令和２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

令和元年８月２１日（水）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。

余　白（メモ用紙）

1 A（解答用紙 1 A に解答せよ）

I 次の文章を読み，問1および問2に答えよ。

酸化還元滴定の終点の決定に用いられる（ ① ）指示薬は，酸化体（I_{Ox}）から還元体（I_{Red}）に変わるときに色が変わる化合物である。

$$I_{Ox} + ne^- \rightleftarrows I_{Red}$$

指示薬の式量電位を$E^{0\prime}$，酸化体と還元体の濃度をそれぞれ［I_{Ox}］と［I_{Red}］と表すとき，指示薬の色が変わる電位範囲を推定するには，指示薬のネルンスト式を次のように書く（温度は25 ℃とする）。

$$E = E^{0\prime} - \frac{0.0592}{n}\log_{10}(\ ②\ )$$

酸塩基滴定の場合と同じく，酸化体と還元体の濃度比が0.1あるいは10であれば色の識別ができるとすると，次の電位範囲で色が変化すると予想できる。

$$E = E^{0\prime} \pm (\ ③\ )$$

問1 文中の空欄 ① にあてはまる最も適切な語句，空欄 ② および ③ にあてはまる適切な数式を答えよ。

問2 Fe^{2+}溶液をCe^{4+}溶液で滴定するとき，当量点（E＝1.06 V）を決定するための適切な指示薬は何か。次の3種類の中から最も適切な指示薬を1つ選べ。また，その理由を簡潔に述べよ。

フェロイン（$E^{0\prime}$＝1.06 V），ジフェニルアミン（$E^{0\prime}$＝0.76 V），メチレンブルー（$E^{0\prime}$＝0.53 V）

II CH_3COOH水溶液（初濃度 C_A）をNaOH水溶液（初濃度 C_B）で滴定する。問3および問4に答えよ。ただし，CH_3COOHの酸解離定数をK_aと表し，$C_A \geq 100K_a$とする。なお，$pK_a = -\log_{10}K_a$であり，水溶液中のイオンの活量係数を1.0とする。計算過程も簡潔に示すこと。

問3 滴定前のCH_3COOH水溶液のpHを，pK_aおよびC_Aを用いて表せ。

問4 $C_A = C_B$のとき，半当量点における水溶液のpHを，pK_aを用いて表せ。

III 光路長lの光学セルに入れた水溶液中の試料分子（濃度C，モル吸光係数ε，蛍光量子収率ϕ）の蛍光法による定量を考える。水溶液の吸光度Aは，入射光強度I_0，透過光強度Iを用いて$A = -\log_{10}(I/I_0)$と表される。問5から問7に答えよ。なお，問6および問7については，計算過程も簡潔に示すこと。

問5 吸光度Aを，l，ε，Cを用いて表せ。

問6 光路長lの光学セル内の水溶液によって吸収される光量（$I_0 - I$）を，I_0，l，ε，Cを用いて表せ。

問7 蛍光強度I_fは吸収した光量と蛍光量子収率に比例し，蛍光強度I_f＝（吸収した光量）×（蛍光量子収率）と表せる。問6の結果をもとに，希薄溶液（$2.303\ \varepsilon\ C\ l \ll 1$）において$I_f \propto C$となることを示せ。ただし，$10^x = e^{2.303x}$および$|x| \ll 1$のとき$e^x = 1 + x$としてよい。

1 B （解答用紙 1 B に解答せよ）

問 1　オキソ酸（酸素酸）に関する次の文章を読み，以下の(1)および(2)に答えよ。

オキソ酸であるリン酸は，水溶液中で次のような解離平衡にある。このとき，K_{a1}, K_{a2}, K_{a3} は逐次酸解離平衡定数を示す。また，$pK_a = -\log_{10}K_a$ である。

$$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^- \qquad K_{a1}$$

$$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-} \qquad K_{a2}$$

$$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-} \qquad K_{a3}$$

(1)　上記の解離平衡において，$K_{a3} \ll K_{a2} \ll K_{a1}$ となる。その理由を説明せよ。

(2)　オキソ酸の化学式を $EO_m(OH)_n$（E は典型元素を，m，n は適当な整数を示す。）で表したときに，多くの場合，$m = 0$ であれば pK_{a1} は 8 程度，$m = 1$ であれば pK_{a1} は 2 から 3 程度になることが知られている。例えば，リン酸は $PO(OH)_3$ と表せるので $m = 1$, $n = 3$ であり，その pK_{a1} の実測値は 2.15（水溶液，25 °C）である。しかし，ホスホン酸(H_3PO_3)を $P(OH)_3$ と表すと $m = 0$, $n = 3$ となるはずであるが，実測の pK_{a1} は 1.5（水溶液，25 °C）で，上の経験則に合わない。その理由を，ホスホン酸の構造を書いて説明せよ。

問 2　次の 6 つの遷移金属化合物 **A** から **F** の中から，以下の(1)から(4)に書かれている性質を持つ錯体をそれぞれ 1 つ選び，記号で答えよ。さらに，(1)から(4)に記されている各問いに答えよ。ただし，en はエチレンジアミンの略号である。また，必要なら，$\sqrt{2} = 1.41, \sqrt{3} = 1.73$ を用いよ。

A: $[CoCl_2(en)_2]^+$　　**B**: $Fe(CO)_5$　　**C**: $[Ni(en)_3]^{2+}$

D: $PtCl_2(NH_3)_2$　　**E**: $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$　　**F**: $[V(H_2O)_6]^{3+}$

(1)　中心金属の酸化数は+2 であり異性体は無い。基底状態で常磁性である。スピンのみの磁気モーメントの値を，ボーア磁子 μ_B を基準として有効数字 2 桁で示せ。

(2)　中心金属の d 軌道に 6 つ電子を持つ錯体。異性体がある。この錯体の全ての幾何異性体および鏡像異性体の構造を図示せよ。また，鏡像異性体を区別する代表的な分析方法を 2 つ記せ。

(3)　正八面体型構造をとる錯体。異性体は無い。この錯体の結晶場安定化エネルギー(CFSE)の大きさを，結晶場分裂 10Dq を用いて示せ。

(4)　エネルギー的に近い 2 つの立体構造があり，溶液中ではその間で相互変換している。この相互変換の機構を図示し，その機構の名称を答えよ。

2 A　（解答用紙 2 A に解答せよ）

孤立したブタジエン分子（図１）の電子状態をπ電子近似の下，ヒュッケル分子軌道法で考える。問１から問７に答えよ。なお，各炭素原子には図１に示す番号を付け，A 番目の炭素原子の規格化された $2p_z$ 軌道を χ_A（$A=1,2,3,4$）と表す。

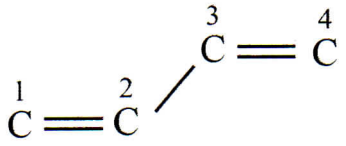


図１　ブタジエンの炭素骨格

問１　ブタジエンのヒュッケルの永年方程式を，(1)式で与えられるエテンの永年方程式の例にならって書け。

$$\begin{vmatrix} \alpha-\varepsilon & \beta \\ \beta & \alpha-\varepsilon \end{vmatrix}=0 \qquad (1)$$

ここで，ε は分子軌道エネルギー，α はクーロン積分，β（＜０）は共鳴積分である。

問２　シクロブタジエンのヒュッケルの永年方程式を，(1)式の例にならって書け。

問３　ブタジエンのヒュッケル分子軌道エネルギーは（エネルギーが低い順に）$\varepsilon_1=\alpha+1.62\beta$，$\varepsilon_2=\alpha+0.62\beta$，$\varepsilon_3=\alpha-0.62\beta$，$\varepsilon_4=\alpha-1.62\beta$ である。ブタジエンの基底電子状態における全π電子エネルギーを求めよ。

問４　エテンの全π電子エネルギーは $2\alpha+2\beta$ である。このことから，ブタジエンにおける二重結合の非局在化による安定化エネルギーを求めよ。ただし定義として，安定化エネルギーが負（正）の値であることは，非局在化による安定化（不安定化）を表すとする。

問５　ブタジエンにおいて，基底電子状態からの光励起により，直接に生成する励起電子状態を考える。この励起電子状態の (a) スピン多重度を答えよ。この時，(b) 最小の遷移エネルギーを α，β で表せ。

問6　ブタジエンにおいて，j番目の分子軌道エネルギーε_jに対応した規格化されたヒュッケル分子軌道は

$$\psi_j = \sum_{A=1}^{4} C_{jA}\chi_A \quad (j=1,2,3,4) \tag{2}$$

と表される。なお，係数$\{C_{jA}\}$の値は下の表1に与えられている。$|C_{jA}|^2$はj番目のヒュッケル分子軌道におけるA番目の炭素原子のπ電子密度とよばれる。例えば図1の1番目の炭素原子に対して，基底電子状態における全π電子密度$\rho_\pi(A=1)$は次の(3)式から求められる。

$$\rho_\pi(A=1) = \boxed{\text{ア}}\,|C_{11}|^2 + \boxed{\text{イ}}\,|C_{21}|^2 + \boxed{\text{ウ}}\,|C_{31}|^2 + \boxed{\text{エ}}\,|C_{41}|^2 \tag{3}$$

(a) $\boxed{\text{ア}}$から$\boxed{\text{エ}}$に当てはまる数字を書け。

(b) $\rho_\pi(A=1)$を有効数字2桁で答えよ。

問7　$p_{AA'} = 2C_{1A}C_{1A'} + 2C_{2A}C_{2A'}$は結合$A-A'$のπ結合次数とよばれる。表1を参照し，$p_{12}$と$p_{23}$を有効数字2桁で求めよ。この結果は，ブタジエンが通常の表し方$H_2C{=}CH-CH{=}CH_2$に対応していることを示している。

表1　ヒュッケル分子軌道の係数$\{C_{jA}\}$の値

C_{jA}	$A=1$	$A=2$	$A=3$	$A=4$
$j=1$	0.38	0.60	0.60	0.38
$j=2$	0.60	0.38	- 0.38	- 0.60
$j=3$	0.60	- 0.38	- 0.38	0.60
$j=4$	0.38	- 0.60	0.60	- 0.38

2 B　（解答用紙 2 B に解答せよ）

気相において，水素とヨウ素からヨウ化水素を生成する反応

$$H_2 + I_2 \xrightarrow{k} 2HI \qquad (1)$$

は，長い間 2 分子衝突による素反応過程であると考えられてきた（ただし k は反応速度定数）。この機構によれば，HI の生成に関する反応速度式は，

$$\frac{d[HI]}{dt} = 2k[H_2][I_2] \qquad (2)$$

と書け，(ア)<u>HI の生成速度が$[H_2]$, $[I_2]$ それぞれに比例する</u>という実験結果を説明できたからである。ところが，光反応との比較研究から，J. H. Sullivan によって次の 2 段階からなる反応が寄与していることが提案された（k_1, k_{-1}, k_2 は反応速度定数）。

$$I_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} I + I \qquad (3)$$

$$H_2 + I + I \xrightarrow{k_2} 2HI \qquad (4)$$

さらに，(イ)<u>3 体衝突反応(4)に対する活性化エネルギーも実験的に求められた</u>。
このとき，以下の問いに答えよ。ただし，必要なら以下の数値を用いよ。

気体定数 $R = 8.31\ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}}$，$\log_e 3 = 1.10$

問 1　Sullivan の提案した反応機構において，ヨウ素原子の生成速度 $d[I]/dt$ についての反応速度式を記せ。

問 2　問 1 で得られたヨウ素原子の生成速度について定常状態近似を適用して，[I] を$[H_2]$, $[I_2]$, k_1, k_{-1} および k_2 を用いて表せ。計算過程も記すこと。

問 3　問 2 の結果を用いて，HI の生成速度 $d[HI]/dt$ を求めよ。計算過程も記すこと。

問 4　下線部(ア)が成り立つためには，問 3 で求めた $d[HI]/dt$ が (2) 式の形に近似される必要がある。この近似が成り立つためには，反応 (3), (4) の反応速度の間にどのような関係が必要となるか。物理的な意味を含めて答えよ。

問 5　問 4 と同様に，d[HI]/dt が (2) 式の形に近似されるための，中間体であるヨウ素原子の生成濃度に対して必要な条件を，反応 (3), (4) の反応速度と関連付けて述べよ。

問 6　下線部(イ)に関連して，Sullivan は，3 体衝突反応 (4) について下図 1 のような，横軸を 1000/T (K)，縦軸を反応速度定数 $10^{-5}k_2$（ただし対数軸）とするプロットを得た。 この図から，反応 (4) の活性化エネルギーの値を有効数字 2 桁で求めよ。計算過程も記すこと。

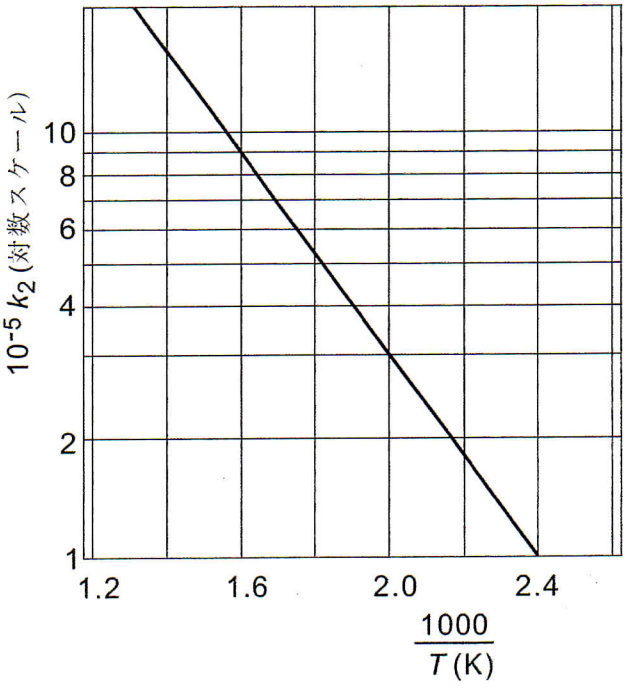
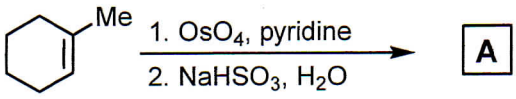


図 1. 反応 (4) についての 1000/T (K)－$10^{-5}k_2$（ただし対数軸）のプロット

3 A　(解答用紙 3 A に解答せよ)

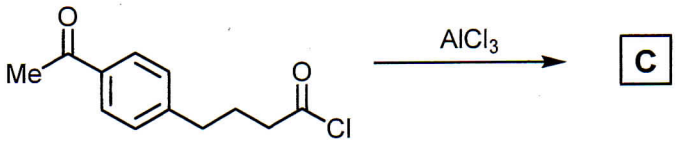
次の問 1 から問 8 の各反応で主に生成する有機化合物 **A** から **J** を構造式で書け。立体化学が問題になる場合には，その違いがわかるように明示せよ。生成物が鏡像異性体混合物の場合には，その一方を書け。

問 1

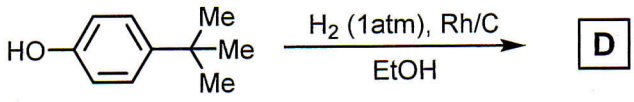


問 2

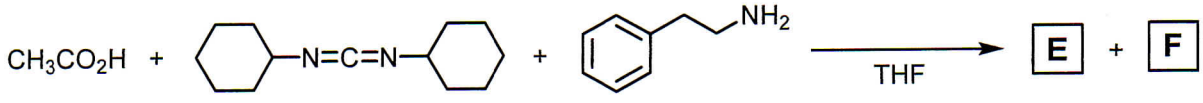
問 3



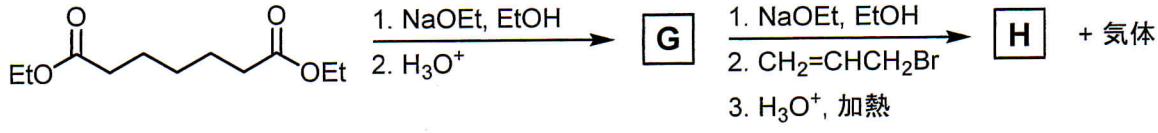
問 4



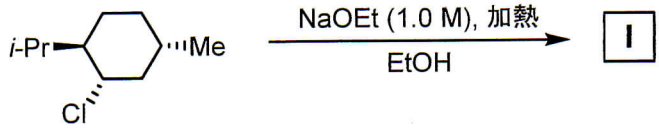
問 5



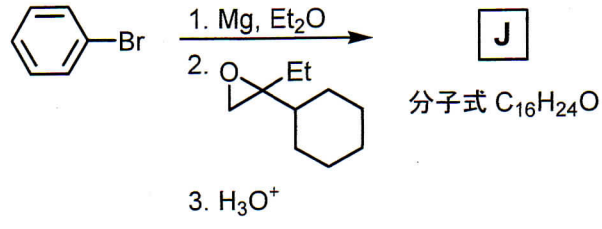
問 6



問 7

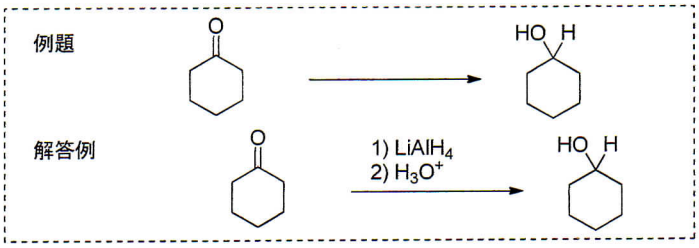


問 8



3 B（解答用紙 3 B に解答せよ）

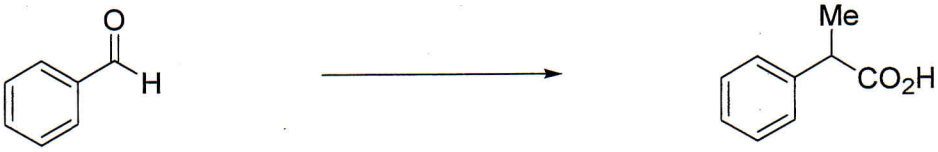
次の問１から問６に示した出発物質から最終生成物を合成したい。各段階で最も適当と思われる合成法を示せ。なお，合成は数段階におよぶ場合もある。以下の例にならって途中で用いる反応剤および基質も示すこと。



問１

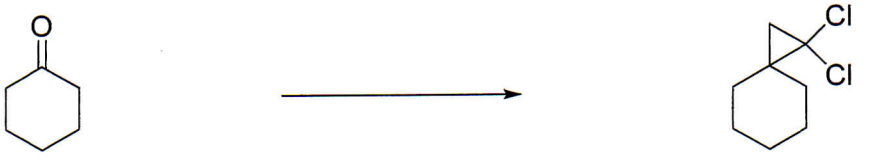
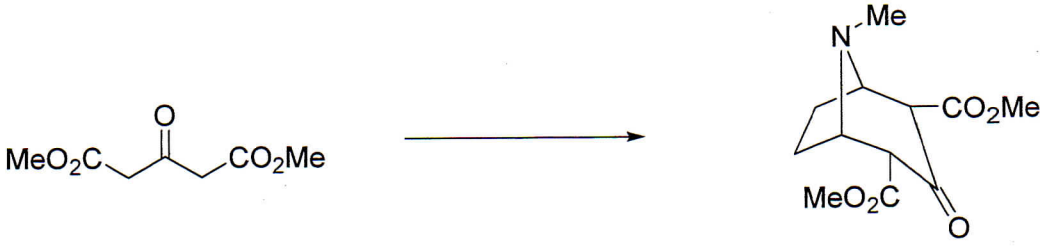
問２

問３



問４

問５



問６