

「無機化学2」 学期末試験問題

【注意】 解答にあたっては、「**考えの筋道**」(どのような思考過程を経て結論に至ったのか)を明快に記すよう特に留意すること。

問 1 八面体型構造の遷移金属錯体に関する以下の問いに答えよ。

- (1) $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ (**A**: カチオン部のみを示す) の吸収スペクトルを測定したところ、 $\lambda = 500 \text{ nm}$ に第 1 吸収極大が観測された。**(A)** の 1 モル当たりの Δ_o を求め、有効数字 3 桁で示せ。必要であれば以下の数値を用いよ。

$$\begin{aligned} \text{プランク定数 } h &= 6.63 \times 10^{-34} [\text{J} \cdot \text{sec}] & \text{光の速度 } c &= 3.00 \times 10^8 [\text{m} \cdot \text{sec}^{-1}] \\ \text{アボガドロ数 } N_A &= 6.02 \times 10^{23} [\text{mol}^{-1}] \end{aligned}$$

- (2) 次の 3 種類の配位子の Δ_o の相対的な大小関係を記せ。次いで、なぜそのような結果となると考えられるかを、適宜図等を用いつつ文章で説明せよ。

(a) H_2O (b) NH_3 (c) F^-

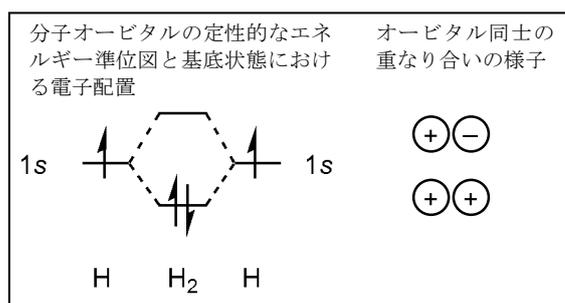
- (3) 2 種類の錯体 $[\text{Mn}(\text{acac})_3]$ (**B**)、 $[\text{Co}(\text{acac})_3]$ (**C**) ($\text{acac} = [\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3]^-$) の一方は反磁性、他方は常磁性を示すことが観測されている。

- (i) **(B)**、**(C)** の基底状態の d 電子配置を $(t_{2g})^x(e_g)^y$ の形で示せ。
 (ii) Δ_o および電子対形成エネルギー P を用いて、**(B)**、**(C)** の配位子場安定化エネルギー LFSE を表せ。
 (iii) **(B)**、**(C)** の構造にはどのような差異が観測されると考えられるかを記せ。
 (iv) (iii) で記した差異が生じる理由を考察せよ。

問 2 平面四角形型構造の遷移金属錯体に関する以下の問いに答えよ。

- (1) $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (**D**: カチオン部のみを示す) について、例にならっ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示せ。考え方の筋道を簡潔かつ明快な文章で記すこと。

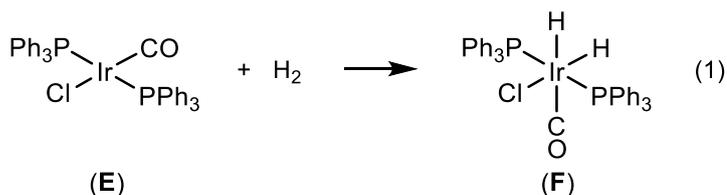
(例)



- (2) 平面四角形型構造の遷移金属錯体は $\text{Rh}(\text{I})$ 、 $\text{Ir}(\text{I})$ 、 $\text{Ni}(\text{II})$ 、 $\text{Pd}(\text{II})$ 、 $\text{Pt}(\text{II})$ 、 $\text{Au}(\text{III})$ 等の d^8 金属中心を有するものが一般的である。その理由を (1) をふまえて考察せよ。
- (3) 平面四角形型構造の遷移金属錯体は、中心金属と 4 つの配位原子とが形成する平面の上下方向に、錯体の反応性と深くかかわるオービタルを複数有している。(1) をふまえ、それらがどのようなオービタルであるかを図示したうえで、文章で説明せよ。

(裏面に続く)

- (4) 式(1)の反応は常温付近の穏和な条件下で進行し、 $430 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ もの大きな結合解離エンタルピーを有するH-H結合が切断される。(E)のどのオービタルと水素分子のどのオービタルとがどのように相互作用することで式(1)の反応が進行していると考えられるかを、適宜図を用いて文章で説明せよ。



- (5) $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2\text{L}_\text{T}\text{X}$ の溶液中における配位子置換反応(式2)の反応機構に関する知見を得る目的で、式2の反応速度が $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2\text{L}_\text{T}\text{X}$ の濃度 $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2\text{L}_\text{T}\text{X}]$ およびYの濃度 $[\text{Y}]$ にどのように依存するかを明らかにする実験を行う。



- (i) どのような条件の下でどのような実験を行い、どのようにして式(2)の反応速度の $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2\text{L}_\text{T}\text{X}]$ および $[\text{Y}]$ 依存性を明らかにすることができるかを、可能な限り具体的に記せ。
- (ii) 上述の実験を行ったところ、式3に示す結果が得られた。式3から本反応の反応機構に関してどのような知見が得られるかを記し、式3の結果に矛盾しない反応機構としてどのような機構が推定されるかを具体的に提示せよ。

$$\text{rate} = k_1[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2\text{L}_\text{T}\text{X}] + k_2[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2\text{L}_\text{T}\text{X}][\text{Y}] \quad (3)$$

(k_1 、 k_2 は定数)

- (iii) 上記(ii)で推定した反応機構をより確からしくするためには、どのような実験を行い、どのような事実を観測することが想定されるか。具体的に記せ。

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 ライト	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 アクト	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