(1) 錯体の配位子置換反応におけるトランス効果について、cis-[PtCl₂(NH₃)₂]および trans-[PtCl₂(NH₃)₂]錯体を作り分ける方法を例にとって、化学構造式を描きながら説明せよ。なおトランス効果の系列は、NH₃ < Cl (トランス効果は Cl の方が強く現れる)である。

主に平面四配位錯体で、トランス位を置換活性化させる配位子の寄与を系列として表すことができる。 より上位の配位子のトランス位の配位子が抜けやすいことを利用して、以下のように錯体を作り分けるこ とができる。

Cl-の trans 位にある配位子が抜けやすくなるので、 $[PtCl_4]^2$ -から始めた場合(赤丸を付けていない Cl の向かいの NH_3 が抜けても入ってくるのは NH_3 で実質的な変化が無いので)、赤丸を付けた Cl の向かいの Cl が抜けた結果、cis 位に NH_3 が入ることになる。

一方で $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ から始めた場合、赤丸を付けた Cl の向かいの NH_3 が抜けた結果、cis 位に Cl が入ることになる。

- (2) 金属イオン M と単座配位子 A, B を用いた錯体[MA₂B₄]がある。この錯体を調べたところ、幾何異性体、鏡像 異性体(光学異性体)、結合異性体を考慮した時に 4 種類の異性体が得られることが分かった。この錯体は八 面体型六配位形状か三角柱型六配位形状のいずれかであるとするとどちらの形状か、可能性のある異性体を 両者について全て図示した上で判別せよ。
 - 2 置換型 6 配位の錯体の場合、八面体型配置であれば cis 型、trans 型の 2 種類しか異性体を形成しないが、 三方柱型であれば以下に示す 3 種類 (光学異性体も合わせると 4 種類) の錯体を生じうる。このことから、 本問題の錯イオンは八面体型であると決定できる。
 - ※「配位子置換速度を測る」「NMR を取る」「構造解析を行う」などは、なぜその方法で区別が付くのかを述べないと意味がありません(構造解析は構造そのものが出てくるので構いませんが)。問題の前提条件を使用してほしいですが、これらの場合多少の配点をしています。

