

無機化学I

I - a 同族元素に関する以下の問いに答えなさい。

(1) 炭素の同族元素の原子番号は 6, 14, 32, 50, 82 である。それぞれの元素記号と基底状態の電子配置を例にならって示しなさい。

(例) ${}_{31}\text{Ga} (1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^{10}(4s)^2(4p)^1$ あるいは ${}_{31}\text{Ga} [{}_{18}\text{Ar}](3d)^{10}(4s)^2(4p)^1$

(2) 原子番号 113 の元素ニホニウム Nh の電子配置として考えられるものを示しなさい。また、どの元素との同族元素になるか。

I - b VSEPR (原子価殻電子対反発) モデルに関する以下の問いに答えなさい。

(1) 孤立電子対同士と結合電子対同士の電子対間反発はどちらが大きい。また、その理由を説明しなさい。

(2) CH_4 , NH_3 , H_2O の孤立電子対、結合電子対の数はそれぞれいくつ。

(3) CH_4 , NH_3 , H_2O の結合角の大小関係を示しなさい。また、その理由を説明しなさい。

I - c 分子軌道モデルに関する以下の問いに答えなさい。

(1) 二酸化炭素 (CO_2) と二酸化窒素 (NO_2) は π 対称の結合性、非結合性、反結合性の分子軌道を作る。これらの分子軌道を簡単に図示しなさい。

(2) CO_2 の π 電子の数はいくつ。

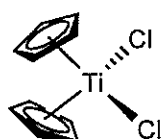
(3) CO_2 は直線構造を持つ。また、等電子のニトロニウムイオン (NO_2^+) も直線構造を持つ。その理由を π 対称の分子軌道の観点から説明しなさい。

(4) NO_2 は CO_2 や NO_2^+ よりひとつ電子が多い。 NO_2 がもし直線形だとすると、その不対電子は π 対称の反結合性軌道に入る。その場合、 NO_2 は曲がった方が安定になる。その理由を説明しなさい。

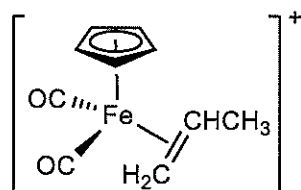
無機化学II

II-a 以下の(i)~(v)に挙げる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。また、bpy = 2,2'-bipyridine である。

- (i) $[\text{Co}(\text{CN})_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$
- (ii) $\text{RuCl}(\text{CO})\text{H}(\text{PPh}_3)_3$
- (iii) $\text{Pt}(\text{bpy})(\text{CH}_3)_2$
- (iv)



(v)



(1) 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。

(2) それぞれの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。

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。

- (i) $\text{Ir}(\text{CO})\text{H}(\text{PPh}_3)_2$
- (ii) $[\text{RhCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$
- (iii) $\text{CrCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3$

(2) 以下の(i)~(iv)に挙げる錯体のうち光学異性体が存在する錯体をすべて答えなさい。なお、en = $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 、dien = $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_2$ 、ox = $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ である。

(i) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5]^{3+}$ 、(ii) $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^+$ 、(iii) $[\text{PtCl}(\text{dien})]^+$ 、(iv) $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$

II-c 次の問いに答えなさい。

以下の正八面体型六配位構造を有する2つのMn(II)錯体(i)、(ii)について考える。

- (i) $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (the magnetic moment is $5.9\mu_B$ at 300 K)
- (ii) $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$ (the magnetic moment is $3.2\mu_B$ at 300 K)

(1) それぞれの錯体に関し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。

(2) 錯体(i)と(ii)のうち結晶場分裂の大きさ(Δ_0)が大きいのはどちらか? また Δ_0 の大きさに差が生じる理由についても説明しなさい。

(3) 錯体(i)のd-d遷移のモル吸光係数は錯体(ii)に比べて極めて小さい。この理由について、それぞれの錯体のd電子配置に着目して簡潔に説明しなさい。

II-d 次の問いに答えなさい。

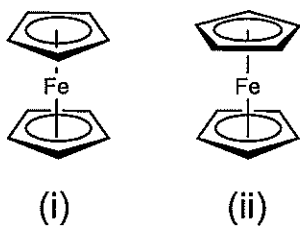
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ では、分子内に存在する6つのCu-O結合のうち2つがほかの4つと比較して長くなり、歪んだ八面体型構造をとる。

(1) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ の立体構造を図示しなさい。また、結合長が長くなっているCu-O結合がいずれであるかについても示しなさい。

(2) この錯体が歪んだ八面体型構造をとる理由に関して、錯体のd電子配置に着目して簡潔に説明しなさい。

II-e 次の問いに答えなさい。

フェロセン($(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$)は、下図に示すような2種類の立体配座、(i)重なり型・(ii)ねじれ型をとりうる。



(1) (i)および(ii)がどの点群に属するかを答えなさい。

(2) フェロセンの1電子酸化体($[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}]^+$)は良好な1電子酸化剤である。一方、コバルトセン($(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}$)は良好な1電子還元剤となる。この理由について、酸化還元反応に伴う錯体の電子数の変化を考慮した上で簡潔に説明しなさい。