

令和4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 H	2 IIA He	3 IIIA Li	4 IVA Be	5 VA B	6 VIA C	7 VIIA N	8 VIIIA O	9 VIIIA F	10 VIIIA Ne	11 IB Na	12 IIB Mg	13 IIIB Al	14 IVB Si	15 VB P	16 VIB S	17 VIIB Cl	18 O Ar
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 127.60	53 I 126.904	54 Xe 131.29
55 Cs 132.905	56 Ba 137.327	57-71 La 138.906	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 (208.982)	85 At (209.987)	86 Rn (222.018)
87 Fr (223.020)	88 Ra 226.025	89-103 Ac 227.028	104 Db (261.11)	105 Jl (262.114)	106 Rf (263.118)	107 Bh (262.12)	108 Hn (265)	109 Mt (265)	110 Ds (271)	111 Rg (272)	112 Ug (289)	113 Nh (289)	114 Fl (289)	115 Mc (289)	116 Lv (293)	117 Ts (294)	118 Og (294)
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	72 Hf 178.49	73 Ta 180.948	74 W 183.84
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 (257.095)	101 Md (258.10)	102 No (259.101)	103 Lr (262.11)	104 Db (261.11)	105 Jl (262.114)	106 Rf (263.118)

指標表

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	$h=8$
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 xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y zx
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_x yz
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	$2S_3$	$3\sigma_v$	$h=12$
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) (x^2-y^2, xy)
A_1''	1	1	1	-1	-1	-1	
A_2''	1	1	-1	-1	-1	1	z
E''	2	-1	0	-2	1	0	(R_x, R_y) (zx, yz)

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	$h=16$
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) (zx, yz)
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)

(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。)

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	$\begin{pmatrix} 1 & \varepsilon & \varepsilon^* \\ 1 & \varepsilon^* & \varepsilon \end{pmatrix}$				$(x, y) (R_x, R_y) (x^2-y^2, xy) (yz, zx)$

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$	$h=4$
A_1	1	1	1	1	z, x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z, xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y, zx
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x, yz

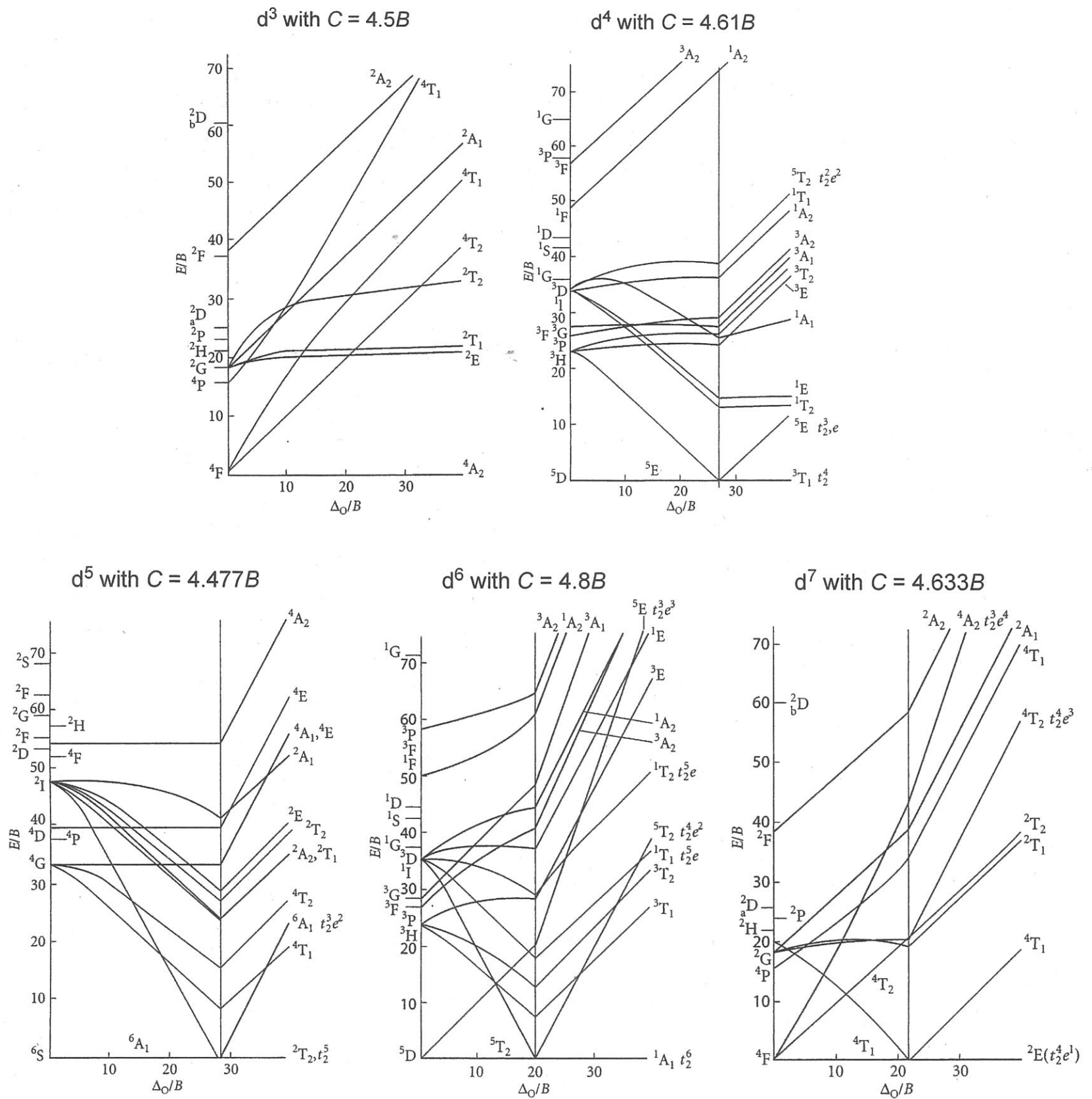
C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	$h=6$
A_1	1	1	1	z, x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	-1	R_z
E	2	-1	0	$(x, y) (R_x, R_y) (x^2-y^2, xy) (zx, yz)$

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	$h=24$
A_1	1	1	1	1	1	$x^2+y^2+z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	
E	2	-1	2	0	0	$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
T_1	3	0	-1	1	-1	(R_x, R_y, R_z)
T_2	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_{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	
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0	$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	(R_x, R_y, R_z)
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1	(xy, yz, zx)
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
A_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	
E_u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0	
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	(x, y, z)
T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1	

(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。)

田辺-菅野ダイアグラム



吸収波長と補色の関係

吸収極大波長 (λ / nm)	380-420	420-440	440-470	470-500	500-520
吸収される光の色	紫	青紫	青	青緑	緑
補色	黄緑	黄	橙	赤	赤紫

吸収極大波長 (λ / nm)	520-550	550-580	580-620	620-680	680-780
吸収される光の色	黄緑	黄	橙	赤	赤紫
補色	紫	青紫	青	青緑	緑

問1. 表1は六配位八面体型錯体の配位子場分裂パラメーター (Δ_o) を $1,000\text{ cm}^{-1}$ の倍数で示したものであり、括弧内は低スピン錯体のものである。次の錯体1~5について、表1の数値を参考にして以下の問に答えよ。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。

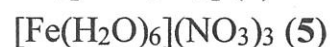
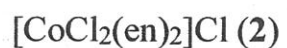


表1 六配位八面体型錯体の配位子場分裂パラメーター ($\Delta_o / 1,000\text{ cm}^{-1}$)

イオン	配位子				
	Cl^-	H_2O	NH_3	en	CN^-
Cr^{3+}	13.7	17.4	21.5	21.9	26.6
Mn^{2+}	7.5	8.5		10.1	30
Fe^{3+}	11.0	14.3			(35)
Fe^{2+}		10.4			(32.8)
Co^{3+}		(20.7)	(22.9)	(23.2)	(34.8)
Rh^{3+}	(20.4)	(27.0)	(34.0)	(34.6)	(45.5)
Co^{2+}	7.6	9.2	10.1		
Ni^{2+}	7.5	8.5	10.8	11.5	

【1-A】錯体1~3の名称（日本語および英語）と、それぞれの錯イオンの立体構造を図示せよ。ただし、錯イオンに異性体が存在する場合は、各々の異性体の立体構造図に異性体を区別する呼称を添えよ。

【1-B】 錯体 **1** および **2** の各々の異性体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。また，**1** および **2** 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_s ）で答えよ。

例



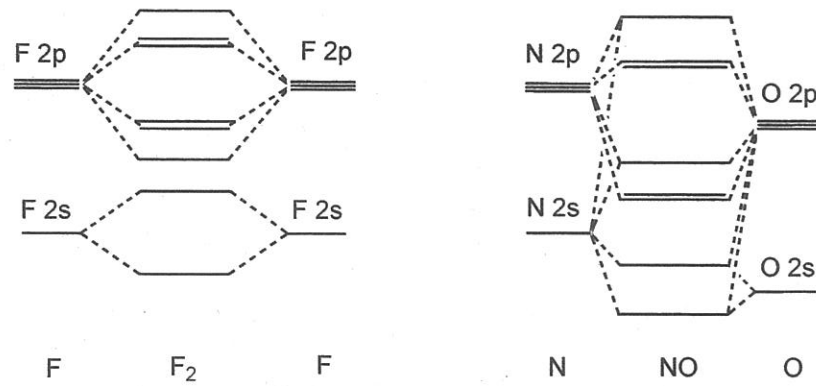
【1-C】 錯体 **1**~**5** の d 電子配置を $(t_{2g})^m(e_g)^n$ または $(e)^m(t_2)^n$ の形で書き，スピンだけの寄与を考えた場合のこれらの錯体の磁気モーメント（単位： μ_B ）を推定せよ。なお，異性体が存在する場合は，いずれか1つの異性体について解答すればよいものとする。また，錯体 **2** は低スピン錯体である。

【1-D】錯体 **4** の紫外～近赤外領域の吸収スペクトルを測定すると、 $10,400\text{ cm}^{-1}$ に配位子場吸収帯が観測された（実際には、分裂した吸収帯が $8,300\text{ cm}^{-1}$ にも観測されるが、ここでは吸収帯の分裂について考慮する必要はない）。一方、錯体 **5** は $12,600\text{ cm}^{-1}$, $18,500\text{ cm}^{-1}$ および $24,300\text{ cm}^{-1}$ に吸収帯を持つが、どの吸収帯も強度は非常に弱かった。別紙に掲げた田辺-菅野ダイアグラムを参考にして、錯体 **4** と **5** の吸収スペクトルに現れる各遷移を帰属せよ。ただし、光吸収の前後で、低スピン錯体から高スピン錯体への変化、またはその逆の変化は起こらないものとする。

【1-E】錯体 **3** の水溶液（淡黄色；配位子場吸収帯： $31,000\text{ cm}^{-1}$, $37,040\text{ cm}^{-1}$ ）に、同濃度・同体積の錯体 **5** の水溶液を加えた場合に起こる反応を、化学反応式で示せ。また、この反応で溶液の色が何色に変化するかを述べ、生成物の色がどのような電子遷移に基づくものか説明せよ。

【1-F】錯体 **4** と **5** のうち、より強い酸性を示す錯体はどちらの錯体か、その理由を述べよ。

問2. 二原子分子 F_2 および NO の分子軌道エネルギー準位図は、各構成原子の価電子のみに注目すると下図のように示される。以下の問に答えよ。



【2-A】 F_2 分子および NO 分子の基底状態の電子配置を例にならって示せ。[例 $Li_2: (1\sigma_g)^2$]

【2-B】 F_2 分子および NO 分子に電子が1つ付加して F_2^- および NO^- になった場合の結合次数をそれぞれ答えよ。

【2-C】 F_2 分子および NO 分子が1電子酸化されて F_2^+ および NO^+ になった場合の結合解離エネルギーの変化を説明せよ。

問3. 次の原子やイオンの基底状態電子配置を示せ。(例: $C, [He](2s)^2(2p)^2$)

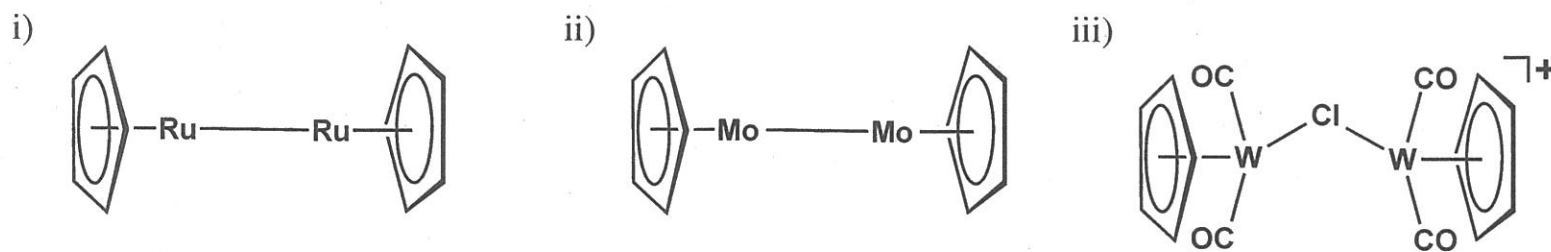
(a) Cu (b) Cr^{2+} (c) Mn^{2+} (d) Ca (e) Cl^{5+}

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。

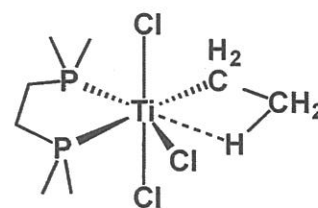
(a) $[\text{Mn}(\text{CO})_5\{\text{C}(=\text{O})\text{Me}\}]$	(b) $[\text{Fe}(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)(\text{CO})_3]$	(c) $[\text{Os}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})]$
形式酸化数 _____	形式酸化数 _____	形式酸化数 _____
構造式 _____	構造式 _____	構造式 _____
計算の過程 _____	計算の過程 _____	計算の過程 _____

【4-B】以下の3つの構造は、4つのクロリド配位子(Cl)が抜けている。金属間結合を加えることなく、それぞれの錯体が18電子則を満足するように、適切な結合様式で4つのCl配位子をそれぞれ描け。



【4-C】イリジウム錯体 $[\text{IrCl}(\text{PPh}_3)_3]$ は、加熱することでオルトメタル化反応が起き、六配位八面体構造の錯体になる。この錯体の構造を描くとともに、中心金属の形式酸化数を答えよ。

問5. 右図に示したように、 β -水素脱離反応が起こる寸前の錯体の構造がX線構造解析によって同定された。この結合様式を説明する下記文中の(ア)～(エ)に、適切な語句を下記の選択肢から選び解答欄に記入せよ。また(オ)に入る適切な語句を答えよ。



C-Hの(ア)結合電子が金属に供与され、また、C-Hの(イ)軌道に金属からの(ウ)電子が(エ)逆供与されると、 β -水素脱離反応が起こる。しかし、この錯体では、中心金属に適切な電子が存在しないため、 β -水素脱離反応が起こらない。このような金属とHの相互作用を(オ)相互作用という。

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

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