

無機化学 I

I - a ホウ素化合物に関する以下の問いに答えなさい。

(1) ホウ素の同族元素の原子番号は 5, 13, 31, 49, 81 である。それぞれの元素記号と基底状態の電子配置を例にならって示しなさい。

(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) BF_3 ならびに BF_4^- 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。また、これら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。

(3) BF_3 がトリメチルアミン ($\text{N}(\text{CH}_3)_3$) と反応することにより生じる化合物の分子構造を、B 原子ならびに N 原子周りの空間配置がわかるように図で示しなさい。また、この反応において、 BF_3 が Brønsted 酸、Brønsted 塩基、Lewis 酸、Lewis 塩基のうちどれとして働いているかを答えなさい。

(4) ボラン (BH_3) の二量体であるジボラン (B_2H_6) 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。また、ジボランが属する点群についても答えなさい。

(5) ホウ素の水素化物は特徴的な結合により様々なクラスター化合物を形成する。その理由について簡潔に説明しなさい。

I - b 結晶格子に関する以下の問いに答えなさい。

(1) 結晶格子の最密充填構造には、立方最密充填構造と六方最密充填構造がある。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。

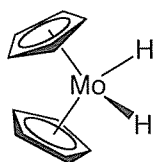
(2) 塩化ナトリウム (NaCl) 型構造では、陰イオン種のとる立方最密充填構造の内部の空孔に陽イオン種が入っているとみなせる。塩化ナトリウム型構造における陽イオン種の配位数を答えなさい。

(3) 4回回転対称性や6回回転対称性をもつ結晶格子はあっても、5回回転対称性をもつ結晶格子は存在しない。その理由について簡潔に説明しなさい。

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、Ph は phenyl 基である。

- (i) $\text{Co}(\text{CN})_3(\text{NH}_3)_3$
- (ii) $\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2$
- (iii) $\text{V}(\text{CO})_6$
- (iv) $\text{RuCl}(\text{CO})\text{H}(\text{PPh}_3)_3$
- (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(i)および(ii)について、全ての立体異性体の分子構造を図示しなさい。

(4) 錯体(iii)の磁氣的性質および反応性について、簡潔に説明しなさい。

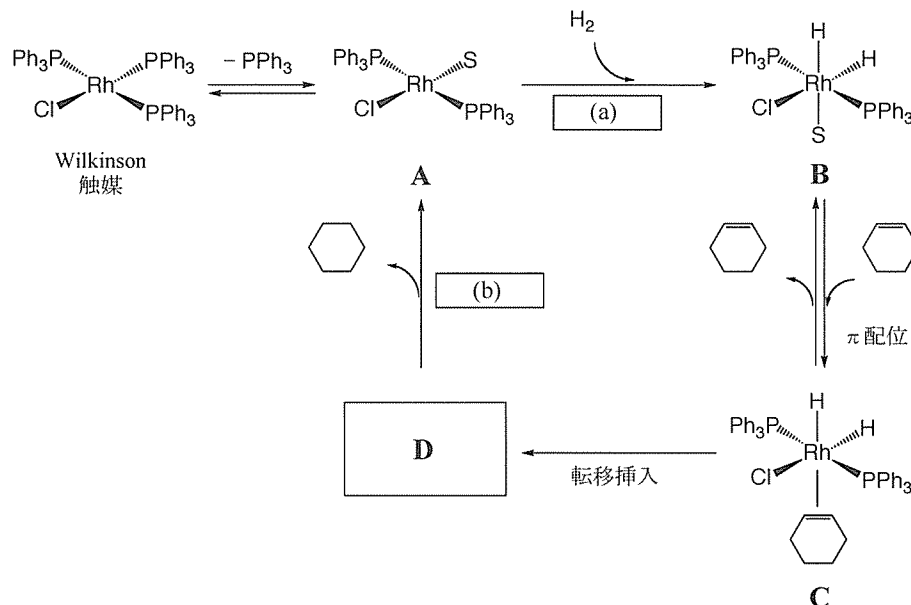
Ⅱ－b 錯体の色に関する以下の問いに答えなさい。

(1) コバルト錯体(i) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ および(ii) $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ に関して、結晶場理論に基づいて中心金属イオンの 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_{zx} , d_z , $d_{x^2-y^2}$) 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「↑」や「↓」で示しなさい。さらに、これらのコバルト錯体が異なる色を呈する理由について、簡潔に説明しなさい。

(2) ニッケル錯体(iii) $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ および(iv) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ は異なる色を呈する。この違いが生じる理由について簡潔に説明しなさい。

(3) 過マンガン酸イオン ($[\text{MnO}_4^-]$) 水溶液は濃い赤紫色を呈する。この理由について簡潔に説明しなさい。

II-c Wilkinson 触媒によるシクロヘキセンの水素化の触媒サイクルを図に示す。これに関する以下の問いに答えなさい。なお、図中の **S** は溶媒(solvent)、**Ph** は phenyl 基を表す。



(1) 触媒サイクル中の素反応(a)および(b)の一般的な呼称をそれぞれ答えなさい。また、触媒サイクル中の中間体(D)を図示しなさい。なお、中間体(D)は18電子則を満たすものとする。

(2) 中間体(A)および(C)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) Wilkinson 触媒を用いて下記の物質(carvone)の水素化反応を行う場合、どのような生成物が得られるか図示しなさい。なお、立体異性体は考慮しなくてよい。

