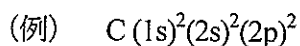


無 機 化 学 I

I - a 以下の問いに答えなさい。

(1) 次の(i)~(iii)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) Be
- (ii) S^{2-}
- (iii) Fe

(2) 次の (i), (ii) にそれぞれ示す 5 つの原子の第一イオン化エネルギーを比べた場合、第一イオン化エネルギーが最も大きいものと最も小さいものを、(i) および (ii) についてそれぞれ答えなさい。

- (i) H, He, Si, Ar, K
- (ii) Li, C, N, O, Na

(3) 次の(i) ~ (v)に挙げる分子またはイオンの構造を VSEPR (valence-shell electron pair repulsion) モデルに基づいて考え、それぞれ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。中心原子に非共有電子対がある場合は、その向きも示しなさい。

- (i) PF_5
- (ii) BrF_5
- (iii) ClO_4^-
- (iv) BCl_3
- (v) ClF_3

(4) CO_2 と $[N_3]^-$ は等電子的であるとみなせる。 CO_2 と等電子的である化合物を、 $[N_3]^-$ のほかに 2 つ示しなさい。

(5) 3つの酸・塩基の定義 (Arrhenius の酸・塩基、Brønsted-Lowry の酸・塩基、Lewis の酸・塩基) について、定義の相違点がわかるようにそれぞれ簡潔に説明しなさい。

I - b B_2 分子と O_2 分子に関する以下の問いに答えなさい。

(1) O_2 分子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。

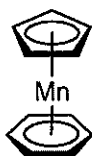
(2) B_2 分子の基底状態は三重項である。 B_2 分子の分子軌道準位図を図示しなさい。その際、各分子軌道に電子が入っているかどうか分かるように電子を「↑」や「↓」で示しなさい。

(3) B_2 分子と O_2 分子では、原子間距離はどちらが短いか答えなさい。また、その理由も簡潔に答えなさい。

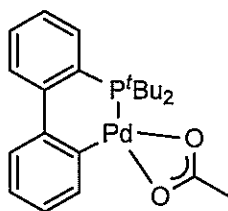
無機化学Ⅱ

Ⅱ-a 以下の(i)~(v)に挙げる遷移金属錯体に関する問いに答えなさい。なお、これらの錯体はすべて単量体である。なお、Ph = phenyl, ^tBu = *tert*-butyl である。

- (i) $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$
- (ii) $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_2)$
- (iii) $\text{IrH}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$
- (iv)



(v)



(1) それぞれの遷移金属錯体について中心金属の d 電子数および形式酸化数を答えなさい。

(2) 18 電子則で用いる電子数のカウント法に基づいてそれぞれの遷移金属錯体の電子数を数えて答えなさい。また、どのようにカウントしたかについても示しなさい。

Ⅱ-b 次の問いに答えなさい。

(1) 以下の(i)~(iii)に挙げる錯体について、分子構造を図示しなさい。立体異性体が存在する場合は全ての立体異性体を答えること。但し、回転異性体は考えなくてよい。なお、これらの錯体はすべて単量体である。

- (i) $\text{PtBr}_2(\text{PPh}_3)_2$
- (ii) $[\text{CrF}_2(\text{NH}_3)_4]^+$
- (iii) $\text{Co}(\text{CN})_3(\text{NH}_3)_3$

(2) 以下の(i)~(iii)に挙げる錯体について、分子構造を図示しなさい。また、どの点群に属するか答えなさい。なお、これらの錯体はすべて単量体である。

- (i) $\text{Cr}(\text{CO})_6$
- (ii) $\text{Fe}(\text{CO})_5$
- (iii) $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$

II-c 次の問いに答えなさい。

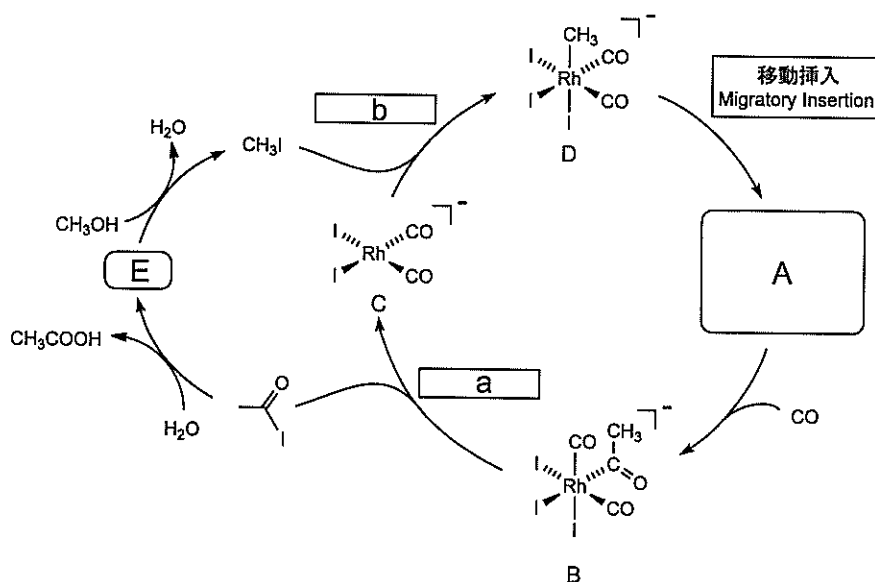
(1) 以下の(i)~(iii)に挙げる錯体について、結晶場理論に基づいて中心金属イオンのd軌道準位図を図示しなさい。その際、各軌道に電子が入っているかどうかわかるように電子を「↑」や「↓」で示しなさい。また、それぞれの軌道準位の帰属(d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} , d_z^2 , $d_{x^2-y^2}$)も行うこと。($\sqrt{2} = 1.41$, $\sqrt{3} = 1.73$, $\sqrt{5} = 2.24$, $\sqrt{7} = 2.65$)

- (i) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (octahedral, diamagnetic)
- (ii) $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ (square planar)
- (iii) $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ (octahedral, the magnetic moment is $5.9\mu_B$)

(2) 以下の(i)~(iii)に挙げる八面体錯体について、配位子場安定化エネルギー(LFSE)を配位子場分裂パラメーター(Δ_0)を用いて計算しなさい。但し、スピン対生成エネルギーは考えなくてよい。

- (i) d^9 complex
- (ii) low-spin d^6 complex
- (iii) high-spin d^5 complex

II-d ロジウム触媒による酢酸合成の触媒サイクル(Monsanto process)を図に示す。



(1) 触媒サイクル中の素反応(a)および(b)の一般的な呼称をそれぞれ答えなさい。また、触媒サイクル中の中間体(A)および(E)を図示しなさい。

(2) 中間体B, C およびD について中心金属のd電子数および形式酸化数を答えなさい。