

平成27年度東北大学大学院理学研究科化学専攻

博士課程前期2年の課程入学試験

化 学

平成26年8月19日(火) 12:00 ~ 14:00

### 注意事項

1. 試験開始の合図まで問題冊子を開かないこと。
2. 本試験問題は次の各問題群よりなる。
  - 1 ( 1 A、 1 B )
  - 2 ( 2 A、 2 B )
  - 3 ( 3 A、 3 B )
3. 各問題の解答は、それぞれ指定の解答用紙を用いて記入すること。
4. 試験開始後、全ての問題用紙が揃っているかどうかを確認すること。なお、本冊子に落丁、乱丁、印刷不鮮明の箇所などがある場合は申し出ること。
5. 問題冊子は持ち帰ってよい。

**1 A (解答用紙)** **1 A に解答せよ)**

I および II に答えよ。なお、数値は有効数字2桁で答え、必要に応じて単位を付記すること。また、算出過程も簡潔に記すこと。水のイオン積を  $K_w = 1.0 \times 10^{-14} \text{ M}^2$ 、水溶液中のイオンの活量係数は 1.0、温度は  $25^\circ\text{C}$ 、また、 $1.0 \text{ M} = 1.0 \text{ mol dm}^{-3}$  とする。必要があれば以下の数値を用いよ。

$$\sqrt{2} = 1.4, \sqrt{3} = 1.7, \sqrt{5} = 2.2, \sqrt{7} = 2.6, \log 2 = 0.30, \log 3 = 0.48, \log 7 = 0.85$$

I. 次の文章を読み、問1から問3に答えよ。

pH 緩衝液は、( ① ) とその共役塩基、または弱塩基とその ( ② ) の混合物から作られる。例えば、酢酸と酢酸ナトリウムの混合溶液を考えてみる。この系を支配する酸の平衡は次のようになる。



この反応の平衡(酸解離)定数  $K_a$  は、 $K_a =$  ( ③ ) と書くことができ、混合溶液の水素イオン濃度は、 $K_a$  と酢酸濃度、酢酸イオン濃度の関数として次式のように表される。

$$[\text{H}^+] = \text{( ④ )}$$

この式の両辺の対数を取りマイナスをつけると、次式が得られる。

$$\text{pH} = \text{( ⑤ )}$$

この式は酢酸と酢酸ナトリウムの混合溶液の pH を表しており、酢酸イオンと酢酸の濃度比  $[\text{CH}_3\text{COO}^-]/[\text{CH}_3\text{COOH}] =$  ( ⑥ ) のとき、緩衝能が最大となる。

問1 ①および②にあてはまる最も適切な語句、③～⑤にあてはまる式、⑥にあてはまる数値を答えよ。

問2  $0.10 \text{ M}$  酢酸ナトリウム  $20 \text{ mL}$  に  $0.10 \text{ M}$  酢酸  $10 \text{ mL}$  を加えて調製した緩衝液の pH を計算せよ。ただし、酢酸の  $\text{p}K_a = 4.76$  とする。

問3 酢酸と酢酸ナトリウムをそれぞれ  $0.20 \text{ M}$  含む緩衝液がある。この溶液  $10 \text{ mL}$  に  $1.0 \text{ M}$  塩酸  $1.0 \text{ mL}$  を加えた場合の pH 変化を計算せよ。

II. 銀イオンによる塩化物イオンの沈殿滴定に関して、問4から問7に答えよ。ただし、 $\text{AgCl}$  の溶解度積  $K_{sp} = 1.8 \times 10^{-10} \text{ M}^2$  とする。

問4  $1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$   $\text{NaCl}$  溶液において、 $\text{AgCl}$  の沈殿生成が始まる銀イオン濃度を計算せよ。

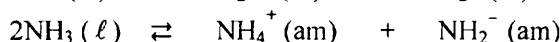
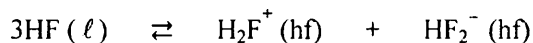
問5  $0.10 \text{ M}$   $\text{NaCl}$  溶液  $50 \text{ mL}$  を  $0.10 \text{ M}$   $\text{AgNO}_3$  溶液で滴定した。当量点における塩化物イオン濃度を計算せよ。

問6 滴定の終点の検出には、フルオレセインなどの陰イオン性有機色素を吸着指示薬として利用することができる。その原理を簡潔に説明せよ。

問7 銀電極を用いて滴定の終点を検出するとき、当量点の電位  $E_{\text{eq}}$  と、 $\text{Ag}$  の標準酸化還元電位  $E^\circ$  及び  $\text{AgCl}$  の溶解度積  $K_{sp}$  との関係式を答えよ。ただし、 $R$  を気体定数、 $T$  を絶対温度、 $F$  をファラデー定数とするとき、 $2.303 RT/F = 0.059 \text{ (V)}$  とする。

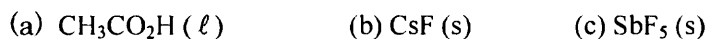
**1 B (解答用紙) 1 B に解答せよ)**

問 1 液体フッ化水素 HF ( $\ell$ )および液体アンモニア NH<sub>3</sub> ( $\ell$ )は、水以外の代表的な無機溶媒であり、沸点はそれぞれ 19.51°Cおよび-33.35°Cである。これらはそれぞれ下式に従って自己イオン化する。

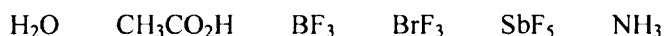


HF ( $\ell$ )および NH<sub>3</sub> ( $\ell$ )に関する次の(1)~(4)に答えよ。なお、化学式の後の括弧内はその物質の状態を表しており、それぞれ次の略号を用いる。g: 気体,  $\ell$ : 液体, s: 固体, hf: HFによる溶媒和, am: NH<sub>3</sub>による溶媒和。化学反応式で答える際は、全ての化学種にそれらの状態を表す上述の略号 ( $\ell$ ), (hf)など)を付けよ。

(1) 次の物質(a)~(c)を液体フッ化水素 HF ( $\ell$ )に加えると、溶液中でイオン化が起こる。それぞれの物質について、このイオン化反応の化学反応式を書け。



(2) 次の物質の中で、液体フッ化水素中でブレンステッド酸性を示す物質を全て選び、化学式で答えよ。



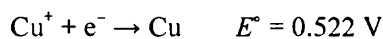
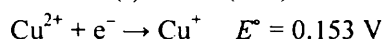
(3) 液体アンモニア NH<sub>3</sub> ( $\ell$ )にアルカリ金属の単体を加えると、穏やかに反応し、青色の溶液が得られる。この青色溶液は高い電気伝導性を示す。また、電子スペクトルで 1500 nm 付近に極大を持つ極めて幅広い吸収帯を示し、これが溶液の青色の原因となっている。このスペクトルの形状は使用するアルカリ金属に依存しない。ナトリウムを例として、この化学変化を表す化学反応式を書け。さらにこの青色の物質の名称を記せ。

(4) 次の物質の中で、液体アンモニア中でブレンステッド塩基性を示す物質が一つある。その物質と液体アンモニアとの間で起こる反応の化学反応式を書け。



問 2 遷移金属イオンおよび錯体に関する次の(1)~(3)に答えよ。

(1) 銅イオンに関する半反応と標準電極電位  $E^\circ$  (vs. SHE, 25°C)が、以下のように与えられているとき、銅(I)イオン(Cu<sup>+</sup>)の不均化反応  $2\text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{Cu}$  が起こり得るか説明せよ。



(2) Cr<sup>3+</sup>イオンが、同種の $\sigma$ 供与性配位子と正八面体型錯体を形成したときの分子軌道を配位子場理論を基に考えた場合、Cr<sup>3+</sup>イオンの 3d 軌道由来の電子は主にどの分子軌道上に分布するか。結合性、反結合性、非結合性も示し、説明せよ。

(3) 上の(2)の Cr<sup>3+</sup>の錯体について、常磁性か反磁性かを記せ。常磁性である場合は、スピントリー式から求められる磁気双極子モーメントの値を答えよ ( $\sqrt{\text{値}}$ で示してよい)。

問 3 有機金属錯体に関する次の(1)~(3)には間違いがある。間違いの理由を簡潔に述べ、訂正せよ。

(1) W(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub> は 18 電子則を満たしている。

(2) IrCl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> に対する H<sub>2</sub> の酸化的付加反応では、H<sub>2</sub> が酸化されて 2 つの H<sup>+</sup> となって金属に付加することにより Ir(H)<sub>2</sub>Cl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> が生成する。

(3) Mn(CH<sub>3</sub>)(CO)<sub>5</sub> と CO との反応では、遊離の CO 分子が Mn-CH<sub>3</sub> 結合を直接攻撃してこの結合に挿入されることにより Mn-CO-CH<sub>3</sub> 結合が形成され、Mn(COCH<sub>3</sub>)(CO)<sub>5</sub> が生成する。

2 A (解答用紙 2 A に解答せよ)

二原子分子の振動について、以下の問1から問4に答えよ。

問1 核間距離  $r$  の関数である原子間ポテンシャルエネルギー  $V(r)$  を平衡核間距離  $r = r_0$  のまわりでテイラー展開し、 $V(r_0)$  との差をとると、次の(1)式が得られる。

$$V(r) - V(r_0) = \left( \frac{dV}{dr} \right)_{r=r_0} (r - r_0) + \frac{1}{2} \left( \frac{d^2V}{dr^2} \right)_{r=r_0} (r - r_0)^2 + \frac{1}{3!} \left( \frac{d^3V}{dr^3} \right)_{r=r_0} (r - r_0)^3 + \dots \quad (1)$$

(1)式右辺において、 $(r - r_0)$  についての1次の係数  $\left( \frac{dV}{dr} \right)_{r=r_0}$  はゼロである。 $(r - r_0)$  についての2次の項よりも高次の項が無視できる場合、二原子分子の振動は調和振動子として記述される。(1)式右辺の  $(r - r_0)$  についての1次の係数がゼロである理由を述べよ。

問2 量子力学を用いて求めた調和振動子のエネルギー準位  $G(n)$  は、波数  $\tilde{\nu}$  を導入すると、

$$G(n) = \tilde{\nu} \left( n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (2)$$

と表せる。 $\tilde{\nu}$  が  $4400 \text{ cm}^{-1}$  である調和振動子の振動数  $\nu$  を求めよ。ただし、有効数字は2桁で、振動数の単位は、 $\text{Hz} (= \text{s}^{-1})$  とする。また、光速は  $3.0 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1}$  とする。

問3 量子力学的調和振動子の  $n = 12$  の波動関数

$\phi_{12}(r)$  に付随する存在確率密度は、図1に表したとおり両端で高く、さらにこの特徴は  $n$  の増加とともに顕著になることが知られている。このような大きい  $n$  における量子力学的調和振動子の振る舞いは、古典的調和振動子の運動か

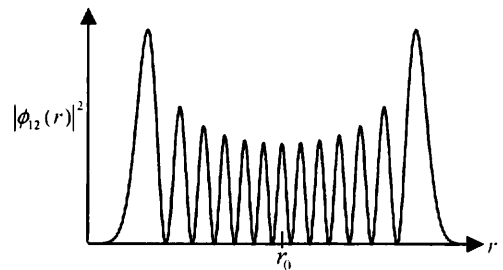


図1 波動関数  $\phi_{12}(r)$  の存在確率密度

ら理解できる。古典的調和振動子では平衡位置からの変位  $x$  が時間  $t$  の関数として  $x(t) = A \sin(2\pi\nu t)$  と表されるものとする。 $A$  は振動の振幅、 $\nu$  は振動数を表す。この古典的調和振動子に関する以下の(a)と(b)に答えよ。

- (a) 古典的調和振動子の運動速度  $dx(t)/dt$  を、 $\nu$ 、 $A$ 、 $t$  を用いて表せ。
- (b) ある瞬間にこの古典的調和振動子の変位を記録した。このとき記録された振動子の変位が  $x = \pm A$  近傍の区間  $\Delta x$  内にある確率は、変位が  $x = 0$  近傍の区間  $\Delta x$  内にある確率より大きいことを示せ。

問4 実際の二原子分子の振動スペクトルを観測すると、 $n$ が大きな値のときには(2)式では観測値をうまく記述することができない。そこで、補正項を加えて、エネルギー準位を

$$G'(n) = \tilde{\nu}\left(n + \frac{1}{2}\right) - \tilde{\chi}\tilde{\nu}\left(n + \frac{1}{2}\right)^2 \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (3)$$

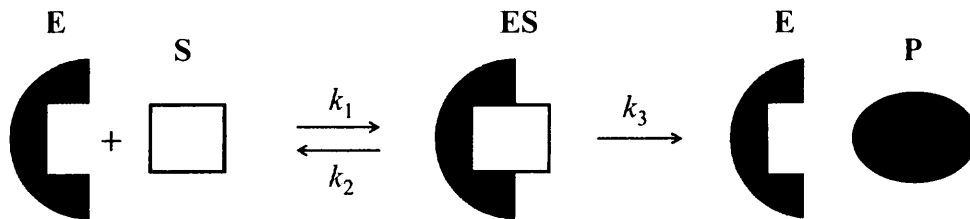
と表すと、観測値との一致が改善される。ここで、 $\tilde{\chi}$ は非調和定数である。(3)式で表わされるエネルギー準位に関する以下の(a)と(b)に答えよ。

- (a) 隣接準位間のエネルギー差  $\Delta G'(n) = G'(n+1) - G'(n)$  を、 $n$ 、 $\tilde{\nu}$ 、 $\tilde{\chi}$  を用いて表せ。
- (b)  $\Delta G'(n)$  の値をゼロとおいたときに得られる  $n$  を  $n_{\max}$  とおく。 $n_{\max}$  を用いて表わされる  $G'(n_{\max})$  は、二原子分子の解離エネルギーを近似的に表わすことが知られている。 $G'(n_{\max})$  を、 $\tilde{\nu}$  と  $\tilde{\chi}$  を用いて表せ。

**2 B (解答用紙 2 B に解答せよ)**

I と II の文章を読み、問 1 から問 5 に答えよ。

I. 酵素 E は一般に特定の生化学反応の触媒として働くタンパク質で、その反応物を基質 S という。基質がタンパク質と結合して複合体 ES を作ることによって、反応が進行する。この酵素反応を模式的に示すと、以下のようなになる。



問 1 生成物 P と中間複合体 ES の濃度の時間変化を表す式を、反応速度定数  $k_1 \sim k_3$  と各化学種の濃度  $[E]$ ,  $[S]$ ,  $[ES]$  を用いてそれぞれ記せ。

問 2 酵素の初濃度を  $[E]_0$  として反応実験を開始した。その後、しばらく時間が経ったところで、中間複合体の濃度  $[ES]$  がほぼ一定となった。中間複合体 ES について定常状態近似が成立するとして、この時の  $[ES]$  を表す式を、反応速度定数  $k_1 \sim k_3$  と  $[E]_0$  ならびに  $[S]$  を用いて記せ。ただし、 $[E]_0 = [E] + [ES]$  であることに注意せよ。

問 3 問 2 のように中間複合体の濃度が定常状態となったときの P の生成速度は、基質濃度  $[S]$  に応じて変化する。その変化を測定すると、右図のようになり、以下の式で表されることが知られている。

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k[S]}{K + [S]}$$

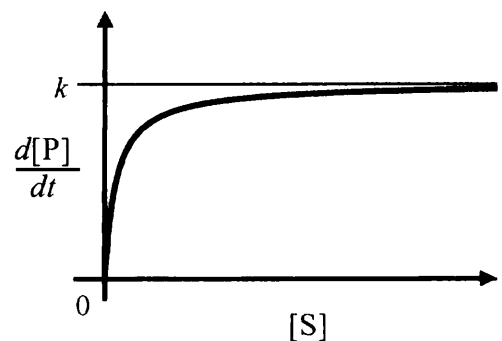


図 1 反応速度の基質濃度に対する変化

(a) 上の式の定数  $k$  と  $K$  を、酵素の初濃度  $[E]_0$  と反応速度定数  $k_1 \sim k_3$  を用いてそれぞれ記せ。

(b) 酵素分子 1 個に活性部位が 1 つしかない場合に、 $k$  を酵素の濃度で割った数を代謝回転数

(turnover number) という。次の (ア) から (ウ) のうちで代謝回転数の解釈として正しいものを 1 つ選べ。

(ア) 単位時間あたりに酵素分子 1 個が基質 S を中間複合体 ES に変換しうる最大数である。

(イ) 単位時間あたりに中間複合体 1 個が酵素 E と基質 S に分解しうる最大数である。

(ウ) 単位時間あたりに酵素分子 1 個が基質 S を生成物 P に変換しうる最大数である。

II. 反応中間体を経由して生成物に至るという点で、Iで観測した反応と形式的に似ている反応がいくつか知られている。その中で以下の反応について、反応物の濃度と反応速度の関係について考察してみよう。

容器中に気相のメチルイソシアニド ( $\text{CH}_3\text{NC}$ ) のみを一定量入れたところ、アセトニトリル ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) への異性化反応



が起こった。その反応速度を

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{CN}]}{dt} = k[\text{CH}_3\text{NC}] \quad (2)$$

と表すと、(2)式の見かけの反応速度定数  $k$  は、反応物  $\text{CH}_3\text{NC}$  の濃度に依存することが分かった。 $k$  が一定値にならないことは、(1)式の反応が、実際には単分子反応ではないことを意味している。

(1)式の異性化反応には気相の  $\text{CH}_3\text{NC}$  分子の2分子衝突が含まれ、以下のような反応機構で進行すると考えられる。



ここで  $\text{A}$  と  $\text{B}$  は、それぞれ反応物  $\text{CH}_3\text{NC}$  と生成物  $\text{CH}_3\text{CN}$  を表す記号とする。 $\text{A}^*$  ( $=\text{CH}_3\text{NC}^*$ ) は、活性化エネルギーをもって反応できる分子種で、反応中間体として振る舞うため、通常の  $\text{A}$  ( $=\text{CH}_3\text{NC}$ ) と区別している。

問4 (a) 実験を開始してからしばらく時間が経ち、反応中間体  $\text{A}^*$  の濃度がほぼ一定となった。 $\text{A}^*$  について定常状態近似が成立するとして、 $\text{B}$  ( $=\text{CH}_3\text{CN}$ ) の生成反応の速度式を、 $\text{CH}_3\text{NC}$  の濃度  $[\text{A}]$  と反応速度定数  $k_1 \sim k_3$  を用いて記せ。

(b)  $\text{A}$  ( $=\text{CH}_3\text{NC}$ ) の濃度  $[\text{A}]$  が非常に低い場合 ( $[\text{A}] \ll \frac{k_3}{k_2}$ )、または、非常に高い場合

( $[\text{A}] \gg \frac{k_3}{k_2}$ ) に、(a)で求めた式はどのような近似式で表すことが出来るか答えよ。

(c) 式(2)の見かけの反応速度定数  $k$  の濃度  $[\text{A}]$  に対する依存性を解答欄に図示せよ。

問5 以下の①～③で、正しいものに○を、誤っているものに×を記入せよ。

① 初期の  $\text{A}$  の濃度にかかわらず、 $\text{A}^*$  の生成速度は常に同じである。

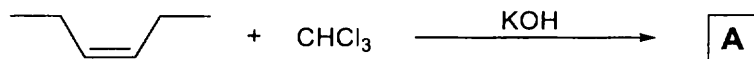
② 初期の  $\text{A}$  の濃度が非常に高い場合、 $\text{A}^*$  から  $\text{B}$  への異性化反応の速度は  $\text{A}^*$  が  $\text{A}$  に失活する反応速度よりも大きい。

③ 初期の  $\text{A}$  の濃度が非常に低い場合、温度が高い環境は  $\text{B}$  の生成に不利である。

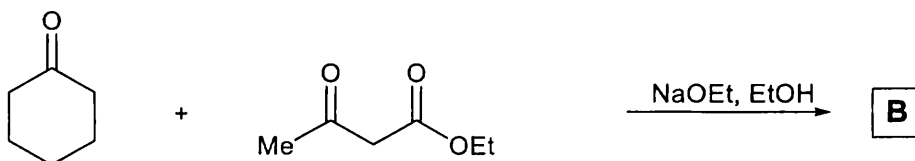
### 3 A (解答用紙 3 A に解答せよ)

次の問1から問7の各反応で主に生成する有機化合物 A-I を構造式で書け。立体化学が問題になる場合には、その違いがわかるように明示せよ。

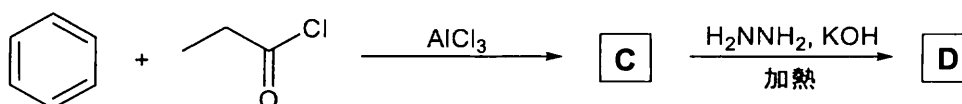
問1



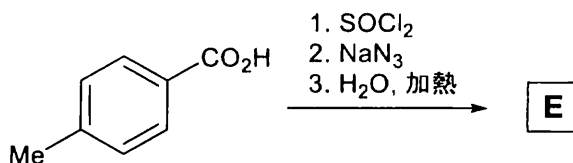
問2



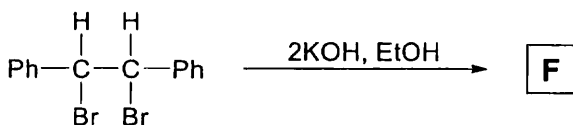
問3



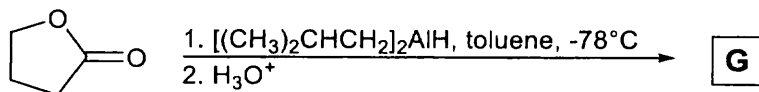
問4



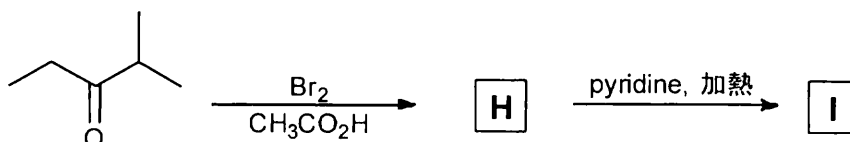
問5



問6



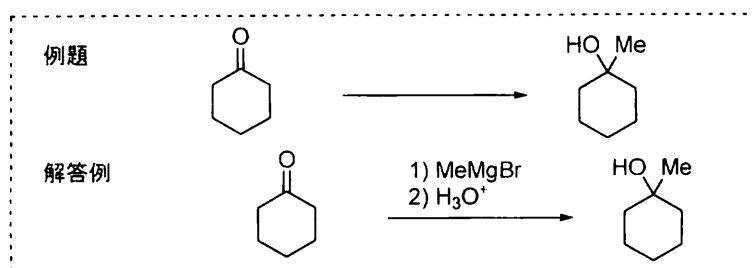
問7



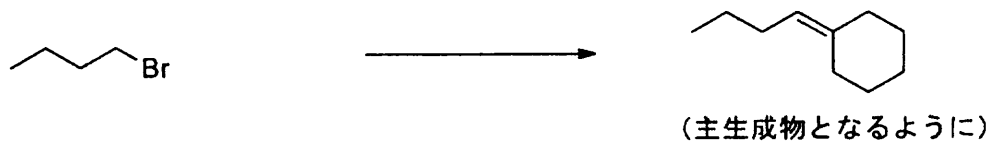


### 3 B (解答用紙 3 B に解答せよ)

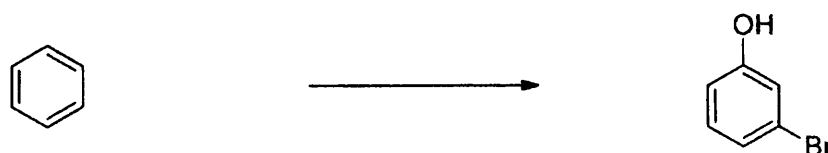
次に示した出発物質から最終生成物を合成したい。各段階で最も適当と思われる合成法を示せ。以下の例にならって途中で用いる反応剤および基質も示すこと。



問 1



問 2



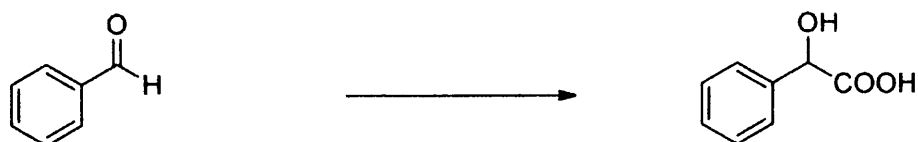
問 3



問 4



問 5



問 6

