

「無機化学演習」 学期末試験問題

【注意】 解答にあたっては、結論に至る「考えの筋道」を明快に記すよう特に留意すること。

問1 以下の問いに答えよ。

- (1) NO_2^- と NO_3^- の Lewis 構造を記せ。共鳴構造が考えられる場合には、それらをすべて記せ。また、 NO_2^- または NO_3^- のどちらの N-O 結合の方が長いかなを答えよ。
- (2) カリウム K の電子配置に関して、以下の二つの可能性を考える。
 - (a) K: $[1s^2][2s^2, 2p^6][3s^2, 3p^6][4s^1]$
 - (b) K: $[1s^2][2s^2, 2p^6][3s^2, 3p^6][3d^1]$
 どちらの電子配置の方が安定であるのか、遮蔽効果と有効核電荷に言及して解答せよ。この際、遮蔽や有効核電荷がどのようなものであるかについても説明せよ。
- (3) H_3^+ および H_3^- では、三員環構造と直線構造のどちらが安定な構造となるか？分子軌道の定性的なエネルギー準位図と原子軌道の重なりの様子を模式的に示して説明せよ。

問2 遷移金属錯体に関する以下の問いに答えよ。

- (1) 以下の①～③を、金属—配位子間のオービタル相互作用にもとづいて説明せよ。
 - ① ヒドリドイオンが強場配位子である理由
 - ② シアン化物イオンが強場配位子である理由
 - ③ 水分子が弱場配位子である理由
- (2) 以下の①～③の錯体の基底状態における t_{2g} および e_g^* オービタルの電子配置を定性的なエネルギー準位図を用いて示せ。また、 Δ_o および電子対生成エネルギー P を用いてそれぞれの錯体の配位子場安定化エネルギー LFSE を表せ。
 - ① $[\text{FeH}_6]^{4-}$ ② $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ③ $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$
- (3) 配位子置換反応 $\text{ML}_5\text{X} + \text{Y} \rightarrow \text{ML}_5\text{Y} + \text{X}$ について、以下の①、②の反応機構がどのようなものであるかを述べ、それぞれの場合の反応速度式を示せ。いずれの場合も中間体は観測できないほど短寿命であるものとする。
 - ① 解離機構 ② 会合機構
- (4) 水溶液中での以下の反応について、①～③の問いに答えよ。

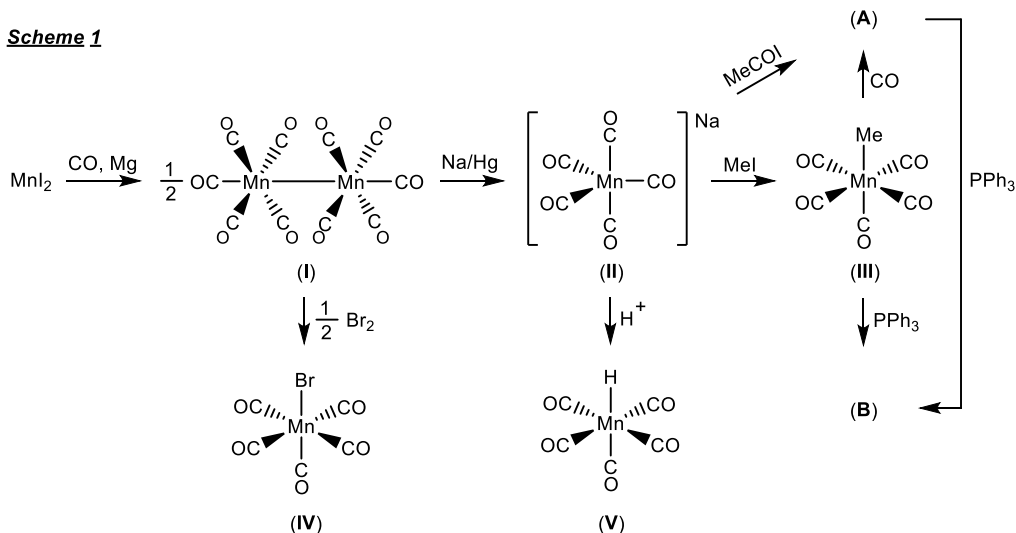
$$\text{PtCl}(\text{dien})^+ + \text{I}^- \rightarrow \text{PtI}(\text{dien})^+ + \text{Cl}^- \quad (\text{dien} = \text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)$$
 - ① 原子を省略せずに出発錯体の構造式を示し、中心金属の配位構造を適切な用語で表せ。
 - ② 反応速度は次式で表される。これをもとに反応機構を提案せよ。

$$\text{速度} = (k_1 + k_2[\text{I}^-])[\text{PtCl}(\text{diene})^+]$$
 - ③ 前問で提案した反応機構を支持する証拠として、速度式の他に確認すべき実験情報を1つ挙げ、その求め方の概略とその情報から反応機構について言及できることを述べよ。

(裏面に続く)

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か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 ライド	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 ライド	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