

2027 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

2026 年 8 月 18 日 (火) 9 : 00 ~ 11 : 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。

水は酸としても塩基としても働く両性溶媒で、その一部は解離して存在している。



この解離を自己プロトリシスといい、その平衡定数は、次のように書ける。

$$K = \frac{a_{\text{H}^+} \times a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (1)$$

ここで、水の活量 $a_{\text{H}_2\text{O}}$ は定数とみなすことができ、 H_2O の濃度をモル分率尺度で表せば、 $a_{\text{H}_2\text{O}} = (\text{①})$ である。そこで、式 (1) の平衡定数を、改めてモル濃度尺度で H^+ と OH^- の活量の積 $K_W = a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-}$ と定義する。 K_W は (②) 積と呼ばれ、 $-\log K_W = \text{p}K_W$ の値は、 25°C で (③) 、 50°C で 13.26 となる。よって、中性溶液の $\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+}$ は、 50°C では、 $\text{pH} (\text{④}) 7$ となる。

a_{H^+} は、 pH 標準液と (⑤) 電極を使えば、その値をある程度まで正確に見積もることができる。

問1 文中の空欄 ① と ③ にあてはまる適切な数値 (有効数字は、それぞれ一桁、二桁)、空欄 ④ にあてはまる適切な等号あるいは不等号を答えよ。

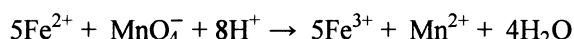
問2 文中の空欄 ② と ⑤ にあてはまる適切な語句を答えよ。

II 次の文章を読み、問3から問6に答えよ。導出過程も簡潔に示すこと。

酸性水溶液中 ($[\text{H}^+] = 1\text{M}$) で、 Fe^{2+} 溶液を MnO_4^- 溶液で滴定する (25°C)。 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ および $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ の半電池反応は下式で表される。 E°' は条件標準電位 (式量電位, $\ln[\text{H}^+] = 1\text{M}$) である。



なお、全反応は次式で表され、反応は定量的に進行する。



また、 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、 $2.303RT/F = 0.059\text{ V}$ (25°C)、水溶液中のイオンの活量係数を 1.0 とし、滴定中、溶液は終始 $[\text{H}^+] = 1\text{M}$ とする。

問3 滴定を開始後、当量点前 (滴定率 $\alpha < 1$) の溶液の電位を E_1 とすると、 E_1 は $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 系のネルンスト式で表される。半当量点 ($\alpha = 0.5$) における溶液の電位 E (V) を有効数字二桁で求めよ。

問4 当量点後 ($\alpha > 1$) の溶液の電位を E_2 とするとき、 E_2 を表すネルンスト式を書け。

問5 当量点 ($\alpha = 1$) における溶液の電位を E_{eq} とするとき、 E_{eq} は次式で表されることを示せ。

$$E_{\text{eq}} = \frac{E_1^{\circ'} + 5E_2^{\circ'}}{6} - \frac{0.059 \times 8}{6} \text{pH}$$

問6 全反応の平衡定数を K とするとき、 $\log K$ を $E_1^{\circ'}$ および $E_2^{\circ'}$ を用いて表せ。

1 B (解答用紙 1 B に解答せよ)

I およびIIを読み、以下の問1から問8に答えよ。

I $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ は常磁性であり、その有効磁気モーメント(μ_{eff})の測定値は $5.9 \mu_{\text{B}}$ と報告されている。また、この錯体の結晶は、 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ の結晶と比べて色が淡い。

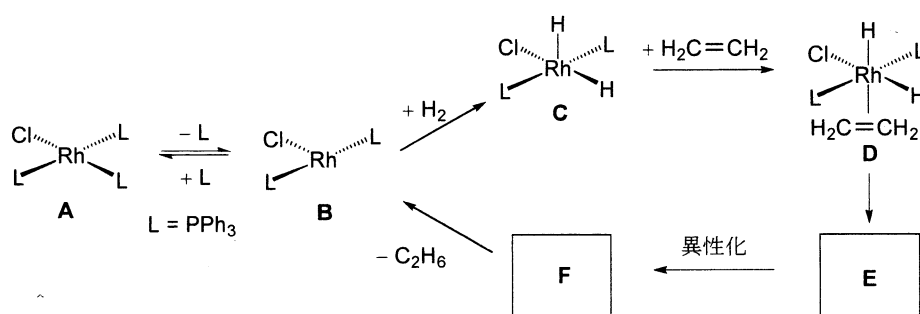
問1 結晶場分裂を考慮して、(1) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ および(2) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ の基底状態におけるd軌道のエネルギー準位と電子配置をそれぞれ図示せよ。その際、5つのd軌道の名称を明記し、 α スピンを上向き矢印($\uparrow$)、 β スピンを下向き矢印($\downarrow$)で区別して表すこと。

問2 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ の結晶の色が淡い理由を説明せよ。

問3 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ に比べて $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ は、可視光領域の吸収極大のモル吸光係数が一桁以上大きい。その理由を説明せよ。

問4 9族元素の遷移金属錯体 $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ の水溶液の吸収極大は、
 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (549 nm) > $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (370 nm) > $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (313 nm)
 の順に短波長側にシフトする。その理由を説明せよ。

II オレフィンの水素化反応は古くから研究されており、ロジウム錯体 **A** を用いたエチレンの水素化反応は、下図に示す反応機構で進行すると考えられている。



問5 錯体 **B** および **C** について、(1)総最外殻電子数と(2)中心金属の酸化数をそれぞれ答えよ。

問6 錯体 **E** および **F** について、Rh 周りの立体配置を含めて構造式を示せ。ここで、錯体 **E** は錯体 **D** の移動挿入反応により生成した化合物であり、錯体 **F** は錯体 **E** の異性体である。

問7 この触媒反応を最も効果的に促進する溶媒は、ヘキサン、ピリジンおよび THF(テトラヒドロフラン)の中では、THF であることが知られている。その理由を説明せよ。

問8 この触媒系において、電子供与基が置換したオレフィンと電子求引基が置換したオレフィンとでは、後者の水素化反応が一般的に速くなる。その理由を説明せよ。ただし、オレフィンは一置換オレフィンとし、置換基の立体効果は等しいものとする。

2 A (解答用紙 2 A に解答せよ)

下に示す条件(1)から(10)を満たす分子をそれぞれ選択肢(a)から(l)の中から選び, 解答欄の記号を丸で囲め。各条件に対して, それを満たす分子が複数ある場合はそれらをすべて挙げる。選択肢の分子は何回でも選択できる。本問においては, 光との相互作用については双極子近似, 回転については剛体回転子近似, 振動については調和振動子近似がそれぞれ成り立つものとする。

条件

- (1) 二または三原子分子であり, 純回転遷移を示す。
- (2) 最も大きい値の回転定数を持つ。
- (3) 対称コマ分子である。ただし, 単原子分子は対象外とする。
- (4) 回転状態を記述するために4個の回転定数が必要である。
- (5) 二または三原子分子であり, 赤外振動遷移を示さない。
- (6) 全部で4個の基準振動モードを持つ。ただし, 二重縮重振動モードがある場合はそれを2個と数える。
- (7) 3回の回映対称性を持つ。
- (8) 二または三原子分子であり, 赤外吸収とラマン散乱を同時に起こす振動モードが存在しない。
- (9) 電子基底状態が三重項状態である。
- (10) 第一励起一重項状態における項間交差(系間交差)速度が最も速い。

選択肢

- | | | |
|--|---|--|
| (a) Ar | (b) H ₂ | (c) CO |
| (d) O ₂ | (e) CO ₂ | (f) H ₂ O |
| (g) NH ₃ | (h) C ₂ H ₄ (エチレン) | (i) C ₂ H ₃ F (フルオロエチレン) |
| (j) C ₆ H ₆ (ベンゼン) | (k) C ₆ H ₅ Br (臭化ベンゼン) | (l) 該当なし |

2 B (解答用紙 2 B に解答せよ)

以下の I と II の文章を読み、問 1 から問 6 に答えよ。問 4 (a) と問 6 については計算過程も記せ。

- I トランス型の 1,3-ブタジエンは図 1 に示す炭素骨格を持つ分子である。ここで分子は xy 平面上に伸び、その分子面は z 軸と直交しているとして xyz 方向を定義する。

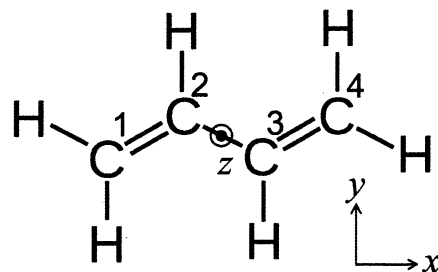


図 1 トランス型 1,3-ブタジエンの構造式

図 1 の構造式から、1,3-ブタジエンは以下の 4 つの対称操作で同じ原子配置となることがわかる。

- 対称操作 1: 炭素骨格中心を通る z 軸まわりに分子を (ア) 度回転させると、操作前後で同じ原子配置となる。この対称操作は記号 (イ) で表される。
- 対称操作 2: xy 平面で分子を反射 (鏡映) させると、操作前後で同じ原子配置となる。この対称操作は記号 (ウ) で表される。
- 対称操作 3: 炭素骨格中心で分子を反転させると、操作前後で同じ原子配置となる。この対称操作は記号 (エ) で表される。
- 対称操作 4: 何も操作しない。これは恒等操作と呼ばれ、記号 (オ) で表される。

炭素原子に図 1 のように C^1 , C^2 , C^3 , C^4 と番号を割り当て、対称操作での原子の入れ替えを考える。恒等操作前後で C^1 の位置が不変であることを $C^1 \rightarrow C^1$ と書くとする。対称操作 1 の対称軸周りの (ア) 度回転では、 $C^1 \rightarrow$ (カ), $C^2 \rightarrow$ (キ) となる。対称操作 2 の xy 平面での反射 (鏡映) では、 $C^1 \rightarrow$ (ク), $C^2 \rightarrow$ (ケ) となる。対称操作 3 の対称中心での反転では、 $C^1 \rightarrow$ (コ), $C^2 \rightarrow$ (サ) となる。

問 1 (ア) に入る数字を答えよ。

問 2 (イ) から (オ) に入る対称操作の記号を $\hat{E}$, $\hat{C}_2$, $\hat{\sigma}_h$, i から選択せよ。

問 3 (カ) から (サ) に入る文字を C^1 , C^2 , C^3 , C^4 から選択せよ。ただし、同じ文字を何回選んでも良い。

II 1,3-ブタジエンの π 分子軌道をヒュッケル分子軌道法で求める。その際、分子の対称性より、図 2 に示す C' の $2p_z$ 軌道 ϕ_i の代わりに

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_4), \quad \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_2 - \phi_3), \quad \psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 + \phi_4), \quad \psi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_2 + \phi_3)$$

を用いると、永年方程式がブロック対角化される。

この ψ_i を用いて軌道エネルギーを計算しよう。ヒュッケル分子軌道法を用いると、 i 行 j 列目に $H_{ij} - ES_{ij}$ の成分を持つ 4×4 永年行列式が得られる。ここで E は軌道エネルギー、 $H_{ij} = \int \psi_i^* H \psi_j d\tau$, $S_{ij} = \int \psi_i^* \psi_j d\tau$ ($d\tau$ は全空間の体積素片) である。また、 $\phi_1, \phi_2, \phi_3, \phi_4$ で表したクーロン積分を α , 共鳴積分を β ($\beta < 0$) とする。

- 問 4 (a) H_{22} , (b) H_{11} , (c) H_{12} , (d) H_{34}
をそれぞれ α, β の中から適切な記号を用いて表せ。

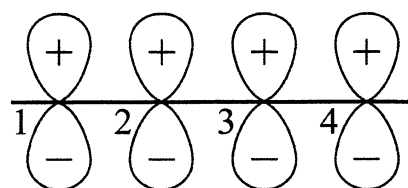


図 2 1,3-ブタジエンの分子軌道をつくるのに用いられる 4 つの $2p_z$ 軌道 ϕ_i

- 問 5 ψ_i で表した永年行列式は以下の形を持つ。 α, β, E を用いて、空欄 シ から テ を埋め、永年行列式を完成させよ。ただし、 $S_{ij} = \delta_{ij}$ (δ_{ij} はクロネッカーのデルタ) とする。

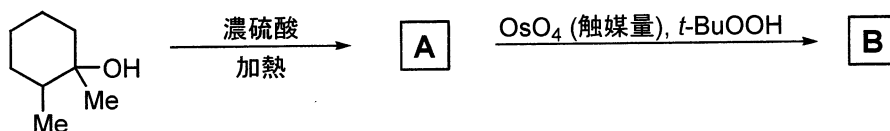
$$\begin{vmatrix} \text{シ} & \text{ス} & 0 & 0 \\ \text{セ} & \text{ソ} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \text{タ} & \text{チ} \\ 0 & 0 & \text{ツ} & \text{テ} \end{vmatrix} = 0$$

- 問 6 永年方程式を解くことで得られる 4 つの π 分子軌道のエネルギーを、エネルギーの低い方から順に答えよ。なお、平方根は開かなくて良い。

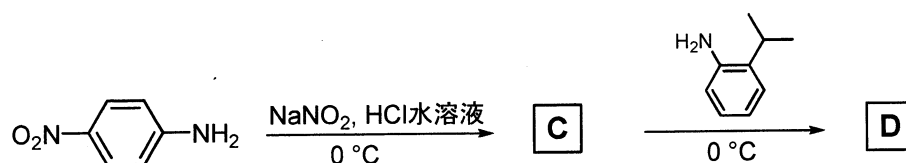
3A (解答用紙 3A に解答せよ)

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** 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。

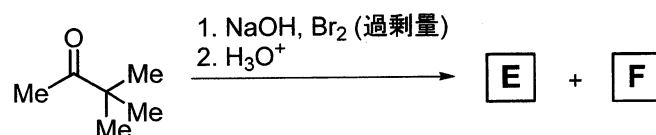
問 1



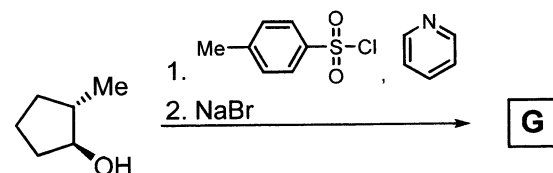
問 2



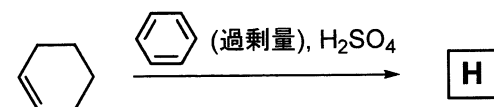
問 3



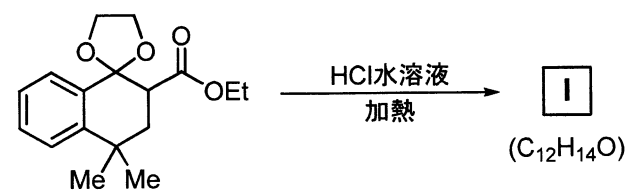
問 4



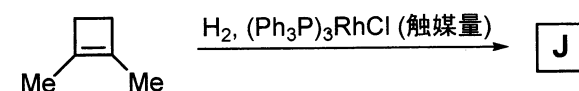
問 5



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。以下の例にならって途中で用いる反応剤および基質を示すこと。なお、合成は数段階におよぶ場合もある。

