

「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）を明快地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) の吸収スペクトルは $\lambda_{\text{max}} = 500 \text{ nm}$ の吸収を示す。**(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。

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

- (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^-

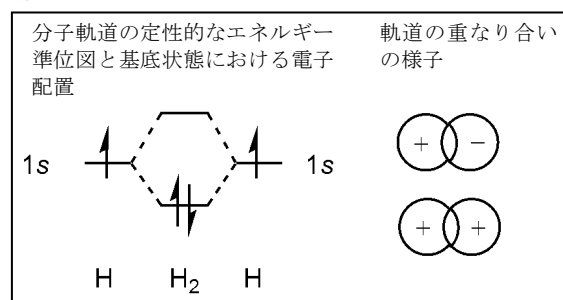
- (3) 2 種類の錯体 $[\text{Mn}(\text{acac})_3]$ (**B**)、 $[\text{Co}(\text{acac})_3]$ (**C**) ($\text{acac} = [\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3]^-$) の構造及び磁気的な性質を調べたところ、**(B)** と **(C)** との間で明確な差異が観測された。

- (i) どのような差異が観測されたと考えられるか。
(ii) (i) で記した差異が生じる理由を考察せよ。

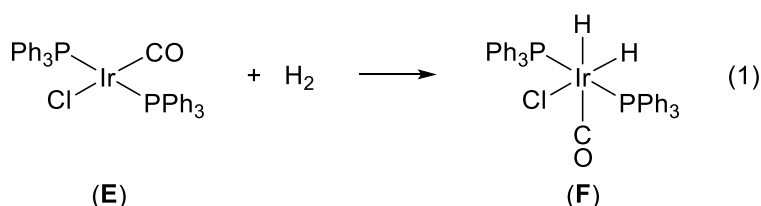
問 2 平面四角形構造の遷移金属錯体に関する以下の問いに答えよ。

- (1) 平面四角形構造の Pd(II) 錯体 $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (**D**: 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。考え方の筋道を簡潔かつ明快地文章で記すこと。

(例)



- (2) 平面四角形構造の遷移金属錯体は Rh(I)、Ir(I)、Ni(II)、Pd(II)、Pt(II)、Au(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。
- (4) 式 (1) の反応は常温付近の穏和な条件下で進行し、 $430 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 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、適宜図を描いたうえで文章で説明せよ。



(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