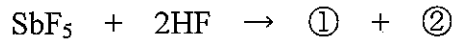


以下の問(1)～(3)に答えよ。

(1) 以下の問(a)～(d)に答えよ。

- (a) 次の反応について、Sbを含む生成物①の立体構造を図示せよ。また、生成物②の化学的性質を50字程度で説明せよ。



- (b) エタン ( $\text{H}_3\text{CCH}_3$ ) の沸点は $-89^\circ\text{C}$ であるが、類似の構造を有するアンモニアボラン ( $\text{H}_3\text{NBH}_3$ ) は室温で無色固体である。この違いについて50字程度で説明せよ。
- (c)  $\text{CoCO}_3$  と  $\text{NH}_4\text{Cl}$  との反応を空気酸化条件下で行うと、薄赤色の塩化物が得られた。これに希塩酸を加えて気体を発生させた後に加熱すると、溶液は紫色に変化した。さらに濃塩酸を加えると、化学的に等価な四つのアンミン配位子を有する単核 Co 錯体が緑色結晶として得られた。この錯体の第一配位圏の立体構造を Co の価数を添えて図示せよ。
- (d)  $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$  と  $\text{W}(\text{CO})_6$  の金属中心に配位する CO と外部から加えた  $^{13}\text{C}$ O との交換反応速度を調べたところ、前者の錯体の方が速かった。この反応速度の違いを生ずる理由を50字程度で説明せよ。

(2) 遷移金属錯体について、以下の問(e)～(g)に答えよ。

- (e) 八面体六配位型の遷移金属錯体の場合、中心金属の5種類の  $d$  軌道は三重に縮退した  $t_{2g}$  軌道と二重に縮退した  $e_g$  軌道に分裂し、そのエネルギー分裂幅  $\Delta_0$  は、配位子の種類に依存する。下表に示す  $[\text{CoX}(\text{NH}_3)_5]$  型  $\text{Co}^{\text{III}}$  錯体の極大吸収波長の違いから、配位子 X の種類と  $\Delta_0$  の大きさの関係を100字程度で説明せよ。

X	$\text{NH}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{F}^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{I}^-$
極大吸収波長 (nm)	479	491	515	530	580

- (f)  $\text{Co}^{\text{III}}$  錯体の電子配置は、 $\Delta_0$  とスピン対形成エネルギー  $P$  の相対的な大きさを反映している。 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  と  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  の場合、一方は高スピン錯体、他方は低スピン錯体である。 $[\text{CoF}_6]^{3-}$  について、 $\Delta_0$  と  $P$  の大きさの関係を答え、その基底状態の電子配置を図示せよ。

(g)  $\text{Fe}^{\text{II}}$  と  $\text{Co}^{\text{III}}$  は同数の  $d$  電子を有するが、 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  と  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  の電子配置は互いに異なる。この電子配置の違いを生じる理由を 150 字程度で説明せよ。必要ならば、図を用いてもよい。ただし、図は字数に含めない。

(3) 機器分析法について、以下の問(h)~(j)に答えよ。

(h) 質量分析法は、分子やイオンの質量電荷比 ( $m/z$ ) をもとに、試料の同定を行うための有用な分析法である。試料のイオン化法を一つ挙げ、その原理と特徴について 100 字程度で説明せよ。

(i) A 群から一つを選択し、その原理と特徴を 150 字程度で説明せよ。

(j) B 群から一つを選択し、その試料（あるいは安定同位体標識した試料）を A 群の一つ以上の分光法で評価したときに得られる情報を 100 字程度で記せ。ただし、(i) で選んだ分光法を必ずしも選ばなくてもよい。

A 群： ラマン分光法      核磁気共鳴分光法      電子スピン共鳴法

B 群：  $[\text{Ru}(\text{N}_2)(\text{NH}_3)_5]^{2+}$       ヘモグロビンの酸素付加体       $\text{CO}_2$  (g)