

無機化学 I

[全1 ページ]

I - a

共有結合により形成する分子は、s 軌道、p 軌道、d 軌道などの混成により、その構造が決まる。例えば、 CF_4 では、C 原子($Z=6$)の電子配置が $[\text{He}](2s)^2(2p)^2$ であり、F 原子から電子を1つずつもらうので、その電子配置は $[\text{He}](2s)^2(2p)^6$ となる。そのため、 CF_4 は sp^3 混成となり、正四面体の構造となる。

(1) 1つの主量子数において、p 軌道はいくつあるのか答えなさい。また、主量子数が2の場合のp 軌道の電子分布の模式図を書きなさい。

(2) BF_3 中のB 原子はどのような電子配置をとり、それによりどのような混成軌道になるのか答えなさい。 BF_3 の分子構造についても答えなさい。B 原子は $Z=5$ となる。

(3) 1つの主量子数において、d 軌道はいくつあるのか答えなさい。d 軌道が存在する最低の主量子数と、その主量子数でのd 軌道の電子分布の模式図を書きなさい。

(4) TiCl_4 中のTi 原子はどのような電子配置をとり、それによりどのような混成軌道になるのか答えなさい。 TiCl_4 の分子構造についても答えなさい。Ti 原子は $Z=22$ となる。

(5) $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ は正四面体構造をとるのに対して、 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ は平面正方構造をとることが知られている。電子配置を基にして、その理由を答えなさい。Ni 原子は $Z=28$ となる。

I - b

以下のことがらについて知るところを述べよ。図を用いても良い。

- (1) n 型半導体と p 型半導体
- (2) X 線回折法とその利用

I - c

水 (H_2O) は、1 気圧の下で 273 K (0°C) 以下に冷却されると氷となる。この時、結晶は六方晶を示し、格子定数は $a = 0.453 \text{ nm}$ 、 $c = 0.741 \text{ nm}$ である。1 気圧 273 K の氷の密度は $0.917 \times 10^6 \text{ g/m}^3$ 、アボガドロ数 6.02×10^{23} である。以下の問いに答えよ。

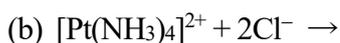
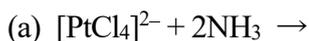
- (1) 氷の結晶の単位格子に水分子は何個含まれるか求めよ。なお、計算式を示すこと。
- (2) 四面体構造において最近接する水分子の位置を、それぞれ酸素と水素を区別して図示せよ。なお、共有結合と水素結合を示すこと。

無機化学 II

【全2ページ】

II - a 金属錯体の性質に関する以下の間に答えなさい。

(1) 次の化学反応の錯体生成物を立体構造がわかるように答えなさい。



(2) $[\text{Fe}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ (en: エチレンジアミン)には3つの異性体が考えられる。

(a) 3つの異性体の構造をすべて書きなさい。ただし、en は右図のよう
に簡略化して表記しなさい。

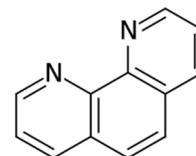
en 表記法



(b) 3つの異性体がそれぞれ単離されているとし、それぞれの化学種の赤外吸収、ラ
マン散乱、円二色性スペクトルを測定した場合、これらの異性体がどのように
同定できるか説明しなさい。

(3) $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ は493 nm にモル吸収係数 $5 \text{ L/mol}\cdot\text{cm}$ 程度の弱い吸収
を示す一方、 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ (phen: フェナントロリン)は510 nm に
モル吸収係数が $11,000 \text{ L/mol}\cdot\text{cm}$ もの極めて強い吸収を示す。

phen 構造式



(a) $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ の弱い吸収の名称を答えなさい。

(b) $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ の強い吸収の名称を答えなさい。

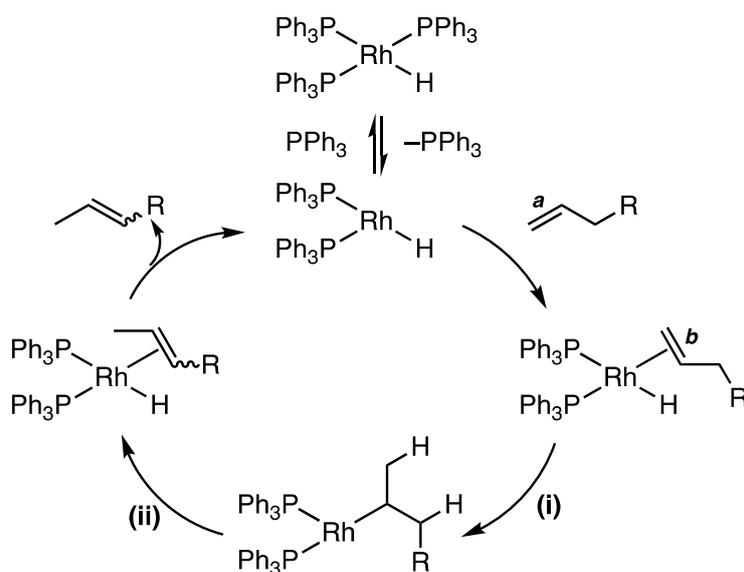
(c) $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ の吸収が弱く、 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ の吸収が強い理由を答えなさい。

(d) $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ の493 nm の吸収と比べて、対応する $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ の吸収のモル吸収
係数は大きい小さいか。理由とともに答えなさい。

II - b 金属錯体に関する以下の間に答えなさい。

- (1) $V(CO)_6$ 、 $Cr(CO)_6$ 、 $Ni(CO)_4$ について、各遷移金属の形式酸化数、および18電子則に基づく価電子数を答えなさい。
- (2) $V(CO)_6$ 、 $Cr(CO)_6$ 、 $Ni(CO)_4$ は常磁性錯体と反磁性錯体のどちらか。それぞれの錯体について理由とともに答えなさい。

II - c 以下の触媒反応について以下の間に答えなさい。(Ph = phenyl)



- (1) 反応(i), (ii)の名称を以下から選びなさい。
 トランスメタル化 酸化的付加 挿入 付加環化
 β 水素脱離 還元的脱離
- (2) 図中の2つの炭素-炭素二重結合 **a**, **b** はどちらが長い。理由とともに答えなさい。