

(無機化学の問題文は4ページ目以降にある。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 He 4.003	3 IA Li 6.941	4 IIA Be 9.012	5 IIIA B 10.811	6 IVA C 12.011	7 VA N 14.007	8 VIA O 15.999	9 VIIA F 18.998	10 VIIIA Ne 20.180	11 IB Na 22.990	12 IIB Mg 24.305	13 IIIA Al 26.982	14 IVB Si 28.086	15 VB P 30.974	16 VIB S 32.066	17 VIIB Cl 35.453	18 VIII Ar 39.948	19 IX K 39.098	20 X Ca 40.078	21 XI Sc 44.956	22 XII Ti 47.88	23 XIII V 50.942	24 XIV Cr 51.996	25 XV Mn 54.938	26 XVI Fe 55.847	27 XVII Co 58.933	28 XVIII Ni 58.693	29 XIX Cu 63.546	30 XX Zn 65.39	31 XXI Ga 69.723	32 XXII Ge 72.61	33 XXIII As 74.922	34 XXIV Se 78.96	35 XXV Br 79.904	36 XXVI Kr 83.80	37 XXVII Rb 85.468	38 XXVIII Sr 87.62	39 XXIX Y 88.906	40 XXX Zr 91.224	41 XXXI Nb 92.906	42 XXXII Mo 95.94	43 XXXIII Tc (97.907)	44 XXXIV Ru 101.07	45 XXXV Rh 102.906	46 XXXVI Pd 106.42	47 XXXVII Ag 107.868	48 XXXVIII Cd 112.411	49 XXXIX In 114.818	50 XL Sn 118.710	51 XLI Sb 121.757	52 XLII Te 127.60	53 XLIII I 126.904	54 XLIV Xe 131.29	55 L Cs 132.905	56 LI Ba 137.327	57-71 LII-LXVI La-Lu 138.906-174.967	72 LXVII Hf 178.49	73 LXVIII Ta 180.948	74 LXIX W 183.84	75 LXX Re 186.207	76 LXXI Os 190.23	77 LXXII Ir 192.22	78 LXXIII Pt 195.08	79 LXXIV Au 196.967	80 LXXV Hg 200.59	81 LXXVI Tl 204.383	82 LXXVII Pb 207.2	83 LXXVIII Bi 208.980	84 LXXIX Po (208.982)	85 LXXX At (209.987)	86 LXXXI Rn (222.018)	87 LXXXII Fr (223.020)	88 LXXXIII Ra 226.025	89-103 LXXXIV-LXXXVIII Ac-Lr 227.028-262.111	104 LXXXIX Db (261.11)	105 LXXXX Jl (262.114)	106 LXXXXI Rf (263.118)	107 LXXXXII Bh (263.12)	108 LXXXXIII Hs (265)	109 LXXXXIV Mt (265)
-----------------------	------------------	------------------------	-------------------------	--------------------------	-------------------------	------------------------	-------------------------	--------------------------	-----------------------------	--------------------------	---------------------------	----------------------------	---------------------------	-------------------------	--------------------------	----------------------------	----------------------------	-------------------------	-------------------------	--------------------------	--------------------------	---------------------------	---------------------------	--------------------------	---------------------------	----------------------------	-----------------------------	---------------------------	-------------------------	---------------------------	---------------------------	-----------------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------	-----------------------------	-----------------------------	---------------------------	---------------------------	----------------------------	----------------------------	--------------------------------	-----------------------------	-----------------------------	-----------------------------	-------------------------------	--------------------------------	------------------------------	---------------------------	----------------------------	----------------------------	-----------------------------	----------------------------	--------------------------	---------------------------	-----------------------------------------------	-----------------------------	-------------------------------	---------------------------	----------------------------	----------------------------	-----------------------------	------------------------------	------------------------------	----------------------------	------------------------------	-----------------------------	--------------------------------	--------------------------------	-------------------------------	--------------------------------	---------------------------------	--------------------------------	-------------------------------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	--------------------------------	-------------------------------

指標表

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	$h=8$
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

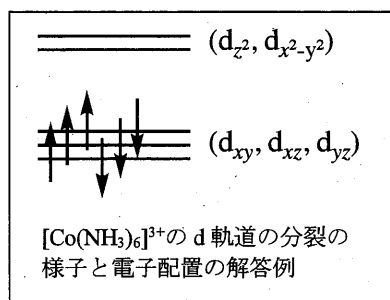
D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$	$h=12$
A_1'	1	1	1	1	1	1	x^2+y^2, z^2
A_2'	1	1	-1	1	1	-1	
E'	2	-1	0	2	-1	0	R_z (x, y) (x^2-y^2, xy)
A_1''	1	1	1	-1	-1	-1	
A_2''	1	1	-1	-1	-1	1	
E''	2	-1	0	-2	1	0	z (R_x, R_y) (zx, yz)

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	$h=16$
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	
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. 遷移金属錯体の磁化率の測定から、化合物の構造や電子状態に関する知見を得ることができる。たとえば、 $K_2[Ni(CN)_4]$ (1) は反磁性であるが、室温 (300K) における $(Et_4N)_2[NiCl_4]$ (2) の磁気モーメントの実測値は $3.85\mu_B$ である。また、 $K_3[Fe(CN)_6]$ (3), $[Fe(OH_2)_6]Cl_3$ (4) および $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (5) の磁気モーメントは、それぞれ $2.25\mu_B$, $5.9\mu_B$ および $1.95\mu_B$ である。

【1-A】化合物 1~4 の名称 (日本語または英語) と、それぞれの錯イオンの構造を書け。

【1-B】化合物 1~4 の d 軌道の分裂の様子と電子配置を解答例にしたがって図示し、スピンだけの寄与を考えた場合のこれらの錯体の磁気モーメント (単位: μ_B) を推定せよ。

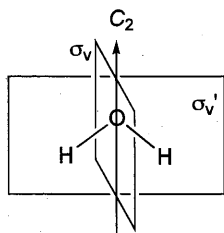


【1-C】鉄錯体 **3** の紫外可視吸収スペクトルを測定すると、 18180 cm^{-1} の非常に弱い吸収帯と、 30250 cm^{-1} 、 36710 cm^{-1} 、 44000 cm^{-1} に配位子場吸収帯が観測された。一方、鉄錯体 **4** は 12600 cm^{-1} 、 18500 cm^{-1} および 24300 cm^{-1} に吸収帯を持つが、どの吸収帯も強度は非常に弱かった。別紙に掲げた田辺—菅野ダイアグラムを参考にして、鉄錯体 **3** と **4** の基底項を帰属せよ。また、各々の錯体に期待される電子遷移に基づいて、両錯体の紫外可視吸収スペクトルの強度に差が生じた理由を説明せよ。

【1-D】銅錯体 **5** は、水溶液中ではアクア錯体 $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ として存在する。一般に、 $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ は歪んだ八面体構造をとることが知られている。その理由を、正八面体構造をとる場合と歪んだ八面体構造をとる場合の電子配置を比較することにより説明せよ。

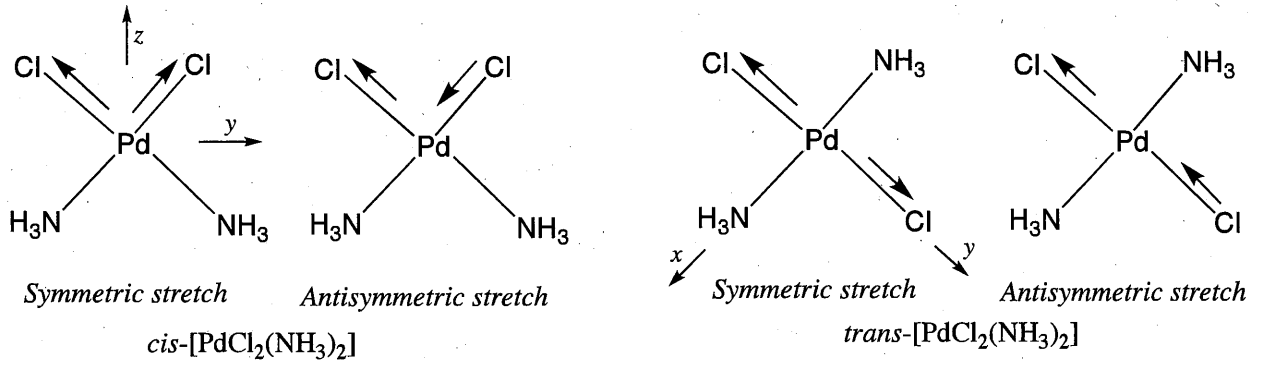
問2. アンモニア分子 (1) は C_{3v} 対称を持つ分子であり, $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ (2) は D_{4h} 対称を持つ。また, アンモニア分子と塩化物イオンからなるパラジウム錯体 $[\text{PdCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ には, シス体 (3) とトランス体 (4) の2種類の幾何異性体が存在し, シス体は C_{2v} 対称, トランス体は D_{2h} 対称を持つ。

【2-A】 1~4 の分子または錯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。



水分子の例

【2-B】 下図のように座標軸をとる時, $[\text{PdCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ のシス体 (3) およびトランス体 (4) の対称伸縮振動および逆対称伸縮振動の2つの基準振動モードがどの対称種 (既約表現) に属するかを帰属せよ。また, 各々の異性体の赤外スペクトルに何本の Pd-Cl 伸縮振動に基づく吸収が現れるかを予測し, 理由とともに記せ。



問3. 以下の問に答えよ。

【3-A】 次の原子やイオンの基底状態電子配置を示せ。(例: C, [He](2s)²(2p)²)

(a) Cr (b) Cr²⁺ (c) Cu⁺ (d) Mo⁶⁺ (e) P⁵⁺

【3-B】 水素型原子の取り得る軌道エネルギーは $E = -(hcZ^2R)/n^2$ で与えられ、 h はプランク定数 ($6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$)、 c は真空中の光速 ($2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$)、 Z は原子番号、 R はリュードベリ定数 ($1.097 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$)、 n は主量子数を表す。電子と原子核が十分に離れており静止した状態の電子のもつエネルギーが0 (ゼロ) ($n = \infty$ に対応) であり、水素原子のイオン化エネルギーは 13.6 eV ($= 1.312 \times 10^6 \text{ J mol}^{-1}$)、アボガドロ定数 N_A ($6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) である。

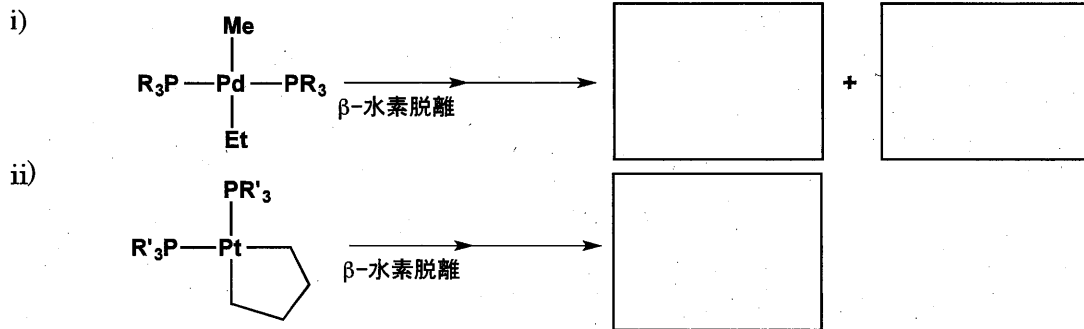
水素原子および He⁺イオンの $n=1$ および $n=2$ の各軌道のエネルギーを eV 単位で求めよ。また、エネルギーを縦軸に取って、各軌道のエネルギー準位を図示せよ。

問4. 以下の間に答えよ。

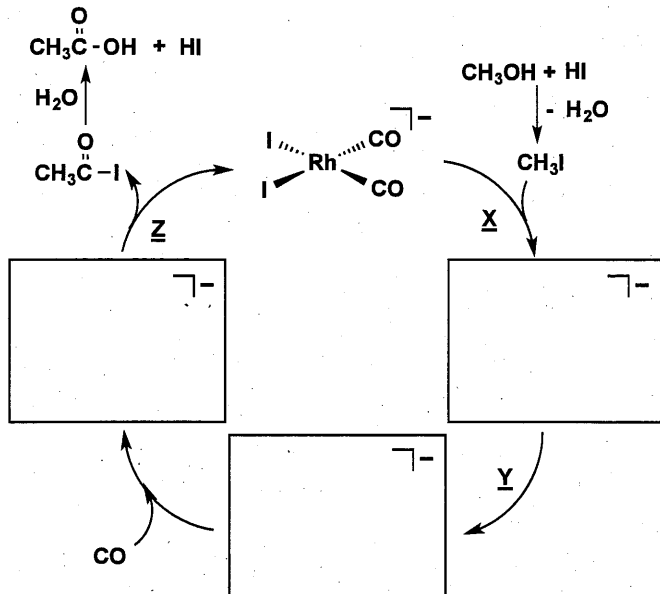
【4-A】以下の金属錯体について、それぞれの構造式を描き、中心金属が18電子則にしたがっているかどうかを、計算の過程を示して説明せよ。また、中心金属の形式酸化数を答えよ。

(a) $[\text{Co}(\text{CO})_4\text{H}]$	(b) $[\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]^-$	(c) $[\text{Fe}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{Cl}]$
形式酸化数 構造式	形式酸化数 構造式	形式酸化数 構造式
計算の過程	計算の過程	計算の過程

【4-B】以下の2つの錯体は、加熱によりβ-水素脱離反応がまず起こり分解する。分解により生成するガス状の(金属を含まない)有機物を にそれぞれ答えよ。ただし、 PR_3 および PR'_3 はホスフィン配位子である。



問5. 下に示す触媒サイクルは、モンサント法とよばれる有名な触媒反応である。 に入る中間体の構造式を描くとともに、3つの反応素過程 X, Y, Z を適切な化学専門用語を用いて答えよ。また、触媒反応全体を概観すると、どのような反応式にまとめられるか、その反応式を記せ。



X. _____

Y. _____

Z. _____

反応式
