

「無機化学2」 中間試験問題

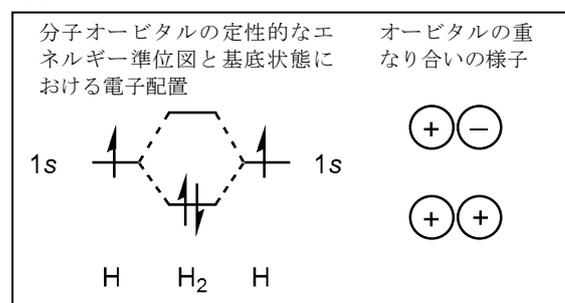
問1 以下の金属錯体の各々について構造式を記せ(ただし()内は遷移金属周りの幾何構造である)。さらに、異性体が可能である場合はその構造式も示し、お互いがどのような異性体であるのかを記せ。

- | | |
|-----------------------------------|----------|
| (a) テトラアクアジクロロコバルト(III)塩化物 | (八面体型) |
| (b) ペンタブロモニトロオスミウム(IV)酸カリウム | (八面体型) |
| (c) トリアンミニトリクロロコバルト(III) | (八面体型) |
| (d) トリアセチルアセトナートマンガン(III) | (八面体型) |
| (e) ジクロロビス(エチレンジアミン)ルテニウム(II) | (八面体型) |
| (f) カルボニルトリス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) | (四面体型) |
| (g) ジアンミンジクロロ白金(II) | (平面四角形型) |

問2 遷移金属錯体に関する以下の問いに答えよ。

- (1) 八面体型構造を有する Co(III) 錯体イオン $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (A) 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、分子オービタルの定性的なエネルギー準位図、基底状態における電子配置、オービタルの重なり合いの様子を例にならって示せ。なお、解答にあたっては、適宜図を利用しつつ、最終結果に至る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) 八面体型構造を有する Co(III) 錯体イオン $[\text{CoF}_6]^{3-}$ (B) の基底状態における電子配置は (A) のものとは異なることが観測されている。(A) および (B) の基底状態における電子配置を $(t_{2g})^x(e_g)^y$ の形式で示せ。次いで、配位子の種類に応じてなぜこのような違いが生じると考えられるのかを記せ。
- (3) (A)、(B) における結晶場安定化エネルギーを、 t_{2g} オービタルと e_g オービタルとのエネルギー差 Δ_o および電子対生成エネルギー P を用いて示せ。
- (4) 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。
- (5) 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 オービタル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せよ。
- | | |
|--------------|------------------|
| (a) 正八面体型錯体 | (b) 正方に歪んだ八面体型錯体 |
| (c) 平面四角形型錯体 | (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