

無機化学I

I - a

(1) 電子配置に関する以下の用語をそれぞれ簡潔に説明しなさい。

- (i) フントの規則 (Hund's rule)
- (ii) スピン軌道相互作用 (Spin orbit coupling)

(2) 次の(i)-(v)の原子、イオンの基底状態電子配置を例にならって示しなさい。

[例] B : $[\text{He}](2s)^2(2p)^2$

- (i) S (ii) Ti (iii) Cr (iv) Cu (v) Cu^{2+}

(3) 酸素分子 O_2 、超酸化物イオン O_2^- および過酸化物イオン O_2^{2-} の基底状態の電子配列を例にならって示しなさい (内殻は省略する)。また、このうち常磁性を示すものをすべて挙げなさい。

[例] $\text{N}_2 : (2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^4(3\sigma_g)^2$

I - b

(1) 酸および塩基に関する以下の用語をそれぞれ簡潔に説明しなさい。

- (i) ブレンステッド酸とブレンステッド塩基 (Brønsted acid and Brønsted base)
- (ii) ルイス酸とルイス塩基 (Lewis acid and Lewis base)

(2) 次の組み合わせのうち、より強い酸はどちらか。それを選んだ理由を述べなさい。

- (i) $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ と $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$
- (ii) $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ と $[\text{Ga}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$
- (iii) HClO_3 と HClO_4

(3) 次の反応におけるルイス酸およびルイス塩基はなにか。

- (i) $\text{FeCl}_3 + \text{Cl}^- \rightarrow \text{FeCl}_4^-$
- (ii) $\text{KH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KOH} + \text{H}_2$

(4) $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{O}$ は $(\text{H}_3\text{C})_2\text{O}$ よりも弱いルイス塩基である。その理由を説明しなさい。

(5) Cd, Rb, Pb, Sr, Pd の 5 種類の金属を、アルミノケイ酸塩鉱物中に存在しやすいと思われるグループと硫化物中に存在しやすいと思われるグループに分類し、その理由を簡潔に説明しなさい。

無機化学 II

II-a (i)~(v)に挙げる金属錯体に関する問いに答えなさい。また、bpy = 2,2'-bipyridine、Ph = phenyl 基である。

- (i) $\text{Ni}(\text{CO})_4$
- (ii) $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_3$
- (iii) $\text{Mo}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2$
- (iv) $\text{Pt}(\text{bpy})\text{Cl}_2$
- (v) $\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)_2\text{CH}_3$

(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のカウント方法に基づいて、それぞれの錯体の金属原子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 八面体型六配位構造を有する金属錯体 $[\text{Co}(\text{OH}_2)_2(\text{NH}_3)_4]^{3+}$ には二種類の立体異性体が考えられる。これら二つの異性体の化学構造を図示し、各々が属する点群を示しなさい。点群を考えるにあたり、水素原子は考慮しないこととする。

II-c (vi)~(viii)に挙げる鉄錯体に関する問いに答えなさい。ただし py = pyridine とする。

- (vi) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$; 八面体型六配位構造、低スピン状態
- (vii) $[\text{Fe}(\text{py})_6]^{2+}$; 八面体型六配位構造、高スピン状態
- (viii) $[\text{FeCl}_4]^{2-}$; 四面体型四配位構造、高スピン状態

(1) 結晶場理論に基づき、各々の錯体における鉄イオンの d 軌道エネルギー準位図を示しなさい。その際、それぞれの軌道準位の帰属 (d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} , $d_{x^2-y^2}$, d_{z^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「↑」や「↓」で示しなさい。

(2) (vii)と(viii)において d 軌道の結晶場分裂の仕方が異なる理由を説明しなさい。

(3) (vi)と(vii)のスピン状態が異なる理由について、配位子場分裂パラメーター、ならびにスピン対生成エネルギーの観点から説明しなさい。