

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
解 答 例

専攻名	物質化学専攻（応用化学コース）（一般選抜A試験）
試験科目名	専門科目 ①化学英語（1／8）

問1

(a)

- (i) 車のエンジン内で生じる様な燃焼過程において、自動酸化と呼ばれる連続反応は高温で生じる。
- (ii) 近年、自動酸化が大気中の酸化物質の重要な発生原因であり、有機エアロゾル大気汚染を引き起こしているとして特定された。
- (iii) 著者らは、アルカンのラジカルと酸化物を測定する高分解質量分析法を開発した。

(b)

- ① 燃料 ② 炭素 ③ 濃度 ④ 貢献 ⑤ 効率 ⑥ 酸素

問2

- ① reduction ② electron ③ solution ④ yield ⑤ reprecipitation ⑥ liquid chromatography

問3

- (a) The CO₂ conversion catalyst is easier to prepare than many previous candidates which make it a potential candidate for industrial applications.
- (b) The CO₂ in the atmosphere was captured by novel iron-based catalysts which convert gasoline to high purity.

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
解 答 例

専攻名	物質化学専攻（応用化学コース）（一般選抜A試験）
試験科目名	専門科目 ②専門科目（2／8）

I

問1

$$(1) V = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

(2) 位置(c)

(3) アルゴンは無極性の単原子分子なので、 V が増加する要因となる相互作用力はパウリ斥力である。

問2

(1) (d) 水素結合 (e) ファンデルワールス力

(理由) 水素結合がファンデルワールス力に比べて高い角度依存性を持つから。

(2) イオンは球対称電荷であり、イオン結合が方向性を持たないから。

問3

疎水性相互作用は無極性分子が水中で水との接触をできるだけ小さくするように集合する相互作用として説明される。無極性分子が集合するためには、周辺に存在する水分子ネットワークの水素結合を壊す必要があるが、無極性分子が集合することで生じる引力は弱い分散力であり、無極性分子の集合体形成に伴うエンタルピー変化 (ΔH) は正の値を取ることが多い。一方、無極性分子の集合体形成の際に、周辺の水分子がネットワーク構造から放出されることでエントロピーは増大する。つまり、疎水性相互作用は熱力学的にはネットワーク構造から水分子が放出されることに起因するエントロピー駆動であると説明できる。

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
解答例

専攻名	物質化学専攻（応用化学コース）（一般選抜A試験）
試験科目名	専門科目 ②専門化学（3/8）

II

問1 最密充填では八面体間隙と四面体間隙の二つの隙間が生じるが、八面体間隙の方が大きい。この場合、4個の最密充填球を含む平面を考えると、長辺を $2R_0$ 、短辺を $r+R_0$ とする直角二等辺三角形が描かれる。よって、 $1:\sqrt{2} = (r+R_0):2R_0$ 、 $r = (\sqrt{2}-1)R_0$ より、 $r/R_0 = 0.414$

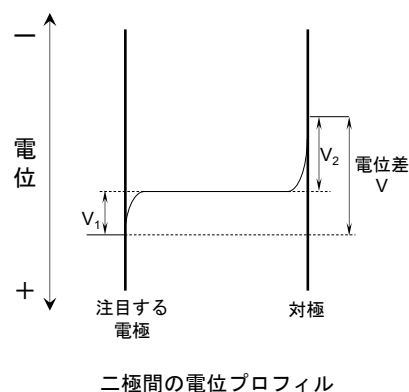
問2 $3d,4s$ の軌道のエネルギー差は小さく、高低が逆転するケースがある。 Cu^+ が d^{10} 金属イオンであることをヒントに ${}_{29}\text{Cu} : [\text{Ar}] (4s)^1 (3d)^{10}$ （ d 軌道を先に閉殻にしようとする傾向が働く）

問3 八面体型結晶場による d 軌道の分裂により、 $t_{2g}^6 e_g^3$ となる。 e_g の3つの電子のうち、2つが d_{z^2} 軌道に入った状態になると、 z 軸方向の水分子は x,y 方向の四つの水分子よりも Cu^{2+} の電荷からはるかに多く遮蔽されることになる。そのため、 z 軸方向の水分子はより遠く離れようとする。配位子と中心金属との距離が長くなれば、 d_{z^2} 軌道は $d_{x^2-y^2}$ 軌道よりもエネルギー準位が低くなり、 e_g の縮重は除かれ、錯体は安定化する（Jahn-Teller 効果）。

問4 半反応式 (Cu^{2+}/Cu) の平衡を考える。 Cu の標準生成ギブズエネルギーは0だから、
 $65500 - 2FE^0 = 0$ $E^0 = 65500/(2 \times 96500) = 131/386 = 0.3393\dots$
 よって、 $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.339 \text{ V vs. SHE}$

問5 銅線の電位は $+0.0200 \text{ V vs. Ag|AgCl}$ は $+0.219 \text{ V vs. SHE}$ となるので、ネルンスト式を利用する。
 $0.219 = 0.339 + (RT/2F) \ln a_{\text{Cu}^{2+}} = 0.339 + 0.0300 \log_{10} a_{\text{Cu}^{2+}}$
 $\log_{10} a_{\text{Cu}^{2+}} = (0.219 - 0.339) / 0.03 = -0.12/0.03 = -4$
 $a_{\text{Cu}^{2+}} = 1.00 \times 10^{-4}$

問6 通常、二極間の電位差はどちらの電極にどれだけ電位がかかっているか、その内訳は判定できない。しかし、片方の電極界面の電位プロファイルが常に一定で、外から電圧をかけても速やかにその電圧を打ち消すような電極を基準電極として用いれば、二極間の電位差は、もう片方の電極電位として評価できる。 Ag|AgCl 電極は自身の電極電位を標準水素電極基準で表すことができる基準電極となる。そのため、「電位差」から「注目する電極電位（標準水素電極基準で変換）」が導かれ、評価可能となる。



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
解答例

専攻名	物質化学専攻（応用化学コース）（一般選抜A試験選抜）
試験科目名	専門科目 ②専門化学（4/8）

III

問1 pH 9.0 のとき、 $[\text{OH}^-] = 10^{-5.0}$ である。



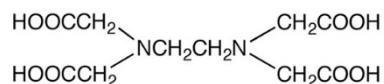
$$[\text{OH}^-] = 10^{-5.0}, K_b = 10^{-5.00} \text{ を代入して整理すると, } [\text{NH}_4^+] = [\text{NH}_4\text{OH}] \cdots \text{①}$$

$$\text{電荷均衡式より, } [\text{NH}_4^+] + [\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-]$$

$$\text{pH 9.0 では, } [\text{H}^+], [\text{OH}^-] \ll [\text{Cl}^-], [\text{NH}_4^+] \text{ であるから, } [\text{NH}_4^+] \cong [\text{Cl}^-] \cdots \text{②}$$

①②を満たす条件は、塩化アンモニウム溶液に対して等量のアンモニウム溶液を加えた溶液に相当するので、添加するアンモニウム溶液は 100 mL である。

問2



問3 物質収支式より、

$$C_Y = [\text{H}_4\text{Y}] + [\text{H}_3\text{Y}^-] + [\text{H}_2\text{Y}^{2-}] + [\text{HY}^{3-}] + [\text{Y}^{4-}] + [\text{SrY}^{2-}]$$

$$C_{\text{Sr}} = [\text{Sr}^{2+}] + [\text{SrY}^{2-}]$$

問4 本題の滴定についての反応式は $\text{Sr}^{2+} + \text{Y}^- \rightleftharpoons \text{SrY}^{2-}$ であるから、

$$K'_{\text{SrY}} = \frac{[\text{SrY}^{2-}]}{[\text{Sr}^{2+}][\text{Y}^-]}$$

問5

(1) 10 mL (当量点)

$$[\text{Sr}^{2+}] = x \text{ とすると, } K'_{\text{SrY}} = [\text{SrY}^{2-}] / \{[\text{Sr}^{2+}][\text{Y}^-]\} = (C_Y - x) / x^2 = (0.0025 - x) / x^2 \cong 0.0025 / x^2$$

(\because 当量点なので、 $[\text{Sr}^{2+}] = [\text{Y}^-] = x$ 、問3の答より、 $C_Y = [\text{SrY}^{2-}] + [\text{Y}^-] = [\text{SrY}^{2-}] + x$)

$$K'_{\text{SrY}} = 2.5 \times 10^7 \text{ を代入すると, } x^2 = 0.0025 / (2.5 \times 10^7) = 1.0 \times 10^{-10} \therefore x = \underline{1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}}$$

(2) 20 mL

$$K'_{\text{SrY}} = [\text{SrY}^{2-}] / \{[\text{Sr}^{2+}][\text{Y}^-]\} = (C_{\text{Sr}} - x) / \{x(C_Y - C_{\text{Sr}} + x)\} \cong C_{\text{Sr}} / \{x(C_Y - C_{\text{Sr}})\} = 1/x$$

(\because 問3の答より $C_Y = [\text{SrY}^{2-}] + [\text{Y}^-]$ 、 $C_{\text{Sr}} = [\text{Sr}^{2+}] + [\text{SrY}^{2-}]$ を整理すると、 $[\text{Y}^-] = C_Y - [\text{SrY}^{2-}] = C_Y - (C_{\text{Sr}} - [\text{Sr}^{2+}]) = C_Y - C_{\text{Sr}} + x$)

$$\therefore x = 1 / K'_{\text{SrY}} = 1 / (2.5 \times 10^7) = \underline{4.0 \times 10^{-8} \text{ mol/L}}$$

問6 (解答例)

前処理法：0.0050 mol/L Sr^{2+} 溶液を 0.01 mol/L 硝酸を用いて 1/100 に 採用する定量法の検量線の直線範囲に収まるように 希釈する。

定量分析法：イオンクロマトグラフ法（他に、原子吸光分析法、ICP 発光分析法、ICP 質量分析法など）

イオンクロマトグラフ法の原理：固定相に陽イオン交換カラム、移動相に電解質溶液を用いて試料を注入する。試料中の Sr^{2+} は、イオン交換体に対する親和力（主にイオンの価数、イオン半径で決まる）の差により他イオンと分離され、サプレッサーを経由して電気伝導度検出器で定量される。

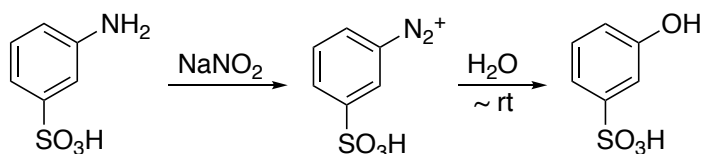
令和3年度（10月期入学）及び令和4年度 金沢大学大学院自然科学研究科 博士前期課程入学試験
解答例

専攻名 物質化学専攻（応用化学コース）（一般選抜A試験）

試験科目名 専門科目 ②専門化学（5/8）

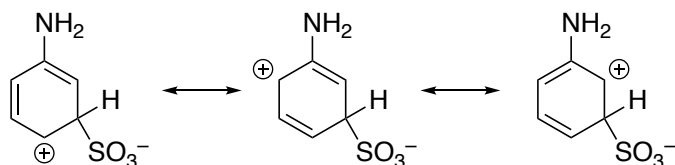
IV

問1A と亜硝酸ナトリウムから生成するジアゾニウム塩は不安定であり、室温程度で熱分解と続く水との反応が起き以下のようなフェノール誘導体に変化してしまうため。

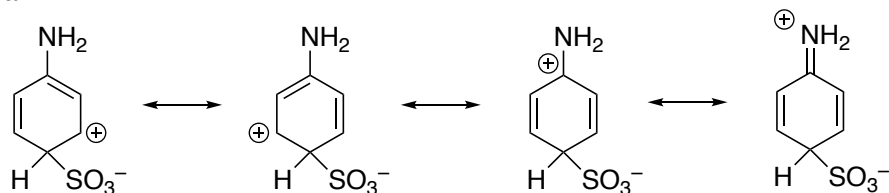


問2 求電子スルホン化において一般的な求電子剤である三酸化硫黄がアニリンの *meta* または *para* 位に付加した時の中間体を考える。

meta

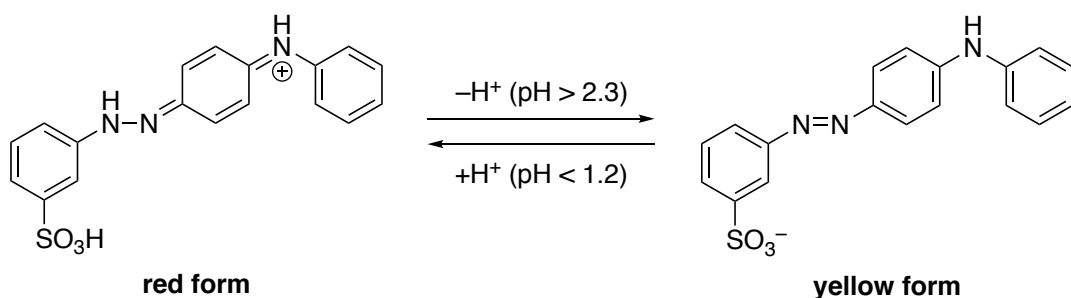


para



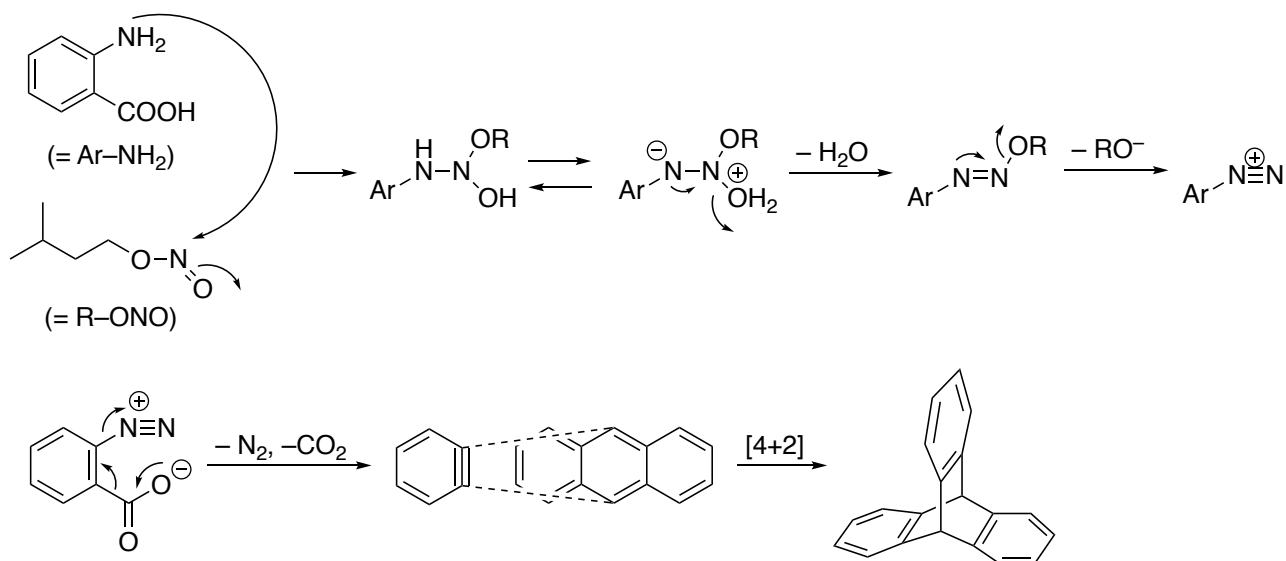
para 位付加の中間体では、電子供与性置換基のアミノ基の隣にカチオンを書くことができる極限構造式および窒素上にカチオンが局在化した全ての原子が8電子則を満たす極限構造式が得られ、これらの寄与はその他の極限構造式より大きいと考えられる。よって、中間体の安定性は *para* 位に付加した時の方が高いため、アニリンのスルホン化は *para* 位選択的になると考えられる。よって、A を効率良く合成する手法としては不適切である。（*ortho* 位付加についても *para* とほぼ同様の説明が成り立つが、立体的な影響により主生成物とはならない）

問3



酸性条件ではアゾ基のプロトン化が起き、それにもよる分子内の共役長が変化する。色の変化は分子が吸収する光エネルギーの変化と関連し、吸収する光エネルギーは共役長と関連があるため。

問4



アントラニル酸をジアゾ化し加熱すると窒素と二酸化炭素を放出しながら分解し、ベンザインが発生する。ベンザインは極めて高活性なジエノフィルであるため、反応系に共存させたアントラセンとただちに Diels-Alder 反応する。このとき、生成物において安定な Kekulé 構造をとりうる数が増える位置で選択的に反応するため、生成物としてトリプチセンを与える。

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
解答例

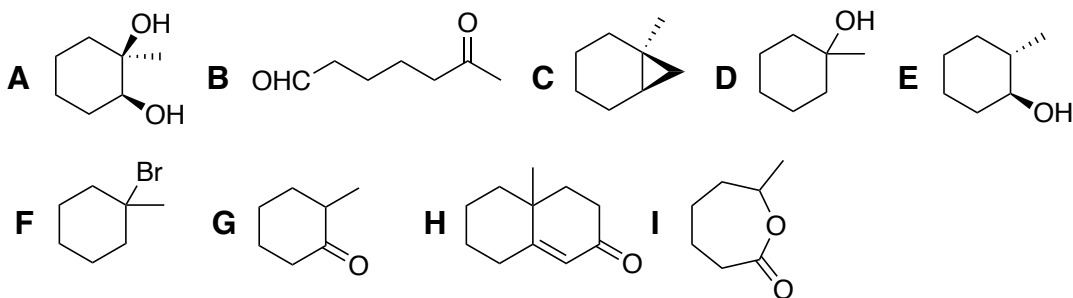
専攻名 物質化学専攻（応用化学コース）（一般選抜A試験）

試験科目名 専門科目 ②専門化学（6/8）

V

問1

(1)



(2) 反応剤 **a** : O_3

(3) 化合物 **C** を合成する反応 : Simmons-Smith 反応

化合物 **H** を合成する反応 : Robinson 環化

化合物 **I** を合成する反応 : Baeyer-Villiger 酸化

(4) ヒドロホウ素化 (Hydroboration)

(5) Markovnikov 則

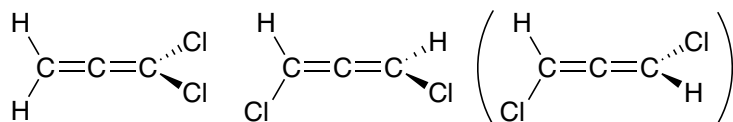
(6) 化合物 **A, C, E**

問2

(1) 両端の炭素原子 : sp^2 混成

中央の炭素原子 : sp 混成

(2)



(3) 1,3-ジクロロアレン (1,3-ジクロロプロパジエン)

(4) 光学純度 : 20% 光学異性体の割合 : 60/40

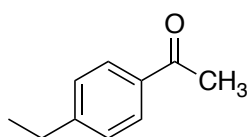
令和3年度(10月期入学)及び令和4年度 金沢大学大学院自然科学研究科 博士前期課程入学試験
解答例

専攻名	物質化学専攻(応用化学コース)(一般選抜A試験)
試験科目名	専門科目 ②専門化学(7/8)

VI

問1

(1) 4-ethylacetophenone

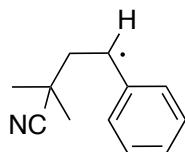


IR: 1680 (C=O 伸縮), 830 cm^{-1} , $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta =$ 1.25 (t, $J = 7.9$ Hz, CH_3CH_2-), 2.57 (s, $\text{CH}_3\text{CO}-$), 2.70 (q, $J = 7.9$ Hz, CH_3CH_2-), 7.27 (d, $J = 8.6$ Hz, **Ph**), 7.88 (d, $J = 8.6$ Hz, **Ph**),

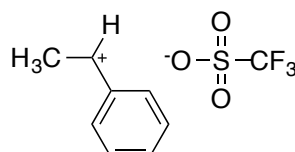
- (2) 主に、重水素が一つプロトンに置き換わった $\text{CHD}_2\text{S(=O)CD}_3$ のシグナルを見ている。2つの重水素(スピン量子数 $I=1$) とカップリングしているから $2 \cdot n \cdot I + 1 = 2 \times 2 \times 1 + 1 = 5$ 本に割れる。

問2

(1) i):



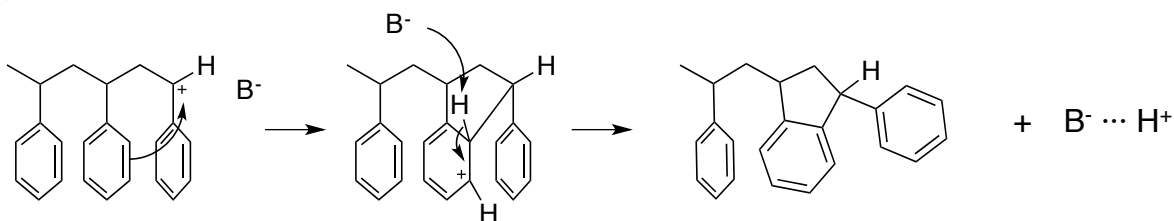
ii):



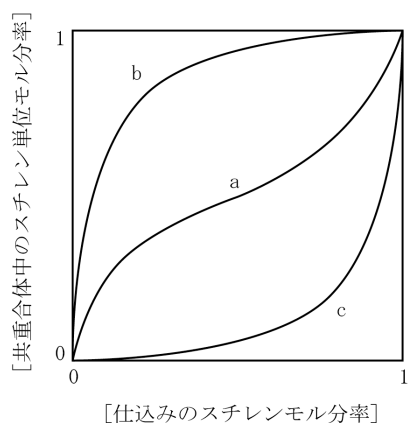
- (2) i) ラジカル重合: 重合速度式が異なる。

ラジカル重合の素反応において、停止反応が生長種間の二分子停止であるため、全重合速度は開始剤濃度の $1/2$ 乗に比例するが、ii) や iii) のイオン重合では、停止反応の多くは1分子停止であるため、全重合速度は開始剤の濃度の1乗に比例する。

(3)



(4)



i) ラジカル重合: いずれの生長ラジカルも他方のモノマーとの反応性が高いため、相互的な共重合が進行し、仕込みモノマー組成よりも50%に近い共重合体が生成する。曲線 a

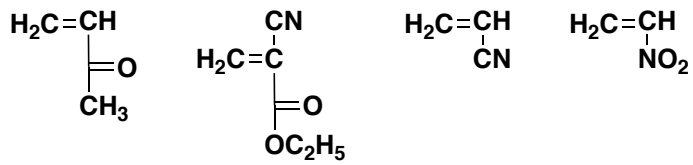
ii) カチオン重合: 電子供与性置換基のついたスチレンがメタクリル酸メチルよりも反応性が高いため、あらゆる組成比においてスチレンの導入率が高い共重合体が生成する。曲線 b

iii) アニオン重合: メタクリル酸メチルがよりアニオン重合性モノマーであるため、あらゆる組成比においてスチレンの導入率が低い共重合体が生成する。曲線 c

問3

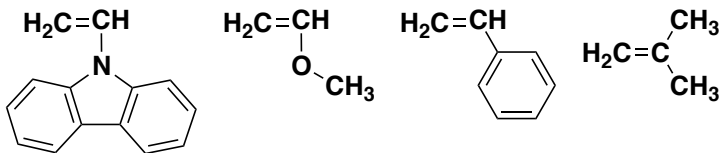
アニオン重合性モノマー

メチルビニルケトン, シアノアクリル酸エチル, アクリロニトリル, ニトロエチレン等



カチオン重合性モノマー

N-ビニルカルバゾール, ビニルエーテル, スチレン, イソブテン, 等



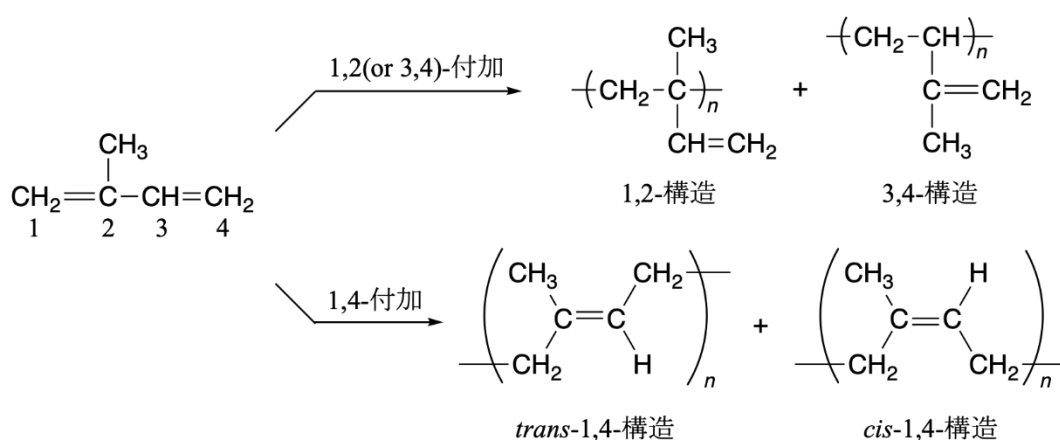
専攻名 物質化学専攻（応用化学コース）（一般選抜A試験）

試験科目名 専門科目 ②専門化学（8/8）

VII

問1 共有結合で繋がった高分子の1次構造の様式は、線状高分子以外に、分岐高分子、環状高分子、架橋高分子の3種類が存在する。

問2



問3 Flory-Huggins の格子理論における混合のエントロピー ΔS は、格子の中に入る高分子の配列の組み合わせの数に依存する。この組み合わせは、高分子鎖が広がった形態を取ると少なくなる傾向がある。

溶液の粘度は、高分子鎖の拡がり（両端間距離）に依存しており、拡がりが大きくなるほど溶液粘度が高くなる。Fig.1 より、同じ分子量で比較すると溶媒 A が最も固有粘度が高く、広がった形態を取ると考えられる。よって、溶媒 A 中の ΔS が最も寄与が小さくなくなると考えられる。

問4 一般に、高分子の結晶性は立体規則性に依存する。ポリスチレンには、アタクチック、シンジオタクチック、アイソタクチックの3種類の立体規則性があり、常にこれらが混在するため、結晶化度が高くなると考えられる。

たとえアイソタクチックの割合が90%となっても、実測の結晶化度は60%にとどかないことが報告されている（高分子化学, 第23巻, 836 (1966)）。