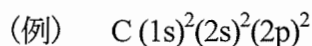


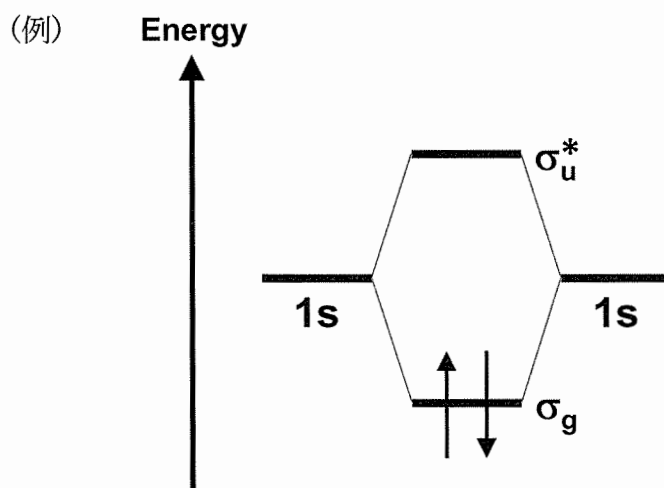
無機化学I

I - a ハロゲン元素に関する以下の問いに答えなさい。

(1) 塩素原子 (Cl) および臭化物イオン (Br^-) について、それぞれの基底状態における電子配置を例にならって示しなさい。



(2) F_2 分子の分子軌道エネルギー準位図と電子配置を例にならって図示しなさい。



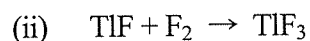
H_2 分子の分子軌道エネルギー準位図

(3) 4つのハロゲン化水素 (HF , HCl , HBr , HI) について、沸点の高いものから順に並べなさい。また、そのような傾向が生じる原因について簡潔に説明しなさい。

I - b 次の (i) ~ (iii) 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。また、(i) ~ (iii) の分子またはイオンがそれぞれの点群に属するかを答えなさい。

- (i) NF_3
- (ii) PF_6^-
- (iii) XeF_5^-

I - c 次の反応式 (i) ~ (iii) に関する以下の問いに答えなさい。



(1) 式 (i) の反応における2つの原料 (SnCl_2 、 CsCl) のうち、酸として働いているものを選びなさい。また、それが Brønsted-Lowry 酸と Lewis 酸のどちらであるか答えなさい。

(2) 式 (ii) および (iii) の反応に含まれるすべての金属原子について、その酸化数をそれぞれ答えなさい。

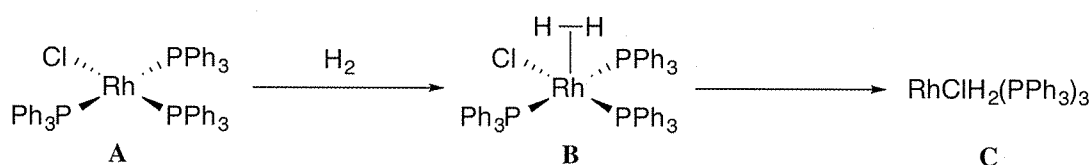
(3) スズ、タリウム、鉛などの原子番号が大きな典型金属元素 (p-ブロック元素) は、価電子の数よりも2だけ少ない酸化数のイオンや化合物が安定に存在することが知られている。このような現象は不活性電子対効果と呼ばれている。この効果が生じる理由について簡潔に説明しなさい。

無機化学 II

II-a (i)~(v)に挙げる有機金属錯体について、18 電子則を満たす CO 配位子の数 (分子式中の n) を答えなさい。またそれぞれについて電子数をどのようにカウントしたかについても示しなさい。なお、各有機金属錯体は単量体であり、 C_6H_6 = benzene, $(C_5H_5)^-$ = cyclopentadienyl である。

- (i) $Cr(CO)_n$
- (ii) $Fe(CO)_n$
- (iii) $HMn(CO)_n$
- (iv) $W(\eta^6-C_6H_6)(CO)_n$
- (v) $Rh(\eta^5-C_5H_5)(CO)_n$

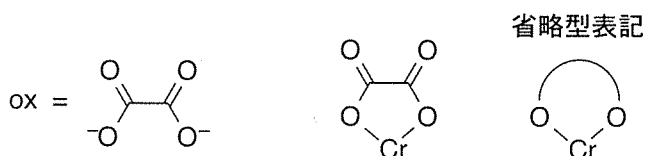
II-b 錯体 A に水素分子が配位することで錯体 B を生成する。配位した水素分子が酸化付加すると錯体 C を生成する。この反応に関する以下の問いに答えなさい。



(1) 錯体 A、B、C について、18 電子則に基づく電子数と Rh の形式酸化数を答えなさい。

(2) 1H 及び ^{31}P NMR を測定すると、錯体 C は異なる環境にある 2 種類の Rh-H と 2 種類の Rh-P を持つことがわかった。これらの情報から最も適切な分子構造を考えて図示しなさい。また 3 つの PPh_3 のうち、どの 2 つが等価であることを示しなさい。

II-c $[Cr(Cl)_2(ox)_2]^{3-}$ 錯体について、考えられる全ての立体異性体を図示しなさい。また、それぞれの立体異性体同士の関係を説明しなさい。なお ox 配位子について、以下の例にならって錯体の分子構造を図示する際には省略型表記を用いても良い。



II-d 四配位錯体に関する以下の問いに答えなさい。

(1) 四面体結晶場において、5つのd軌道は2組に分裂する。それぞれの軌道準位の帰属 (d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} , d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$) を明示して、d軌道エネルギー準位図を図示しなさい。

(2) $[\text{Ni(II)Cl}_4]^{2-}$ は四面体錯体である。 $d^8\text{Ni(II)}$ イオンの電子配置を例にならって示しなさい。縮重している場合はそのうちの1つで良い。また全スピン量子数 (S) を答えなさい。

(例) $(d_{xy})^n(d_{yz})^n(d_{zx})^n(d_{z^2})^n(d_{x^2-y^2})^n$ ($n=0, 1, 2$)

(3) $(3d)^8\text{Ni(II)}$ 錯体と違って、 Pd(II) などの $(4d)^8$ 錯体や Au(III) などの $(5d)^8$ 錯体は平面四角形錯体となることが多い。その理由を簡潔に説明しなさい。

II-e 配位子場理論に関する以下の問いに答えなさい。

(1) 次に挙げる7つの配位子から、① π 供与性配位子、② π 受容性配位子、に当てはまる配位子を全て選びなさい。



(2) CO配位子が π 受容性配位子として機能する理由を簡潔に説明しなさい。その際、CO配位子と金属イオンの軌道相互作用を図示しなさい。

(3) π 受容性配位子は八面体結晶場における配位子場分裂パラメーター Δ_0 を増大させる。その理由を、 π 結合がd軌道エネルギー準位に与える効果を図示して簡潔に説明しなさい。