

(無機化学の問題文は3ページ目以降にあります。解答は、それぞれの問題用紙に記述すること。)

Periodic table of the elements and their relative atomic masses (adapted from IUPAC 1991 values)

1 IA IA																2 IIA IIA		3 IIIB IIIB		4 IVB IVB		5 VB VB		6 VIA VIA		7 VIIA VIIA		8 VIII VIII		9 VIII VIII		10 VIIIB VIIIB		11 IB IB		12 IIB IIB		13 IIIB IIIA		14 IVB IVA		15 VB VA		16 VIB VIA		17 VIIB VIIA		18 O 0	
1 H 1.008																																												2 He 4.003					
3 Li 6.941																4 Be 9.012																				5 B 10.811		6 C 12.011		7 N 14.007		8 O 15.999		9 F 18.998		10 Ne 20.180			
11 Na 22.990																12 Mg 24.305																						13 Al 26.982		14 Si 28.086		15 P 30.974		16 S 32.066		17 Cl 35.453		18 Ar 39.948	
19 K 39.098																20 Ca 40.078		21 Sc 44.956		22 Ti 47.88		23 V 50.942		24 Cr 51.996		25 Mn 54.938		26 Fe 55.847		27 Co 58.933		28 Ni 58.693		29 Cu 63.546		30 Zn 65.39		31 Ga 69.723		32 Ge 72.61		33 As 74.922		34 Se 78.96		35 Br 79.904		36 Kr 83.80	
37 Rb 85.468																38 Sr 87.62		39 Y 88.906		40 Zr 91.224		41 Nb 92.906		42 Mo 95.94		43 Tc (97.907)		44 Ru 101.07		45 Rh 102.906		46 Pd 106.42		47 Ag 107.868		48 Cd 112.411		49 In 114.818		50 Sn 118.710		51 Sb 121.757		52 Te 127.60		53 I 126.904		54 Xe 131.29	
55 Cs 132.905																56 Ba 137.327		57-71 La-Lu		72 Hf 178.49		73 Ta 180.948		74 W 183.84		75 Re 186.207		76 Os 190.23		77 Ir 192.22		78 Pt 195.08		79 Au 196.967		80 Hg 200.59		81 Tl 204.383		82 Pb 207.2		83 Bi 208.980		84 Po (208.982)		85 At (209.987)		86 Rn (222.018)	
87 Fr (223.020)																88 Ra 226.025				104 Db (261.11)		105 JI (262.114)		106 Rf (263.118)		107 Bh (262.12)		108 Hh (265)		109 Mt (265)																			
57 La 138.906																58 Ce 140.115		59 Pr 140.908		60 Nd 144.24		61 Pm (144.913)		62 Sm 150.36		63 Eu 151.965		64 Gd 157.25		65 Tb 158.925		66 Dy 162.50		67 Ho 164.93		68 Er 167.26		69 Tm 168.934		70 Yb 173.04		71 Lu 174.967							
89 Ac 227.028																90 Th 232.038		91 Pa 231.036		92 U 238.029		93 Np 237.048		94 Pu (244.064)		95 Am (243.061)		96 Cm (247.070)		97 Bk (247.070)		98 Cf (251.080)		99 Es (252.083)		100 Fm (257.095)		101 Md (258.10)		102 No (259.101)		103 Lr (262.11)							

指標表

$D_{2h}$	$E$	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	$i$	$\alpha(xy)$	$\alpha(xz)$	$\alpha(yz)$	$h=8$	
									$R_x$	$R_y$
$A_g$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
$B_{1g}$	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	$R_x$	$xy$
$B_{2g}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	$R_y$	$zx$
$B_{3g}$	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	$R_z$	$yz$
$A_u$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
$B_{1u}$	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	$z$	
$B_{2u}$	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	$y$	
$B_{3u}$	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	$x$	

$D_{3h}$	$E$	$2C_3$	$3C_2$	$\sigma_h$	$2S_3$	$3\sigma_v$	$h=12$			
							$R_x$	$(x, y)$	$z$	$(R_x, R_y)$
$A_1'$	1	1	1	1	1	1				
$A_2'$	1	1	-1	1	1	-1	$R_x$	$(x, y)$		$x^2+y^2, z^2$
$E'$	2	-1	0	2	-1	0	$(x, y)$	$(x, y)$		$(x^2-y^2, xy)$
$A_1''$	1	1	1	-1	-1	-1			$z$	
$A_2''$	1	1	-1	-1	-1	1	$z$	$(R_x, R_y)$	$(R_x, R_y)$	$(zx, yz)$
$E''$	2	-1	0	-2	1	0	$(R_x, R_y)$	$(R_x, R_y)$	$(R_x, R_y)$	$(zx, yz)$

$D_{4h}$	$E$	$2C_4$	$C_2$	$2C_2'$	$2C_2''$	$i$	$2S_4$	$\sigma_h$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	$h=16$	
											$R_x$	$(R_x, R_y)$
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2, z^2$
$A_{2g}$	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	$R_x$	
$B_{1g}$	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1		$x^2-y^2$
$B_{2g}$	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	$(R_x, R_y)$	$xy$
$E_g$	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	$(R_x, R_y)$	$(zx, yz)$
$A_{1u}$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
$A_{2u}$	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	$z$	
$B_{1u}$	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1		
$B_{2u}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
$E_u$	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0	$(x, y)$	



問1. 以下の問に答えよ。

【1-A】 7つの結晶系の内、三斜晶および単斜晶について、軸  $(a, b, c)$  の長さの関係、軸のなす角度  $(\alpha, \beta, \gamma)$  の関係を説明せよ。

【1-B】 同一半径  $r$  の球（剛体球）で、格子点上の球と球が接するように単純立方格子を形成した場合、この単純立方格子中の体心の位置にちょうど入る球の半径  $r_0$  を  $r$  を用いて表せ。 $r$  の係数の有効数字は3桁で答えよ。

【1-C】 塩化セシウム型構造の単位格子をカチオンとアニオンを区別して図示せよ。また、この構造でのカチオンとアニオンのそれぞれの配位数を答えよ。

【1-D】 塩化セシウム型構造のマードルング定数を、中心イオンから第二近接イオンまでを考慮して求めよ。ただし、軸の長さの関係は、 $a=b=c=A$ 、また、軸のなす角度の関係は、 $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$  とする。なお、有効数字3桁で答えよ。

問2. ブレンステッド酸に関する以下の問に答えよ。

【2-A】 アクア酸, ヒドロキシ酸, オキソ酸とはどのような酸のことか, 各々の違いが分かるように説明せよ。

【2-B】 単核オキソ酸の強度は, Pauling が提出した次の2つの経験則にまとめられる。

(i)  $O_pE(OH)_q$  で表されるオキソ酸では  $pK_a \approx 8 - 5p$

(ii) 多塩基酸 ( $q > 1$  の酸) の逐次酸解離の  $pK_a$  値は, ひき続いてプロトン解離が1回起こるごとに5単位ずつ増加する。

ホウ酸, 過塩素酸, 硝酸, リン酸, 炭酸の立体構造を書き, それぞれの酸の  $pK_a$  値を Pauling の経験則を用いて推定せよ。ただし, 多塩基酸については, すべての  $pK_a$  値を答えるものとする。

【2-C】 水溶液中で, どのような酸が強酸および弱酸に分類されるか説明せよ。また, その定義により, ホウ酸, 過塩素酸, 硝酸, リン酸, 炭酸が, どちらに分類されるか示せ。

【2-D】 ホウ酸, 過塩素酸, 硝酸, リン酸, 炭酸の中心原子の酸化数をそれぞれ記せ。

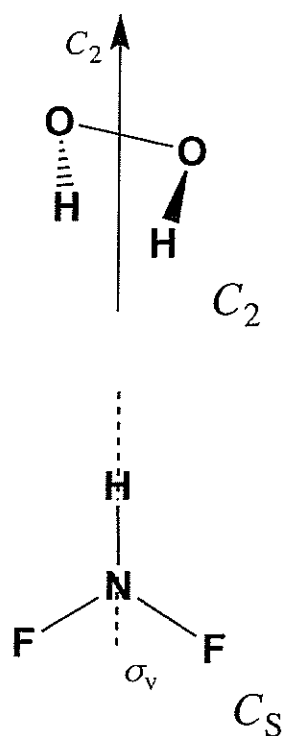
問3.  $\text{SO}_3$  (1),  $\text{SO}_3^{2-}$  (2),  $\text{SO}_2$  (3) に関する以下の問に答えよ。

【3-A】1つの分子またはイオンにおいて、エネルギーが最も低いルイス構造は、原子上の形式電荷が最も少なく、電気陰性度の大きい原子に負の形式電荷が、電気陰性度の小さい原子に正の形式電荷が割り当てられるような構造である。1~3の分子またはイオンについて、最もエネルギーが低いと考えられるルイス構造を記せ。また、そのルイス構造に共鳴構造が考えられる場合には、全て記すこと。

【3-B】1~3の分子またはイオンの立体構造（八面体形、平面四角形など）を、原子価殻電子対反発モデル（VSEPRモデル）から推定せよ。また、その理由も簡潔に記せ。

【3-C】1~3の分子またはイオンの立体構造を図示し、例にならってその図に対称要素を書き込め。また、1~3が属する点群として適切なものを別紙に掲げた指標表の中から選び、シェーンフリースの記号（例えば  $C_2$ ）で答えよ。解答スペースが不足する場合は、この用紙の裏面にも記述してよい。

例



問4. 以下の間に答えよ。

【4-A】 次の3つの化合物の名称を記せ（日本語でも英語でも構わない）。

(a)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  (錯体1), (b) *trans*- $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4](\text{HSO}_4)$  (錯体2), (c)  $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$  (錯体3)

【4-B】 上の問に示した錯体1~3の紫外可視吸収スペクトルを測定したところ、最も低波数側の吸収帯が  $21000\text{ cm}^{-1}$ ,  $18700\text{ cm}^{-1}$ ,  $15900\text{ cm}^{-1}$  のいずれかの位置に観測された。それぞれの吸収帯は錯体1~3のどれに対応するか、その理由とともに記せ。

【4-C】  $T_d$ 点群の対称性を持つ遷移金属錯体  $[\text{ML}_4]$  において、中心金属原子Mの3d軌道 ( $3d_{z^2}$ ,  $3d_{x^2-y^2}$ ,  $3d_{xy}$ ,  $3d_{yz}$ ,  $3d_{zx}$ ) は、 $T_d$ 点群の指標表に記載された既約表現とどのように対応しているか答えよ。

【4-D】 気相中における遷移金属原子の自由イオンのd軌道は5重に縮退しているが、遷移金属イオンが四面体配位子場や八面体配位子場に置かれると、d軌道は対応する配位子場分裂を生じる。次の(a)~(e)の5種類の錯イオンのd電子配置、配位子場安定化エネルギー (LFSE) の大きさ (絶対値)、および有効磁気モーメント ( $\mu_{\text{eff}}$ ) の推定値を例にならって記せ。

例： 電子配置： $t_{2g}^1$ ;  $\text{LFSE} = 0.4 \Delta_0$ ;  $\mu_{\text{eff}} = \sqrt{3} \mu_B$

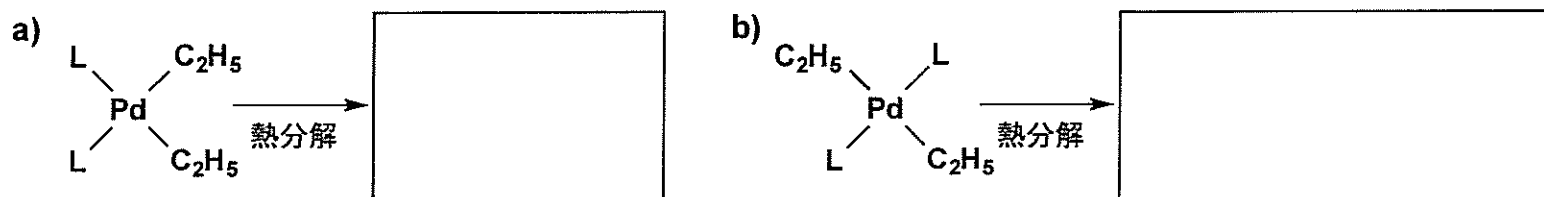
(a)  $d^5$  低スピン八面体錯体, (b)  $d^7$  高スピン八面体錯体, (c)  $d^8$  八面体錯体  
(d)  $d^5$  四面体錯体 (e)  $d^3$  四面体錯体

問5. 以下の問に答えよ。

【5-A】以下の金属錯体について、それぞれの構造式を描き、中心金属が18電子則に従っているかどうかを、計算の過程を示して説明せよ。また、中心金属の形式酸化数を答えよ。

<p>(a) <math>cis-[Pt(Me)_2(PEt_3)_2]</math></p> <p>形式酸化数 _____</p> <p>構造式 _____ 計算の過程 _____</p>	<p>(b) <math>[Ru(\eta^5-C_5H_5)(\eta^6-C_6H_6)]^+</math></p> <p>形式酸化数 _____</p> <p>構造式 _____ 計算の過程 _____</p>	<p>(c) <math>[Fe(\eta^3-C_4H_7)(CO)_3Cl]</math></p> <p>形式酸化数 _____</p> <p>構造式 _____ 計算の過程 _____</p>
---	--	---

【5-B】下記に示す2つの平面四配位錯体は、熱分解によりガス状の有機物が生成する。それぞれの生成物を答えよ。ただし、a)の生成物は1種類、b)の生成物は2種類である。  
(L = 第三級ホスフィン配位子)



問6. 酸化的付加反応に関する以下の問に答えよ。

【6-A】水素分子の酸化的付加反応の反応機構を説明する下記文中の(ア)～(オ)欄に、適切な語句を下記の選択肢から選び記入せよ。また、(カ)に入る適切な語句を答えよ。

水素分子が金属 M に接近し、水素分子の(ア)結合から(イ)供与が起こる。さらに金属に近づくと、金属上の(ウ)電子が水素分子の(エ)軌道へ流れ込む(オ)逆供与が起こるようになる。後者の過程により、H-H結合が開裂し2つのM-H結合が形成される。このような反応を(カ)的反応という。

選択肢：s, p, d,  $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $\delta$ ,  $\sigma^*$ ,  $\pi^*$ ,  $\delta^*$

ア：\_\_\_\_\_ イ：\_\_\_\_\_ ウ：\_\_\_\_\_ エ：\_\_\_\_\_ オ：\_\_\_\_\_

カ：\_\_\_\_\_

【6-B】酸素分子は、水素分子と類似した反応機構でイリジウム錯体  $trans-[Ir(CO)(Cl)(PPh_3)_2]$  に対して酸化的付加反応を起こす。生成物の中心金属イオンの酸化数を+3として、生成物の構造を描け。