

無機化学I

I - a 以下の問いに答えなさい。

(1) 以下にあげる(i)~(v)の分子の構造を VSEPR (valence-shell electron pair repulsion) モデルに基づいて考え、それぞれの分子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) SF₆
- (ii) SF₄
- (iii) BF₃
- (iv) NH₃
- (v) PCl₅

(2) ジボラン (B₂H₆) は、ボラン (BH₃) の二量体である。以下の(i)と(ii)の問いに答えなさい。

- (i) ジボランの分子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。
- (ii) ジボランが電子不足分子と呼ばれることについて結合の観点から説明しなさい。

(3) 以下にあげる(i)~(iii)の反応における2つの原料のうち、酸として働いているものをそれぞれ選びなさい。また、それが Brønsted-Lowry 酸と Lewis 酸のどちらであるか答えなさい。

- (i) $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$
- (ii) $(\text{CH}_3)_3\text{B} + \text{NH}_3 \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{BNH}_3$
- (iii) $\text{Cl}^- + \text{SnCl}_2 \rightarrow \text{SnCl}_3^-$

I - b 基底状態にある酸素分子 (O₂) と一酸化窒素分子 (NO) に関する以下の問いに答えなさい。

(1) 酸素分子と一酸化窒素分子は不対電子をそれぞれいくつ持っているか答えなさい。不対電子がない場合は、なしと答えなさい。

(2) 一酸化窒素分子から電子を1つ取り除くと NO⁺になる。この時、窒素原子と酸素原子の間の結合次数および結合距離がどのように変化するか答えなさい。またその理由を簡潔に答えなさい。

(3) 酸素分子に電子を1つ加えると O₂⁻になる。この時、酸素原子間の結合次数および結合距離がどのように変化するか答えなさい。またその理由を簡潔に答えなさい。

(4) 酸素分子を原料として用いてオゾンを発生させる方法を1つ答えなさい。

無機化学Ⅱ

次の設問について答えなさい。

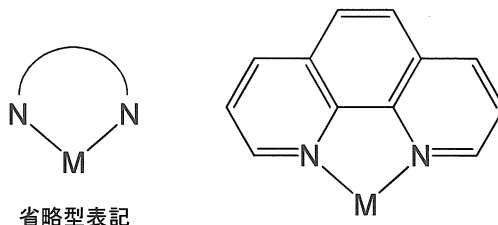
Ⅱ-a

(1) 以下の(i)~(iii)にあげる遷移金属イオンが八面体結晶場に置かれたとき、基底状態としてとり得る電子配置をd軌道準位図中にそれぞれ図示しなさい。なお、高スピン状態と低スピン状態が考えられる場合には両方を図示すること。1種類の電子配置しかとり得ない場合は、その電子配置についてのみ答えること。また、回答した電子配置それぞれについて、スピンのみ (spin-only) の磁気モーメントの値をボーア磁子単位で答えなさい。数値を回答する際には計算過程を示し、有効数字2桁で答えなさい。必要であれば次の数値を利用しなさい ($\sqrt{2} = 1.41$, $\sqrt{3} = 1.73$, $\sqrt{5} = 2.24$, $\sqrt{7} = 2.65$)。

- (i) Cr^{3+}
- (ii) Mn^{2+}
- (iii) Fe^{2+}

(2) $[\text{CoCl}_2(\text{phen})_2]^+$ 錯体の異性体を立体構造がわかるように全て示しなさい (phen = 1,10-phenanthroline)。なお、phen 配位子は以下に示す例のように省略して図示してよいこととする。また、それぞれの異性体同士の関係を簡潔に説明しなさい。

【例】(Mは中心金属イオン)



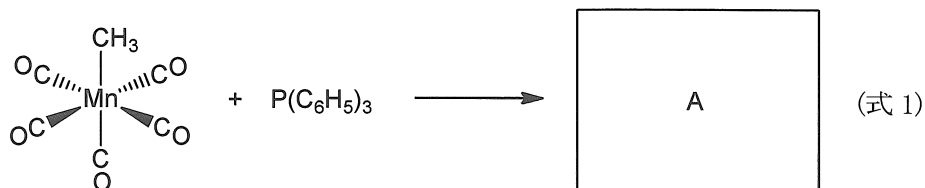
(3) $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ 錯体では、6つの配位結合における結合距離は等しくなく、2つの配位結合距離は他の4つの配位結合距離よりも長い。この錯体のd軌道準位図を図示しなさい。

Ⅱ-b

(1) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 錯体について以下の問い(i)と(ii)に答えなさい。

- (i) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 錯体におけるCr原子のd電子数と形式酸化数を答えなさい。
- (ii) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 錯体における一酸化炭素配位子とCr原子との間の配位結合について、重要な軌道相互作用を図示しながら簡潔に説明しなさい。

(2) $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$ と $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ の反応では、単核アシル Mn 錯体 **A** が生じる (式 1)。アシル Mn 錯体 **A** は 6 配位構造をとっており、cis-異性体として得られることがわかっている。以下の問い(i)と(ii)に答えなさい。



- (i) アシル Mn 錯体 **A** の分子構造を立体構造がわかるように図示しなさい。
- (ii) アシル Mn 錯体 **A** が生成する機構を推定し、簡潔に説明しなさい。説明する際には、以下の語句を全て用いること。

【語句】 配位飽和、移動挿入、cis