさい。必要なら以下の定積分を用いなさい。

$$1s \text{ 軌道: } e^{-r}$$

$$2s \text{ 軌道: } (2-r)e^{-r/2}$$

$$3s \text{ 軌道: } (27-18r+2r^2)e^{-r/3}$$

$$\int_0^{\infty} r^n e^{-ar} dr = \frac{n!}{a^{n+1}}$$

ここで、 n は非負の整数であり、 a は正の実数である。

- (1) 三つの軌道が有するノードの数を、それぞれ答えなさい。また、ノードがある場合は、その位置を求めなさい。
- (2) 1s軌道において、 $r \sim r+dr$ の範囲における電子の存在確率が最大になる位置を求めなさい。また、計算過程も示しなさい。
- (3) 2s軌道の規格化定数を求めなさい。

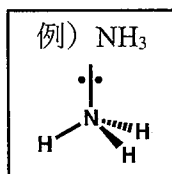
令和3年度（10月期入学）及び令和4年度 金沢大学大学院自然科学研究科 博士前期課程入学試験
問題用紙

専攻名	物質化学専攻（化学コース）（一般選抜）	
試験科目名	専門科目 化学 科目群 A：II. 無機・錯体化学	P. (2 / 11)

II. 次の問1～問6に答えなさい。

問1. 次の(1)～(3)の分子について、VSEPRモデルから予想される立体構造を例にならって図示しなさい。

- (1) H₂O
- (2) BF₃
- (3) PCl₅



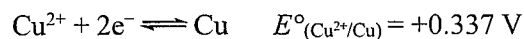
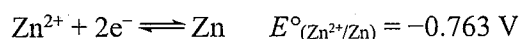
問2. 酸素分子の分子軌道と結合について、次の(1)および(2)の問いに答えなさい。

- (1) 二つの酸素原子が相互作用することにより、それぞれの2s軌道、2p軌道のエネルギー準位が分裂する様子を図示し、酸素分子の基底状態における電子配置を矢印↑↓で表しなさい。分子軌道の名称も記しなさい。
- (2) 酸素分子の結合次数を答えなさい。

問3. 亜鉛板と銅板を電極とする次の電池について、次の(1)および(2)の問いに答えなさい。



なお、標準電極電位 E° (V vs. SHE, 25 °C) は次のように与えられるものとする。



- (1) 銅板と亜鉛板について正極および負極を明示しなさい。
- (2) この電池の標準状態の起電力 [V] および 25 °C におけるギブズエネルギー変化 ΔG° [kJ mol⁻¹] をそれぞれ算出しなさい。ただし、ファラデー定数は $9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ とする。

問4. 次の(1)～(3)の錯体について立体構造が分かるように図示しなさい。

- (1) *cis*-[CoCl₂(NH₃)₄]⁺
- (2) *mer*-[Co(NO₂)₃(NH₃)₃]
- (3) Λ -[Co(en)₃]³⁺ (en = エチレンジアミン)

令和3年度（10月期入学）及び令和4年度 金沢大学大学院自然科学研究科 博士前期課程入学試験
問題用紙

専攻名 物質化学専攻（化学コース）（一般選抜）

試験科目名 専門科目 化学
科目群 A：II. 無機・錯体化学 P. (3 / 11)

問5. 錯体 $[\text{NiBr}_4]^{2-}$ および $[\text{PdBr}_4]^{2-}$ はそれぞれ常磁性および反磁性である。これらの錯体について、次の(1)~(3)の問いに答えなさい。

- (1) これらの錯体の幾何構造は平面正方形と四面体のどちらか、それぞれ答えなさい。
- (2) これらの錯体の基底状態の電子配置を d 軌道の分裂図を使ってそれぞれ表しなさい。ただし、電子は矢印 \uparrow \downarrow で表しなさい。
- (3) 錯体 $[\text{NiBr}_4]^{2-}$ について、スピンオンリー式から予想される磁気モーメントの値を求めなさい。必要なら $\sqrt{2} = 1.41$, $\sqrt{3} = 1.73$ を用いなさい。

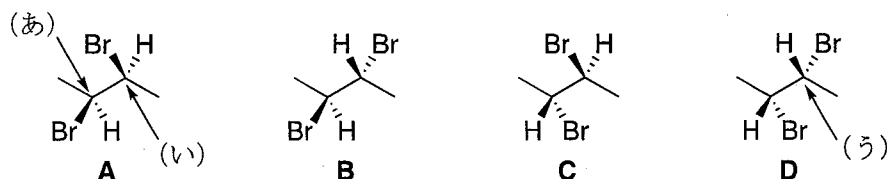
問6. 次の(1)および(2)の錯体の組み合わせにおいて、配位子場分裂の大きさを、不等号を用いて示しなさい。また、そのように判断した理由を簡潔に答えなさい。

- (1) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{CrCl}_6]^{3-}$
- (2) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

専攻名	物質化学専攻（化学コース）（一般選抜）	
試験科目名	専門科目 化学 科目群 A：Ⅲ. 有機化学	P.（4 / 11）

Ⅲ. 次の問1～問3に答えなさい。

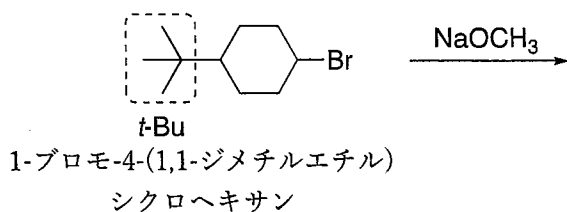
問1. 次の化合物 **A**～**D** について、下の(1)および(2)の問いに答えなさい。



- (1) (あ)～(う)の立体中心の絶対配置は *R*か *S*か、答えなさい。
- (2) 化合物 **A**～**D**のうち、キラルなものはどれか、すべて選んで記号で答えなさい。

問2. 次の(1)および(2)の問いに答えなさい。

- (1) *trans*- および *cis*-1-ブromo-4-(1,1-ジメチルエチル)シクロヘキサンの最も安定なす形構造式を、アキシアルとエクアトリアルがはっきりとわかるように描きなさい。ただし、シクロヘキサン環の炭素原子 (C) は示さなくてよい。シクロヘキサン環に結合している水素原子はすべて示しなさい。なお、1,1-ジメチルエチル基は *t*-Bu と略してよい。
- (2) 1-ブromo-4-(1,1-ジメチルエチル)シクロヘキサンに塩基 (NaOCH₃) を作用させて脱離反応を行うと、*trans* 体と *cis* 体のうち一方の異性体の方が速やかに反応が進行する。脱離反応生成物の構造式を示しなさい。また、どちらの異性体の方が進行しやすいか、電子の移動を表す矢印を用いた反応機構を示して説明しなさい。



専攻名 物質化学専攻(化学コース)(一般選抜)

試験科目名 専門科目 化学

科目群 A: III. 有機化学

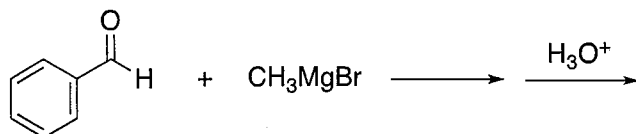
P. (5 / 11)

問3. 次の文章を読んで、下の(1)~(6)の問いに答えなさい。

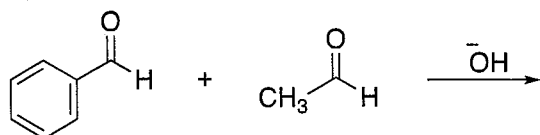
ベンズアルデヒドは、アーモンドの香りのする芳香族アルデヒドである。酸化されやすく、空气中に放置しておくると徐々に [化合物 E] が生成するので、ベンズアルデヒドの試薬瓶の蓋はしっかりしめておくことが必要である。ベンズアルデヒドはカルボニル基を有し、カルボニル炭素への(え) (求核反応剤, 求電子反応剤) の反応により様々な化合物へ変換できることから、重要な化合物である。例えば、(お) Grignard 試薬との反応により、炭素数の増えたアルコール類を合成することができる。また、(か) 塩基存在下、アセトアルデヒドとの反応により、シナモンに含まれる香料成分を得ることができる。

(き) ベンズアルデヒドを濃水酸化カリウム水溶液と激しく混ぜると、Cannizzaro 反応と呼ばれる酸化還元反応が進行する。適切に反応処理をすることにより、ベンズアルデヒドが酸化された [化合物 E] とベンズアルデヒドが還元された [化合物 F] を得ることができる。

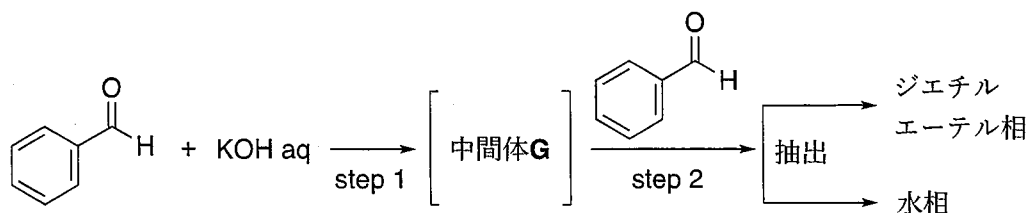
- (1) 下線部(え)に関して、()内のうち適切な方を選びなさい。
 (2) 下線部(お)に関して、次の反応によって得られる化合物の構造式を示しなさい。また、その反応機構を電子の移動を表す矢印を用いて説明しなさい。



- (3) 下線部(か)に関して、次の反応によって得られる化合物の構造式を示しなさい。また、その反応機構を電子の移動を表す矢印を用いて説明しなさい。



- (4) 下線部(き)に関して、化合物 E と化合物 F の構造式を示しなさい。
 (5) 下線部(き)の反応では、次のスキームに示したように、ベンズアルデヒドに水酸化物イオン(OH⁻)の付加した中間体 G が生成し、もう一分子のベンズアルデヒドを還元することにより反応が進行すると考えることができる。中間体 G の構造式を示した上で、step 1 と step 2 の反応機構を電子の移動を表す矢印を用いて説明しなさい。



- (6) 下線部(き)に関して、反応終了後、反応混合物からジエチルエーテルにより抽出することができる化合物は、化合物 E、化合物 F のいずれか、答えなさい。

令和3年度（10月期入学）及び令和4年度 金沢大学大学院自然科学研究科 博士前期課程入学試験
問題用紙

専攻名 物質化学専攻（化学コース）（一般選抜）

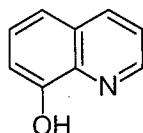
試験科目名 専門科目 化学

科目群B：IV. 分析化学

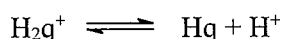
P. (6 / 11)

IV. 次の問1～問3に答えなさい。計算問題では計算過程も記しなさい。活量係数は1.0とする。

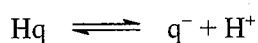
問1. 8-キノリノール (Hq) は二座配位子としてはたらき、多くの金属と安定な錯体を形成するため、重量分析や溶媒抽出に用いられる。また、Hq はフェノールとキノリンの特徴をあわせもつ両性化合物であり、水相では次の酸解離平衡を生じる。



Hq



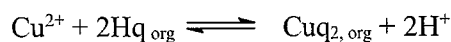
$$K_{a1} = \frac{[\text{Hq}][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{q}^+]}$$



$$K_{a2} = \frac{[\text{q}^-][\text{H}^+]}{[\text{Hq}]}$$

Hq の反応について、次の(1)～(5)の問いに答えなさい。ただし、 $\text{p}K_{a1} = 5.00$ 、 $\text{p}K_{a2} = 10.00$ とする。

- (1) 水溶液中の Al^{3+} を対象とした重量分析では、有機沈殿剤である Hq や無機沈殿剤であるアンモニア水が用いられる。アンモニア水を用いる場合、生成する水酸化物沈殿をろ過して乾燥・加熱後、酸化物である Al_2O_3 を秤量形として定量する。沈殿剤にアンモニア水を用いる方法と比べて、Hq を沈殿剤に用いる場合の利点を説明しなさい。
- (2) Hq 水溶液では、二段階の酸解離平衡により、複数の化学種が共存する。pH 4.00 の緩衝溶液に Hq を溶解したとき、Hq のモル分率を計算しなさい。
- (3) Hq を溶解した水相とトルエンを用いて溶媒抽出を行うとき、電荷を持たない Hq のみが有機相に抽出される。また、分配比 D_{Hq} は水素イオン濃度に依存して変化する。pH 4.00 における D_{Hq} を計算しなさい。ただし、Hq の分配定数は $K_{D,\text{Hq}} = 160$ とする。
- (4) Cu^{2+} の水溶液と Hq のトルエン溶液を用いて溶媒抽出を行うと、 Cu^{2+} と q^- の 1 : 2 錯体 (Cuq_2) が有機相に抽出される。



ここで、下付の org は有機相の化学種を表す。水相中の Cuq_2 と Cuq^+ の濃度が十分に低く、水相と有機相の Cu(II) 化学種がそれぞれ水和イオン Cu^{2+} と Cuq_2 のみであると仮定できるとき、Cu(II) 化学種の分配比 D_{Cu} と抽出定数 K_{ex} の関係式を示しなさい。ただし、水素イオン濃度は $[\text{H}^+]$ $[\text{mol L}^{-1}]$ 、有機相の Hq 濃度は $[\text{Hq}]_{\text{org}}$ $[\text{mol L}^{-1}]$ で表すこと。

- (5) 分配比が 1 となる pH は半抽出 pH ($\text{pH}_{1/2}$) といい、金属イオンの抽出性を評価する目安になる。(4) の抽出反応における $\text{pH}_{1/2}$ を $[\text{Hq}]_{\text{org}}$ と K_{ex} を用いた式で表しなさい。

(次ページにつづく)

問題用紙

専攻名 物質化学専攻（化学コース）（一般選抜）

試験科目名 専門科目 化学
科目群B：IV. 分析化学 P.（7 / 11）

問2. エチレンジアミン四酢酸（EDTA）を用いた金属イオンのキレート滴定について、次の(1)～(3)の問いに答えなさい。

- (1) 試料に測定対象の金属イオン以外の妨害金属イオンが共存する場合、マスク剤の添加が有効である。マスク剤の役割について説明しなさい。
- (2) キレート滴定で用いられる補助錯化剤の役割について説明しなさい。
- (3) 金属イオンとEDTAの反応が遅い場合や滴定pHにおいて副反応が生じる場合、逆滴定が利用される。逆滴定の概要について説明しなさい。

問3. 分析化学に関連する次の(1)～(4)の語句から二つを選び、簡潔に説明しなさい。

- (1) ファクター（力価）
- (2) 緩衝能
- (3) から試験（ブランクテスト）
- (4) 電気二重層

問題用紙

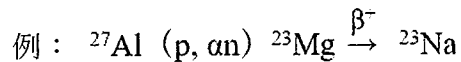
専攻名	物質化学専攻(化学コース)(一般選抜)	
試験科目名	専門科目 化学 科目群B: V. 放射・核地球化学	P. (8/11)

V. 次の問1および問2に答えなさい。

問1. 次の文章を読んで下の(1)~(4)の問いに答えなさい。

化学的手法によって金(きん)を他の金属から得られるとされた錬金術は、中世ヨーロッパにおいて盛んに研究されたが、のちに化学的には金は作れないと認識された。しかし20世紀には、元素転換が核壊変や核反応によって可能であることがわかった。例えば、水銀196に中性子を照射すれば、中性子を吸収して γ 線を放出する中性子捕獲反応が起こり、水銀197を合成することができる。生成した水銀197はEC壊変して安定核種である金197に変わるので、金を合成できる。

- (1) 上記の金合成反応について、下に示した例に従い、記号を用いた核反応および核壊変の記述法を用いて記しなさい。



- (2) 上記の金合成反応を実証するために、水銀ターゲットを原子炉内の中性子場に入れ、平均熱中性子束 f 、照射時間 t の条件で中性子照射する実験を企画した。水銀ターゲット中の水銀196の原子数を N とし、水銀197を合成する熱中性子捕獲反応断面積を σ とすると、核反応による水銀196の原子数の変化は次のように微分方程式で表される。

$$\frac{dN}{dt} = -f\sigma N$$

$f\sigma$ を壊変定数と考えれば、この式は放射壊変の方程式と同じになる。この微分方程式の解(t の関数として表した N の式)を、 $t=0$ の N の初期値を N_0 として解きなさい。

- (3) 水銀196原子の個数 N_0 が、(2)の照射条件によって $N_0/2$ になるのにかかる時間を計算しなさい。ただし、 $f=3 \times 10^{13} [\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}]$ 、 $\sigma=3 \times 10^{-21} [\text{cm}^2]$ としなさい。計算に必要な $\ln 2=0.69$ の近似値を用いてもよい。
- (4) 照射によって生成する水銀197は、約34時間の平均寿命で、ある励起状態にとどまることがある。このような準安定状態にある核種は何と呼ばれているか、名称を記しなさい。また特にこの状態にある水銀197を、質量数と元素記号を用いる核種の表記法(例: ${}^{14}\text{C}$)を用いて表しなさい。

(次ページにつづく)

問題用紙

専攻名	物質化学専攻（化学コース）（一般選抜）	
試験科目名	専門科目 化学 科目群 B：V. 放射・核地球化学	P. (9 / 11)

問2. 次の(1)~(5)の放射化学に関連する英語の語句について、三つを選んでその和訳を記しなさい。また、続いて記した（ ）内の関連用語をすべて使用して説明しなさい。なお、説明中の関連用語には下線を引くこと。

(1) atomic mass unit

(核種, 原子1個, 原子量, 炭素12)

(2) radium (Ra)

(天然放射性元素, アルカリ土類元素, バリウム, α 線, ラドン)

(3) recoil energy

(α 壊変, β 壊変, 運動量保存則, 残留核)

(4) transient equilibrium

(放射平衡, 親核種, 半減期, 放射能比)

(5) synthesis of elements in the universe

(ビッグバン, 恒星, sプロセス, rプロセス, 超新星爆発)

問題用紙

専攻名	物質化学専攻（化学コース）（一般選抜）	
試験科目名	専門科目 化学 科目群B：VI. 生物化学	P.（10／11）

VI. 次の問1および問2に答えなさい。

問1. 次の文章を読んで、下の(1)～(6)の問いに答えなさい。

新型コロナウイルス（SARS-CoV-2）のワクチン接種が進んでいる。現在、複数のワクチンが認可されているが、一部のワクチンは、mRNA ワクチンと呼ばれる新しいタイプのワクチンとして注目を集めている。mRNA ワクチンでは、SARS-CoV-2 の表面にある突起（スパイク）を構成するタンパク質の断片をコードする mRNA を体内に注射する。(i)mRNA は不安定な物質であるので、(ii)脂質ナノ粒子（LNP）と呼ばれる担体に入れ、保護した状態で核酸医薬品として使用される。LNP は免疫細胞の一種、樹状細胞に取り込まれ、(iii)細胞質に放出された mRNA が翻訳を受ける。この結果、生じたスパイクタンパク質の断片が樹状細胞により抗原として提示され、T リンパ球（T 細胞）を介して、活性化された B リンパ球（B 細胞）が抗体産生細胞に分化し、(iv)免疫グロブリン（抗体）が産生される。

- (1) 細胞内に存在する RNA を mRNA 以外に二つあげ、mRNA のような略称で示しなさい。また、それぞれの RNA の役割を簡潔に説明しなさい。
- (2) 下線部(i)に関して、真核生物の mRNA は、酵素分解を受けにくいように末端が特殊な構造をしている。5'末端、3'末端の特殊な構造についてそれぞれ簡潔に説明しなさい。また、mRNA を分解する酵素の一般的な名称を答えなさい。
- (3) 下線部(ii)の脂質ナノ粒子やリポソームは、生体適合性の高い脂質を主成分とし、核酸医薬を内包して患部に届けることができる。次の化合物の中から、生体膜（脂質二分子膜）の構成成分である脂質を選び、すべて答えなさい。ただし脂肪酸は除外する。

トリアシルグリセロール、グリセロリン脂質、スフィンゴミエリン、
コレステロール、ユビキノン、アラキドン酸、エストロゲン

- (4) 下線部(iii)に関して、細胞質に存在し翻訳が行われる装置の名称を答えなさい。また、その装置の構造的特徴について簡潔に説明しなさい。
- (5) 下線部(iv)に関して、抗体が特定の抗原に特異的に結合する性質を用いて、標的とするタンパク質や組織を解析する実験手法を二つあげ、それぞれの名称を答えなさい。
- (6) SARS-CoV-2 の診断のため PCR 検査が行われている。SARS-CoV-2 は RNA を遺伝物質とするウイルスであるため、増幅のために RNA を鋳型に相補的 DNA を合成する必要がある。この合成反応を触媒する酵素の名称を答えなさい。また通常の PCR 法において、DNA 断片の増幅に用いる酵素の名称を答えなさい。

(次ページへつづく)

令和3年度（10月期入学）及び令和4年度 金沢大学大学院自然科学研究科 博士前期課程入学試験
問題用紙

専攻名 物質化学専攻（化学コース）（一般選抜）

試験科目名 専門科目 化学
科目群B：VI. 生物化学

P. (11 / 11)

問2. 次の(1)～(5)の生化学関連用語から三つを選び、簡潔に説明しなさい。

- (1) 固定化金属イオンアフィニティークロマトグラフィー (IMAC)
- (2) プロモシアン分解
- (3) タンパク質のドメイン構造
- (4) 制限酵素
- (5) 競合阻害