

無機化学 I

I - a アルカリ土類金属元素に関する以下の問いに答えなさい。

(1) マグネシウム (Mg), カルシウム (Ca), バリウム (Ba) の基底状態の電子配置を例にならってそれぞれ示しなさい。

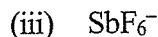
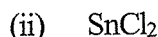
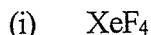
(例) ${}_{14}\text{Si} (1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^2$ あるいは ${}_{14}\text{Si} [{}_{10}\text{Ne}](3s)^2(3p)^2$

(2) 以下の式 (i) および (ii) の反応における原料のうち、酸として働いているものをそれぞれ選びなさい。また、それらが Brønsted-Lowry 酸と Lewis 酸のどちらであるかについても答えなさい。



(3) 塩化カルシウム (CaCl_2) と水素化カルシウム (CaH_2) はどちらも乾燥剤として用いられる。それぞれ乾燥剤としてどのように働いているかを答えなさい。

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どの点群に属するかを答えなさい。



I - c 炭素の同素体に関する以下の問いに答えなさい。

(1) 炭素の同素体の代表的なものに、グラファイトとダイヤモンドがある。これらの2つの構造の違いについて図を用いて説明しなさい。

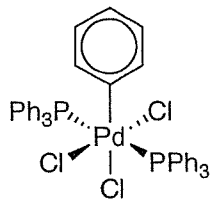
(2) グラファイトとダイヤモンドでは、それらの硬度ならびに電気伝導性が大きく異なる。この理由について簡潔に説明しなさい。

(3) グラファイト、ダイヤモンド以外の炭素の同素体を1つ挙げ、その構造について簡潔に説明しなさい。

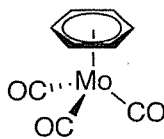
無機化学Ⅱ

II-a (i)~(v)に挙げる6族原子 (Cr, Mo, W), 7族原子 (Mn), 10族原子 (Pd) の有機金属錯体に関する問いに答えなさい。

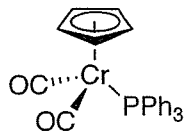
- (i) $W(CH_3)_6$
 (ii) $[Mn(CO)_5]^-$
 (iii)



(iv)



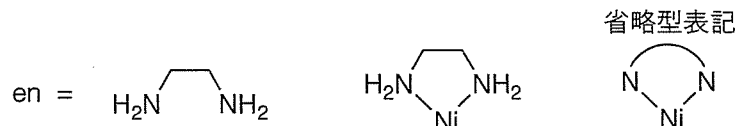
(v)



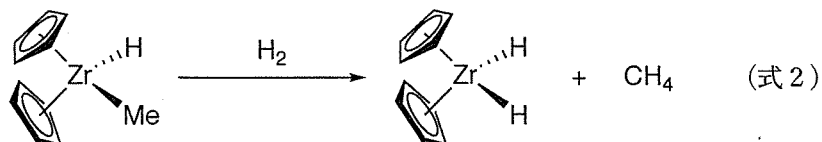
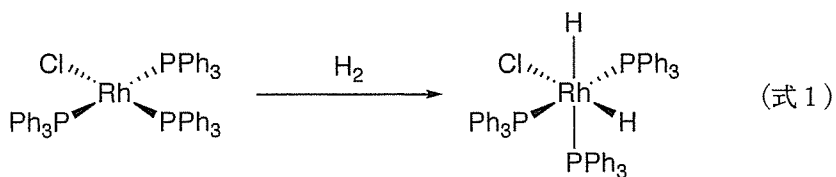
(1) それぞれの錯体について、金属原子の形式酸化数および d 電子数を答えなさい。

(2) 18 電子則で用いる価電子数のカウント方法に基づいて、それぞれの錯体の価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 $[Ni(en)_3]^{2+}$ 錯体には2つの立体異性体が考えられるが、これらは容易に相互変換する。これら2つの立体異性体を図示しなさい。また相互変換の機構を説明しなさい。なお錯体の分子構造を図示する際には、以下の例にならって省略型表記を用いても良い。



II-c 9族原子 Rh と 4族原子 Zr の反応について、以下の問いに答えなさい。



(1) 式 1 の Rh 錯体の反応は酸化的付加反応として知られている。「酸化的」と呼称される理由を説明しなさい。

(2) 式 2 の Zr 錯体の反応は、 σ 結合メタセシスを経て進行すると考えられている。生成物に至る遷移状態の構造を図示しなさい。

(3) 式 1 の Rh 錯体と違って、式 2 の水素分子との反応で Zr 錯体は酸化的付加反応を受けない。この理由について簡潔に説明しなさい。

II-d d^6 Co^{III} 錯体について、以下の問いに答えなさい。

(1) 正八面体型六配位構造をもつ反磁性の $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ に関して、結晶場理論に基づいてコバルトイオンの d 軌道準位図を図示しなさい。その際、それぞれの軌道準位の帰属 (d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} , d_z^2 , $d_{x^2-y^2}$) も行い、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「 \uparrow 」や「 \downarrow 」で示しなさい。

(2) $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ は、紫外可視領域において強度の異なる 3 つの吸収帯 A ($\epsilon_{\text{max}} = 60 \sim 80 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), B ($\epsilon_{\text{max}} = \sim 2 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), C ($\epsilon_{\text{max}} = \sim 20000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) を示す。吸収帯 A, B, C がそれぞれどのような遷移に帰属されるかを、下の 6 つの中から選んで答えなさい。

配位子-金属電荷移動遷移, 金属-配位子電荷移動遷移, π - π^* 遷移, スピン許容 d-d 遷移, スピン禁制 d-d 遷移, 原子価間電荷移動遷移

(3) $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ の NH_3 配位子の一つを Cl 配位子に置換して、 $[\text{Co}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ を合成した。このとき Cl 配位子が d_z^2 軌道と d_{xz}/d_{yz} 軌道のエネルギー準位に与える影響をそれぞれ説明しなさい。ただし Cl が z 軸上にあるものとする。