

(無機化学の問題文は4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 H 1.008	2 IIA He 4.003	3 IIIA Li 6.941	4 IIA Be 9.012	5 VA B 10.811	6 IVA C 12.011	7 IIIA N 14.007	8 IIA O 15.999	9 IA F 18.998	10 O Ne 20.180	11 IA Na 22.990	12 IIA Mg 24.305	13 IIIA Al 26.982	14 IVA Si 28.086	15 VA P 30.974	16 VIA S 32.06	17 VIIA Cl 35.453	18 O Ar 39.948	19 IA K 39.098	20 IIA Ca 40.078	21 IIIB Sc 44.956	22 IIIB Ti 47.88	23 IVB V 50.942	24 IVB Cr 51.996	25 VB Mn 54.938	26 VIB Fe 55.847	27 VIB Co 58.933	28 VIB Ni 58.693	29 VIIA Cu 63.546	30 VIIA Zn 65.39	31 VIIIB Ga 69.723	32 VIIIB Ge 72.61	33 VIIIB As 74.922	34 VIIIB Se 78.96	35 VIIIB Br 79.904	36 VIIIB Kr 83.80	37 VIIIB Rb 85.468	38 VIIIB Sr 87.62	39 VIIIB Y 88.906	40 VIIIB Zr 91.224	41 VIIIB Nb 92.906	42 VIIIB Mo 95.94	43 VIIIB Tc (97.907)	44 VIIIB Ru 101.07	45 VIIIB Rh 102.906	46 VIIIB Pd 106.42	47 VIIIB Ag 107.868	48 VIIIB Cd 112.411	49 VIIIB In 114.818	50 VIIIB Sn 118.710	51 VIIIB Sb 121.757	52 VIIIB Te 127.80	53 VIIIB I 126.904	54 VIIIB Xe 131.29	55 VIIIB Cs 132.905	56 VIIIB Ba 137.327	57-71 VIIIB La 138.906	58 VIIIB Ce 140.115	59 VIIIB Pr 140.908	60 VIIIB Nd 144.24	61 VIIIB Pm (144.913)	62 VIIIB Sm 150.36	63 VIIIB Eu 151.965	64 VIIIB Gd 157.25	65 VIIIB Tb 158.925	66 VIIIB Dy 162.50	67 VIIIB Ho 164.93	68 VIIIB Er 167.26	69 VIIIB Tm 168.934	70 VIIIB Yb 173.04	71 VIIIB Lu 174.967	72 VIIIB Hf 178.49	73 VIIIB Ta 180.948	74 VIIIB W 183.84	75 VIIIB Re 186.207	76 VIIIB Os 190.23	77 VIIIB Ir 192.22	78 VIIIB Pt 195.08	79 VIIIB Au 196.967	80 VIIIB Hg 200.59	81 VIIIB Tl 204.383	82 VIIIB Pb 207.2	83 VIIIB Bi 208.980	84 VIIIB Po (209)	85 VIIIB At (209)	86 VIIIB Rn (222)	87 VIIIB Fr (223)	88 VIIIB Ra (226)	89-103 VIIIB Ac 227.028	90 VIIIB Th 232.038	91 VIIIB Pa 231.036	92 VIIIB U 238.029	93 VIIIB Np 237.048	94 VIIIB Pu (244.064)	95 VIIIB Am (243.061)	96 VIIIB Cm (247.070)	97 VIIIB Bk (247.070)	98 VIIIB Cf (251.080)	99 VIIIB Es (252.083)	100 VIIIB Fm (257.085)	101 VIIIB Md (258.10)	102 VIIIB No (259.101)	103 VIIIB Lr (262.11)
-----------------------	-------------------------	--------------------------	-------------------------	------------------------	-------------------------	--------------------------	-------------------------	------------------------	-------------------------	--------------------------	---------------------------	----------------------------	---------------------------	-------------------------	-------------------------	----------------------------	-------------------------	-------------------------	---------------------------	----------------------------	---------------------------	--------------------------	---------------------------	--------------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------	----------------------------	---------------------------	-----------------------------	----------------------------	-----------------------------	----------------------------	-----------------------------	----------------------------	-----------------------------	----------------------------	----------------------------	-----------------------------	-----------------------------	----------------------------	-------------------------------	-----------------------------	------------------------------	-----------------------------	------------------------------	------------------------------	------------------------------	------------------------------	------------------------------	-----------------------------	-----------------------------	-----------------------------	------------------------------	------------------------------	---------------------------------	------------------------------	------------------------------	-----------------------------	--------------------------------	-----------------------------	------------------------------	-----------------------------	------------------------------	-----------------------------	-----------------------------	-----------------------------	------------------------------	-----------------------------	------------------------------	-----------------------------	------------------------------	----------------------------	------------------------------	-----------------------------	-----------------------------	-----------------------------	------------------------------	-----------------------------	------------------------------	----------------------------	------------------------------	----------------------------	----------------------------	----------------------------	----------------------------	----------------------------	----------------------------------	------------------------------	------------------------------	-----------------------------	------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	---------------------------------	--------------------------------	---------------------------------	--------------------------------

指標表

$D_{2h}$	$E$	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	$i$	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	$k=8$
$A_g$	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2, y^2, z^2$
$B_{1g}$	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	$x$

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

$D_{4h}$	$E$	$2C_4$	$C_2$	$2C_2'$	$2C_2''$	$i$	$2S_4$	$\sigma_h$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	$k=16$
$A_{1g}$	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	$xy$
$E_g$	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	$(x, y)$





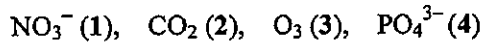
問 1. 固体の結晶構造に関して、以下の問に答えよ。

【1-A】体心立方格子の単位格子を、格子点の位置を明記して図示せよ。

【1-B】半径  $r$  の球からなる体心立方格子において、単位格子中の球の充填率を計算し、有効数字 3 桁で答えよ。

【1-C】ペロブスカイト型酸化物  $ABO_3$  で、A カチオンが体心に存在するとき、B カチオンが体心に存在するときの 2 種類の単位格子を、A カチオン、B カチオンおよび  $O^{2-}$  イオンの種類と位置を明記して図示せよ。さらに、単位格子中に含まれる A カチオン、B カチオンおよび  $O^{2-}$  イオンの数をそれぞれ答えよ。

問2. 次の分子またはイオンに関する以下の間に答えよ。



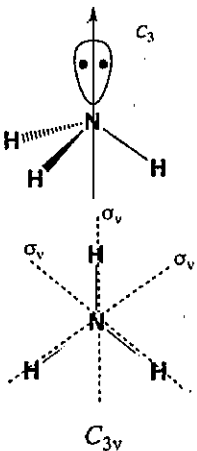
【2-A】分子またはイオン1~4の中心原子 (N, C, O, P) の酸化数を記せ。

【2-B】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。1~4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。

【2-C】1~4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。

【2-D】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  $C_{3v}$ ) で答えよ。解答スペースが不足する場合は、裏面にも記述してよい。

例



問3. 化学的な光量測定の一つとして、トリス(オキサラト)鉄(III)酸カリウムを用いる方法がよく知られている。下に記載した光量測定法の概略を読み、以下の問に答えよ。

光量測定法の概略

トリス(オキサラト)鉄(III)酸カリウムの希硫酸水溶液に光を照射すると、吸収された光量に比例して鉄(III)錯体が光分解し、鉄(II)イオンを生ずる。この光照射溶液の一定量を採取し、適切な緩衝溶液の共存下で、(1) 十分な量の1,10-フェナントロリンを加えると、赤色に発色する。吸収が最大となる波長(510 nm)で吸光度測定を行い、鉄(II)イオンの濃度を決定することにより、照射された光量を求めることができる。

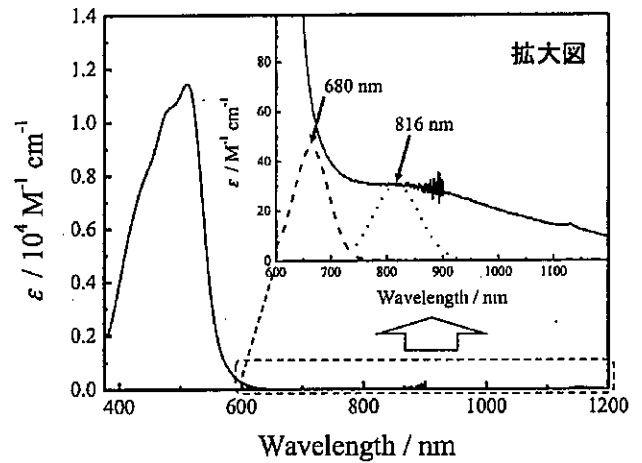
【3-A】トリス(オキサラト)鉄(III)酸カリウムは、硫酸アンモニウム鉄(II)六水和物とシュウ酸との反応により生成するシュウ酸鉄(II)を過酸化水素水で酸化することにより合成する。トリス(オキサラト)鉄(III)酸カリウムおよび硫酸アンモニウム鉄(II)六水和物は、ともに高スピン錯体で常磁性を示す。これらの化合物中の錯イオンの立体構造を図示せよ。異性体が存在する場合には、すべての異性体を描き、異性体を区別する名称を記せ。さらに、各々の錯イオンの電子配置を記し、磁化率を $\mu_B$ 単位で求めよ。

【3-B】トリス(オキサラト)鉄(III)酸カリウムの光分解溶液中には、鉄(II)イオンと鉄(III)イオンが共存している。この溶液に1,10-フェナントロリンを加えて、吸光度測定により鉄(II)イオンの定量を行う際に、なぜ鉄(III)イオンは妨害とならないのか、その理由を記せ。

問3. (つづき)

【3-C】下線部(1)で生成する赤色錯体の紫外可視および近赤外領域の吸収スペクトルを下に示した。拡大図の点線および破線は、第一吸収帯(816 nm)と第二吸収帯(680 nm)を分かりやすく示したものである。別紙(3/8ページ)に掲げた田辺-菅野ダイアグラムを参考にして、第一吸収帯および第二吸収帯の遷移を帰属せよ(解答例： ${}^4T_{1g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ )。また、この錯体のラカーパラメーター $B$ の値が $600 \text{ cm}^{-1}$ であるとして、配位子場分裂の大きさ $\Delta_0 (\text{cm}^{-1})$ を有効数字3桁で求め、計算過程とともに記せ。

- <帰属>
- 第一吸収帯：
- 第二吸収帯：
- $\Delta_0$  の値：
- <計算過程>



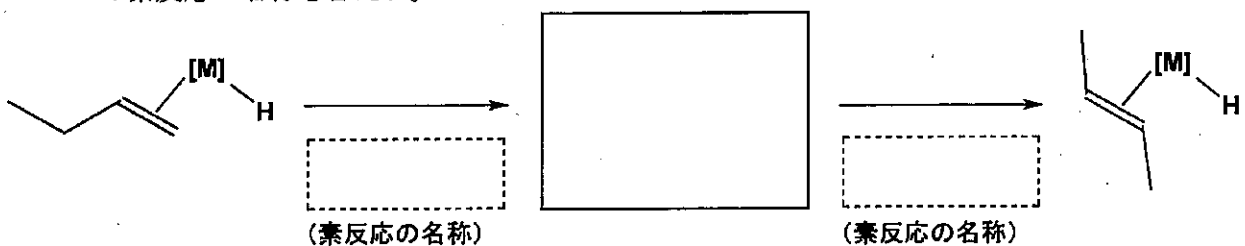
【3-D】510 nm 付近の吸収帯は、どのような吸収帯のどのような遷移であると考えられるか、推論した根拠とともに記せ。

問4. 以下の問に答えよ。

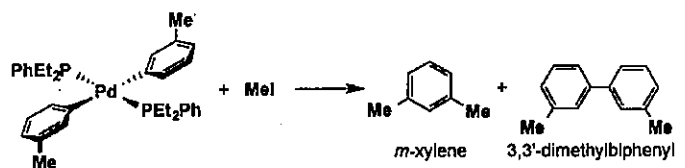
【4-A】以下の金属錯体について、それぞれの構造式を描き、中心金属が18電子則に従っているかどうかを、計算の過程を示して説明せよ。また、中心金属の形式酸化数を答えよ。

(a) $[\text{V}(\text{CO})_6]$	(b) $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2]$	(c) $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$
形式酸化数 _____	形式酸化数 _____	形式酸化数 _____
構造式 _____	構造式 _____	構造式 _____
計算の過程 _____	計算の過程 _____	計算の過程 _____

【4-B】ヒドリド錯体  $[\text{M}]\text{-H}$  は、オレフィンの異性化反応の触媒として働く。下記の反応は、1-butene から 2-butene への異性化反応を示している。□に入る中間体の構造式を描くとともに、2つの素反応の名称も答えよ。



問5. 右の反応式のように、Pd 錯体に MeI を反応させると、*m*-xylene と 3,3'-dimethylbiphenyl が得られた。この反応に関して以下の問に答えよ。



【5-A】まず酸化的付加反応により2種類のPd錯体の生成が予想される。この2種類の錯体の構造式を描け。ただし、2つの  $\text{PEt}_2\text{Ph}$  配位子は *trans* のままである。

【5-B】反応生成物は、*m*-xylene と 3,3'-dimethylbiphenyl が 3:1 の比で得られた。このような生成比になった理由を答えよ。