

## 「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 以下の文章は八面体型錯体の化学的性質に関する実験事実を記したものである。これを基に(A), (B), (C)の構造を推定し、わかりやすく図示せよ。

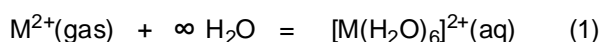
組成式  $\text{CrCl}_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$  で表される金属錯体として3種類の異なった物質(A), (B), (C)が知られている。(A)は紫色であり、濃硫酸で処理しても水分子を失わない。また、(A)を水に溶解させ、直後に硝酸銀を加えると、(A)に対して3倍モルの塩化銀が沈殿する。(B)と(C)はいずれも緑色であるが、濃硫酸で処理すると、(B)は1分子の水を失うのに対し、(C)は2分子のを失う。また、各々の水溶液に硝酸銀を加えると(B)の水溶液からは(B)に対して2倍モルの、(C)の水溶液からは(C)に対して1倍モルの塩化銀が沈殿する。

問2 遷移金属錯体の構造や性質を理解するための基礎理論として提案されたものの中で、今日でもその有用性を認められているものとして「結晶場理論」がある。

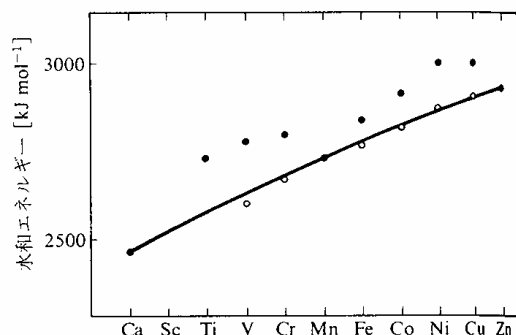
- (1) 結晶場理論とはどのような考え方であるかを簡潔に記せ。
- (2) 結晶場理論に基づいて以下の4種類の金属錯体における  $d$  軌道のエネルギーの分裂の様子を模式的に示し、それぞれの軌道を帰属せよ。a) ~ d) の各構造における分裂パターンや分裂幅の特徴がわかりやすく伝わるよう留意せよ。

a) 正八面体型錯体    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

- (3) 正八面体型錯体の  $d$  軌道のエネルギーが分裂していない仮想的な状態と比較して、分裂している場合にはどれだけ系全体のエネルギーが安定化すると考えられるか。分裂の大きさを  $\circ$  とし、 $d$  電子数が0~10の各々の場合について記せ。ただし、基底状態の電子配置は高スピンであるものとする。
- (4) 2価の金属イオンの水和エンタルピー(式1で示される化学反応により放出されるエネルギー)を図1に示す。黒丸は実測で求められた値であり、白丸は(3)で求めた安定化エネルギーで補正した値を示す。



- a) 図1のグラフから読み取ることのできる特徴を4点あげよ。
- b) a) であげた特徴が発現するという事実は、どのように理解することができるかを記せ。



問3 分子軌道の観点から「結晶場理論」をさらに発展させた考え方として「配位子場理論」がある。

- (1) 結晶場理論と比較して、配位子場理論にはどのような特徴があるか。
- (2) 配位子場理論を基に、八面体型構造の  $d^6$  金属錯体イオン  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  の定性的な分子軌道のエネルギー準位図を示せ。結論に至る考えの筋道を明快に示すよう特に留意せよ。
- (3) 金属錯体の吸収スペクトルに関する実験により、様々な配位子が  $d$  軌道のエネルギーを分裂させる能力の序列が決定されており、「分光化学系列」とよばれている。 $\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{NH}_3$  とを比較するとどちらが分光化学系列においてより上位にある( $d$  軌道のエネルギーを分裂させる能力が大きい)と考えられるか。(2)の結果をふまえ、判断の根拠と共に記せ。