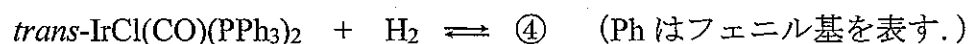
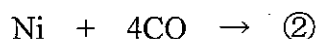
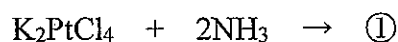


[無機・分析化学標準]

以下の問(1)～(3)に答えよ。

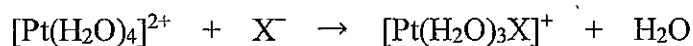
(1) 次の反応で生成する遷移金属錯体について以下の問(a)～(d)に答えよ。



- (a) 主生成物①～④の化学構造を、立体配置や金属中心の酸化数(例 Cu^{II})がわかるように図示せよ。
- (b) (a)で答えた①～③の化学構造はどの点群に属するか述べよ。ただし、①の NH_3 基の H の位置は考慮しなくてよい。
- (c) ①～③および $\text{trans-IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ は、それぞれ 18 電子則を満たすか答えよ。
- (d) ①の幾何異性体の合成法を示し、異性体を作り分けることができる理由を 50 字程度で記せ。

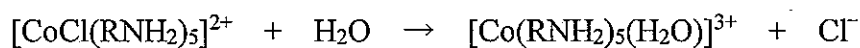
(2) 配位子交換反応に関する以下の問(e)～(g)に答えよ。

- (e) 以下の白金錯体の水溶液中の配位子交換反応の速度定数 k は、侵入基 X の種類に大きく依存する。下表に表れている傾向およびその理由について 150 字程度で説明せよ。



X	Cl	Br	I
$k (\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}),$ 25 °C	2.7×10^{-2}	2.1×10^{-1}	7.7

- (f) 以下のコバルト錯体の水溶液中の配位子交換反応の速度定数 k は、R の種類に大きく依存する。下表に表れている傾向およびその理由について 150 字程度で説明せよ。



R	H	CH ₃	C ₂ H ₅	<i>n</i> -C ₃ H ₇	<i>n</i> -C ₄ H ₉	<i>i</i> -C ₄ H ₉
k (s ⁻¹), 25 °C	1.7×10^{-6}	3.3×10^{-5}	1.6×10^{-4}	1.9×10^{-4}	2.0	3.7

- (g) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ および $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ を $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ で還元する反応の速度定数 k は、それぞれ $k = 8 \times 10^{-5}$ および 6×10^5 (dm³ mol⁻¹ s⁻¹, 25 °C) であり、 10^{10} 倍の差がある。この差を生じさせる反応機構の相違について 100 字程度で説明せよ。必要ならば、図を用いよ。ただし、図は字数に含めない。

- (3) 以下の A 群 (h, i) および B 群 (j, k) のそれぞれから一つを選択し、150 字程度で説明せよ。必要ならば、図を用いよ。ただし、図は字数に含めない。

A 群

- (h) 逆蛍石型構造
- (i) グラフェン

B 群

- (j) X 線光電子分光法 (XPS)
- (k) 超伝導量子干渉計 (SQUID)