

「無機化学演習」 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 以下の問いに答えよ。

(1) 原子価軌道のエネルギー右図1に示した。(a) ~ (c)の問いに答えよ。

(a) 同一周期の元素に限ると、原子価軌道のエネルギーは全般的に右下がりの傾向を示している。これはどのように理解できるのか、有効核電荷に言及して説明せよ。なお、有効核電荷とはどのようなものかについても記述せよ。

(b) 主量子数が同じ 2s 軌道と 2p 軌道では、なぜ 2p 軌道の方が高いエネルギー準位にあるのか、動径分布関数に言及して説明せよ。

(c) 同族の元素に限ると、一般的にイオン化エネルギーは高周期のものほど小さくなる。しかしながら、第13族元素に関しては、以下に示すように周期性の例外が顕著に見受けられる。これはどのように理解できるのか、説明せよ。

イオン化エネルギー (eV); B: 8.30, Al: 5.99, Ga: 6.00, In: 5.79, Tl: 6.11.

(2) Lewis 酸に関する(a)、(b)の問いに答えよ。

(a) ハロゲン化スズ(VI) SnX_4 ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) は Lewis 塩基 B と反応して $\text{X}_4\text{Sn} \leftarrow \text{B}$ 付加体を与える。 SnX_4 ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) について、ルイス酸性が高い順に答えよ。また、それはどのように理解できるのか、説明せよ。

(b) BF_3 , BCl_3 , BBR_3 について、ルイス酸性が高い順に答えよ。また、それはどのように理解できるのか、それらの分子軌道に言及して説明せよ。

問2 遷移金属アクア錯体に関する以下の問いに答えよ。

(1) 錯体 $[\text{Rh}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ の段階的な配位子交換反応により生じる $[\text{RhCl}_3(\text{OH}_2)_3]$ の構造式を示せ。トランス効果 ($\text{H}_2\text{O} < \text{Cl}$) に留意し、中間体を示しながら立体化学を説明せよ。

(2) 第一遷移系列金属の正八面体型アクア錯体 $[\text{M}(\text{OH}_2)_6]^{n+}$ は一般に高スピンの電子配置をとる。中心金属と水分子との軌道の重なりにもとづいて、その理由を説明せよ。

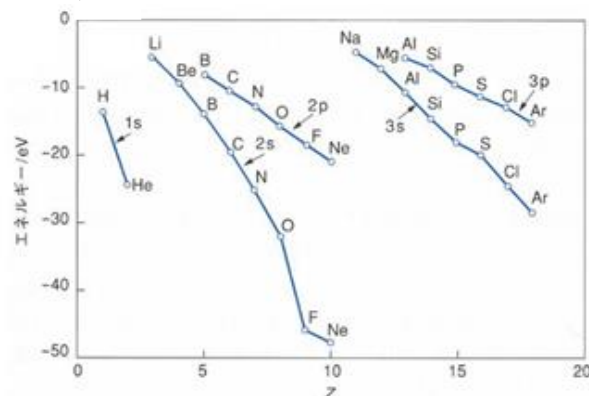
(3) 正八面体型アクア錯体 $[\text{M}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ の結晶場安定化エネルギーを、 $M = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Ni}$ の各々の場合について、結晶場分裂エネルギー Δ_{oct} を用いて表せ。

(4) $[\text{M}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ ($M = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Ni}$) のうち最も置換活性な錯体はどれか。理由とともに答えよ。

(5) 一般に、アクア錯体 $[\text{M}(\text{OH}_2)_6]^{n+}$ の配位子交換反応は交替機構で進行する。交替機構とはどのような反応機構か。

(6) 交替機構で進行する配位子交換反応 $\text{ML}_6 + \text{Y} \rightarrow \text{ML}_5\text{Y} + \text{L}$ の反応速度式を導出せよ。必要な速度定数、平衡定数、初濃度を定義して用いよ。

図1



(裏面に続く)

【注意】問2の続きあり

(7) 与えられた速度定数 k の値をもとに以下の配位子交換反応 (A), (B) の機構を推定し、推定の根拠を説明せよ。

(A) $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+} + \text{Y}^{n-} \rightarrow [\text{NiY}(\text{OH}_2)_5]^{(2-n)+} + \text{H}_2\text{O}$

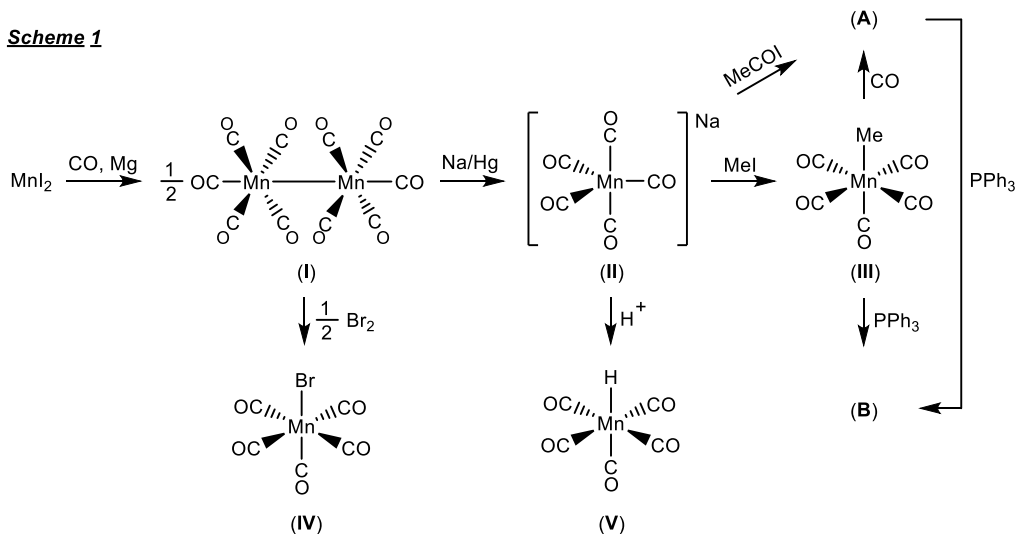
Y^{n-}	NH_3	pyridine	CH_3COO^-	F^-	SCN^-
k (s^{-1})	3×10^4	3×10^4	3×10^4	0.8×10^4	0.6×10^4

(B) $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+} + \text{Y}^- \rightarrow [\text{CrY}(\text{OH}_2)_5]^{2+} + \text{H}_2\text{O}$

Y^-	NCS^-	NO_3^-	Cl^-	Br^-	I^-
k (s^{-1})	180×10^{-8}	73×10^{-8}	3×10^{-8}	1×10^{-8}	0.1×10^{-8}

問3 マンガンカルボニル錯体 (I) の合成およびいくつかの反応を Scheme 1 に示す。以下の問いに答えよ。

- (1) MnI_2 と CO のみでは Mn 中心に CO が結合した化合物は生成しないが、同様の反応を金属マグネシウムの共存下で行うと (I) が得られる。遷移金属-CO 結合がどのようなオービタルの重なり合いにより形成されているのかに注目して、なぜこのような現象が観測されると考えられるかを記せ。また、この反応で金属マグネシウムが果たしている役割を記せ。
- (2) 電子対供与体法 (Ionic Model) を基に、(I) ~ (V) の各々について以下の①~④を記せ。
 - ① 中心金属の形式酸化数 ② 中心金属の最外殻 d 電子数
 - ③ 各配位子から供される電子数 ④ ②と③の総和
- (3) (III)、(IV)、(V) について、IR スペクトルにおける ν_{CO} の値および炭素-酸素結合長の相対的な大小関係を予想し、判断の根拠と共に記せ。
- (4) 化合物 (A)、(B) の構造を (III) にならって示せ。
- (5) (III) は Scheme 1 に示すように (II) から合成することができるが、(IV) から合成することも可能である。(IV) から (III) を合成する反応を化学反応式で示せ。



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	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	