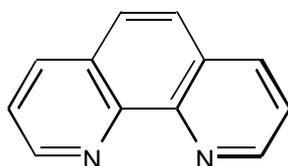


## 問題 18 磁性錯体

$\text{FeCl}_2$  をフェナントロリン(phen)と 2 等量の  $\text{K}[\text{NCS}]$  と反応させると、八面体型の鉄(II)錯体である  $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$  (**A**) が生成する。**A** は液体窒素温度において、 $0.0 \text{ B.M.}$  の磁気モーメントを持つが、室温では  $4.9 \text{ B.M.}$  程度になる。(n個の不対電子を持つ錯体の有効磁気モーメント,  $\mu_{\text{eff}}$ , は次の式で与えられる:  $\mu_{\text{eff}} =$

$$\sqrt{n(n+2)} \text{ ボーア磁子, B.M.}$$



フェナントロリン

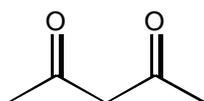
- a) **A** の異性体を可能な限り描け。
- b) **A** の *d* 軌道を占めている価電子の数を答えよ。
- c) **A** の高温、低温での磁氣的挙動と矛盾しないような、*d* 軌道の電子配置を描け (各場合について予想される有効磁気モーメントを決定すること)
- d) 以下の記述のうち低温における磁気データと合致するものはどれか?:

	はい	いいえ	データが不十分
フントの規則に従う	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
パウリの排他律に従う	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

- e) 以下の記述のうち高温における磁気データと合致するものはどれか?:

	はい	いいえ	データが不十分
フントの規則に従う	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
パウリの排他律に従う	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

配位子 Hacac (**B**,  $C_5H_8O_2$ ) を以下に示す。これを  $NH_3$  で処理するとアニオン  $acac^-$  (**C**) が生成する。このとき、**C**-O 結合の距離は**B**のそれよりも長く、また  $^1H$  NMR スペクトルにおいて二つのピークが観測される。3 等量の  $acac^-$  を  $FeCl_3$  水溶液に添加すると鮮赤色の八面体型錯体 (**D**) が生成する。これは  $C_{15}H_{21}O_6Fe$  の組成式で表され、5.9 B.M. の有効磁気モーメントを持つ。



Hacac

- f) アニオン  $acac^-$  (**C**) を描き、その共鳴構造を記述して**B**と**C**のC-O結合距離の違いを説明せよ。
- g) **B** と **C** の構造を描き、それぞれの場合について各炭素の混成状態を示せ
- h) **D** の異性体を可能な限り描き、観測された磁気データを考慮して  $d$  軌道の占有状態を予測せよ。