

## 「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。

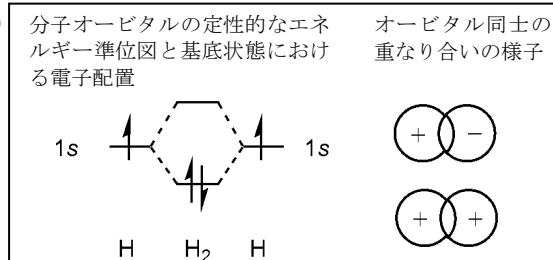
問1 八面体型構造の遷移金属錯体に関する以下の問いに答えよ。

- (1)  $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$  (**A**: カチオン部のみを示す)の分子オービタルのうちで、Ti 中心の 3d オービタルの性質が強く反映された分子オービタル間のエネルギー差  $\Delta_o$  の値 (錯体 1 モル当たり) を求めたい。どのような実験を行い、どのように求めることができるかを具体的に記せ。
- (2) 次の 3 種類の配位子について、実験により観測された  $\Delta_o$  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、適宜図等を用いて文章で説明せよ。
 

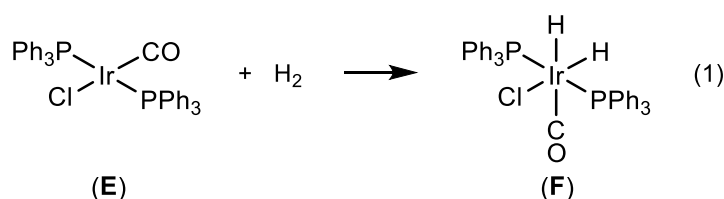
(a)  $\text{H}_2\text{O}$       (b)  $\text{NH}_3$       (c)  $\text{F}^-$
- (3) 2 種類の錯体  $[\text{Mn}(\text{acac})_3]$  (**B**)、 $[\text{Co}(\text{acac})_3]$  (**C**) ( $\text{acac} = [\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3]^-$ ) の構造及び磁気的な性質を調べる実験を行ったところ、(**B**)と(**C**)との間で共通の特徴と明確な差異とが観測された。
  - (i) (**B**)と(**C**)には、3つの acac 配位子が結合した八面体型構造であること以外に、ある共通の構造的な特徴が観測された。どのような共通の構造的な特徴であると考えられるか。
  - (ii) (**B**)と(**C**)の構造には、どのような明確な差異が観測されたと考えられるか。
  - (iii) (**B**)と(**C**)の磁気的性質には、どのような明確な差異が観測されたと考えられるか。
  - (iv) (ii)で記した明確な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) 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。



- (2) 平面四角形型構造の遷移金属錯体は Rh(I)、Ir(I)、Ni(II)、Pd(II)、Pt(II)、Au(III)等の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。
- (4) 式(1)の反応は常温付近の穏和な条件下で進行し、 $430 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ もの大きな結合エネルギーを有する 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	<sup>1</sup> H																		<sup>2</sup> He
2	<sup>3</sup> Li	<sup>4</sup> Be											<sup>5</sup> B	<sup>6</sup> C	<sup>7</sup> N	<sup>8</sup> O	<sup>9</sup> F	<sup>10</sup> Ne	
3	<sup>11</sup> Na	<sup>12</sup> Mg											<sup>13</sup> Al	<sup>14</sup> Si	<sup>15</sup> P	<sup>16</sup> S	<sup>17</sup> Cl	<sup>18</sup> Ar	
4	<sup>19</sup> K	<sup>20</sup> Ca	<sup>21</sup> Sc	<sup>22</sup> Ti	<sup>23</sup> V	<sup>24</sup> Cr	<sup>25</sup> Mn	<sup>26</sup> Fe	<sup>27</sup> Co	<sup>28</sup> Ni	<sup>29</sup> Cu	<sup>30</sup> Zn	<sup>31</sup> Ga	<sup>32</sup> Ge	<sup>33</sup> As	<sup>34</sup> Se	<sup>35</sup> Br	<sup>36</sup> Kr	
5	<sup>37</sup> Rb	<sup>38</sup> Sr	<sup>39</sup> Y	<sup>40</sup> Zr	<sup>41</sup> Nb	<sup>42</sup> Mo	<sup>43</sup> Tc	<sup>44</sup> Ru	<sup>45</sup> Rh	<sup>46</sup> Pd	<sup>47</sup> Ag	<sup>48</sup> Cd	<sup>49</sup> In	<sup>50</sup> Sn	<sup>51</sup> Sb	<sup>52</sup> Te	<sup>53</sup> I	<sup>54</sup> Xe	
6	<sup>55</sup> Cs	<sup>56</sup> Ba	<sup>57~71</sup> ランタノイド	<sup>72</sup> Hf	<sup>73</sup> Ta	<sup>74</sup> W	<sup>75</sup> Re	<sup>76</sup> Os	<sup>77</sup> Ir	<sup>78</sup> Pt	<sup>79</sup> Au	<sup>80</sup> Hg	<sup>81</sup> Tl	<sup>82</sup> Pb	<sup>83</sup> Bi	<sup>84</sup> Po	<sup>85</sup> At	<sup>86</sup> Rn	
7	<sup>87</sup> Fr	<sup>88</sup> Ra	<sup>89~103</sup> アクチノイド	<sup>104</sup> Rf	<sup>105</sup> Db	<sup>106</sup> Sg	<sup>107</sup> Bh	<sup>108</sup> Hs	<sup>109</sup> Mt	<sup>110</sup> Ds	<sup>111</sup> Rg	<sup>112</sup> Cn	<sup>113</sup> Nh	<sup>114</sup> Fl	<sup>115</sup> Mc	<sup>116</sup> Lv	<sup>117</sup> Ts	<sup>118</sup> Og	

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