

令和6年度 長崎大学大学院総合生産科学研究科

博士前期課程 総合生産科学専攻 一般入試

共生システム科学コース (化学・物質科学分野) 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。

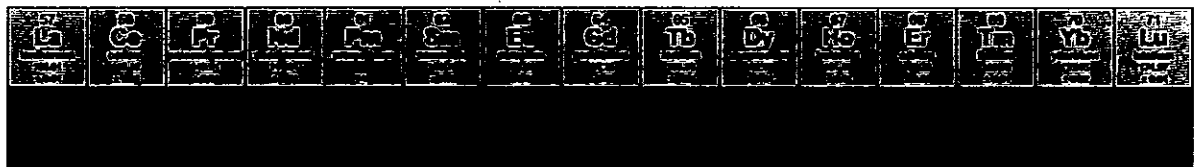
この線の下には受験者は何も記入しないこと。

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

Key:																							
atomic number																							
Symbol																							
name																							
atomic weight																							
1 H hydrogen 1.008 ± 0.002																	2 He helium 4.0026 ± 0.0001						
3 Li lithium 6.94 ± 0.05	4 Be beryllium 9.0122 ± 0.0001																	5 B boron 10.81 ± 0.02	6 C carbon 12.011 ± 0.002	7 N nitrogen 14.007 ± 0.001	8 O oxygen 15.999 ± 0.001	9 F fluorine 18.998 ± 0.001	10 Ne neon 20.183 ± 0.001
11 Na sodium 22.990 ± 0.001	12 Mg magnesium 24.305 ± 0.002																	13 Al aluminum 26.982 ± 0.001	14 Si silicon 28.086 ± 0.001	15 P phosphorus 30.974 ± 0.001	16 S sulfur 32.06 ± 0.02	17 Cl chlorine 35.45 ± 0.01	18 Ar argon 39.95 ± 0.01
19 K potassium 39.098 ± 0.001	20 Ca calcium 40.078 ± 0.001	21 Sc scandium 44.956 ± 0.001	22 Ti titanium 47.887 ± 0.001	23 V vanadium 50.942 ± 0.001	24 Cr chromium 51.996 ± 0.001	25 Mn manganese 54.938 ± 0.001	26 Fe iron 55.845 ± 0.002	27 Co cobalt 58.933 ± 0.001	28 Ni nickel 58.693 ± 0.001	29 Cu copper 63.546 ± 0.003	30 Zn zinc 65.38 ± 0.02	31 Ga gallium 69.723 ± 0.001	32 Ge germanium 72.630 ± 0.006	33 As arsenic 74.922 ± 0.001	34 Se selenium 78.971 ± 0.008	35 Br bromine 79.904 ± 0.002	36 Kr krypton 83.796 ± 0.002						
37 Rb rubidium 85.468 ± 0.001	38 Sr strontium 87.62 ± 0.01	39 Y yttrium 88.906 ± 0.001	40 Zr zirconium 91.224 ± 0.002	41 Nb niobium 92.906 ± 0.001	42 Mo molybdenum 95.95 ± 0.01	43 Tc technetium [97]	44 Ru ruthenium 101.07 ± 0.02	45 Rh rhodium 102.91 ± 0.01	46 Pd palladium 106.42 ± 0.01	47 Ag silver 107.87 ± 0.01	48 Cd cadmium 112.41 ± 0.01	49 In indium 114.82 ± 0.01	50 Sn tin 118.71 ± 0.01	51 Sb antimony 121.76 ± 0.01	52 Te tellurium 127.60 ± 0.02	53 I iodine 126.90 ± 0.01	54 Xe xenon 131.29 ± 0.01						
55 Cs caesium 132.91 ± 0.01	56 Ba barium 137.33 ± 0.01	57-71 Lanthanides	72 Hf hafnium 178.49 ± 0.01	73 Ta tantalum 180.95 ± 0.01	74 W tungsten 183.84 ± 0.01	75 Re rhenium 186.21 ± 0.01	76 Os osmium 190.23 ± 0.02	77 Ir iridium 192.22 ± 0.01	78 Pt platinum 195.08 ± 0.02	79 Au gold 196.97 ± 0.01	80 Hg mercury 200.59 ± 0.01	81 Tl thallium 204.38 ± 0.01	82 Pb lead 207.2 ± 1.1	83 Bi bismuth 208.98 ± 0.01	84 Po polonium [209]	85 At astatine [210]	86 Rn radon [222]						
87 Fr francium [223]	88 Ra radium [226]	89-103 Actinides	104 Rf rutherfordium [261]	105 Db dubnium [262]	106 Sg seaborgium [263]	107 Bh bohrium [264]	108 Hs hassium [265]	109 Mt meitnerium [266]	110 Ds darmstadtium [267]	111 Rg roentgenium [268]	112 Cn copernicium [269]	113 Nh nihonium [286]	114 Fl flerovium [289]	115 Mc moscovium [289]	116 Lv livermorium [293]	117 Ts tennessine [294]	118 Og oganeson [294]						



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_x 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_z 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

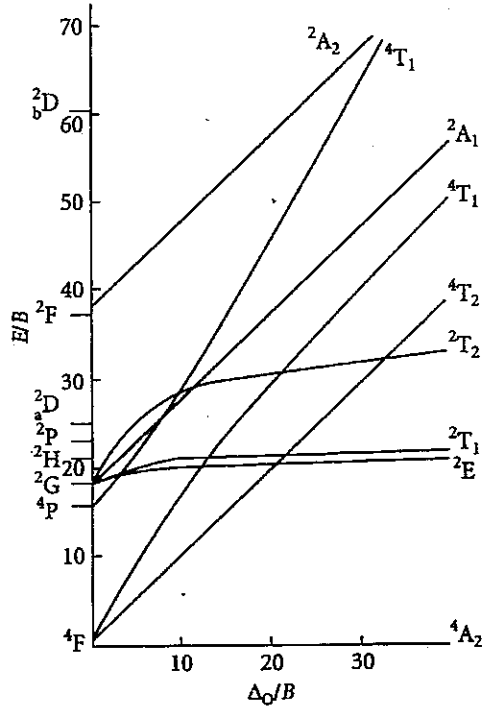
D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$	$h=12$
A_1'	1	1	1	1	1	1	x^2+y^2, z^2
A_2'	1	1	-1	1	1	-1	R_z
E'	2	-1	0	2	-1	0	(x, y) (x^2-y^2, xy)
A_1''	1	1	1	-1	-1	-1	
A_2''	1	1	-1	-1	-1	1	z
E''	2	-1	0	-2	1	0	(R_x, R_y) (zx, yz)

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)

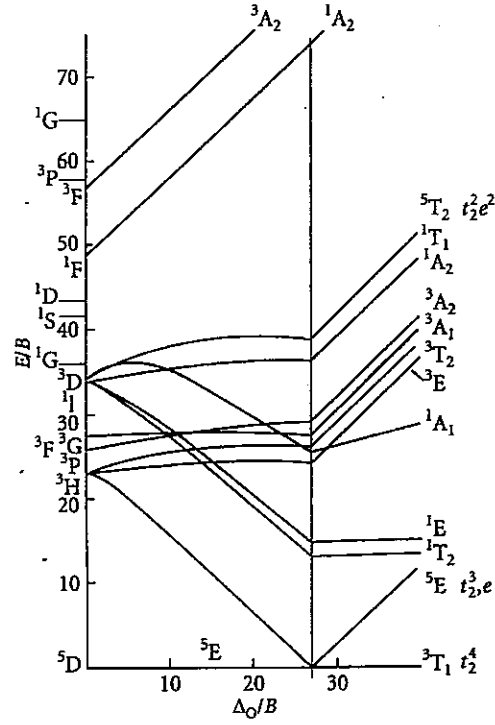
(無機化学の問題文は4ページ目以降にある。解答は、それぞれの問題用紙に記述すること。)

田辺-菅野ダイアグラム

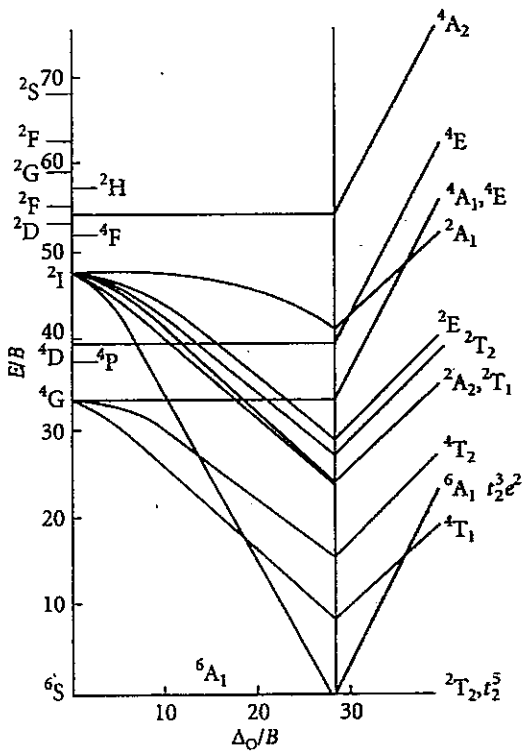
d^3 with $C = 4.5B$



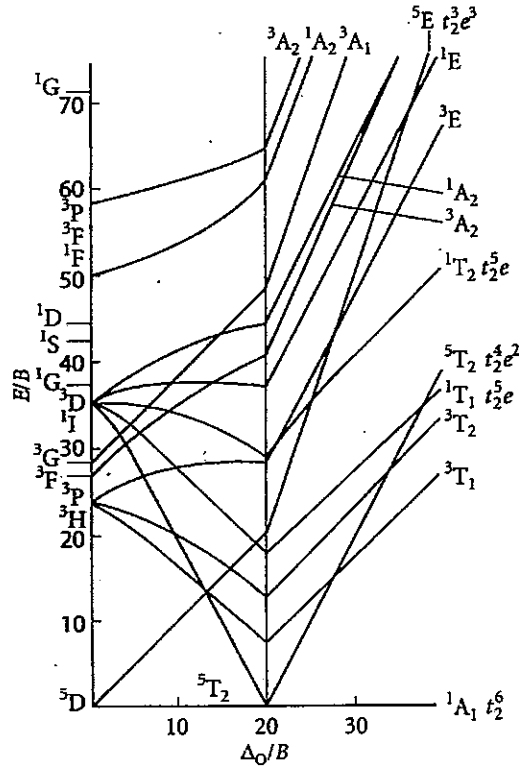
d^4 with $C = 4.61B$



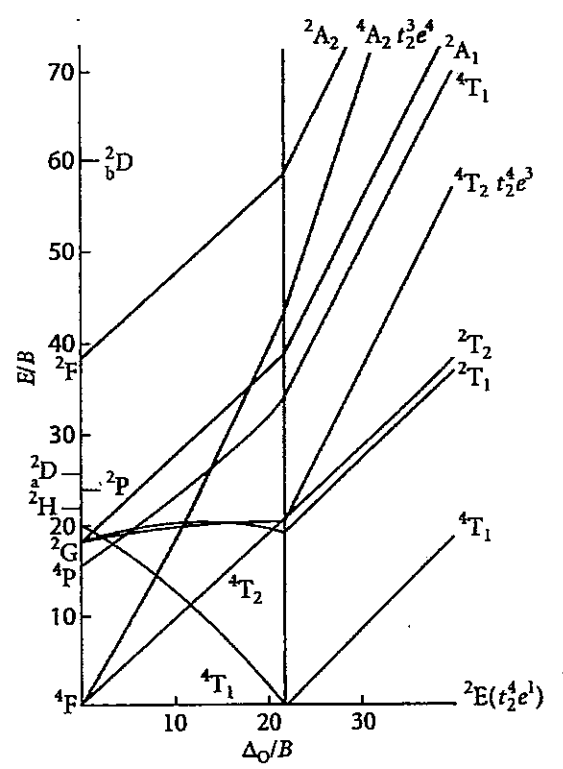
d^5 with $C = 4.477B$



d^6 with $C = 4.8B$



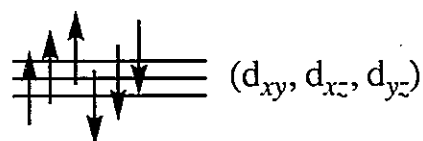
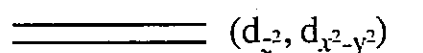
d^7 with $C = 4.633B$



問 1. 遷移金属錯体の磁化率の測定から、化合物の構造や電子状態に関する知見を得ることができる。
 $K_n[Fe(CN)_6]$ (1) (n は整数) は反磁性であるが、室温 (300 K) における $(NH_4)_2[Fe(OH_2)_6](SO_4)_2$ (2)
 および $((CH_3)_4N)_2[FeCl_4]$ (3) の磁気モーメント (実測値) は、それぞれ $5.5 \mu_B$ および $5.4 \mu_B$ である。

【1-A】化合物 1~3 の錯イオンの構造を書け。また、磁性より n の値を推定し、化合物 1 と 3 の名称
 (日本語または英語) を書け。

【1-B】化合物 1~3 の 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、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、化合物 1~3 の
 縮退している各 d 軌道はどの既約表現に属するか、それぞれ対称種を記せ。



[Co(NH₃)₆]³⁺ の d 軌道の分裂の
 様子と電子配置の解答例

【1-C】鉄錯体 1 の紫外可視吸収スペクトルを測定したところ、 31000 cm^{-1} と 37040 cm^{-1} に配位子場吸
 収帯が観測された。一方、鉄錯体 2 は 10800 cm^{-1} に配位子場吸収帯が観測された。別紙に掲げ
 た田辺-菅野ダイアグラムを参考にして、鉄錯体 1 と 2 の配位子場吸収帯をそれぞれ帰属せよ。

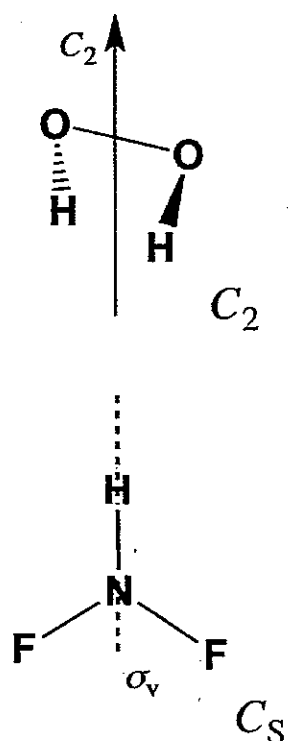
問2. PCl_5 (1) および I_3^- (2) に関する以下の間に答えよ。解答スペースが不足する場合は、この用紙の裏面にも記述してよい。

【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と2の分子またはイオンについて、エネルギーが最も低いと考えられるルイス構造を記せ。

【2-B】 1と2の分子またはイオンの立体構造（八面体形、平面四角形など）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、推定の根拠も簡潔に記せ。

【2-C】 1と2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対称要素を書き込め。また、1と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_2 ）で答えよ。

例



問3. 以下の間に答えよ。

【3-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) $[\text{Os}(\text{CO})_5]$	(b) $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$	(c) $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$
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 _____

【3-B】水素分子の酸化的付加反応の反応機構を説明する下記文章中の【ア】～【オ】欄に、適切な語句を下記の選択肢から選び記入せよ。また、【カ】に入る適切な語句を答えよ。

水素分子が金属Mに接近し、水素分子の【ア】結合から【イ】供与が起こる。さらに金属に近づくと、金属上の【ウ】電子が水素分子の【エ】軌道へ流れ込む【オ】逆供与が起こるようになる。後者の過程により、H-H結合が開裂し2つのM-H結合が形成される。このような反応を【カ】的反応という。

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

【ア】 _____ 【イ】 _____ 【ウ】 _____ 【エ】 _____ 【オ】 _____

【カ】 _____