

# 「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 以下の金属錯体(a)～(j)の各々について、名称と構造式を記せ。異性体が存在する場合にはそれらすべての構造式を示し、どのような異性体であるのか（例：イオン化異性体）を記せ。

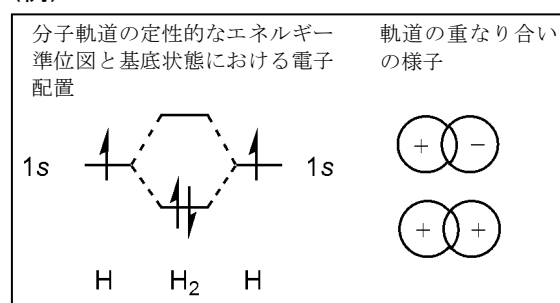
- |  |          |                                    |          |
|--|----------|------------------------------------|----------|
| (a) $\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{py})$      | (四面体型)   | (b) $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  | (平面四配位型) |
| (c) $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$ | (平面四配位型) | (d) $\text{RuH}_3(\text{PPh}_3)_3$ | (八面体型)   |
| (e) $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^+$         | (八面体型)   |                                    |          |

(ただし、 $\text{py} = \text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ ,  $\text{en} = \text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ )

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。6配位8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軌道が形成されるかを図示し、定性的な分子軌道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。考え方の筋道を簡潔かつ明快な文章で記すこと。

(例)



- (2) 6配位8面体型構造の遷移金属錯体の最外殻のd電子数が $d^1 \sim d^{10}$ の各々の場合について、配位子場安定化エネルギー(LFSE)を $\Delta_o$ を用いて表せ。
- (3) 最外殻d電子数がある特定の数である場合には、6配位8面体型構造の遷移金属錯体の基底状態の電子配置の候補が2通り存在する。
- (a) 最外殻d電子数がいくつの場合に、基底状態の電子配置の候補が2通り存在するか。
- (b) (a)の各々の場合について基底状態の電子配置の候補(2通り)を図示したうえで、 $\Delta_o$ と電子対形成エネルギー $P$ とを用いて、これらがどのような関係にあるときに2通りの候補のうちのどちらが基底状態の電子配置となるのかを示せ。
- (4) 以下の2種類の配位子について、 $\Delta_o$ の相対的な大小関係はどのようにになると考えられるか。判断の根拠と共に記せ。
- (a)  $\text{F}^-$       (b)  $\text{NH}_3$
- (5) (2)でとりあげた2種類の配位子について、 $\Delta_o$ の相対的な大小関係を明らかにするための実験を提案せよ。
- (6) 結晶場理論とはどのような考え方であるか。分子軌道の考え方を導入した配位子場理論と比較して、結晶場理論はどのような特徴を有するか注目して記せ。
- (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留意せよ。
- |              |                  |
|--------------|------------------|
| (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      |