

令和5(10月期)及び令和6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)] <u>①は必須科目であり, ②から5問を選択してください。</u>
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	2023年 8月22日 (火) 実施

〔全般的な解答に際しての注意事項〕

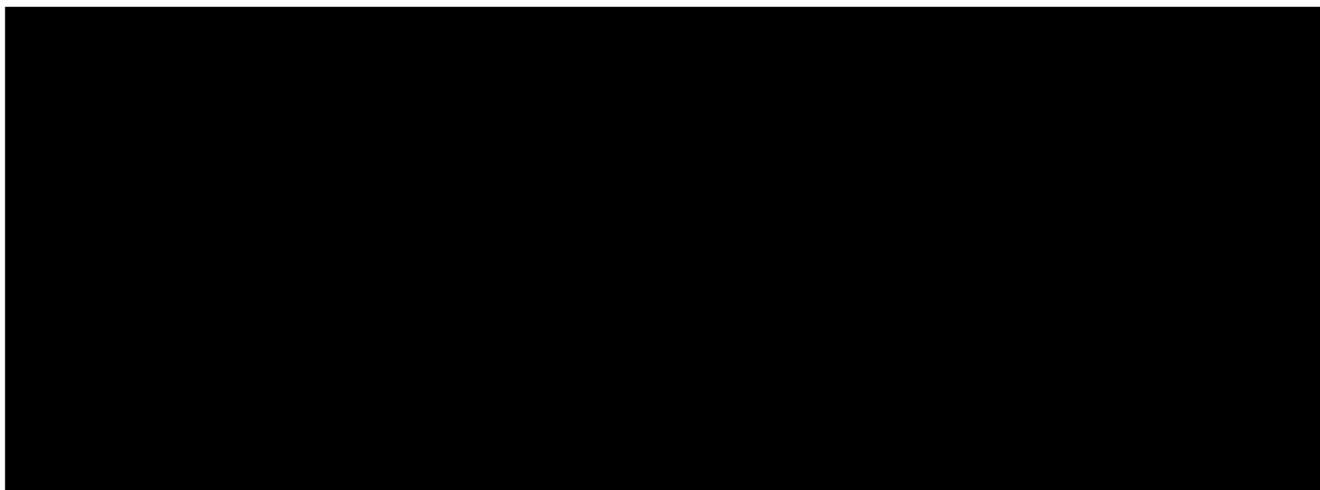
- ・試験開始直後に, 問題用紙等が上記指定の枚数のとおりあるか確認してください。
- ・すべての答案用紙に「志願専攻」及び「受験番号」を記入してください。なお, 氏名はどこにも絶対に書いてはいけません (不正行為となります)。
- ・問題用紙・下書き用紙は, 各自持ち帰っても差し支えありません。

〔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。

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(1),(2)に答えなさい。



(Nature Microbiology, 1 April 2022, Microbial metabolites in the marine carbon cycle より引用・加筆)

(1) 本文の下線部 (i)~(iii) を和訳しなさい。

(2) 本文中に関係する次の化学用語について、日本語訳で答えなさい。

- ① chemical analysis ② carbohydrate ③ carboxylic acid ④ sulfur ⑤ filtration ⑥ extraction

問2 次の化学用語を英語で記なさい。

- ① 酸化還元反応 ② カリウム ③ 亜鉛 ④ 塩酸 ⑤ 沈殿 ⑥ 活量

問3 次の文章の意味となるように(ア)から(エ)の中で最も適切な語句を使って空欄を埋めなさい。

(1) 多くの日用品や医薬品から水圏に放出される銀ナノ粒子は新たな汚染物質として懸念される。

Silver _____ released from many consumer and medical products into the aquatic environment have become a concerning emerging contaminant.

- (ア) nanomaterials (イ) nanoparticles (ウ) nanocrystals (エ) nanostructures

(2) クロロフィルと光合成色素の吸光スペクトラムが重なるため、紫外可視分光分析によつての同時分析が困難である。

The simultaneous measurement of chlorophyll and photosynthetic pigments using UV-Vis spectrometry is difficult due to the overlapping of their _____ spectra.

- (ア) fluorescence (イ) emission (ウ) excitation (エ) absorbance

令和5年度(10月期入学)及び令和6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. 2 / 8

I 二成分混合溶液について、以下の問に答えなさい。

問1 例えばベンゼンとトルエンの等モル混合溶液は理想溶液とみなせるが、アセトンとクロロホルムの等モル混合溶液は理想溶液とは近似できない。この理由を簡潔に説明しなさい。

問2 一般にアセトンとクロロホルムからなる二成分溶液は理想溶液とは近似できないが、ある温度においてアセトンのモル分率が0.980の時、アセトンの分圧は理想溶液の性質の一つである、ラウールの法則から計算される値と一致することがわかった。その理由を説明しなさい。

問3 問2と同じ条件において、混合物中のアセトンの分圧を求めなさい。但しこの温度におけるアセトンの蒸気圧は46.3 kPaである。

問4 問2と同じ条件において、全蒸気圧を求めたところ45.8 kPaであった。クロロホルムの分圧を求めなさい。

問5 問4で求めたクロロホルムの分圧を、ラウールの法則から計算されるクロロホルムの分圧と比較し、その差を溶液中の分子間相互作用の観点から説明しなさい。但しこの温度におけるクロロホルムの蒸気圧は37.2 kPaとする。

令和5年度（10月期入学）及び令和6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. 3 / 8

II 以下の問1、問2に答えなさい。

問1 原子軌道について、以下の問に答えなさい。

- (1) 電子殻は軌道という、小さな構造から出来ている。軌道には s 軌道、p 軌道、d 軌道などがあり、K 殻、L 殻、M 殻のうち、M 殻は s 軌道、p 軌道に加え、5 個の d 軌道で構成されている。5 個の d 軌道のうち、 d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{zx} の 3 種類について、それぞれの軌道を図示しなさい。
- (2) d 軌道を有する金属イオンが基底状態にある時、5 個の d 軌道のエネルギーは等しく縮退しているが、配位子が結合して錯体を形成すると、5 個の d 軌道のエネルギーに違いが生じる。これは結晶場分裂と呼ばれ、分裂した d 軌道は e_g 軌道と t_{2g} 軌道に分けられる。分裂した d 軌道について、 e_g 軌道となるのは 5 個の軌道のうち何種類になるのか答えなさい。またそれらの軌道を図示しなさい。

問2 電池について、以下の問に答えなさい。

- (1) ある二つの金属の半電池を組み合わせて作られた化学電池は、その発明者の名前にちなんでダニエル電池と呼ばれる。ダニエル電池を例 (Ag と Fe を使った電池の記述例) にならって記述しなさい。
記述例 $\text{Ag} | \text{Ag}^+ || \text{Fe}^{2+} | \text{Fe}$
- (2) ダニエル電池の負極・正極それぞれで生じる半反応の式を書きなさい。
- (3) 半電池が標準状態でないとき、電極電位 E はネルンストの式に従って変化する。温度 25°C における Ni^{2+}/Ni ($a=0.1$) の半電池の電極電位 E を求めなさい。 $\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ni}$ の標準酸化還元電位は -0.26 V 、 $RT/2F=0.013$ 、 $\ln 10=2.30$ とする。 E は少数点以下 3 桁目を四捨五入して小数点以下 2 桁までの数値で答えなさい。

令和5年度（10月期入学）及び令和6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. 4 / 8

III 0.00040 mol/L $\text{KAg}(\text{CN})_2$ 水溶液に KBr を少しずつ添加して溶液に生じる変化を観察した。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、文章中に示した以外の共存物質や、 KBr 添加に伴う体積変化、気相への気体放出は無視できるものとする。また、 $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ の全生成定数: $\beta = 1.0 \times 10^{20} (\text{mol/L})^{-2}$, AgBr の溶解度積: $K_{\text{sp}} = 5.3 \times 10^{-13} (\text{mol/L})^2$ とする。

問1 0.00040 mol/L $\text{KAg}(\text{CN})_2$ 水溶液で成立する(1) 電荷均衡式と(2) Ag に関する物質収支式をそれぞれ答えなさい。

問2 $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ の全生成定数 β を溶液中における化学種で示しなさい。

問3 $\text{KAg}(\text{CN})_2$ 水溶液において、シアン化物イオンには酸化銀の沈殿を抑制する働きがある。このように錯形成により金属成分の化学的性質が変化することを利用して、分離分析反応において目的成分以外の共存成分の妨害を防ぐことができる。この用途に用いる試薬やイオンをあらわす用語を答えなさい。

問4 0.00040 mol/L $\text{KAg}(\text{CN})_2$ 水溶液中の遊離銀イオン濃度 ($[\text{Ag}^+]$) を求めなさい。

問5 AgBr が沈殿し始める Br^- 濃度 ($[\text{Br}^-]$) を求めなさい。

問6 上記の実験を行った後に、 CN^- と Br^- が混在した廃液が大量に発生した。どちらのイオンの含有量も、問5で AgBr が沈殿し始める Br^- 濃度の10倍程度であると想定される。廃液を適切に処理するために、廃液中の CN^- と Br^- の濃度を正確に定量したい。この目的に適した分析法（用いる機器および測定条件を含むこと）とその原理をそれぞれ具体的に述べなさい。また、分析法を選んだ理由を説明しなさい。

問題用紙

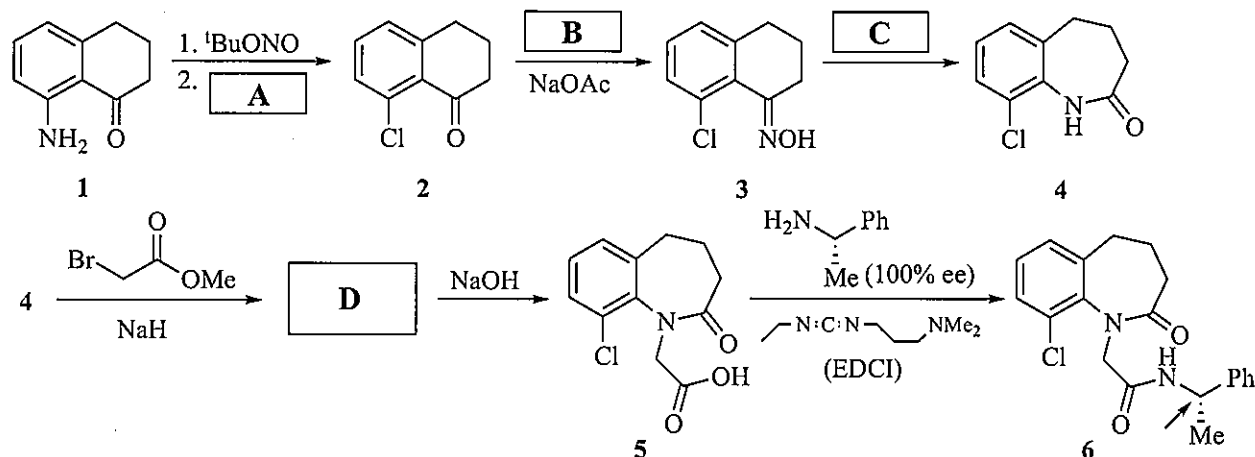
専攻名 物質化学専攻(応用化学コース)(一般選抜A試験)

試験科目名 専門科目
②専門化学

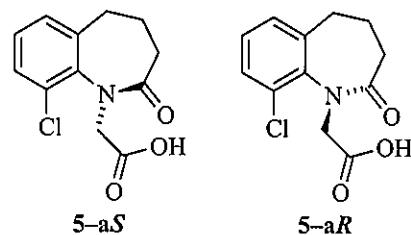
P. 5 / 8

IV 以下の問1, 2に答えなさい。

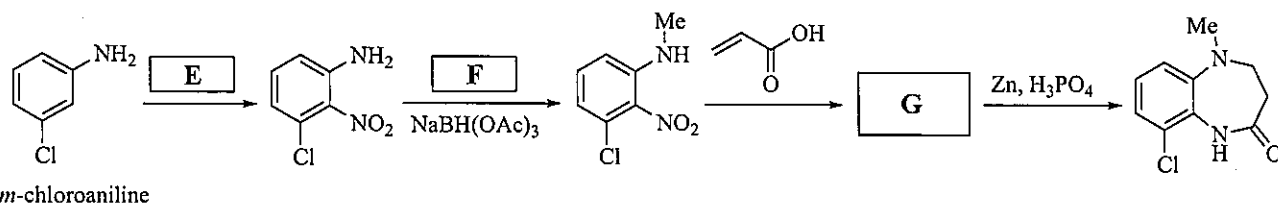
問1 以下は降圧薬 Benazepril の部分構造を合成する式である。



- 空欄 A~C には適切な試薬(一種類とは限らない)を, 空欄 D には適切な化合物の構造式を書きなさい。
- 化合物 3 → 4 の反応は人名反応として知られている。一般的に何と呼ばれるか答えなさい。
- 化合物 5 は不斉炭素を持たないが, 右図に示すようなエナンチオマーの関係にある二つの立体異性体を有することが知られている。なぜ立体異性体が生じるか理由を簡潔に述べなさい。
- 化合物 5 の立体異性体を通常のシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離することはできない理由を簡潔に述べなさい。
- 化合物 6 の矢印で指した立体中心における絶対配置は R, S のどちらか答えなさい。
- 化合物 6 に含まれる立体異性体は通常のシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離できている。5 → 6 の変換によりなぜ分離できるようになるのか理由を簡潔に述べなさい。



問2 以下は先の化合物における七員環部位の一部に窒素を導入した化合物を合成する式である。



m-chloroaniline

- 空欄 E~F には適切な試薬(一種類とは限らない)を, 空欄 G には適切な化合物の構造式を書きなさい。
- 出発物の *m*-chloroaniline を適当な一置換ベンゼンを原料として効率良く合成したい。考えられる合成ルート(反応条件, 試薬など)を具体的に挙げて説明しなさい。一段階で合成できるとは限らない。

問題用紙

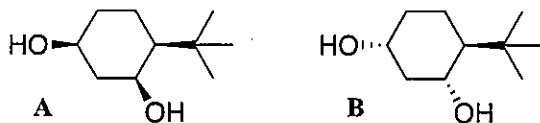
専攻名 物質化学専攻（応用化学コース）（一般選抜A試験）

試験科目名 専門科目
②専門化学

P. 6 / 8

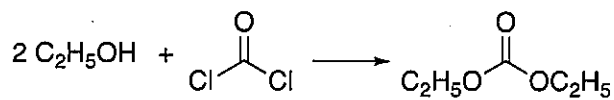
V 以下の問1, 2に答えなさい。

問1 以下に示した 4-tert-ブチル-1,3-シクロヘキサジオールの2つの異性体 A,B について, 問(1)~(5)に答えなさい。

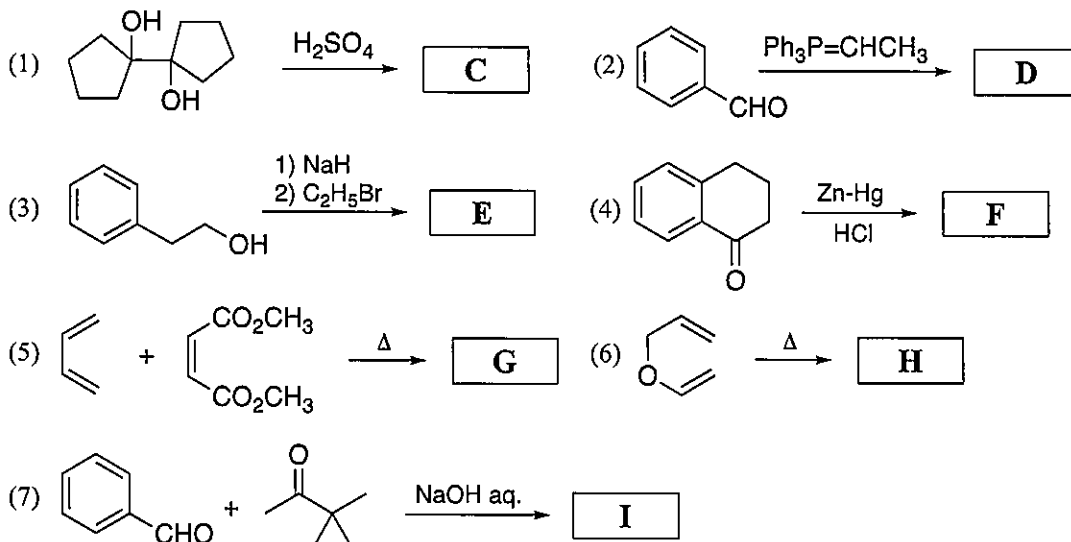


- (1) 異性体 A には不斉炭素がいくつ存在するか答えなさい。
- (2) 異性体 B の鏡像体（エナンチオマー）を構造式で示しなさい。
- (3) 異性体 A および B について, それぞれの安定なイス形配座を書きなさい。
- (4) 異性体 A および B のうち, 分子内水素結合を形成しやすいのはどちらか答え, その理由を 30 字以内で示しなさい。
- (5) 以下に示す例にならって, ホスゲン ($\text{Cl}_2\text{C}=\text{O}$) を異性体 A および B に反応させて対応する炭酸ジエステルを合成した。異性体 A,B それぞれの反応の主生成物を構造式で示しなさい。

例)



問2 次の(1)~(7)に示した反応について, 主生成物 C~I を構造式で答えなさい。ただし, 反応が立体選択的に進むものは生成物の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。また, 各反応の名称を答えなさい。



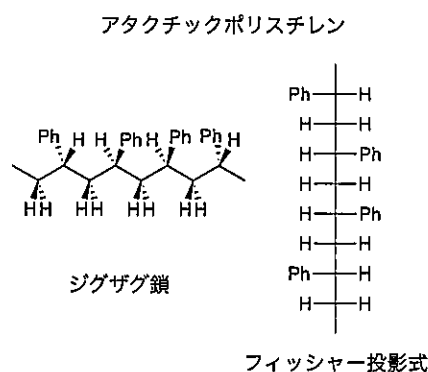
問題用紙

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. 7 / 8

VI 以下の問1~4に答えなさい。

問1 右図はアタクチックポリスチレンの4連子構造のジグザグ鎖およびフィッシャー投影式である。

この例にしたがい、イソタクチックおよびシンジオタクチックポリスチレンの4連子の構造について、ジグザグ鎖とフィッシャー投影式をそれぞれ記しなさい。



問2 連鎖縮合重合の特徴について、具体例を挙げて説明しなさい。また、通常の縮合重合との違いを説明しなさい。

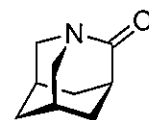
問3 スチレン(分子量104)を以下の条件を用いて重合すると、どちらも反応はリビング的に進行したが、それぞれ異なる分子量のポリスチレンが得られた。

- ・条件A: -78°C , THF中, 開始剤としてナフタレン・Na錯体を使用
- ・条件B: 30°C , ベンゼン中, 開始剤として *sec*-BuLiを使用

モノマーを1 mol, 開始剤を2 mmol用いて重合を行った場合, それぞれの条件で得られる高分子の数平均分子量を求めなさい。

問4 下記の問いに答えなさい。

(1) 1-Aza-2-adamantanone(右図)のIRピーク(カルボニル)は 1733 cm^{-1} であり, *N,N*-dimethylacetamideのそれ(1662 cm^{-1})とは大きく異なる。なぜこのような違いが生じるか説明しなさい。



(2) 分子式 $\text{C}_7\text{H}_5\text{ClO}$ の化合物Aのスペクトルデータは以下の通りである。化合物Aの構造式を記しなさい。また、下線部のデータを帰属しなさい。

- ・IR: $3067, 2834, 2731, \underline{1697}\text{ cm}^{-1}$
- ・ $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 7.49$ (t, $J=7.9\text{ Hz}$, 1H), 7.61 (dt, $J=7.9, 2.0\text{ Hz}$, 1H), 7.77 (dt, $J=7.9, 2.0\text{ Hz}$, 1H), $\underline{7.86}$ (t, $J=2.0\text{ Hz}$, 1H), $\underline{9.98}$ (s, 1H) ppm
- ・ $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 127.9, 129.2, 130.3, 134.3, 135.4, 137.7, \underline{190.8}$ ppm

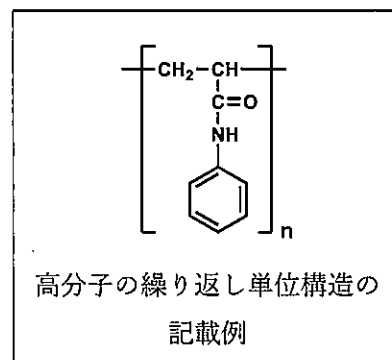
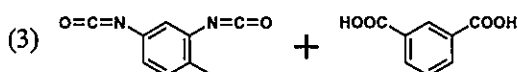
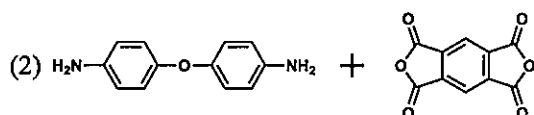
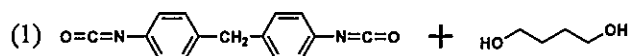
専攻名 物質化学専攻(応用化学コース)(一般選抜A試験)

試験科目名 専門科目
②専門化学

P. 8 / 8

VII 以下の問1~4に答えなさい。

問1 (1)から(4)の試薬を利用して合成される高分子の繰り返し単位の構造を図示しなさい。反応中間体が存在する場合、重合過程で得られる繰り返し単位の構造もあわせて示しなさい。高分子の繰り返し単位の構造は例を参考に記載しなさい。



問2 ラジカルを使用した重合方法に関して(1)から(4)の問いに答えなさい。

- (1) 溶媒にモノマーと開始剤をすべて溶解させラジカル重合する方法と無溶媒でラジカル重合する方法の名称をそれぞれ答えなさい。
- (2) ラジカル重合時、(1)の2つの重合方法で得られる高分子の分子量の違いを説明しなさい。
- (3) 懸濁重合と分散重合の特徴をそれぞれ説明しなさい。
- (4) 結晶状態のモノマーを光や熱でラジカル重合する方法の名称を答えなさい。

問3 逐次重合する2つのモノマーをA-AおよびB-Bとする(AおよびBはそれぞれ官能基を表し、反応はAとBの間でのみ生じるものとする)。重合開始時の官能基AおよびBの数をそれぞれ N_A および N_B とすると、次の(1)から(3)について過程も含めて答えなさい。

- (1) $N_A = N_B = N_0$ の条件で重合を始めたとき、 t 時間後に残っている官能基AおよびBの数を N_t とし、 t 時間後の官能基の反応率が P であったとき、 N_t を N_0 と P を用いて表しなさい。
- (2) t 時間後に得られるポリマーの数平均重合度を n とすると、(1)の結果を用いて、 P を含む式で n を表しなさい。
- (3) 官能基の反応率 P が0.99のとき、 $N_A = N_B = N_0$ の条件で重合した時の(2)の結果から数平均重合度 n を計算過程も含めて答えなさい。

問4 (1)から(3)に示したモノマーの組み合わせと反応性比(γ)において、ラジカル共重合により得られる適切な共重合体の種類を右候補から選び、理由とあわせて答えなさい。

- (1) スチレン ($\gamma_1 = 0.52$), メタクリル酸メチル ($\gamma_2 = 0.46$)
- (2) アクリロニトリル ($\gamma_1 = 3.6$), 塩化ビニル ($\gamma_2 = 0.044$)
- (3) 酢酸ビニル ($\gamma_1 = 0.24$), 塩化ビニル ($\gamma_2 = 1.84$)

- ランダム共重合体
- ブロック共重合体
- 交互共重合体
- グラフト共重合体