

令和7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

1 H hydrogen 1.008 ± 0.0002	2 He helium 4.0026 ± 0.0001											13 B boron 10.81 ± 0.02	14 C carbon 12.011 ± 0.002	15 N nitrogen 14.007 ± 0.001	16 O oxygen 15.999 ± 0.001	17 F fluorine 18.998 ± 0.001	18 Ne neon 20.180 ± 0.001
3 Li lithium 6.941 ± 0.003	4 Be beryllium 9.0122 ± 0.0001											13 Al aluminum 26.982 ± 0.001	14 Si silicon 28.085 ± 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 39.948 ± 0.001
11 Na sodium 22.990 ± 0.001	12 Mg magnesium 24.305 ± 0.002	3 Sc scandium 44.956 ± 0.001	4 Ti titanium 47.88 ± 0.001	5 V vanadium 50.942 ± 0.001	6 Cr chromium 51.996 ± 0.001	7 Mn manganese 54.938 ± 0.001	8 Fe iron 55.845 ± 0.002	9 Co cobalt 58.933 ± 0.001	10 Ni nickel 58.693 ± 0.001	11 Cu copper 63.546 ± 0.003	12 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 ± 0.006	35 Br bromine 79.904 ± 0.003	36 Kr krypton 83.798 ± 0.002
19 K potassium 39.098 ± 0.001	20 Ca calcium 40.078 ± 0.004	21 Sc scandium 44.956 ± 0.001	22 Ti titanium 47.88 ± 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	49 In indium 114.82 ± 0.01	50 Sn tin 118.710 ± 0.01	51 Sb antimony 121.757 ± 0.01	52 Te tellurium 127.60 ± 0.03	53 I iodine 126.905 ± 0.01	54 Xe xenon 131.29 ± 0.01
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 95.94 ± 0.01	43 Tc technetium [98]	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	81 Tl thallium 204.38 ± 0.01	82 Pb lead 207.2 ± 0.01	83 Bi bismuth 208.98 ± 0.01	84 Po polonium [209]	85 At astatine [210]	86 Rn radon [222]
55 Cs cesium 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 ± 0.03	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	113 Nh nihonium [286]	114 Fl flerovium [289]	115 Mc moscovium [289]	116 Lv livermorium [293]	117 Ts tennessine [294]	118 Og oganesson [294]
87 Fr francium [223]	88 Ra radium [226]		104 Rf rutherfordium [261]	105 Db dubnium [268]	106 Sg seaborgium [269]	107 Bh bohrium [270]	108 Hs hassium [283]	109 Mt meitnerium [271]	110 Ds darmstadtium [281]	111 Rg roentgenium [282]	112 Cn copernicium [285]						

57 La lanthanum [139]	58 Ce cerium [140]	59 Pr praseodymium [141]	60 Nd neodymium [144]	61 Pm promethium [145]	62 Sm samarium [150]	63 Eu europium [152]	64 Gd gadolinium [157]	65 Tb terbium [159]	66 Dy dysprosium [163]	67 Ho holmium [165]	68 Er erbium [167]	69 Tm thulium [169]	70 Yb ytterbium [173]	71 Lu lutetium [175]
--------------------------------	-----------------------------	-----------------------------------	--------------------------------	---------------------------------	-------------------------------	-------------------------------	---------------------------------	------------------------------	---------------------------------	------------------------------	-----------------------------	------------------------------	--------------------------------	-------------------------------

指標表

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\alpha(xy)$	$\alpha(xz)$	$\alpha(yz)$	$h=8$
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

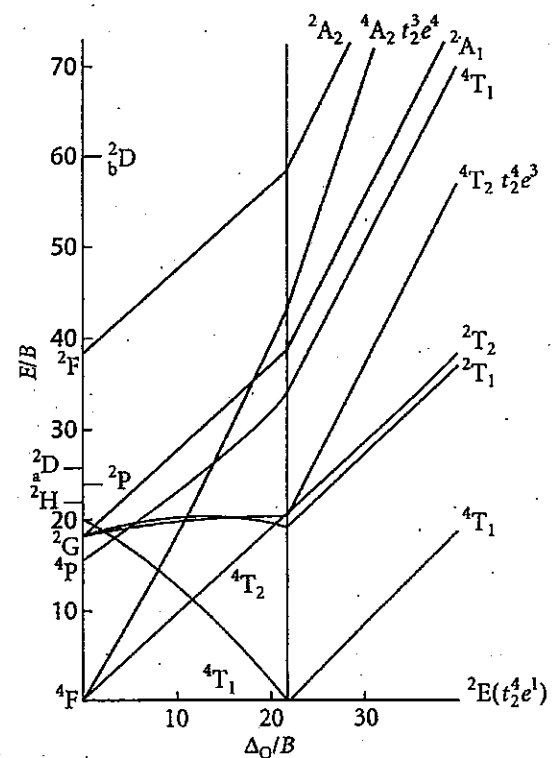
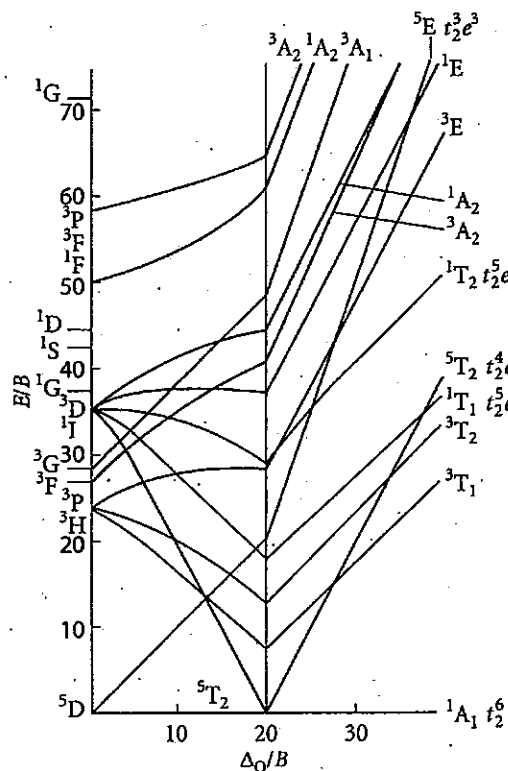
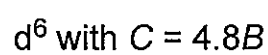
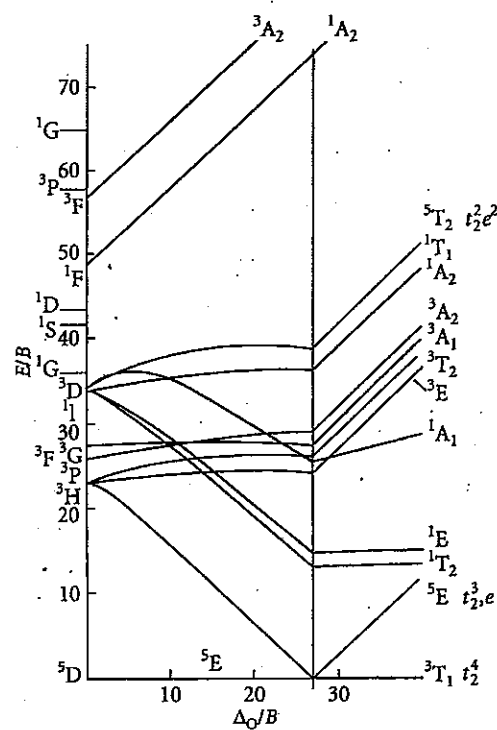
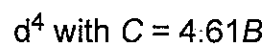
D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$	$h=12$
A_1'	1	1	1	1	1	1	x^2+y^2, z^2
A_2'	1	1	-1	1	1	-1	R_z
E'	2	-1	0	2	-1	0	(x, y) (x^2-y^2, xy)
A_1''	1	1	1	-1	-1	-1	
A_2''	1	1	-1	-1	-1	1	z
E''	2	-1	0	-2	1	0	(R_x, R_y) (zx, yz)

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)

指標表

[illegible]

田辺一菅野ダイアグラム



問 1. $\text{CoCl}_3(\text{en})_2$ および $\text{CoCl}_3(\text{en})_3$ の組成を持つ八面体型錯体に関する以下の問に答えよ。なお、en はエチレンジアミンの略号を表す。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。

【1-A】 $\text{CoCl}_3(\text{en})_2$ (1) では 2 種類の幾何異性体 A, B が存在し、さらに異性体 B には光学異性体が存在する。また、 $\text{CoCl}_3(\text{en})_3$ (2) には光学異性体のみが存在する。錯体 1 および 2 の名称（日本語または英語）と化学式を記せ。また、1 および 2 のすべての異性体の構造を描き、それぞれの異性体を表す名称または記号を記せ。

1 の名称と化学式	1 の各異性体の構造と、異性体を表す名称または記号
2 の名称と化学式	2 の各異性体の構造と、異性体を表す名称または記号

【1-B】錯体 2 の紫外可視吸収スペクトルを測定すると、339 nm と 467 nm を吸収極大とする 2 つの配位子場吸収帯が観測される。錯体 2 の配位子場分裂パラメーター Δ_o とラカーパラメーター B がそれぞれ $25,300 \text{ cm}^{-1}$ および 506 cm^{-1} であるとして、2 つの配位子場遷移を帰属せよ。なお解答欄には、田辺一菅野ダイアグラムから読み取った情報と、どのように考えて配位子場遷移を帰属したかも記述すること。

【1-C】気相中における遷移金属原子の自由イオンの d 軌道は 5 重に縮退しているが、遷移金属イオンが八面体配位子場に置かれると、d 軌道は配位子場分裂を生じる。スピン対生成エネルギーを P として、錯体 2 の d 電子配置、配位子場安定化エネルギー (LFSE) および有効磁気モーメント (μ_{eff}) の推定値を例にならって記せ。

例： 電子配置： t_{2g}^4 ； $\text{LFSE} = -1.6\Delta_o + P$ ； $\mu_{\text{eff}} = 2.83 \mu_B$

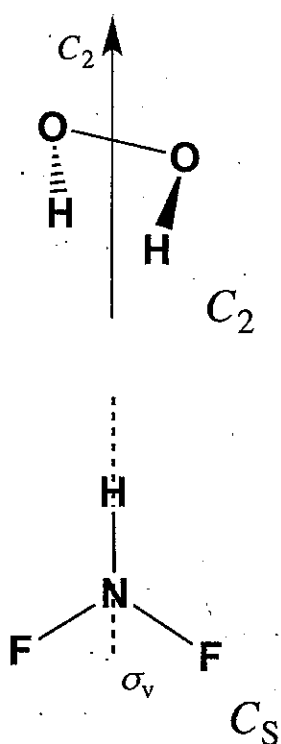
問 2. SO_4^{2-} (1)と ONC^- (2)に関する以下の問に答えよ。解答スペースが不足する場合は、この用紙の裏面にも記述してよい。

【2-A】エネルギーが最も低いルイス構造の特徴を述べよ。また、イオン 1 と 2 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】イオン 1 と 2 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】イオン 1 と 2 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. 以下の問に答えよ。

【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) $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$	(b) $[\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_4]$	(c) $[\text{Pd}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$
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】ヒドリド錯体 $[\text{M}]\text{-H}$ は、オレフィンの異性化反応の触媒として働く。下記の反応は、1-butene から 2-butene への異性化反応を示している。□に入る中間体の構造を描くとともに、2つの素反応の名称も答えよ。

