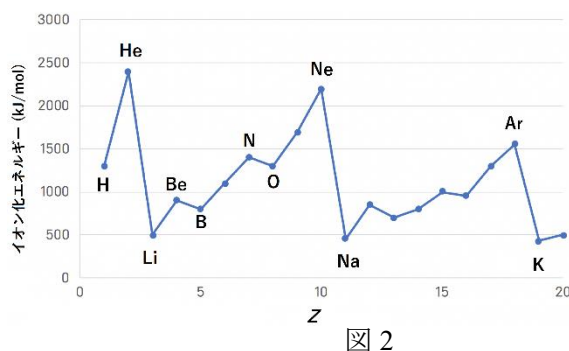
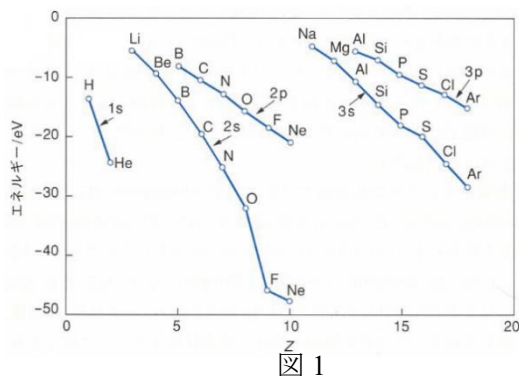


「無機化学演習」 学期末試験問題

【注意】 解答にあたっては、結論に至る「考えの筋道」を明快に記すよう特に留意すること。

問1 以下の問いに答えよ。

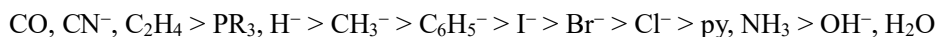
- (1) 原子価オービタルのエネルギー (図1) と第一イオン化エネルギー (図2) を以下に示した。次の (a) ~ (c) の問いに答えよ。



- (a) 同一周期の元素に限ると、原子価オービタルのエネルギーは全般的に右下がりの傾向を示している。これはどのように理解できるのか、有効核電荷に言及して説明せよ。なお、有効核電荷とはどのようなものかについても記述せよ。
- (b) 主量子数が同じ 2s オービタルと 2p オービタルでは、なぜ 2p オービタルの方が高いエネルギー準位にあるのか、動径分布関数に言及して説明せよ。
- (c) B と O の第一イオン化エネルギーは、それぞれ一つ前の Be と N に比べて減少している。B と Be、O と N のそれぞれの場合について、このような傾向を示す理由を電子配置を示しつつ説明せよ。
- (2) H_3^+ および H_3^- では、三員環構造と直線構造のどちらが安定な構造となるか？分子オービタルの定性的なエネルギー準位図と原子オービタルの重なりの様子を模式的に示して説明せよ。

問2 以下の問いに答えよ。

- (1) トランス効果とは何か、簡潔に説明せよ。
- (2) ロシアの化学者 Il'ya Il'ich Chernyaev は、平面四配位の Pt(II) 錯体を用いて様々な配位子の置換反応を調べることにより以下のトランス効果の序列を確立した。



この序列には以下の①, ②の傾向が含まれている。

- ① H^- , PR_3 , CH_3^- などの強い σ 供与性配位子は大きなトランス効果を示す
 ② CO , CN^- , C_2H_4 などの強い π 受容性配位子は大きなトランス効果を示す

金属-配位子間のオービタル相互作用にもとづいて、これらの傾向が生じる理由を説明せよ。

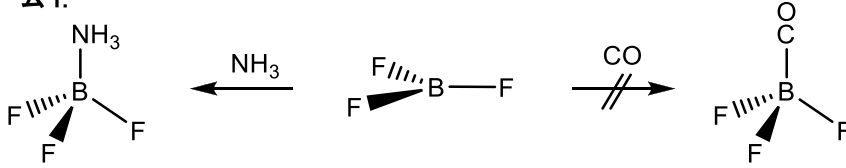
- (3) 平面四配位のアニオン性白金錯体 $K[PtCl_3(\eta^2-C_2H_4)]$ を水に溶かし、1.2 当量のアンモニアを加えると、中性の白金錯体 **A** が定量的に得られた。錯体 **A** の構造式を記し、生成機構を説明せよ。

(裏面に続く)

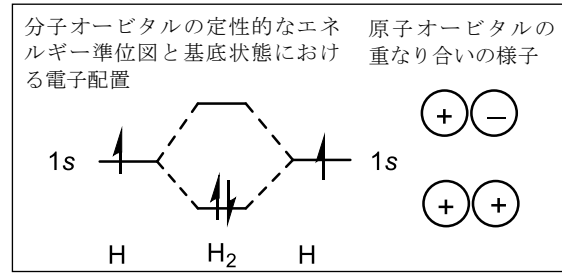
問3 以下の問いに答えよ。

- (1) 典型的なルイス酸である BF_3 の化学反応性の例をスキーム1に示す。スキーム1から NH_3 と CO の BF_3 に対する電子供与性についてどのようなことがいえるかを記せ。

スキーム1.



- (2) NH_3 と CO とはいずれも遷移金属と結合を形成することが知られている。遷移金属- NH_3 結合と遷移金属- CO 結合の各々について、遷移金属のどのオービタルと配位子のどのオービタルとがどのように相互作用して形成されているかを右の例にならって示したうえで、文章で説明せよ。



- (3) (1), (2)をふまえ、遷移金属- NH_3 結合および遷移金属- CO 結合の結合エネルギーの大きさと中心金属の電子密度との関係を記せ。
- (4) 以下の (a) ~ (c) に示す2通りの化合物を比較すると、IR スペクトルにおける、 ν_{CO} の値が大きいのはどちらか。また、炭素-酸素結合長が長いのはどちらか。判断の根拠とともに記せ。
- (a) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ と $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$ (b) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ と $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{NH}_3)$ (c) $\text{W}(\text{CO})_5(\text{PMe}_3)$ と $\text{W}(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)$

元素の周期表

族 周期	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	57~71 ランタノイド	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	89~103 アクチノイド	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og
			ランタノイド (57~71)	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
			アクチノイド (89~103)	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr