

令和5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3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。)

指標表

$C_2$	$E$	$C_2$	$h=2$	
A	1	1	$z, R_z$	$x^2, y^2, z^2, xy$
B	1	-1	$x, y, R_x, R_y$	$yz, zx$

$C_3$	$E$	$C_3$	$C_3^2$	$\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$	$h=3$
A	1	1	1		$z, R_z$ $x^2+y^2, z^2$
E	1	$\varepsilon$	$\varepsilon^*$	$\begin{pmatrix} 1 & \varepsilon & \varepsilon^* \\ 1 & \varepsilon^* & \varepsilon \end{pmatrix}$	$(x, y) (R_x, R_y)$ $(x^2-y^2, xy) (yz, zx)$

$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$	$h=4$	
A <sub>1</sub>	1	1	1	1	$z$	$x^2, y^2, z^2$
A <sub>2</sub>	1	1	-1	-1	$R_x$	$xy$
B <sub>1</sub>	1	-1	1	-1	$x, R_y$	$zx$
B <sub>2</sub>	1	-1	-1	1	$y, R_x$	$yz$

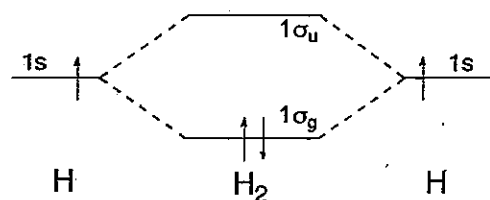
$C_{3v}$	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$	$h=6$		
A <sub>1</sub>	1	1	1	$z$	$x^2+y^2, z^2$	
A <sub>2</sub>	1	1	-1	$R_x$		
E	2	-1	0	$(x, y) (R_x, R_y)$	$(x^2-y^2, xy)$	$(zx, yz)$

$T_d$	$E$	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	$h=24$	
A <sub>1</sub>	1	1	1	1	1	$x^2+y^2+z^2$	
A <sub>2</sub>	1	1	1	-1	-1		
E	2	-1	2	0	0	$(2x^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$	
T <sub>1</sub>	3	0	-1	1	-1	$(R_x, R_y, R_z)$	
T <sub>2</sub>	3	0	-1	-1	1	$(x, y, z)$	$(xy, yz, zx)$

$O_h$	$E$	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$ ( $=C_4^2$ )	$i$	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	$h=48$	
A <sub>1g</sub>	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2+y^2+z^2$	
A <sub>2g</sub>	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1		
E <sub>g</sub>	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0	$(2x^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$	
T <sub>1g</sub>	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	$(R_x, R_y, R_z)$	
T <sub>2g</sub>	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1	$(xy, yz, zx)$	
A <sub>1u</sub>	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
A <sub>2u</sub>	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1		
E <sub>u</sub>	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0		
T <sub>1u</sub>	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	$(x, y, z)$	
T <sub>2u</sub>	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1		

問1. ホウ素に関する以下の問に答えよ。

【1-A】水素分子の例図を参考にし、等核二原子分子  $B_2$  の分子軌道エネルギー準位図を、ホウ素原子の原子軌道エネルギー準位から作成せよ。作成した  $B_2$  の分子軌道エネルギー準位図の各軌道に対称性を示す適切な略称を付記するとともに、基底状態電子配置を図中に記入せよ。この場合、不対電子は何個か、また、ホウ素原子間の結合次数はいくらか、答えよ。

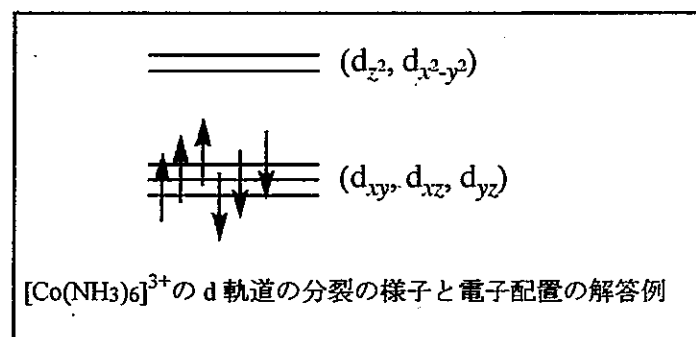


【1-B】ジボラン ( $B_2H_6$ ) の構造を図示せよ。

【1-C】ジボランの構造は、ルイス (Lewis) 構造を用いて説明することが困難である。この理由を述べよ。

問2. ヘキサアクア銅(II)イオンは、ヤーンテラー (Jahn-Teller) 効果により錯イオンの構造が歪み、 $D_{4h}$  の対称性を持つ。銅イオンは原点に、また、各々のアクア配位子は  $x, y, z$  軸上に存在し、錯イオンは  $z$  軸方向に伸びた構造を取っているとして、以下の問に答えよ。

【2-A】ヘキサアクア銅(II)イオンにおける  $d$  軌道の分裂の様子と電子配置を解答例にしたがって図示し、この錯体の磁気モーメントに対するスピンだけの寄与 (単位:  $\mu_B$ ) を推定せよ。

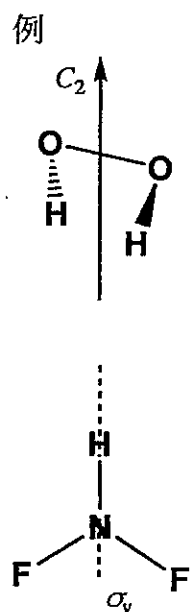


【2-B】ヤーンテラー効果はどのような現象かを、ヘキサアクア銅(II)イオンの構造と  $d$  軌道の電子配置、およびエネルギーの観点から説明せよ。

【2-C】指標表を参考にして、銅(II)イオンの各々の  $d$  軌道がどの既約表現に属するか答えよ。

<解答例>		
s 軌道: $A_{1g}$	$d_{xy}$ 軌道:	$d_{xz}$ 軌道:
$d_{yz}$ 軌道:	$d_{z^2}$ 軌道:	$d_{x^2-y^2}$ 軌道:

【2-D】テトラクロロ白金(II)酸イオンは、ヘキサアクア銅(II)イオン同様に  $D_{4h}$  の対称性を持つ。錯陰イオンの立体構造を図示し、その図に「全空間 ( $E$ )」以外の対称要素をすべて例にならって書き込め。



【2-E】テトラクロロ白金(II)酸カリウム水溶液に、よく攪拌しながら2当量のアンモニア水溶液をゆっくりと滴下した。異性体の区別を含めて生成物の化学式を書き、その化合物の立体構造を図示せよ。また、その図に「全空間 ( $E$ )」以外のすべての対称要素を、【2-D】に示した例にならって書き込め。

問3. 分子またはイオン  $\text{ClO}_2^-$  (1),  $\text{SO}_2$  (2),  $\text{SO}_4^{2-}$  (3)に関する以下の問に答えよ。

**【3-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。

**【3-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。

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。

(a) $cis-[Fe(CO)_4(H)_2]$		(b) $[Ni(\eta^3-C_3H_5)_2]$		(c) $[Pd(\eta^4-C_8H_{12})Cl_2]$	
形式酸化数	計算の過程	形式酸化数	計算の過程	形式酸化数	計算の過程
構造式		構造式		構造式	

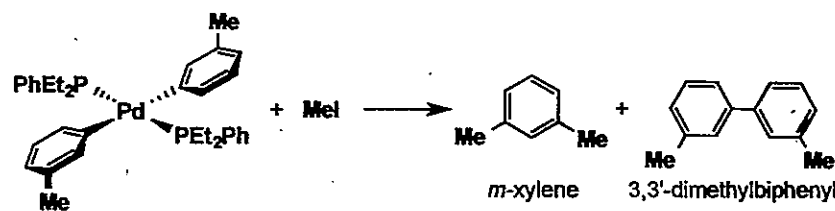
【4-B】下記文中の【ア】～【オ】に当てはまる最も適切な語句を下記の語群から選べ。

平面四角形白金(II)錯体の配位子置換反応は通常、【ア】で進行する。どの配位子が脱離するかは、脱離基Xのトランス位にある配位子Tによって決まる。この現象を【イ】という。配位子Tが強い【ウ】配位子であるとき、Pt-X結合が伸長し、脱離基Xは置換されやすくなる。一方、配位子Tが【エ】配位子であるとき、中間体が安定化され、置換反応が促進される。【ア】の反応速度は、【オ】の濃度に依存する。

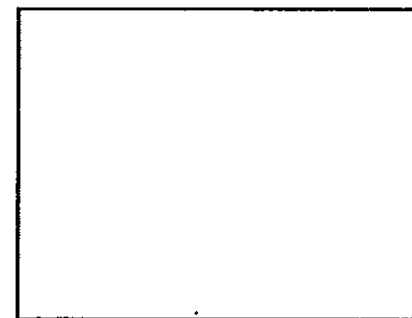
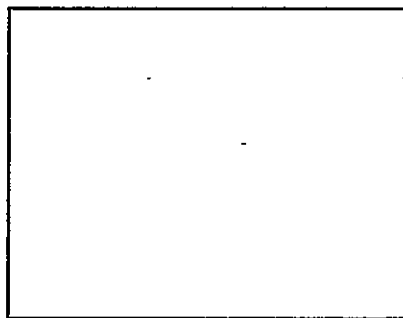
【語群】 $\pi$ 供与性、 $\pi$ 受容性、 $\sigma$ 供与性、 $\sigma$ 受容性、会合機構、解離機構、共役塩基機構、シクロメタル化、進入基、脱離基、溶媒、ベリ-擬回転、キレート効果、トランス効果、トランス影響

【ア】 \_\_\_\_\_ 【イ】 \_\_\_\_\_ 【ウ】 \_\_\_\_\_ 【エ】 \_\_\_\_\_ 【オ】 \_\_\_\_\_

問5. 右の反応式のように、Pd錯体にMeIを反応させると、*m*-xyleneと3,3'-dimethylbiphenylが得られた。この反応に関して以下の問に答えよ。



1) 最初に酸化的付加反応が生じ、2種類のPd錯体が生成すると予想される。この2種類の錯体の構造式を描け。ただし、2つのPEt<sub>2</sub>Ph配位子は*trans*のままである。



2) 反応生成物は、*m*-xyleneと3,3'-dimethylbiphenylが3:1の比で得られた。このような生成比になった理由を答えよ。