

## 無機化学 I

## I - a

等核二原子分子である窒素分子( $\text{N}=\text{N}$ )と酸素分子( $\text{O}=\text{O}$ )に関する、次の問いに答えよ。

(1) 窒素原子と酸素原子の原子軌道のダイアグラムを書きなさい。電子はスピンを考慮して、 $\uparrow\downarrow$ の矢印で書きなさい。

(2) 原子軌道の重なりによる、結合性の  $\sigma$  軌道と  $\pi$  軌道と、反結合性の  $\sigma^*$  軌道と  $\pi^*$  軌道について説明しなさい。

(3) 窒素分子と酸素分子の分子軌道のダイアグラムを書きなさい。

(4) 窒素分子が三重結合なのに対して、酸素分子が二重結合で表される理由を答えなさい。

(5) 常磁性を示すのは、窒素分子か酸素分子か、理由と共に答えなさい。

(6) 陽イオン化すると窒素分子は結合距離が長くなるのに対して、酸素分子では短くなる。その理由を答えなさい。

## I - b

$\text{NaCl}$  構造において、次の問いに答えよ。

(1) ある陰イオンは最近接の6つの陽イオンと接しているとみなされる。その陰イオンが最も近い距離にある陰イオンとも接しているとき、陽イオンの半径  $r$  と陰イオンの半径  $R$  の比  $r/R$  を求めよ。有効数字を2桁とする。

(2)  $\text{NaF}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaBr}$  について、融点の高いものから順番に不等号を用いて並べ、その順番になる理由を述べよ。

(3)  $\text{KCl}$  と  $\text{NaCl}$  はどちらも面心立方格子の結晶を作る。その粉末 X 線回折パターンを測定すると(200)面からの回折線は、それぞれ異なる角度  $\theta$  の位置に出る。その理由を述べよ。ここで格子定数は、 $\text{NaCl}$  は  $5.63 \text{ \AA}$ 、 $\text{KCl}$  は  $6.28 \text{ \AA}$  である。

(4) 粉末 X 線回折パターンを測定すると(111)面からの回折線は、 $\text{KCl}$  では  $\text{NaCl}$  と異なり観測されない。その理由を述べよ。

(終わり)

無機化学 II
---------

【全2ページ】

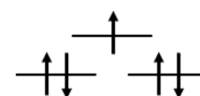
II - a 次の文章を読み、以下の間に答えなさい。

$\text{Fe}^{2+}$ イオンはその d 電子数に由来した興味深い温度に依存した物性を示す。 $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (2-pic: 2-ピコリルアミン、下左図) は、室温で  $5 \mu_{\text{B}}$  程度の有効磁気モーメントを呈する常磁性であるが、110 K 程度まで冷却すると反磁性に転移する。一方、 $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS}-N)_2]^{2+}$  (phen: フェナントロリン、下右図; NCS-N: N 原子が Fe に配位) でも 110 K 程度で同様の転移が生じるが、 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$  や  $[\text{FeI}_2(\text{phen})_2]$  ではこの転移が生じない。



- (1) この転移の名称を書きなさい。
- (2) Fe 周囲に八面体配位子場を仮定して、室温における  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  中の Fe 3d 軌道の電子配置を、右図を参考にして書きなさい。
- (3) 同様に八面体配位子場の仮定の下、低温 (<110 K) における  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  中の Fe 3d 軌道の電子配置を書きなさい。
- (4) この転移は 1 次転移か 2 次転移か、簡潔に理由を付して答えなさい。
- (5)  $\text{Fe}^{2+}$  自由イオンの有効磁気モーメントは、 $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  の室温での Fe の有効磁気モーメントより大きいか小さいか、簡潔に理由を付して答えなさい。
- (6)  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$  と  $[\text{FeI}_2(\text{phen})_2]$  の不対電子数は互いに異なることが知られている。 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$  と  $[\text{FeI}_2(\text{phen})_2]$  の  $\text{Fe}^{2+}$  の不対電子数をそれぞれ答えなさい。
- (7) NCS-N, phen, 2-pic,  $\text{I}^-$  の 4 つの配位子の分光化学系列を、結晶場分裂の小さい順に並べて答えなさい。

電子配置表記例

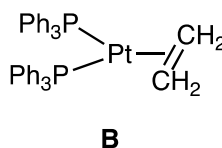
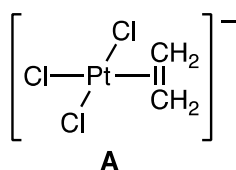


II - b 金属錯体に関する以下の問に答えなさい。(Ph = phenyl)

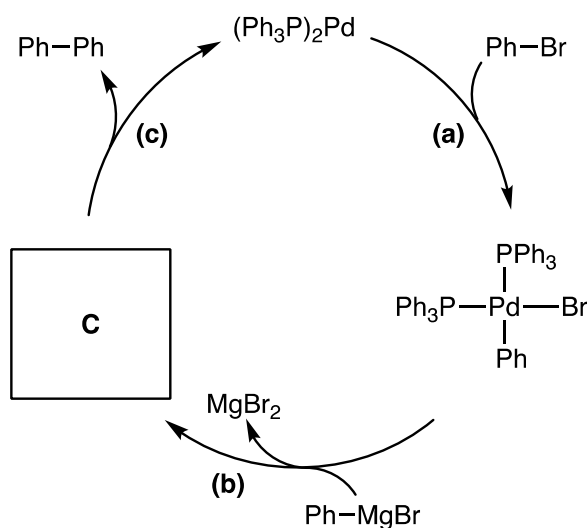
(1) 以下の錯体を、立体構造が分かるように書きなさい。また、各遷移金属の形式酸化数、および 18 電子則に基づく価電子数を答えなさい。



(2) 以下の白金錯体において、エチレン配位子の炭素炭素二重結合の距離は、**A**: 1.35 Å、**B**: 1.43 Å である。**A** と比較して **B** の炭素炭素距離が長くなる理由を説明しなさい。



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



(1) 反応(a),(b),(c)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

$\beta$  水素脱離

還元的脱離

(2) 錯体 **C** の構造を書きなさい。

(終わり)