

令和3年度長崎大学大学院工学研究科

博士前期課程 総合工学専攻一般入試

化学・物質工学コース 専門科目 A

無機化学

この分野の問題を選択する場合は左の枠内に○を付け、選択しない場合は×を付けること。

受験番号 _____

※用紙の2枚目以降には決して受験番号を記入しないこと。

この線の下には受験者は何も記入しないこと。

整理番号 _____

(無機化学の問題文は4ページ目以降にある。解答は、それぞれの問題用紙に記述すること。)

Periodic table of the elements and their relative atomic masses (adapted from IUPAC 1991 values)

1 IA IA	2 IIA IIA	3 IIIA IIIB	4 IVA IVB	5 VA VB	6 VIA VIB	7 VIIA VIIB	8 VIIIA VIIIB	9 VIIIA VIIIB	10 VIIIA VIIIB	11 IB IB	12 IIB IIB	13 IIIA IIIA	14 IVB IVA	15 VB VA	16 VIB VIA	17 VIIB VIIA	18 O	
1 H 1.008																		2 He 4.003
3 Li 6.941	4 Be 9.012											5 B 10.811	6 C 12.011	7 N 14.007	8 O 15.999	9 F 18.998	10 Ne 20.180	
11 Na 22.990	12 Mg 24.305											13 Al 26.982	14 Si 28.086	15 P 30.974	16 S 32.066	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948	
19 K 39.098	20 Ca 40.078	21 Sc 44.956	22 Ti 47.88	23 V 50.942	24 Cr 51.996	25 Mn 54.938	26 Fe 55.847	27 Co 58.933	28 Ni 58.693	29 Cu 63.546	30 Zn 65.39	31 Ga 69.723	32 Ge 72.61	33 As 74.922	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.80	
37 Rb 85.468	38 Sr 87.62	39 Y 88.906	40 Zr 91.224	41 Nb 92.906	42 Mo 95.94	43 Tc (97.907)	44 Ru 101.07	45 Rh 102.906	46 Pd 106.42	47 Ag 107.868	48 Cd 112.411	49 In 114.818	50 Sn 118.710	51 Sb 121.757	52 Te 127.80	53 I 126.904	54 Xe 131.29	
55 Cs 132.905	56 Ba 137.327	57-71	72 Hf 178.49	73 Ta 180.948	74 W 183.84	75 Re 186.207	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.967	80 Hg 200.59	81 Tl 204.383	82 Pb 207.2	83 Bi 208.980	84 Po (209)	85 At (209)	86 Rn (222)	
87 Fr (223)	88 Ra (226)	89-103	104 Db (261)	105 Jl (262)	106 Fl (263)	107 Mc (264)	108 Lv (265)	109 Nh (265)										
57 La 138.906	58 Ce 140.115	59 Pr 140.908	60 Nd 144.24	61 Pm (144.913)	62 Sm 150.36	63 Eu 151.965	64 Gd 157.25	65 Tb 158.925	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.934	70 Yb 173.04	71 Lu 174.967				
89 Ac 227.028	90 Th 232.038	91 Pa 231.036	92 U 238.029	93 Np 237.048	94 Pu (244.064)	95 Am (243.061)	96 Cm (247.070)	97 Bk (247.070)	98 Cf (251.080)	99 Es (252.083)	100 Fm (257.085)	101 Md (258.10)	102 No (259.101)	103 Lr (262.11)				

指標表

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	$k=8$
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	x^2, y^2, z^2
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_z
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_x
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	z
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	y
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	x

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$	$k=12$
A_1'	1	1	1	1	1	1	x^2+y^2, z^2
A_2'	1	1	-1	1	1	-1	R_z
E'	2	-1	0	2	-1	0	(x, y)
A_1''	1	1	1	-1	-1	-1	(x^2-y^2, xy)
A_2''	1	1	-1	-1	-1	1	z
E''	2	-1	0	-2	1	0	(R_x, R_y)

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	$k=16$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	R_z
B_{1g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	x^2-y^2
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	xy
E_g	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	(R_x, R_y)
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	z
B_{1u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	
B_{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	
E_u	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0	(x, y)

問1. 次の化合物について、以下の間に答えよ。また、必要があれば、別紙に掲げた指標表および田辺-菅野ダイアグラムを用いよ。なお、enは、配位子 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ の略号である。

$[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ (1, 低スピン), $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ (2, 高スピン), $(\text{NH}_4)_2[\text{CoCl}_4]$ (3), $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ (4)

【1-A】化合物 1~4 の名称（日本語または英語）と、それぞれの錯イオンまたは錯体の構造を書け。ただし、各化合物に異性体が存在する場合は、すべての異性体の構造を書き、異性体を区別する呼称を添えよ。

【1-B】化合物 1~4 について、中心金属イオンの電子配置 ($t_{2g}^x e_g^y$ または $e^x t_2^y$ の形で) を決定し、スピンだけの寄与を考えた場合のこれらの錯体の磁気モーメント (単位: μ_B) を推定せよ。また、各化合物の配位子場安定化エネルギーを、配位子場分裂パラメーター (Δ_0 もしくは Δ_T) とスピン対生成エネルギー P を用いる形で求めよ。

【1-C】錯体 1 の紫外可視吸収スペクトルを測定すると、 21400 cm^{-1} 、 29500 cm^{-1} に配位子場吸収帯が観測された。一方、錯体 2 では 8100 cm^{-1} 、 16000 cm^{-1} および 19400 cm^{-1} に配位子場吸収帯が観測された。両錯体とも、この測定条件では、可視部に他の吸収帯は観測されていない。錯体 1 および 2 の紫外可視吸収スペクトルの各遷移（錯体 1 は 2 つ、錯体 2 は 3 つ）を帰属せよ。なお、解答には、指標表と田辺一菅野ダイアグラムから読み取った情報を記すとともに、帰属した過程（どのように考えて帰属したか）を記せ。

【1-D】以下の錯体の組合せにおいて、それぞれ配位子場安定化エネルギーが大きいのはどちらか示し、その理由を述べよ。

- (a) $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ と $[\text{Rh}(\text{en})_3]^{3+}$, (b) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (高スピン) と $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (低スピン)
(c) $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ と $[\text{FeCl}_4]^{2-}$

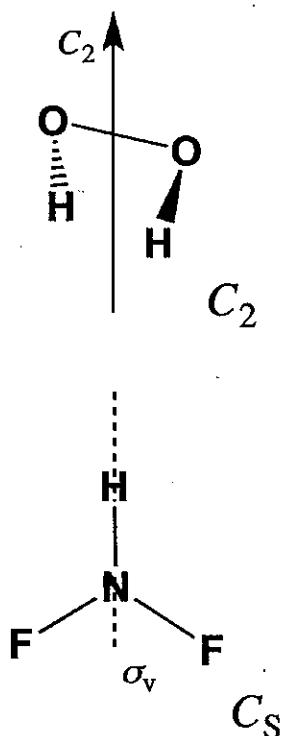
問2. BF_3 (1), ClO_2^- (2), ICl_4^- (3) に関する以下の問に答えよ。解答スペースが不足する場合は、この用紙の裏面にも記述してよい。

【2-A】1つの分子またはイオンにおいて、エネルギーが最も低いルイス構造は、原子上の形式電荷が最も少なく、電気陰性度の大きい原子に負の形式電荷が、電気陰性度の小さい原子に正の形式電荷が割り当てられるような構造である。1~3の分子またはイオンについて、最もエネルギーが低いと考えられるルイス構造を記せ。

【2-B】1~3の分子またはイオンの立体構造(八面体形など)を、原子価殻電子対反発モデル(VSEPRモデル)から推定せよ。また、その理由も簡潔に記せ。

【2-C】1~3の分子またはイオンの立体構造を図示し、例にならってその図に「全空間(E)」以外の対称要素をすべて書き込め。また、1~3が属する点群として適切なものを別紙に掲げた指標表の中から選び、シェーンフリースの記号(例えば C_2)で答えよ。

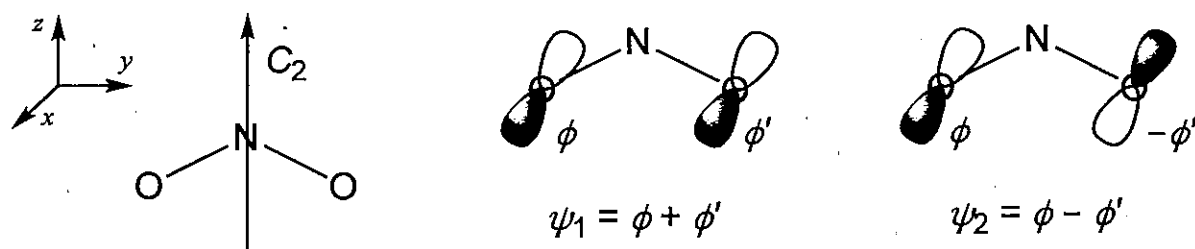
例



問3. 以下の問に答えよ。

【3-A】正三角形分子イオン H_3^+ の各原子軌道のエネルギーを α , 共鳴積分を β とし, HMO 法により結合性軌道および反結合性軌道のエネルギーを求めよ。

【3-B】 NO_2 分子は C_{2v} 対称を持つ分子である。図のように x, y, z 軸をとる時, 酸素原子の $2p_x$ 軌道の線形結合で与えられる対称適合軌道 ψ_1 と ψ_2 は $E, C_2, \sigma_v(xz), \sigma_v'(yz)$ の各対称操作に対してどのような指標(χ)を持つか答えよ。また, これらを総合的に判断して, ψ_1 と ψ_2 がどのような既約表現に属するか (A_1, A_2, B_1, B_2 のどれに該当するか) 答えよ。



問4. 以下の問に答えよ。

【4-A】以下の金属錯体について、それぞれの構造式を描き、中心金属が18電子則にしたがっているかどうかを、計算の過程を示して説明せよ。また、中心金属の形式酸化数を答えよ。

<p>(a) $[\text{Cp}_2\text{Fe}]^+$ ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)</p> <p>形式酸化数 _____</p> <p>構造式 _____ 計算の過程 _____</p>	<p>(b) <i>trans</i>-$[\text{PdCl}(\text{Me})(\text{PPh}_3)_2]$</p> <p>形式酸化数 _____</p> <p>構造式 _____ 計算の過程 _____</p>	<p>(c) $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ ($\text{cod} = \eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12}$)</p> <p>形式酸化数 _____</p> <p>構造式 _____ 計算の過程 _____</p>
---	---	--

【4-B】イリジウム錯体 *trans*- $[\text{Ir}(\text{CO})(\text{Cl})(\text{PPh}_3)_2]$ に対して、 $\text{MeC}(\text{=O})\text{Cl}$ は $\text{S}_{\text{N}}2$ 型酸化的付加反応、 H_2 は協奏的な酸化的付加反応を起こす。それぞれの生成物の構造式を描け。ただし、2つの PPh_3 は *trans* 構造を保っている。

【4-C】金錯体 *cis*- $[\text{Au}(\text{Et})(\text{Me})_2(\text{PPh}_3)]$ は、加熱により還元的脱離反応が引き起こされる。生成する金錯体および脱離するガス状の有機物をすべて答えよ。

問5. 遷移金属イオン M に CO 分子が配位すると C-O 結合距離は長くなる。この理由を説明する下記文中の 欄に、適切な語句を下記の選択肢から選び記入せよ。さらに、説明文の結合様式を図で示せ。

CO は弱い (ア) 電子供与体であり、優れた (イ) 電子受容体でもある。その結果、 M-CO 結合は CO から金属原子への (ウ) 結合と金属原子から CO への (エ) 逆供与結合からなる。

(エ) 逆供与結合では、金属イオン M の電子が充填した (オ) 軌道からカルボニルの空の (カ) 軌道に入るため $\text{C}\equiv\text{O}$ 結合は弱くなり、 C-O 結合距離は長くなる。

選択肢: s, p, d, σ , π , δ , σ^* , π^* , δ^*

(ア): _____
 (イ): _____
 (ウ): _____
 (エ): _____
 (オ): _____
 (カ): _____

結合様式の図