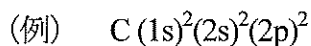


# 無機化学I

## I - a

次の(i)~(iv)に挙げる原子またはイオンが基底状態にあるとき、それぞれの電子配置を例にならって示しなさい。



- (i) O
- (ii) Na
- (iii)  $Cl^-$
- (iv)  $Cu^+$

## I - b

窒素原子を含む分子およびイオンに関する以下の問いに答えなさい。

(1) 窒素分子 ( $N_2$ ) の分子軌道準位図を図示しなさい。その際、各分子軌道に電子が入っているかどうか分かるように電子を「↑」や「↓」で示しなさい。

(2) 以下に挙げる(i)~(iii)の分子またはイオンの構造を、各原子の空間配置がわかるように図で示しなさい。また、それぞれの分子またはイオンの中心原子の幾何構造について、混成軌道の概念を用いて簡潔に説明しなさい。

- (i) アンモニア ( $NH_3$ )
- (ii) 硝酸イオン ( $NO_3^-$ )
- (iii) 一酸化二窒素 ( $N_2O$ )

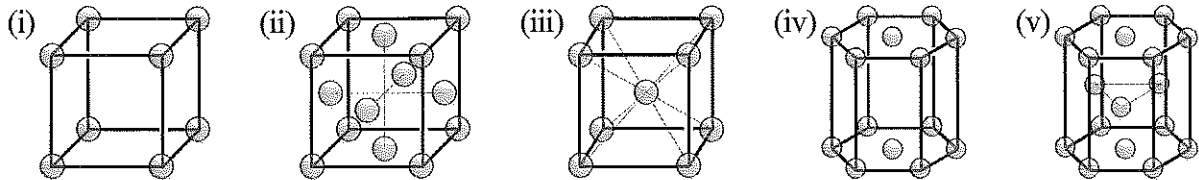
(3) 二酸化窒素 ( $NO_2$ )、ニトロニウムイオン ( $NO_2^+$ )、亜硝酸イオン ( $NO_2^-$ ) のうち、常磁性を示す化合物はどれか答えなさい。また、O-N-O 結合角が最も大きいものと最も小さいものをそれぞれ答えなさい。

(4) 窒素分子を原料としてアンモニアを工業的に製造する方法を1つ挙げて、簡潔に説明しなさい。説明の際に反応式を用いること。

I - c

塩化ナトリウム (NaCl) 型構造、せん亜鉛鉱 (ZnS) 型構造、ウルツ鉱 (ZnS) 型構造などのイオン結晶中では、陰イオン種が最密充填構造をとっているとみなせる。以下の問いに答えなさい。

(1) 最密充填構造には、立方最密充填構造と六方最密充填構造がある。それぞれの最密充填構造の格子として適切なものを、次の(i)~(v)から選んでそれぞれ答えなさい。



(2) 最密充填構造の内部には、形状の異なる2種類の空孔が存在する。一方の空孔の数はもう一方の空孔の数の2倍ある。2種類の空孔の形状についてそれぞれ簡潔に説明しなさい。

(3) 塩化セシウム (CsCl) の結晶では、塩化ナトリウム (NaCl) の結晶とは異なり、塩化物イオンは最密充填構造をとっていない。その主な理由について簡潔に説明しなさい。

# 無機化学II

## II - a

(1) 以下の(i)~(v)に示す金属錯体は、いずれも 18 電子則を満たしている。それぞれの金属錯体の分子式中の n に当てはまる数字を答えなさい。なお、各錯体は単量体であり、 $C_4H_6 = 1,3\text{-butadiene}$ ,  $C_5H_5 = \text{cyclopentadienyl}$ ,  $C_6H_6 = \text{benzene}$ ,  $C_2H_4 = \text{ethylene}$ ,  $Me = \text{methyl}$  である。

- (i)  $[\text{Fe}(\eta^1\text{-C}_4\text{H}_6)(\text{CO})_3]$
- (ii)  $[\text{HFe}(\text{CO})_n]^-$
- (iii)  $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_n]$
- (iv)  $[\text{Ni}(\text{CO})_n]$
- (v)  $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{CO})_n]$

(2) 以下の(i), (ii)に示す金属錯体は三角両錐型の中心金属を持つ 5 配位錯体である。それぞれの金属錯体について可能な異性体を全て挙げて、それらの構造を、各原子の空間配置がわかるように図で示しなさい。なお、回転異性体は考えなくてよい。py = pyridine, Me = methyl である。

- (i)  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{py})]$
- (ii)  $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_2]$

## II - b

(1)  $\text{Fe(II)}$ イオンを、ある正八面体結晶場に置いたとき、反磁性 ( $S=0$ ) を示した (図 1, **A**)。一方、 $\text{Fe(II)}$ イオンを、ある平面正方形結晶場に置いたときには、 $\text{Fe(II)}$ イオンは 2 つの対電子を持ち、常磁性 ( $S=1$ ) を示した (図 1, **B**)。  $\text{Fe(II)}$ イオンの電子配置について、以下の問いに答えなさい。

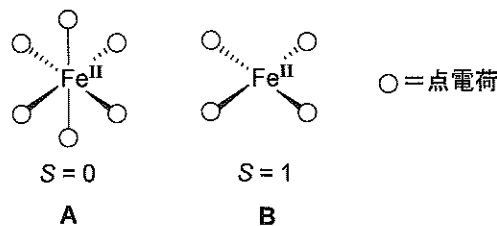


図 1. 正八面体結晶場および平面正方形結晶場に置かれた  $\text{Fe(II)}$ イオン

- (i) 5 つの d 軌道 ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$ ) の形と位相の符号をそれぞれ図示しなさい。図示する際には、座標軸を示すこと。
- (ii) 正八面体結晶場に置かれた反磁性  $\text{Fe(II)}$ イオンの d 軌道準位図を図示しなさい。その際、各軌道に電子が入っているかどうかわかるように電子を「↑」や「↓」で示しなさい。

(iii) 平面正方形結晶場に置かれた常磁性Fe(II)イオンのd軌道準位図を図示しなさい。その際、各軌道に電子が入っているかどうかわかるように電子を「↑」や「↓」で示しなさい。

(2)  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$  錯体と  $[\text{Mn}(\text{CO})_4]^{3-}$  錯体について、以下の問いに答えなさい。

(i) それぞれの金属錯体について、中心金属のd電子数と形式酸化数を答えなさい。

(ii) 一般に、CO配位子は低原子価の中心金属を安定化する。その理由について、CO配位子と中心金属の軌道相互作用を図示して簡潔に説明しなさい。

(iii) 赤外吸収スペクトルにおいて、 $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$  錯体と  $[\text{Mn}(\text{CO})_4]^{3-}$  錯体のC-O伸縮振動は、それぞれ  $1730\text{ cm}^{-1}$  と  $1670\text{ cm}^{-1}$  に観測される。 $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$  錯体に比べて、 $[\text{Mn}(\text{CO})_4]^{3-}$  錯体のC-O伸縮振動が低波数側に現れる理由を簡潔に説明しなさい。