

無機化学I

I-a 酸・塩基に関する次の問いに答えなさい。

(1) 以下の文中の空欄 **ア** ~ **セ** にあてはまる語句を、下にあげる語句群の中から選びなさい。同じ語句を複数回用いてもよい。

Brønsted-Lowry の定義では、**ア** は **イ** を受容するもの、**ウ** は **エ** を供与するものである。Lewis の定義によれば、**オ** は **カ** を受容するもの、**キ** は **ク** を供与するものである。

酸・塩基は、HSAB 原理を用いて分類することができる。例えば、イオン半径が小さいわりに高い正電荷を帯びており、かつ分極しにくいものは **ケ** い酸と呼ばれる。この定義によれば、ヨウ化物イオン (I^-) は **コ** い **サ** に分類される。また、リチウムイオン (Li^+) は **シ** い **ス** に分類される。**ケ** い酸は **セ** い塩基と安定な化合物をつくる傾向にある。

【語句】酸、塩基、酸化剤、還元剤、プロトン、水酸化物イオン、電子対、不対電子、高、低、かた、やわらか、強、弱

(2) 水 (H_2O) は、Brønsted-Lowry 酸としても Brønsted-Lowry 塩基としても働く。この性質について、具体的な反応例をあげて簡潔に説明しなさい。

I-b 希ガスに関する次の問いに答えなさい。

(1) ヘリウム原子 (He)、アルゴン原子 (Ar)、およびクリプトン原子 (Kr) の基底状態の電子配置を下の例にならってそれぞれ示しなさい。



(2) キセノン (Xe) のフッ化物である XeF_2 および XeF_4 の構造を図示しなさい。また、それぞれの構造をとる理由を VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion) 理論を用いて説明しなさい。

I-c 塩素のオキソ酸に関する次の問いに答えなさい。

(1) 亜塩素酸イオン (ClO_2^-) および過塩素酸イオン (ClO_4^-) の塩素原子がもつ非共有電子対の数を答えなさい。非共有電子対をもたない場合はなしと答えなさい。

(2) 塩素の4つのオキソ酸 (次亜塩素酸 ($HClO$)、亜塩素酸 ($HClO_2$)、塩素酸 ($HClO_3$)、過塩素酸 ($HClO_4$)) を酸性度の強い順に左から並べなさい。

無機化学Ⅱ

Ⅱ-a 以下の(i) ~ (vii)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、acac = acetylacetonate, en = $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, py = pyridine である。

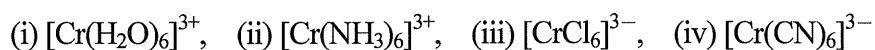
- (i) $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$
- (ii) $\text{Cr}(\text{acac})_3$
- (iii) $\text{CoCl}_3(\text{py})_3$
- (iv) $[\text{FeCl}_4]^{2-}$
- (v) $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$
- (vi) $\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3$
- (vii) $\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$

(1) (i) ~ (vii)に挙げた錯体の金属中心の形式酸化数と d 電子数をそれぞれ答えなさい。

(2) (iii)に挙げた錯体の分子構造を図示しなさい。幾何異性体が存在する場合には全ての幾何異性体を答えること。

Ⅱ-b 以下の問いに答えなさい。

(1) 八面体型錯体の結晶場分裂の大きさを Δ_0 とした場合、次の(i) ~ (iv)に挙げる錯体を Δ_0 が大きいものから順に並べなさい。



(2) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 錯体の d 軌道分裂図を電子配置と共に図示しなさい。また、この錯体の結晶場安定化エネルギーを、 Δ_0 を用いて表しなさい。

(3) $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ および $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ の磁気モーメントがそれぞれ $0\mu_B$ と $3.32\mu_B$ であるとき、それぞれの錯体の d 軌道分裂図を電子配置と共に図示しなさい。

(4) Cu^+ イオンを含む水溶液が一般的に無色であるのに対して、 Cu^{2+} イオンを含む水溶液は青色を呈する。また、 Mn^{2+} イオンを含む水溶液がほとんど無色であるのに対して、 Mn^{3+} イオンを含む水溶液は濃い赤紫色を呈する。これらの理由をそれぞれ簡潔に説明しなさい。

II-c 以下の問いに答えなさい。

(1) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ は三角両錐型構造を持つ。 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の5つのCO配位子のうち、等価な環境にある配位子がどれであるかを図を使って示しなさい。

(2) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の ^{13}C NMR スペクトルは、1本の ^{13}C シグナルのみを示す。このことは $\text{Fe}(\text{CO})_5$ がどのような性質を持つことを示しているか、簡潔に説明しなさい。

II-d 以下の問いに答えなさい。なお、Ph = phenyl, Me = methyl である。

(1) 常温、常圧条件で $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ と1当量のヨードベンゼンを反応させることで生じる有機パラジウム錯体を答えなさい。また、このような反応は一般的に何と呼ばれるか答えなさい。

(2) ジエチル錯体 $\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2$ は、 70°C で熱分解して3種類の有機物が生じた。3種類の有機物のうち、2種類の有機物が主生成物として等モル量生じ、1種類の有機物が副生成物として生じた。生成した3種類の有機物の炭素数はそれぞれ4以下である。また、 PMe_2Ph 配位子の分解は起こっていない。生成した3種類の有機物が何かを予想し、答えなさい。