

令和8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。)

Periodic Table of the Elements

Key:																																																																																									
atomic number		Symbol		name		bridged standard		atomic weight																																																																																	
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	6.94	±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	20.180	±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	28.085	±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	39.95	±0.10																																																		
19	K	potassium	39.098	±0.001	20	Ca	calcium	40.078	±0.004	21	Sc	scandium	44.956	±0.001	22	Ti	titanium	47.867	±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	±0.003	33	As	arsenic	74.922	±0.001	34	Se	selenium	78.971	±0.003	35	Br	bromine	79.904	±0.005	36	Kr	krypton	83.798	±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	±0.001	41	Nb	niobium	92.906	±0.001	42	Mo	molybdenum	95.94	±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	Lanthanoids			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	81	Tl	thallium	204.38	±0.01	82	Pb	lead	207.2	±0.1	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	actinoids		104	Rf	rutherfordium	[261]		105	Db	dubnium	[262]		106	Sg	seaborgium	[266]		107	Bh	bohrium	[270]		108	Hs	hassium	[285]		109	Mt	meitnerium	[277]		110	Ds	darmstadtium	[281]		111	Rg	roentgenium	[283]		112	Cn	copernicium	[285]		113	Nh	nihonium	[286]		114	Fl	flerovium	[289]		115	Mc	moscovium	[289]		116	Lv	livermorium	[293]		117	Ts	tennessine	[294]		118	Og	oganesson	[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	$x$

$D_{3h}$	$E$	$2C_3$	$3C_2$	$\sigma_h$	$2S_3$	$3\sigma_v$	$h=12$
$A_1'$	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	$(R_x, R_y)$ $(zx, yz)$

$D_{4h}$	$E$	$2C_4$	$C_2$	$2C_2'$	$2C_2''$	$i$	$2S_4$	$\sigma_h$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	$h=16$
$A_{1g}$	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

$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$	$h=4$	
$A_1$	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		

問 1.  $\text{K}_2[\text{CrO}_4]$  (1),  $(\text{NH}_4)_2[\text{FeCl}_4]$  (2),  $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$  (3) および  $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]\text{SO}_4$  (4) について, 下記の問題に答えよ。なお, 化合物 4 の錯イオンは歪んだ八面体構造をとることが知られている。また, 指標表は別紙に掲げたものを参照すること。

【1-A】化合物 1~4 の名称 (日本語または英語) とそれぞれの d 軌道の電子配置を記せ。電子配置は  $(t_2g)^m(e_g)^n$  または  $(e)^m(t_2)^n$  の形で記すこと。ただし, 錯体または錯イオンが正八面体構造または正四面体構造をとらない場合は  $(d_{xy})^l(d_{xz})^m(d_{yz})^n(d_{z^2})^p(d_{x^2-y^2})^q$  の形で記せ。

【1-B】化合物 1~4 におけるスピンの寄与だけを考えて場合の磁気モーメント ( $\mu_{\text{eff}}$ ) を求めよ。また, 化合物 1 および 2 については, 配位子場安定化エネルギー (LFSE) も記せ。

【1-C】化合物 1 および 2 の錯イオンはそれぞれ  $T_d$  点群に属する。 $T_d$  点群に関する下の問題に答えよ。

(a)  $T_d$  点群では, 何種類の対称操作が可能か。その数 ( $T_d$  点群の位数) を記せ。

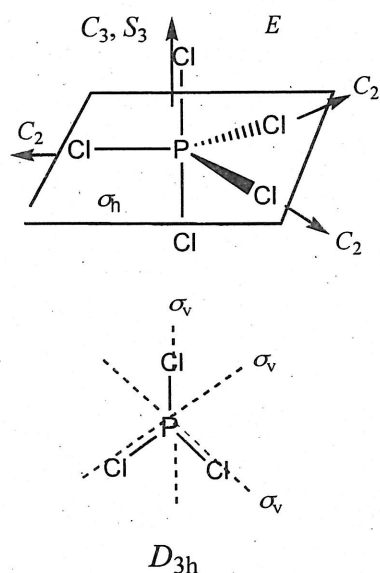
(b)  $T_d$  点群に属する既約表現の数を記せ。また, その中に含まれる二次元既約表現および三次元既約表現をそれぞれ記せ。

(c) 化合物 1 および 2 の中心金属原子の 3s 軌道, 3p の各軌道, および 3d の各軌道はそれぞれの既約表現に属するか記せ。

## 問 1. (続き)

【1-D】化合物 3 の 2 種の幾何異性体を図示し、例にならってその図に対称要素を書き込め。また、異性体を区別する名称をそれぞれ記すとともに、各異性体が属する点群として適切なものを 1~2 ページ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  $D_{3h}$ ) で答えよ。

例



【1-E】化合物 4 の錯イオン  $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  が歪んだ八面体構造をとる理由を、正八面体構造を取る場合と歪んだ八面体構造をとる場合の電子配置を比較することにより説明せよ。

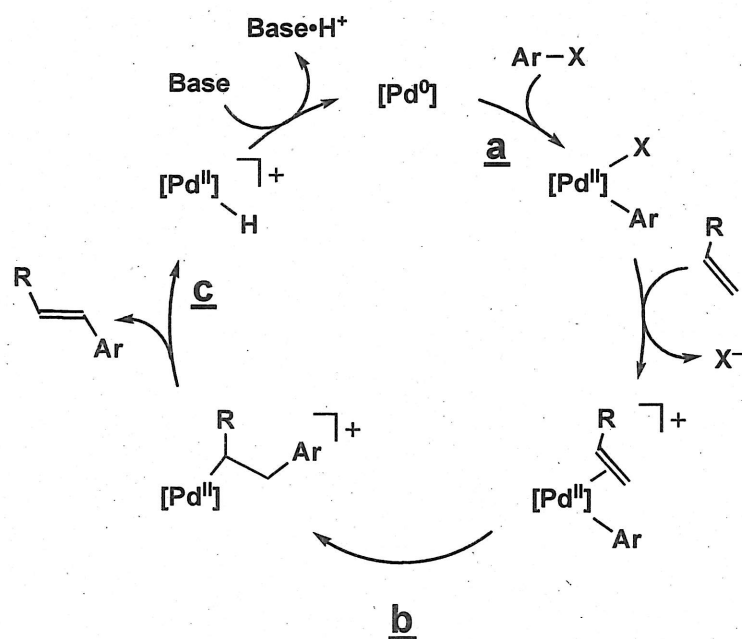
【1-F】化合物 1 の錯イオン  $[\text{CrO}_4]^{2-}$  はモル吸光係数  $\epsilon = 4000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  程度の強い吸収を 373 nm および 273 nm に示すが、化合物 4 の錯イオン  $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  は  $\epsilon = 10 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  程度の弱い吸収を 800 nm 付近に示す。両者の吸収がどのような遷移に基づく吸収なのかを帰属し、吸光度が大きく異なる理由を説明せよ。

問2. 以下の問に答えよ。

【2-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) <math>[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{H}]</math></p> <p>形式酸化数 _____</p> <p>構造式 _____</p> <p>計算の過程 _____</p>	<p>(b) <math>[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]</math></p> <p>形式酸化数 _____</p> <p>構造式 _____</p> <p>計算の過程 _____</p>	<p>(c) <math>[\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2(\text{PPh}_3)]</math></p> <p>形式酸化数 _____</p> <p>構造式 _____</p> <p>計算の過程 _____</p>
---	--	---

【2-B】下に示す触媒サイクルは、 Heck 反応とよばれる触媒反応の推定反応機構である。3 つの反応素過程 a, b, c を適切な化学専門用語を用いて答えよ。



a. \_\_\_\_\_

b. \_\_\_\_\_

c. \_\_\_\_\_