

「無機化学2」 学期末試験問題

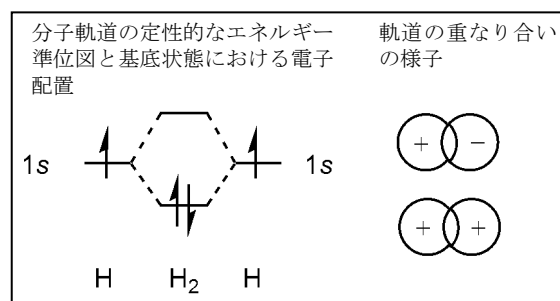
問1 以下の金属錯体の各々について構造式を記せ（ただし（ ）内は遷移金属周りの幾何構造である）。さらに、異性体が可能である場合はその構造式も示し、お互いがどのような異性体であるのかを記せ。

- | | |
|--------------------------------------|----------|
| (a) テトラアクアジクロクロム(III)塩化物 | (八面体型) |
| (b) トリヒドリドトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム(III) | (八面体型) |
| (c) ペンタクロロニトロオスミウム(IV)酸カリウム | (八面体型) |
| (d) トリアセチルアセトナトコバルト(III) | (八面体型) |
| (e) ジクロロビスエチレンジアミンコバルト(III)硝酸塩 | (八面体型) |
| (f) ペンタカルボニルレニウム(-I)酸ナトリウム | (三方両錐型) |
| (g) テトラクロロニッケル(II)酸カリウム | (四面体型) |
| (h) ジアンミンジクロロパラジウム(II) | (平面四配位型) |

問2 遷移金属錯体に関する以下の問いに答えよ。

- (1) Coは9族元素である。八面体型構造を有するCo(III)錯体 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (**A**: カチオン部のみを示す)について、中心金属のどのオービタルと配位子のどのオービタルとがどのように重なり合った結果として分子オービタルが形成されるかを図示し、定性的な分子オービタルのエネルギー準位図と基底状態における電子配置を例にならって示せ。なお、解答にあたっては、図のみならず、考え方の筋道を簡潔かつ明快な文章で記すよう特に留意せよ。

(例)



- (2) (**A**)の基底状態における電子配置としては、(1)で記したものと異なるものもあり得る。それはどのような電子配置であるかを $(t_{2g})^x(e_g)^y$ の形式で示せ。
- (3) (**A**)の基底状態における電子配置が(1)、(2)で記した電子配置のいずれであるかを知るためには、どのような実験を行って何を調べればよいか。可能な限り具体的に提案せよ。
- (4) 八面体型構造を有するCo(III)錯体の基底状態における電子配置は(1)、(2)で記した2通りが可能であるが、ほとんどの場合(1)で記したものとなっている。その理由を考察し、簡潔に記せ。
- (5) $[\text{CoF}_6]^{3-}$ (**B**)は八面体型構造を有するCo(III)錯体の基底状態における電子配置が(2)で記したものとなる稀な例である。なぜ(**B**)の基底状態における電子配置が(2)で記したものとなるのかを、 NH_3 と F^- の配位子としての性質の違いに注目して説明せよ。
- (6) 結晶場理論とはどのような考え方であるか。中心金属のオービタルと配位子のオービタルとの重なり合いに注目する分子オービタルの考え方と比較して、結晶場理論はどのような特徴を有するかに注目して記せ。
- (7) 結晶場理論により遷移金属錯体の物理的および化学的性質をかなりの程度理解することができる理由を考察せよ。
- (8) 結晶場理論に基づいて以下の4種類の金属錯体における d 軌道のエネルギーの分裂の様子を模式的に示し、それぞれの軌道を帰属せよ。(a)~(d)の各構造における分裂パターンや分裂幅の特徴がわかりやすく伝わるよう特に留意すること。

- | | |
|--------------|------------------|
| (a) 正8面体型錯体 | (b) 正方に歪んだ8面体型錯体 |
| (c) 平面4配位型錯体 | (d) 正四面体型錯体 |

(裏面に続く)

元素の周期表

族 周期	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	¹ H																	² He
2	³ Li	⁴ Be											⁵ B	⁶ C	⁷ N	⁸ O	⁹ F	¹⁰ Ne
3	¹¹ Na	¹² Mg											¹³ Al	¹⁴ Si	¹⁵ P	¹⁶ S	¹⁷ Cl	¹⁸ Ar
4	¹⁹ K	²⁰ Ca	²¹ Sc	²² Ti	²³ V	²⁴ Cr	²⁵ Mn	²⁶ Fe	²⁷ Co	²⁸ Ni	²⁹ Cu	³⁰ Zn	³¹ Ga	³² Ge	³³ As	³⁴ Se	³⁵ Br	³⁶ Kr
5	³⁷ Rb	³⁸ Sr	³⁹ Y	⁴⁰ Zr	⁴¹ Nb	⁴² Mo	⁴³ Tc	⁴⁴ Ru	⁴⁵ Rh	⁴⁶ Pd	⁴⁷ Ag	⁴⁸ Cd	⁴⁹ In	⁵⁰ Sn	⁵¹ Sb	⁵² Te	⁵³ I	⁵⁴ Xe
6	⁵⁵ Cs	⁵⁶ Ba	^{57~71} ランタノイド	⁷² Hf	⁷³ Ta	⁷⁴ W	⁷⁵ Re	⁷⁶ Os	⁷⁷ Ir	⁷⁸ Pt	⁷⁹ Au	⁸⁰ Hg	⁸¹ Tl	⁸² Pb	⁸³ Bi	⁸⁴ Po	⁸⁵ At	⁸⁶ Rn
7	⁸⁷ Fr	⁸⁸ Ra	^{89~103} アクチノイド	¹⁰⁴ Rf	¹⁰⁵ Db	¹⁰⁶ Sg	¹⁰⁷ Bh	¹⁰⁸ Hs	¹⁰⁹ Mt	¹¹⁰ Ds	¹¹¹ Rg	¹¹² Cn	¹¹³ Nh	¹¹⁴ Fl	¹¹⁵ Mc	¹¹⁶ Lv	¹¹⁷ Ts	¹¹⁸ Og

ランタノイド (57~71)	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
アクチノイド (89~103)	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr