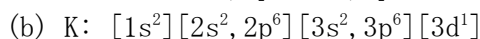
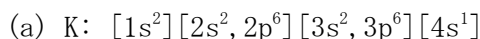


「無機化学演習」 学期末試験問題

【注意】 解答にあたっては、「考えの筋道」(どのような思考過程を経て結論に至ったのか)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) カリウム K の電子配置に関して、以下の二つの可能性を考える。



どちらの電子配置の方が安定であるのか、遮蔽効果と有効核電荷に言及して解答せよ。この際、遮蔽や有効核電荷がどのようなものであるかについても説明せよ

(2) AsF_5 (図1) に関する以下の問いに答えよ。

(i) AsF_5 の5つの As-F 結合は、結合の長さから二つのグループに分類できる。より長い結合に分類される As-F 結合を全て答えよ。(F 上の上付きを明確に示して解答すること)

(ii) 一見 AsF_5 のヒ素周りは、オクテット則を満たしていない。しかし、F-As-F 間に形成される三中心四電子結合を考慮することで、As 周りがオクテット則を満たしていることを説明できる。F-As-F 間に形成される三中心四電子結合について、分子軌道の定性的なエネルギー準位図と原子軌道の重なりの様子を示し、As 周りがオクテット則を満たしていることを説明せよ。

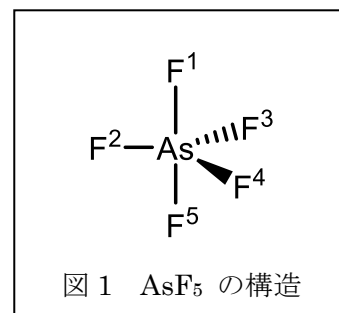


図1 AsF_5 の構造

問2 遷移金属錯体に関する以下の問いに答えよ。

(1) 以下の金属錯体の立体構造を記せ。

- ① トリヒドリドトリス (トリフェニルホスフィン) イリジウム(III)
- ② テトラシアノ白金(II)酸イオン
- ③ Λ -トリス(エチレンジアミン)コバルト(III)
- ④ $[NiH_4]^{4-}$

(2) 正八面体型錯体 $[M(NH_3)_6]^{2+}$ ($M = Fe, Co, Ni$) について、以下の問いに答えよ。

(a) $[M(NH_3)_6]^{2+}$ の分子軌道のうち、 $M-NH_3$ 結合に関して結合性であるものを全て挙げ、それぞれの軌道の概形を図示せよ。

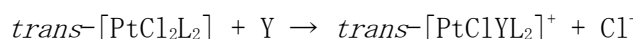
(b) $[M(NH_3)_6]^{2+}$ ($M = Fe, Co, Ni$) のそれぞれがもつ結晶場安定化エネルギーとして適切なものを次の中から選べ。

$$0, -0.4\Delta_{oct}, -0.6\Delta_{oct}, -0.8\Delta_{oct}, -1.0\Delta_{oct}, -1.2\Delta_{oct}$$

(c) $[M(NH_3)_6]^{2+}$ ($M = Fe, Co, Ni$) のうち、次の解離反応を最も起こしやすいと考えられるものはどれか。根拠とともに答えよ。



(3) 水溶液中での下式の配位子置換反応について、(A)~(C) の実験結果が得られた。



- (A) 反応速度が二項からなる速度式に従う: $rate = k_1[PtCl_2L_2] + k_2[PtCl_2L_2][Y]$
- (B) 反応の活性化エントロピーが絶対値の大きな負の値である。
- (C) Y の種類によらず、trans 体の出発錯体から常に trans 体の生成物が得られた。

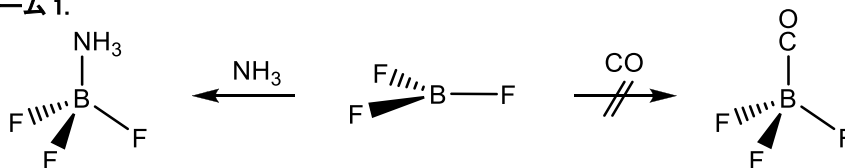
(A)、(B)、(C)それぞれの結果から反応機構について推定されることを述べよ。

(裏面に続く)

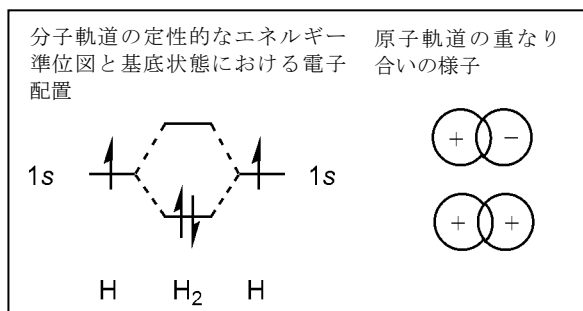
問3 以下の問いに答えよ。

- (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 結合と遷移金属- CO 結合の結合エネルギーと中心金属の酸化状態との関係を記せ。
- (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} の値が低いのはどちらか。また、金属-炭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 ラネ	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 アク	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