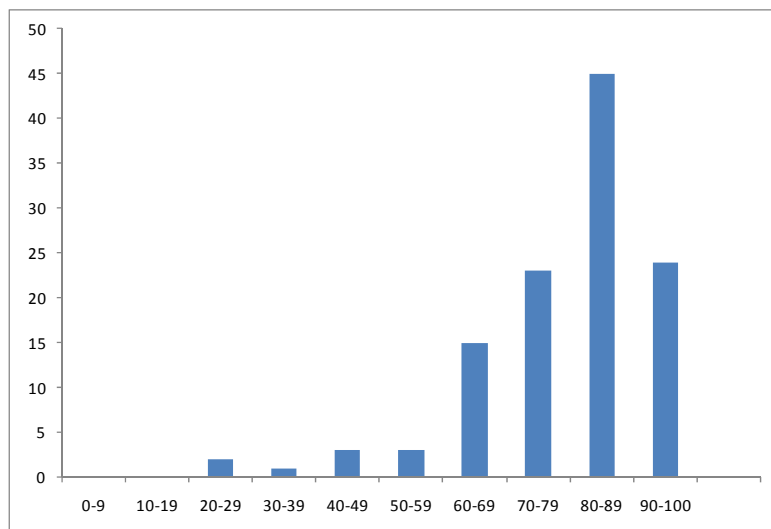


- 問題間の平均得点には差が生じていますが、全員がどれも自由に選択できる形式ですので、得点調整は行いません。参考までに

	問 1	問 2	問 3	問 4	問 5	問 6	問 7	問 8	問 9	問 10
平均得点	11.3	11.4	9.8	9.9	12.1	10.9	17.8	10.8	11.6	16.0
選択者数	69	111	25	22	84	101	107	47	19	5

- 問 C の配点が大きかったこと（諸事情により平均点を公開しませんが、皆さんよく調べてきてくれたので、少なくとも今回は他のどの問題を取るよりも平均点が高かったです。ちなみに問 C の選択は「シスプラチン」「酸化チタン」が上位を占めました）、課題からほぼそのままの出題がかなりあったこと、皆さんが危機感を持って勉強してくれたこと（推測）により、平均点が前期よりもかなり上がりました。問題間の選択者数の偏りは前期よりもはっきりとしており、かなり課題に出ていた問題に偏った勉強をしているのかもしれませんが、まあ、それも一つの作戦かと思います。ただ、問 10 は難易度の割に選択者が少なすぎではないかという印象はあります。問 7 は教科書の記述をそのまま書いてもらったようで、平均点が高かったです。
- 問 8 では、課題の時と異なり、分子軌道の観点と田辺一菅野ダイアグラムの両方を解答しなくてはならなかったにも拘わらず、片方しかない解答が目立ちました。また少数ですが、課題で扱った d^3 系で説明をしている人が数名いました。どちらかしかやって来なかったのか、問題をよく読んでいないのかはわかりませんが、気をつけるとよいかと思います。
- 最終的な得点分布はこのようなになりました。これに応じて成績がついています。
- ヒューイの方が良い教科書であるという指摘もありました。無機化学を専門とするならばその通りだと思いますが、化学の基礎という位置づけだとすると少し高度になってしまうかなと思います。



(1) 八面体型の結晶場を基にして、 z 軸上の電荷が無限遠に離れた場合の配位環境は一般に「 $\sim$ 配位」と呼ばれるか答えよ。またその場合の配位子場分裂の様子を、理由を説明しつつ定性的に予想し説明と共に図示せよ。

このような配位形式を平面四配位と呼ぶ（正方平面形で四配位だと理解できる表現は可としたが、四面体配位は不可）。図はコットン・ウィルキンソン・ガウス「基礎無機化学」P489 参照のこと。 t_{2g} のうち、 z 軸の電荷が離れることで z 軸上に電荷密度を持つ d_{yz} , d_{zx} が安定化し、 d_{xy} が相対的に不安定化すること、 e_g のうち z 軸上に電荷密度を持つ dz^2 が安定化し、 dx^2-y^2 が相対的に不安定化することが述べられていればよい。 dz^2 と d_{yz} , d_{zx} の上下関係は物質によって異なるので問わない。

(2) 四面体型に配位子場が形成されたとき、 d^1 - d^9 電子配置を、(a) 単一のスピン配置しか取りえない場合、(b) 高スピン／低スピンともに取りうる場合、に分類せよ。また実際には、四面体配位の場合には d 電子数にかかわらずほとんどの場合に高スピン状態になるが、その理由を説明せよ。

四面体型配位子場中では、エネルギー安定な 2 準位(e)と不安定な 3 準位(t_2)に分裂する。よって、

(a) d^1, d^2, d^7, d^8, d^9

(b) d^3, d^4, d^5, d^6

四面体配位の場合、(1) 配位子場を形成する電荷の数が少ないため、そもそも配位子場の大きさが大きくないこと、(2) いずれの軌道も（比較的近いかわるか遠いかはあるが）厳密には配位電荷の方向を向いていないため、配位子場が有効に働かないことから、ほとんどの場合にフント則を優先する高スピン状態になる。

(3) d - d 遷移の強度が弱い理由を、2 種類の選択律の観点から、どういう場合に遷移しうるかも含めて説明せよ。また選択律だけから考えると強度 0 になってもおかしくないが、弱いながらも吸収が起きる理由を述べよ。

d - d 遷移はラポルテ禁制遷移（軌道の対称性（パリティ）が異なる場合は許容で、同じ場合は禁制などの説明でも良い）であるので、一般的に強度が弱い。

一方、 d - d 遷移におけるスピン遷移はスピン許容／禁制いずれもあり得るが、例えば d^3 電子系のようにスピン許容の場合はある程度の吸収が起きる一方で、 d^5 電子系のように励起に際して必ずスピン反転が起きなければならない場合は、スピン禁制で極端に吸収が小さくなる。

また、ラポルテ禁制／スピン禁制で強度が極端に小さくても吸収が起こる場合には、スピン軌道相互作用によりスピン禁制が部分的に溶けたり、配位子場の歪みや非対称分子振動でラポルテ禁制（対象中新世）が溶ける場合に起こりうる。

(4) 分光化学系列は、ハロゲン化物イオン $< H_2O < CN^-$ である。このことを用いて $[Ti(Cl)_6]^{3-}$, $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$, $[Ti(CN)_6]^{3-}$ の吸収極大波長の相対的な関係を述べ、そのような順序になる理由を説明せよ。

分光化学系列は d 軌道分裂を引き起こす強さの順に配位子を並べたものであるため、ハロゲン化物イオンでは配位子場分裂が小さく、 CN^- で大きい。よって、ハロゲン化物イオンでは光吸収のエネルギーが小さいことから波長は長く、 CN^- では高エネルギーになることから波長は短い。よって吸収極大波長は、 $[Ti(Cl)_6]^{3-} > [Ti(H_2O)_6]^{3+} > [Ti(CN)_6]^{3-}$ となる（光吸収のエネルギーの関係について理解していると良い）。

(5) Cr, Mn, Fe, Co, Ni について、CO 錯体を形成する際に、(a)単核錯体になりやすいもの、(b)多核錯体になりやすいものを分類し、各々の組成式を書け。また、そのような違いが出る理由を説明せよ。

CO は 2 電子供与体であることと、遷移金属は 18 電子則を満たすことから説明する。

(a) Cr, Fe, Ni $\rightarrow$ Cr(CO)_6 , Fe(CO)_5 , Ni(CO)_4 形成する

価電子が偶数の元素では、2 電子供与性の配位子を配位させても過不足無く 18 電子則を満たすことができるため、単核錯体を形成できる。

(b) Mn, Co $\rightarrow$ $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

価電子が奇数の元素では、2 電子供与性の配位子を配位させた際に、どのように配位させても単核では 18 電子則を満たすことができない。その場合に不対電子同士を出し合って金属-金属間結合を形成したり、CO を架橋配位子として用い、CO が供与する 2 電子を複数の金属に分配することで各々の金属元素について 18 電子則を満たすことができるため、これらの元素では服か句構造を取りやすい。

(b)では Fe について $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ を挙げても良い。この場合は Fe で特異的に多核構造が熱力学的に安定であることが理由として挙げられる)

(6) Si の価電子は C と同じだが、炭素の化学を基本とする炭素生命体と同様に、ケイ素の化学を基本とするケイ素生命体は見出されていない。ケイ素生命体が成立するのに不利な理由を、炭素の化学と性質の異なる部分から説明せよ。

C-C 結合や C-H 結合は結合エンタルピーが大きく、同種の結合を繰り返しても安定化される（カートネーション／カテネーション）のに比べ、Si-Si 結合は弱くカートネーションしにくいこと、Si-H 結合が H-H 結合に比べて弱く、容易に Si と H_2 へと分解してしまうこと、Si は容易に O と結合して、反応性の低い安定な酸化物を形成してしまうことなどから、低分子から高分子までの多様な炭素の化学で成立している炭素生命を模倣するのは困難である。

実際には炭素生命が活動可能な条件というものも、水が液体として存在しうる非常に微妙な条件の範囲内なので、「地球上で」という制限がないこの設問では、極端条件下での可能性について言及できないので、面白い解答があれば点を与える可能性がある。

SF の範囲では中性子星上に生物が存在するとしたらどのような生物かなどという作品も書かれたりするが、思考実験としては面白いものの、実質的に今回の解かなくて良い設問扱いです。

(7) 第一遷移系列金属元素と、第二・第三遷移系列金属元素の相違点を、(a)原子半径／イオン半径、(b)酸化状態、(c)金属－金属間結合、(d)立体化学、(e)磁性の観点から述べよ。

第一遷移系列／第二・第三遷移系列で現れる特徴の順に簡便に。個別の事例を挙げながらおおよその傾向を述べても構わない。

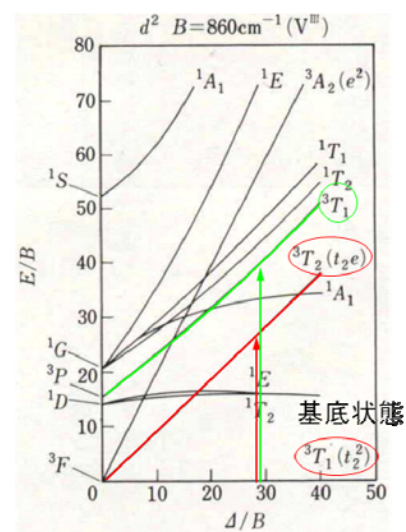
- (a)第二・第三遷移系列では、第一遷移系列よりも金属／イオン半径が大きくなるが、ランタノイド収縮の影響が現れることで、第二と第三遷移系列の対応する金属の半径はあまり変わらない。
- (b) 第一遷移系列では、+2, +3 価が主要な酸化状態であるが、第二・第三遷移系列では比較的高酸化状態が安定である。
- (c) (厳密には問題が不十分な表現で、「錯形成において」という前提が抜けているので、広めに採点しますが、一応以下のように考えます) 第一遷移系列では金属間結合をする錯体は少ないが、第二・第三遷移系列では金属－金属間結合のある複核錯体や、数個の金属原子団を形成し、その周囲を配位子が囲むクラスター形成などが見られる。
- (d) 第一遷移系列では、4 配位や 6 配位の錯体を形成しやすいが、第二・第三遷移系列では 7, 8 配位など、高配位数を取りやすい。
- (e) 第一遷移系列ではスピン軌道相互作用が小さく、常磁性や反磁性など多様なスピン状態を取り、スピン数、スピン配置で単純に解釈できる場合が多いのに対し、第二・第三遷移系列では、主に低スピン状態を取りやすく、スピン軌道相互作用により比較的複雑な磁気挙動を示す。

(8) $V^{2+}(d^2)$ において、 $(t_{2g})^2$ から $(t_{2g})^1(e_g)^1$ の励起は、吸光係数 5 程度の 2 本の吸収スペクトルを生じる。この理由を、d 軌道分裂と励起電子状態から定性的に説明し、かつ右の田辺－菅野ダイアグラムを参考にし、定性的な説明との対応について述べよ。

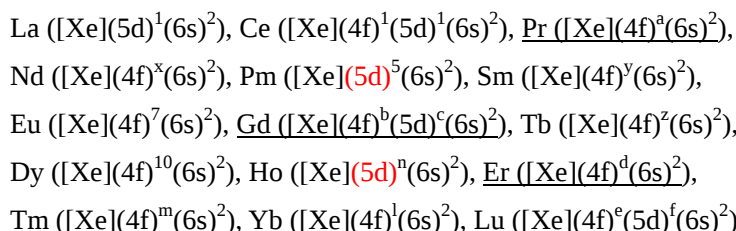
講義で説明した内容そのまま。図などは第 18 回講義の 20-22 枚目を参照。

前半は、 $(t_{2g})^1(e_g)^1$ に励起した遷移後の状態を考えると、例えば $d_{xy} - d_{x^2-y^2}$ の組み合わせでは軌道間が混み合って電子同士が接近しやすいためエネルギー的に不安定（高い）であるのに対し、 $d_{xy} - d_{z^2}$ の組み合わせでは軌道間が比較的異なる方向を向いているため、電子同士が離れてエネルギー的に安定（低い）である。遷移後の状態が 2 種類のエネルギー状態を取り得るため、2 本の吸収スペクトルを生じる。遷移前後のエネルギーを比べている例が多く見られたが、励起の前後でエネルギーが異なるのは当然なので、遷移後のエネルギー準位が 2 種類あることに注意。また、励起電子が $d_{x^2-y^2}$ に入れば必ず高エネルギーという解答もあったが、 (t_{2g}) と (e_g) にどういう組み合わせで入るかの問題として捉えることが必要。

後半は、遷移時の選択則を考えると、d 軌道同士の遷移 (d-d 遷移) のため、パリティ禁制 (吸収全体が弱い理由) だが、スピン許容の遷移が起こる。基底状態は 3T_1 であり、スピン多重度 3 を保った遷移が起きるので、 3T_2 , 3T_1 の 2 つの準位への吸収が起き、これが 2 本の吸収スペクトルとして観測される (3T_2 への遷移もあるが、2 電子遷移なのでほとんど起きない)。

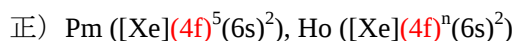


(9) ランタノイドの電子配置は周期表の順に以下の通りである。



下線を引いた元素の、a, b, c, d, e, f に当てはまる整数を答えなさい (x, y, z, n, m, l は解答の必要はない)。また、ランタノイドは多くの場合 3 価の安定なイオンを生じるが、それに加えて安定な 2 価、4 価を生じる元素を上から各々 2 つずつ挙げ、その酸化状態が安定な理由を各々の電子配置に基づき説明せよ。

出題時、Pm, Ho の電子配置が間違っていました。上の問題は出題時のままで、



です。切り貼りの時に消す部分を間違えたようです。解答には関係しないかと思いますが、申し訳ありません。

a = 3, b = 7, c = 1, d = 12, e = 14, f = 1 (ちなみに x = 4, y = 6, z = 9, n = 11, m = 13, l = 14)

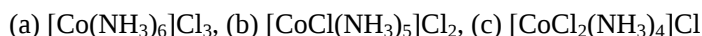
安定な二価を生じる元素 : Eu, Yb

安定な四価を生じる元素 : Ce, Tb

その価数になった時に、f 電子が空、半閉殻、閉殻になるような条件では安定化するため、

(10) 塩化コバルト(III)アンミン錯体は様々な色を示し、以下の組成式を持つ錯体(a) $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ 、(b) $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ 、(c) $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ は銀イオンと反応させるといずれも異なる当量の塩化銀が沈殿する。このとき、 NH_3 は中性の配位子であることに注意して、錯形成様式がわかるように(a)-(c)の錯体の構造式を描いた上で、各々の物質 1 モルあたり、何モルの AgCl が析出するか述べよ。また、(a)-(c)のどれか 1 つは、同じ組成の錯イオンを形成するにもかかわらず、色の異なる 2 種類の錯体を生じる。両者の違いがわかるように構造図を描け。

Co 錯体は 6 配位であり、塩化物イオンが一価陰イオン、 NH_3 が中性配位子であることに注意すると、各々の錯形成様式は、



となる (実際の解答は構造式で書くこと)。よって、(a) 3 当量、(b) 2 当量、(c) 1 当量となる。さらに、(a), (b) は異性体を生じないが、(c)は 2 つの Cl 配位子がトランスに配置する場合とシスに配置する場合があり、それらは色が異なる (実際の解答は構造式で書くこと。ちなみにトランス型は緑色のプラセオ塩、シス型は紫色のビオレオ塩)。