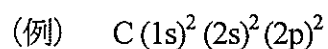


## 無機化学 I

I - a 以下の問いに答えなさい。

(1) 次の(i)~(iii)に挙げる原子またはイオンが基底状態にあるとき、それぞれの電子配置を例にならって示しなさい。



- (i)  $F^-$
- (ii) P
- (iii) Mn

(2) 次の (i), (ii) にそれぞれ示す 5 つの原子の第一イオン化エネルギーを比べた場合、第一イオン化エネルギーが最も大きいものと最も小さいものを、(i) および (ii) についてそれぞれ答えなさい。

- (i) He, Ne, Ar, Kr, Xe
- (ii) Ni, Cu, Zn, Ga, Ge

(3) 次の(i) ~ (v)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。

- (i)  $BF_3$
- (ii)  $NF_3$
- (iii)  $BF_4^-$
- (iv)  $SF_4$
- (v)  $ClF_5$

(4)  $BF_3$  の Lewis 酸性は  $BCl_3$  より小さい。その理由を説明しなさい。

I - b  $\text{N}_2$  分子と  $\text{CO}$  分子に関する以下の問いに答えなさい。

(1)  $\text{N}_2$  分子の分子軌道準位図を、原子軌道準位を使って図示しなさい。その際、各分子軌道に電子が入っているかどうか分かるように電子を「↑」や「↓」で示しなさい。

(2)  $\text{N}_2$  分子と同様に、 $\text{CO}$  分子の分子軌道準位図を図示しなさい。また、 $\text{N}_2$  分子の分子軌道準位との違いを説明しなさい。

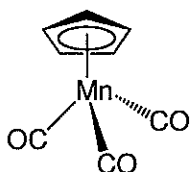
(3) 金属に  $\text{CO}$  が分子状吸着するとき炭素原子側から配位する。その理由を説明しなさい。

(4)  $\text{CO}$  の双極子モーメントは非常に小さい。その理由を説明しなさい。

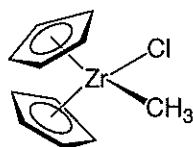
## 無機化学 II

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、錯体(ii)において Ph は phenyl 基を示す。

- (i)  $\text{Ni}(\text{CO})_4$
- (ii)  $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2$
- (iii)  $\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_3$
- (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。

(3) 錯体(ii)および(iii)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に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。

II-b 以下の(i)および(ii)に挙げる鉄錯体に関する問いに答えなさい。

- (i)  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$
- (ii)  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

(1) 結晶場理論に基づいてそれぞれの錯体の d 軌道のエネルギー準位図を図示しなさい。その際、各軌道準位の帰属( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$ ,  $d_{z^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ )を行い、どの軌道に電子が入っているかわかるように「↑」や「↓」で示しなさい。さらに、これらの錯体の磁気的性質について簡潔に答えなさい。

(2) 八面体型錯体の配位子場分裂パラメーターの大きさを $\Delta_o$ とした場合、それぞれの錯体の配位子場安定化エネルギー(LFSE)を計算しなさい。但し、スピン対生成エネルギーは考えなくてよい。

II-c 以下の問いに答えなさい。

(1) カルボニル錯体の赤外吸収スペクトルを測定すると、金属に結合した CO 配位子の C-O 結合の強さを知ることができる。遊離 CO の C-O 伸縮振動は  $2143\text{ cm}^{-1}$  であり、 $\text{Cr}(\text{CO})_6$  錯体の C-O 伸縮振動は  $2000\text{ cm}^{-1}$  に観察される。遊離 CO の C-O 伸縮振動に比べて  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  錯体の C-O 伸縮振動が低波数側に現れる理由を簡潔に説明しなさい。

(2)  $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$  錯体および  $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$  錯体における CO の C-O 伸縮振動は  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  錯体に比べてどのように観察されるか、簡潔に説明しなさい。