

令和3(10月期)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

専攻名	物質化学専攻 (応用化学コース)
試験科目名	専門科目 (一般選抜 A 試験)
	①化学英語 [1問出題] ②専門化学 (物理化学, 無機化学, 分析化学, 有機化学, 高分子化学) [7問出題 (I~VII)]  ①は必須科目であり, ②から5問を選択してください。
問題用紙等枚数	問題用紙 計 8 枚 答案用紙 計 6 枚 下書き用紙 計 1 枚
試験日程	2021年 8月24日 (火) 実施

### 〔全般的な解答に際しての注意事項〕

- ・試験開始直後に, 問題用紙等が上記指定の枚数のとおりあるか確認してください。
- ・すべての答案用紙に「志願専攻」及び「受験番号」を記入してください。なお, 氏名はどこにも絶対に書いてはいけません (不正行為となります)。
- ・問題用紙・下書き用紙は, 各自持ち帰っても差し支えありません。

### 〔専攻別注意事項〕

- ・1問につき1枚の答案用紙で解答すること。必要であれば答案用紙の裏面を使ってもよい。ただし, 「裏に続く」と明記し, 裏面においては上部 (表の横線の上に該当する部分) は使用しないこと。

問題用紙

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	P. (1 / 8)

問1 次の文章を読み、以下の問 (a), (b) に答えなさい。

(Nature asia, February 19, 2021, Environment: Gasoline impacts air quality before it has combusted より引用・加筆)

(a) 本文中の下線部 (i)~(iii) を和訳しなさい。

(b) 本文中に關係する次の化学用語について、日本語訳を答えなさい。

- ① fuel ② carbon ③ concentration ④ contribution ⑤ efficiency ⑥ oxygen

問2 次の化学用語を英語で記しなさい。

- ① 還元 ② 電子 ③ 溶液 ④ 収率 ⑤ 再沈殿 ⑥ 液体クロマトグラフィー

問3 次の文章の意味となるように括弧内の単語をすべて使って並べ替えなさい。

(a) その CO<sub>2</sub> 転換触媒は、多くの既候補よりも作製が容易であり、工業用途への潜在的な候補になる。

(previous / The CO<sub>2</sub> / candidates / which / prepare / make / is / industrial / potential / than / conversion / applications / catalyst / to / many / it / a / easier / candidate / for)

(b) 大気中の CO<sub>2</sub> は、ガソリンを高純度に変換する新しい鉄触媒により捕捉された。

(atmosphere / gasoline / novel / CO<sub>2</sub> / The / iron-based / which / high / to / catalysts / captured / convert / purity / in / by / was / the)

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 P.(2/8)

I 以下の問1~問3に答えなさい。

問1 図1はアルゴン分子間の相互作用ポテンシャルエネルギーを表す Lennard-Jones ポテンシャルのグラフである。

- (1) Lennard-Jones ポテンシャル  $V$  を示す数式を  $\epsilon$ ,  $\sigma$ ,  $r$  を用いて示しなさい。
- (2) 丸で示した位置(a)から(c)で, 分子間相互作用力  $F$  が 0 となる位置を 1 つ選びなさい。
- (3)  $r$  が小さくなるにつれて  $V$  がプラス側へ急激に大きくなる起源について簡潔に説明しなさい。

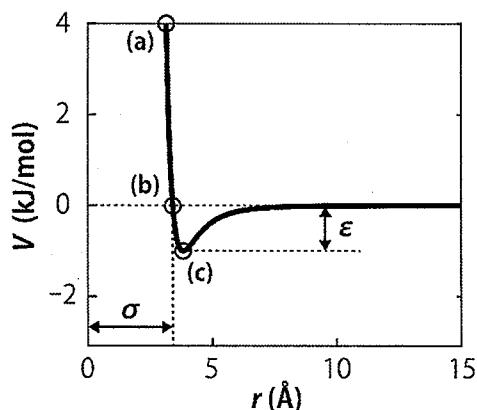


図1

問2 図2は2分子間の相互作用ポテンシャルエネルギー  $V$  と配向角  $\theta$  の依存性を示している。なお  $V$  が最小となる角度を  $\theta = 0$  とする。それぞれのカーブは共有結合, ファンデルワールス力, 水素結合, いずれかの角度依存性を表す。

- (1) ファンデルワールス力, 水素結合が(d)および(e)のどちらに該当するかそれぞれ答え, その理由を簡潔に説明しなさい。
- (2) イオン結合は図2のグラフに表すことができない特徴を持つ。その特徴を簡潔に説明しなさい。

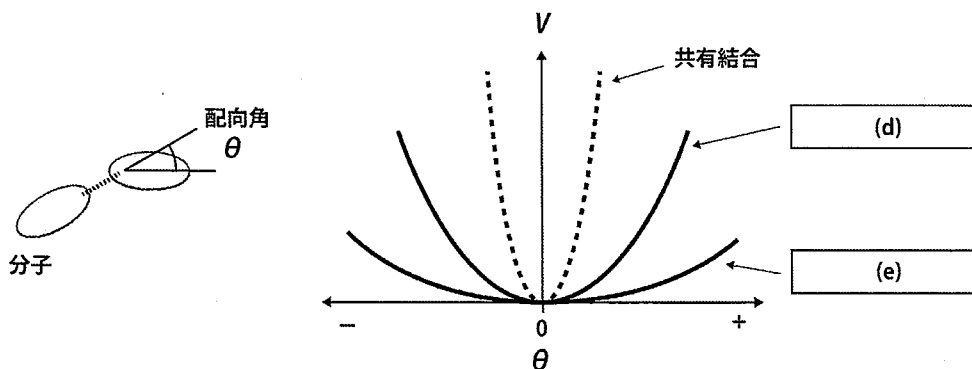


図2

問3 水中で分子間に生じる疎水性相互作用の機序について, 「エンタルピー」, 「エントロピー」, 「無極性分子」, 「分散力」という言葉をすべて使って説明しなさい。

## 問題用紙

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

P.(3/8)

II 以下の問1~問6に答えなさい。数値で解答する場合、有効数字3桁で表しなさい。

問1 銅の結晶構造は面心立方格子となる。銅原子を半径  $R_0$  の剛球体と見立て最密充填すると、球体間に隙間が生じる。この隙間に入る別の剛球体のうち、最大となるものの半径を  $r$  として、 $r/R_0$  を求めなさい。必要であれば、 $\sqrt{2} = 1.414$ ,  $\sqrt{3} = 1.732$ ,  $\sqrt{5} = 2.236$  を利用しなさい。

問2  $^{29}\text{Cu}$  の基底状態の電子配置を例にならって記しなさい。なお、 $\text{Cu}^+$  は  $d^{10}$  金属イオンとなる。



問3 水溶液中の  $\text{Cu}^{2+}$  は6つの水分子が配位した八面体構造となるが、配位結合間距離は異なり、 $z$  軸方向が若干長い。結晶場理論をもとに、この現象を説明しなさい。

問4  $\text{Cu}^{2+}$  の標準生成ギブズエネルギーを  $+65.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  として、 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  の標準電極電位を標準水素電極基準として求めなさい。但し、ファラデー定数は  $F = 96500 \text{ C mol}^{-1}$  を用いなさい。

問5 未知濃度の硫酸銅(II)水溶液に、純銅線と  $\text{Ag}|\text{AgCl}$  電極を浸し、温度  $T = 298.15 \text{ K}$  においてその電位差を測定したところ、 $\text{Ag}|\text{AgCl}$  電極に対して  $+0.0200 \text{ V}$  であった。 $\text{Ag}|\text{AgCl}$  電極は標準水素電極に対して  $+0.199 \text{ V}$  を示す。水溶液中の  $\text{Cu}^{2+}$  の活量を求めなさい。但し、本問においては  $(RT/F) \ln 10 = 0.0600 \text{ V}$  とする ( $R$ : 気体定数)。必要であれば、 $\log_{10} 2 = 0.301$ ,  $\log_{10} 3 = 0.477$ ,  $\log_{10} 5 = 0.699$  を利用しなさい。

問6 問5のように、二つの電極間の電位差が、注目する電極の電位評価として利用できるのはなぜか。二極間の電位プロファイルを図示し、 $\text{Ag}|\text{AgCl}$  電極の果たす役割も含めて説明しなさい。

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（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 P. (4 / 8)

III 0.10 mol/L 塩化アンモニウム／アンモニア緩衝液で調整した pH 9.0 の条件下において、0.0050 mol/L の  $\text{Sr}^{2+}$  溶液 10 mL を 0.0050 mol/L の EDTA 溶液で滴定した。以下の問 1～問 6 に答えなさい。なお、活量係数は常に 1 とし、文章中で示した以外の共存物質や気相への気体放出は無視できるものとする。

問 1 0.10 mol/L 塩化アンモニウム溶液 100 mL に対して、0.10 mol/L アンモニウム溶液を混合して、pH 9.0 の 0.10 mol/L 塩化アンモニウム／アンモニア緩衝液を調製した。何 mL の 0.10 mol/L アンモニウム溶液を混合すればよいか計算しなさい。ただし、アンモニアの塩基解離定数  $pK_b$  を 5.00 とする。

問 2 EDTA の構造式を示しなさい。

問 3 EDTA と  $\text{Sr}^{2+}$  の全濃度を  $C_Y$ 、 $C_{\text{Sr}}$  として、それぞれの物質収支式を答えなさい（Y は EDTA を示す）。  
なお、 $\text{Sr}^{2+}$  は  $\text{Y}^{4-}$  の化学種と 1:1 錯体のみを形成し、他の錯体生成は無視できると仮定して良い。

問 4 金属イオンに配位していない EDTA の総濃度を  $[\text{Y}']$  として、EDTA の酸解離を考慮した SrEDTA 錯体の条件生成定数  $K'_{\text{SrY}}$  を、 $[\text{Y}']$  および Sr の化学種で示しなさい。

問 5 pH 9.0 における SrEDTA 錯体の条件生成定数  $K'_{\text{SrY}}$  を  $2.5 \times 10^7$  mol/L として、EDTA の滴定量が以下の  
場合の  $[\text{Sr}^{2+}]$  を求めなさい。

(1) 10 mL, (2) 20 mL

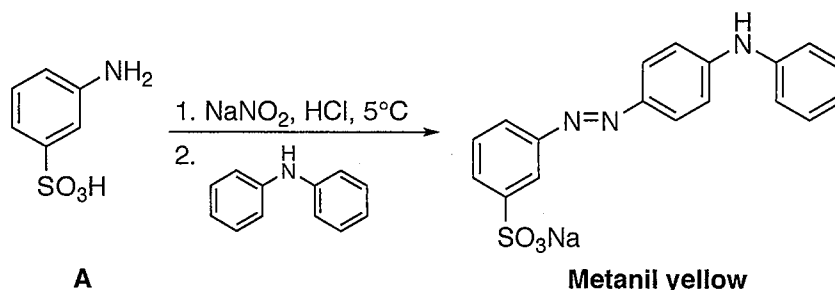
問 6 0.0050 mol/L  $\text{Sr}^{2+}$  溶液に含まれる Sr の全濃度を、滴定以外の方法で定量したい。この溶液の Sr の全濃度を定量する実験方法を濃度に留意して設計し、前処理法、および、Sr 濃度の定量分析法を述べなさい。また、取りあげた定量分析法について、測定の方法を説明しなさい。

問題用紙

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 P. (5 / 8)

IV 下の図は、pH指示薬などに用いられるメタニルイエローの合成法を示している。これに関して以下の問1～問4に答えなさい。

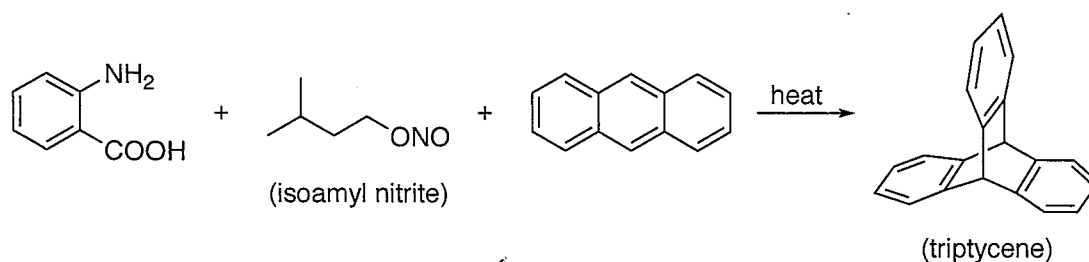


問1 この反応は溶液の温度を0~5°C程度に保つことが重要である。理由について、溶液の温度を室温程度まで上げた場合に起きうる問題点を具体的に指摘することで説明しなさい。

問2 原料の3-aminobenzenesulfonic acid (A) をアニリンの求電子的スルホン化により効率良く合成することは一般的に困難である。理由について、反応中間体を具体的に図示した上でそれらを用いて説明しなさい。

問3 メタニルイエロー溶液のpHを1.2から2.3程度に変化させると、溶液色は赤から黄色に変化する。赤および黄色を示す化学種の構造を具体的に示した上で、変色の理由を説明しなさい。

問4 以下の反応の機構を電子の移動を表す矢印を用いてできるだけ詳しく説明しなさい。なお、亜硝酸イソアミル (isoamyl nitrite) は亜硝酸ナトリウムとほぼ同じ反応性を持つ試薬である。



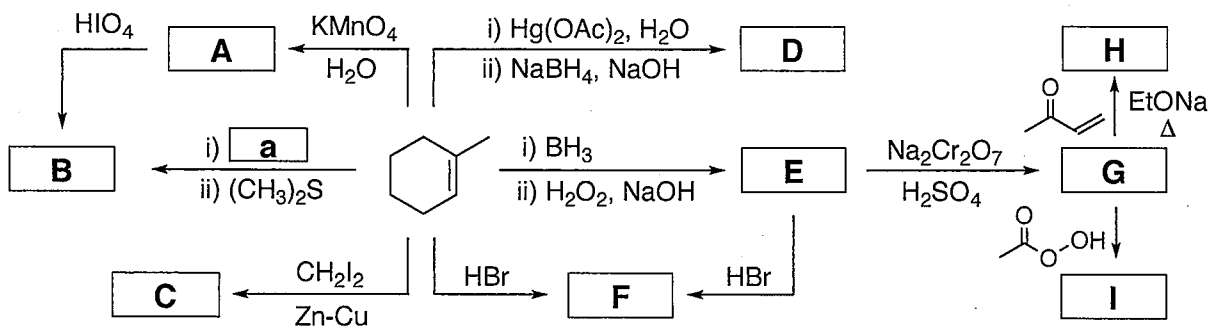
問題用紙

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 P.(6/8)

V 以下の問1, 2に答えなさい。

問1 下の図は、1-メチルシクロヘキセンを出発原料として化合物A~Iを合成する経路を示したものである。これに関して以下の問(1)~(6)に答えなさい。



- (1) 化合物A~Iを構造式で答えなさい。ただし、反応が立体選択的に進行する場合は、立体構造がわかるようにくさび形結合を用いて示しなさい(ラセミ体が生成する場合、片方の鏡像体のみ示しなさい)。
- (2) 反応剤aを化学式で答えなさい。
- (3) 1-メチルシクロヘキセンから化合物Cを合成する反応、化合物Gから化合物H、および化合物Iを合成する反応は、よく知られている人名反応である。それぞれの名称を答えなさい。
- (4) 1-メチルシクロヘキセンから化合物Eを合成する反応において、一段階目のボランを用いた反応の名称を答えなさい。
- (5) 1-メチルシクロヘキセンから化合物Fを合成する反応は、ある規則に従い立体選択的に進行する。この規則名を答えなさい。
- (6) 化合物A~Iのなかで、不斉炭素を複数もつ化合物はどれか、記号で答えなさい。

問2 アレン(CH<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>)について、以下の問(1)~(4)に答えなさい。

- (1) 3個の炭素原子において、両端の炭素原子と中央の炭素原子の混成軌道は異なっている。それぞれの混成状態をsp<sup>3</sup>混成、sp<sup>2</sup>混成、sp混成のいずれかで答えなさい。
- (2) アレンの2つの水素原子を塩素原子で置き換えた構造であるジクロロアレンについて、存在する全ての構造異性体を、立体化学がわかるようにくさび形結合を用いた構造式で示しなさい。
- (3) (2)で答えた化合物のうち、光学活性を示す化合物はどれか、化合物名で答えなさい。
- (4) (3)で答えた化合物が[α]<sub>D</sub>=+40と仮定する。あるサンプルが[α]<sub>D</sub>=+8であった場合、このサンプルの光学純度を答えなさい。また、光学異性体の割合を求めなさい。

問題用紙

専攻名 物質化学専攻（応用化学コース）（一般選抜A選抜）

試験科目名 専門科目  
②専門化学 P. (7/8)

VI

問1 下記の問に答えなさい。

(1) ある化合物 A は炭素、水素、および酸素からなり、以下に示した分析データを示す。化合物 A の構造式を書きなさい。また、下線部の赤外吸収スペクトル (IR) と核磁気共鳴スペクトル ( $^1\text{H}$  NMR) を帰属しなさい。

IR: 1680, 830  $\text{cm}^{-1}$ ,

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = \underline{7.88}$  (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H), 7.27 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H), 2.70 (q,  $J = 7.9$  Hz, 2H), 2.57 (s, 3H), 1.25 (t,  $J = 7.9$  Hz, 3H)

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 197.53, 149.95, 135.09, 128.58, 128.07, 28.94, 26.40, 15.16$

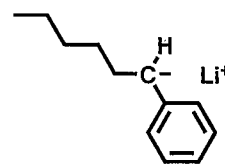
MS (質量スペクトル):  $m/z = 148$  ( $\text{M}^+$ : 分子イオンピーク), 133

(2) DMSO- $d_6$  の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルを測定すると 2.5 ppm に 5 重線が観測される (いわゆる溶媒ピーク)。なぜピークが 5 本に割れて観測されるか説明しなさい。

問2 次の開始剤を用いるスチレンの重合について、以下の問いに答えなさい。

i) 2,2'-azobis(isobutyronitrile), ii) trifluoromethanesulfonic acid, iii) butyllithium

(1) i), ii) の開始反応で生成する反応活性種を、例に倣い構造式で示しなさい。



(2) i)~iii) の開始剤を用いた重合反応のうち、重合速度式が他の2つと大きく異なるものはどれか。また、その理由を述べなさい。

例: iii) butyllithium から生じる反応活性種

(3) ii) を用いた重合において、分子内連鎖移動の反応式を示しなさい。ただし対アニオンを B とすること。

(4) i)~iii) の開始剤を用いて、スチレンとメタクリル酸メチルとの共重合を行った場合、得られる共重合体について、どのような組成の共重合体が生成するか。[仕込みのスチレンモル分率] (X 軸) と [共重合体中のスチレン単位モル分率] (Y 軸) の関係を表すグラフを用いてそれぞれ示しなさい (特徴がわかれば概略図でよいが、対応する開始剤を明記すること)。

問3 代表的なカチオン重合性モノマーとアニオン重合性モノマーの構造式を、それぞれ4つずつ書きなさい。



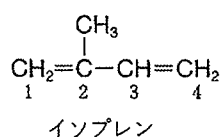
令和3年度（10月期入学）及び令和4年度 金沢大学大学院自然科学研究科 博士前期課程入学試験  
問題用紙

専攻名	物質化学専攻（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	P. (8 / 8)

VII 共有結合で構成される高分子の構造は、1次構造、2次構造、3次構造のように階層的に表すことができる。それぞれの階層構造に関する問に答えなさい。

問1 線状高分子以外の1次構造の様式について、説明しなさい。

問2 ポリイソプレンの1次構造中に見られる結合様式を具体的に示しなさい。



問3 2次構造として、溶液中で形成する空間形態がある。この形態は溶液粘度に大きな影響を与える。Fig.1は、3種類の溶媒 A, B, C で測定したポリマーの溶液粘度測定結果を示している。図中の溶媒のうち、Flory-Huggins の格子理論における混合のエントロピーの寄与が最も小さくなる溶媒はどれか、理由をつけて答えなさい。

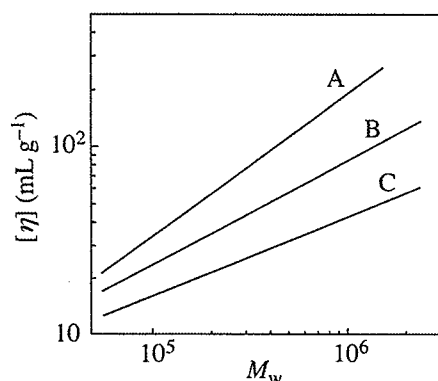


Fig. 1. Double logarithmic plots of  $[\eta]$  against  $M_w$  for a polymer.

問4 3次構造として、高分子の凝集状態がある。たとえば、ポリスチレンでは結晶化度が60%を超える場合は少ない。その理由を説明しなさい。