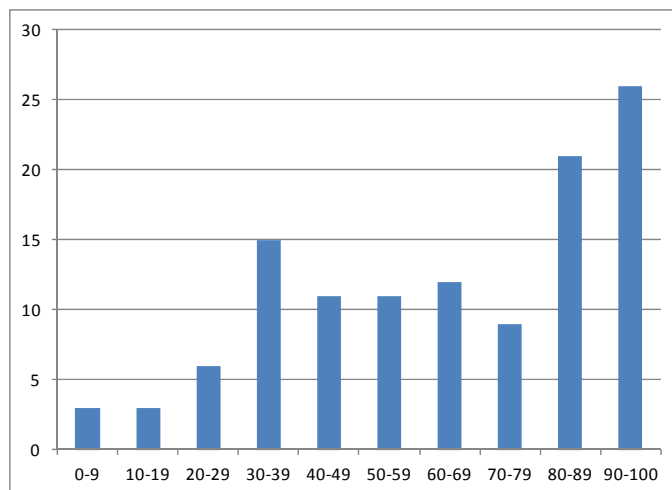


- ・問題間の平均得点には差が生じていますが、全員がどれも自由に選択できる形式ですので、得点調整は行いません。母数には問題番号だけ書いて解答しなかった人も含まれます。

参考までに

	問 1	問 2	問 3	問 4	問 5	問 6	問 7	問 8	問 9	計
平均点	11.7	8.3	10.7	7.7	8.1	12.1	9.6	10.8	12.6	65.2
回答者数	102	84	80	66	87	99	86	84	96	

- ・出席を全く加味しない場合の得点別頻度分布は図の通りです。今回も 4 割強が 60 点未満となりますので、全体的に見てやや難しかったのかもしれません。ただ、80 点以上の人も 4 割近くいるので、取れるところを取りこぼした人が多いという可能性もあります。勉強していてわからないところがあれば、メール／直接いずれも受け付けていますので、遠慮なく聞いて下さい。もし聞きにくければ、理科大の学生がアルバイトで相談室にいますので、そういうところを利用するのもよいかと思います。

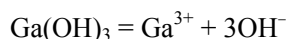
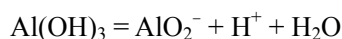
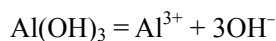


試験に対するコメント

- (2) 反応式だけ書いてフリーデル・クラフツ反応自体の説明をしている人が結構いました。かなりボーナス問題のつもりだったのですが、平均点があまりふりませんでした。問題をよく読んで下さい。
- (4) 親切のつもりで「 M^{II} から M^{IV} への昇位エネルギーと $M-Cl$ 結合エネルギーの変化の観点から定性的に説明し」と書いたのですが、「なぜ？」の部分飛ばして安定かそうでないかという教科書の記述だけを書いている人が多かったように思います。
- (8) d 電子の数がわからなかった人が結構いたようです。主要な遷移金属イオンの 3d 電子の数は知っていて欲しいところではありますが、知らなくてもよく見ると(9)にいくつかの族が書いてあることに気がつけばその場で考えてもなんとかなると思ったのですけれど……。
- (9) (c)の問題に不備がありました。赤字で訂正を入れていますので参照して下さい。
- d 電子の数は族と価数がわかれば数えられるはずですが、数自体を間違っている人が結構いました。また、配位子場の大きさとクーロン反発のエネルギーの大小関係と、高スピン／低スピンの関係を間違えている人が多かったです。わからなくなったときは、例えば配位子場分裂のエネルギーが極端に大きくなると、電子を eg に上げるのが困難になりますから低スピンですが、そのようにどちらかの大きさが極めて大きい極限を考えてみるといいと思います。

(1) Al と Ga の水酸化物が両性であることを示すためのイオン式を書け。

教科書 P350 そのまま。反応する相手によって H^+ , OH^- いずれのイオン種も発生するところがポイント。



(2) AlCl_3 がフリーデル-クラフツ触媒として働く場合、どのように定義される (Arrhenius / Brønsted-Lowry / Lux-Flood / Lewis) 酸あるいは塩基 (いずれか指摘) として働くかを述べ、どのような電子構造に由来してそのような性質が現れるか説明せよ。

教科書 P348 に記述があるが、 AlCl_3 は典型的な Lewis 酸。Lewis 酸の定義は「電子対受容体」なので、 AlCl_3 にさらに電子を受け入れることのできる空軌道が存在することにより Lewis 酸として働く。その結果としてハロゲン化された有機物 R-X からハロゲンを引き抜いて安定なカルボカチオンを生成し、そのカルボカチオンが求電子反応を起こすことでフリーデル-クラフツ反応が進行する (後半部分の説明は問に対して必要ではない)。

(3) CCl_4 が H_2O と反応しないのに、 SiCl_4 が急速に加水分解されるのはなぜか。加水分解過程が $\text{SiCl}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{SiCl}_4(\text{OH}_2)_2] \rightarrow \text{SiO}_2 + 4\text{HCl}$ のように進行することをヒントに、反応や結合生成に使用できる軌道の種類、配位数の違いといった観点から推測せよ。

(1) ポーリングの電気陰性度を考えると C: 2.55, Si: 1.90, Cl: 3.16 で、C-Cl の場合の C よりも Si-Cl の Si の方がより δ^+ になりやすいこと、(2) Si は低エネルギーに空の d 軌道を持ち、求核剤からの電子受容能が高いこと、(3) Si の方が原子半径が大きく、配位数も大きいことから、加水分解過程で中間体として水分子が配位しやすいことなどから、Si の方が水分子による求核反応を受けやすく、反応しやすい。

結合エネルギーの観点からは C-Cl: 338 kJ/mol, Si-Cl: 390 kJ/mol であり、Si の方が強い結合を持っているので今回の反応性の説明には当てはまらない。

(4) Ge, Sn, Pb の 2 価塩化物(GeCl_2 , SnCl_2 , PbCl_2)の安定性について、 M^{II} から M^{IV} への昇位エネルギーと M-Cl 結合エネルギーの変化の観点から定性的に説明し、安定なものから順に並べよ。

教科書では P258 に記述があるが、15 章でも族全体の一般的な性質について 8 章に記述があることが述べられているので、問題文（応用 13）を読んだ時にたどり着いてもらえると思う。

炭素も含めて、14 族では族を下にたどると共有結合性が減少し、化合物中での安定な酸化状態は低酸化状態を取りやすくなる（不活性電子対効果）。これは共に p ブロックの他の族でも一般的に見られる傾向。このとき、 GeCl_2 , SnCl_2 , PbCl_2 では M-Cl 間結合は族を下にたどるに連れて結合エネルギーが低くなり、一方で Pb^{II} と Pb^{IV} では二価の方が安定であることから族の下の方に行くにつれて昇位エネルギーは大きくなる傾向があると考えられる。よって、族を下に行くにつれて昇位エネルギー分の不利を補うだけの結合による安定化が得られなくなるため、二価が安定となる。よって安定な順に PbCl_2 , SnCl_2 , GeCl_2 。

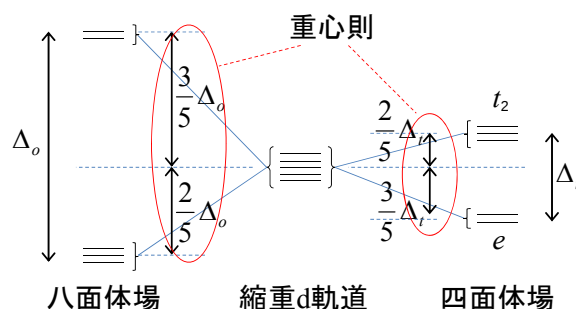
(5) Zn, Cd および Hg に共通する主要な陽イオンの価数を述べ、電子配置の特徴からそのような価数を取る理由を説明せよ。また、2 族金属イオンとの性質の違いが何に由来するか説明せよ。

12 族元素の電子配置はいずれも $nd^{10} (n+1)s^2$ であり、最外殻 s 軌道から 2 個の電子が抜けて 2 価のイオンになりやすい。また 2 族の最外殻は p 軌道であり希ガス配置となっているのに対し、12 族では外側への広がりが比較的大きい d 電子が最外殻であるため軌道がひずみやすい ことに由来して両族の違いが現れ、一般的に 12 族の方が 2 族イオンより錯形成しやすい傾向がある。

(6) 配位子場理論における重心則について、八面体および四面体の配位子場における d 軌道の分裂にどのように適用できるか、図を用いて説明せよ。

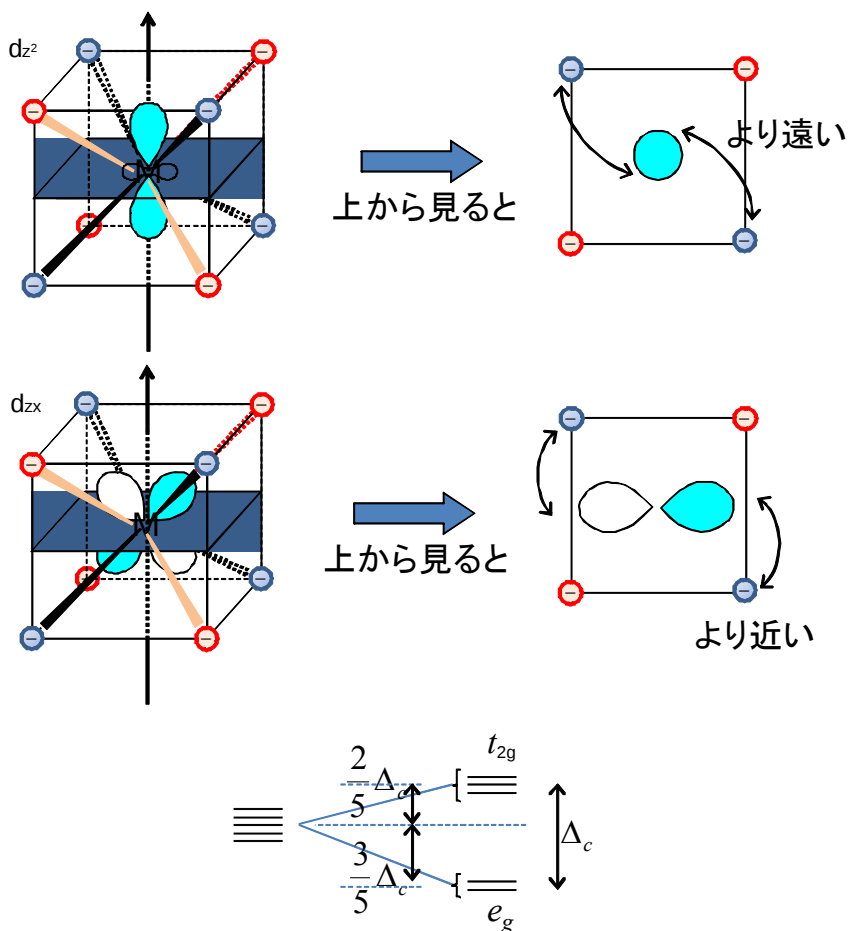
八面体場の場合、五重縮重した d 軌道は、配位子場により配位子場分裂のエネルギー Δ_o で、三重縮重の t_{2g} 軌道と二重縮重の e_g 軌道に分裂する。このとき五重縮重の状態を原点として、 t_{2g} 軌道は $(2/5)\Delta_o$ の安定化を、 e_g 軌道は $(3/5)\Delta_o$ の不安定化を受ける（図左側）。このように縮重した軌道数と安定化／不安定化のエネルギーの積を足し合わせると配位子場分裂する前のエネルギーと一致することを重心則と呼ぶ。

同様に四面体場の場合は、配位子場分裂のエネルギーを Δ_t とすると、二重縮重の安定化された e 軌道と、三重縮重の不安定化された t_2 軌道に分裂し、各々重心則を満たしながら $(3/5)\Delta_t$ の不安定化、 $(2/5)\Delta_t$ の不安定化を受ける（図右側）。



(7) 立方体の中心に遷移金属 M、各頂点に配位子 L が位置する ML_8 錯体に対しては、どのような d 軌道分裂が期待されるか、結晶場理論を基に図を用いて説明せよ。

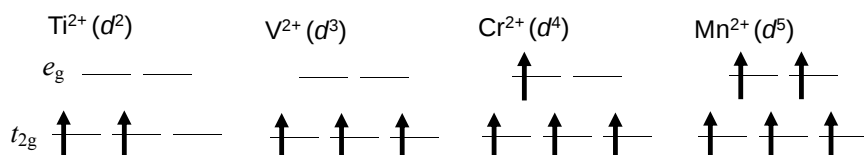
21 回目の講義冒頭で説明したように、八配位・立方体場の結晶場は、本質的には四配位が 2 つ重なり合っているのと同じ。例えば図に示すように、 dz^2 は配位子の電荷がより遠いために安定化するが、 dxz は配位子の電荷がより近づくため不安定化する。同様にして考えると、四配位の配位子場分裂と同様に、安定な二重縮重の e_g 軌道（四配位と異なり中心対称性があるので g が付くが、記号は本問では問わない）と、不安定な三重縮重の t_{2g} 軌道とに、配位子場分裂のエネルギー Δ_c （立方場: Cubic）を伴って分裂すると期待される。ちなみに配位子場分裂のエネルギーは四配位の二倍（ $\Delta_c = 2\Delta_t$ ）になる。



- (8) 八面体配位の結晶場中で Ca^{2+} , Ti^{2+} , V^{2+} , Cr^{2+} , Mn^{2+} 二価イオンのうちイオン半径が最小であるものはどれか、結晶場理論の立場から電子配置を明記しながら理由を含めて述べよ。また、 Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} のうちイオン半径が最小であるものと最大であるものを同様に理由を含めて述べよ。

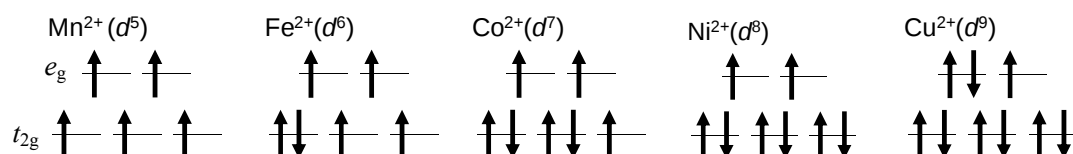
教科書 P517、講義 19 回スライド 9 枚目でやっている。

まず、周期を右にたどると基本的に有効核電荷が大きくなるため、イオン半径は小さくなる。ここで八面体場に置かれていることを考え、イオン半径に効いてくる d 軌道を明記してみると、 $\text{Ca}^{2+}(\text{d}^0)$ (図省略), $\text{Ti}^{2+}(\text{d}^2)$, $\text{V}^{2+}(\text{d}^3)$, $\text{Cr}^{2+}(\text{d}^4)$, $\text{Mn}^{2+}(\text{d}^5)$ なので、d 電子のあるものは以下のような電子配置になる。

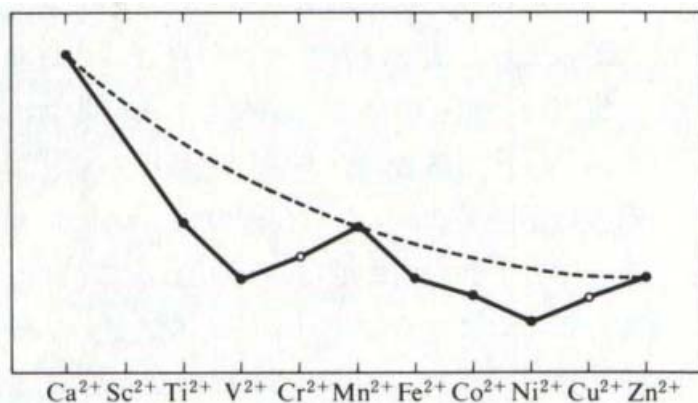


ここで、 t_{2g} 側に入った電子は配位子の方向を向いていないため、配位子の接近を妨げることができず、配位子が金属に近づいてしまう結果、イオン半径が大きく減少するように見える。 Ti^{2+} , V^{2+} のように t_{2g} 側に電子が入るたびにイオン半径が減少するが、 Cr^{2+} で e_g 軌道にも電子が入ると、今度はこの軌道が配位子の方を向いているために配位子を遠ざけることができ、イオン半径が V^{2+} よりも増加してしまう。 Mn^{2+} は半閉殻のためあらゆる方向に同じように遠ざける効果を持つことから、イオン半径は V^{2+} の時に最小になる。

一方 $\text{Mn}^{2+}(\text{d}^5)$, $\text{Fe}^{2+}(\text{d}^6)$, $\text{Co}^{2+}(\text{d}^7)$, $\text{Ni}^{2+}(\text{d}^8)$, $\text{Cu}^{2+}(\text{d}^9)$ の場合、半閉殻の Mn^{2+} の状態に加え、さらに t_{2g} 側にひとつ電子が入るので、配位子の接近が起こりやすくなり、イオン半径が小さくなる。この傾向は t_{2g} 側に電子が追加される Ni^{2+} まで続くが、 Cu^{2+} で e_g 軌道にも電子が入るために Ni^{2+} よりもイオン半径が大きくなる。イオン半径増加の傾向はさらに e_g 軌道に電子が入る $\text{Zn}^{2+}(\text{d}^{10})$ でも起こるが、 Mn^{2+} と Zn^{2+} を比較すると、有効核電荷の増加で Zn^{2+} の方がイオン半径が小さいため、当然 Mn^{2+} と Cu^{2+} では Mn^{2+} の方が大きい。以上より、イオン半径が最小のものは Ni^{2+} 、最大のものは Mn^{2+} となる。



この変化の様子を図にしたのが教科書 P517、図 23-24。



- (9) (a) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (Δ_0 (配位子場分裂) $> P$ (クーロン反発)), (b) $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ($\Delta_0 > P$), (c) $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ ($\Delta_0 < P$), (d) $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ($\Delta_0 < P$) (Mn: 7 族、Fe, Ru: 8 族、Co: 9 族) の八面体型錯体に対し、各々電子配置図を描きながらスピン数とその示す磁性 (常磁性/反磁性) および配位子場安定化エネルギー(LFSE)を予想せよ。ただし、LFSE の大きさは各々の準位について t_{2g} : $0.4 \Delta_0$, e_g : $0.6 \Delta_0$ とする (各々の符号は自分で考えること)。

Δ_0 (配位子場分裂) と P (クーロン反発) の大きさがスピン状態が決まり、 $\Delta_0 > P$ の時に低スピン、 $\Delta_0 < P$ の時に高スピン状態となる。

あとは族と配位子の電荷、錯体の電荷から電子数を考え、第 19 回講義スライド 16 枚目のように LFSE を計算する。

- (a) Fe^{3+} (d^5) 低スピンなので下図のような電子配置を取り、 $(t_{2g})^5$ なので

$$\text{LFSE} = (0.4 \times 5 - 0.6 \times 0) \Delta_0 = 2.0 \Delta_0$$

また不対電子が残っているので常磁性を示す。

- (b) Ru^{2+} (d^6) 低スピンなので下図のような電子配置を取り、 $(t_{2g})^6$ なので

$$\text{LFSE} = (0.4 \times 6 - 0.6 \times 0) \Delta_0 = 2.4 \Delta_0$$

また不対電子が残っていないので反磁性を示す。

- (c) Co^{2+} (d^7) 高スピンなので下図のような電子配置を取り、 $(t_{2g})^5(e_g)^2$ なので

$$\text{LFSE} = (0.4 \times 5 - 0.6 \times 2) \Delta_0 = 0.8 \Delta_0$$

また不対電子が残っているので常磁性を示す。

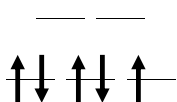
(c)は問題の不備がありました。(c)は本来四面体配位なので、解答は四面体の配位子場分裂に基づき、下図(c')のようになるため、 $\text{LFSE} = (0.6 \times 4 - 0.4 \times 3) \Delta_T = 1.2 \Delta_T$ となります。しかし、問題文で八面体型錯体と指示しているため、最初の解答例も正解とします。この場合も不対電子が残っているので常磁性を示します。

- (d) Mn^{2+} (d^5) 高スピンなので下図のような電子配置を取り、 $(t_{2g})^3(e_g)^2$ なので

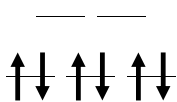
$$\text{LFSE} = (0.4 \times 3 - 0.6 \times 2) \Delta_0 = 0$$

また不対電子が残っているので常磁性を示す。

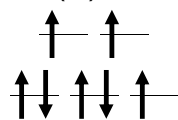
(a) $\text{Fe}^{3+}(d^5)$



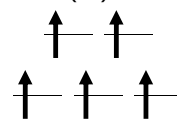
(b) $\text{Ru}^{2+}(d^6)$



(c) $\text{Co}^{2+}(d^7)$



(d) $\text{Mn}^{2+}(d^5)$



(c') $\text{Co}^{2+}(d^7)$

