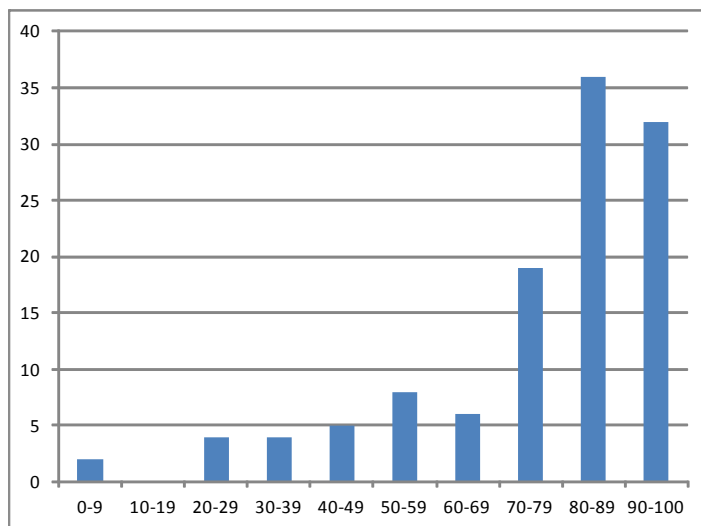


- ・問題間の平均得点には差が生じていますが、全員がどれも自由に選択できる形式ですので、得点調整は行いません。母数には問題番号だけ書いて解答しなかった人も含まれます。

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	12.2	12.9	13.5	10.6	12.6	11.4	10.6	10.1	13.3	75.6
回答者数	87	98	106	73	93	100	62	101	80	

- ・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。今回はだいぶ全体的に上昇しました。問題は全般的に易しめだったのではないかと思います。何にせよ頑張ってもらえたのではないのでしょうか。無機化学に興味を持てた人もそうでない人も、お疲れ様でした。



試験に対するコメント

- (2) 色々な解答に楽しませてもらいました。私の知らない用途、含有物もありましたが、比較的甘めに付けてあります。問題(8)に第一遷移系列元素が 8 種類書いてあるので、とりあえず元素を全然思い当たらないということは無いと思ったのですが……。用途も Au, Ag, Cu, Pt くらいはいくらでも思いつくでしょうし、Cr, Mn, Fe, Co, Ni あたりも解答しやすいとは思いますが。解答例は多岐にわたるので、細かい事例は講義資料の各章の最後を参照してください。人気元素は以下に紹介しました。
- (8) ヤーン・テラー歪みはやはり難しいようです。 e_g の分裂に対応する元素は思い当たっても、 t_{2g} の分裂を伴うヤーン・テラー効果は思い至らない人が結構いました。そう考えると結構多様な元素が該当しますので、基本原理を抑えてください。質疑応答にも解説を載せています。
- (9) 答えが書いてあるのに等しい問題だったので、よくできていたようです。反応系中に入ってくる分子、出ていく分子をよく注意して見てください。

答案に書いてあったコメントに対して

- ・コメントを書いてくれる人は「穴埋め形式より板書の方が良い」という例が多い印象があります。アンケート全体を見て、来年度の参考にしたいと思います。
- ・成績に関して言及する人が何人かいましたが、「単位がほしい」場合には勉強して試験に正しい解答をしていただければよろしいかと思います。中には「また来年よろしくお願いします」という潔い方や、「単位に関しては死角はないと思います」という頼もしい方もおりましたが。
- ・「無機化学 3 に興味があるが、有機化学系志望でも関連があるか？」という質問をいただきました。私は出身が物理化学系で今は無機化学っぽい立場でやっていますが有機色は薄いですが、有機ラジカル磁性体（純有機強磁性体）、有機伝導体（有機超伝導体や有機金属伝導体、有機半導体）などの話題はあります。とは言え、「有機系」とは言いづらいです。ただ分野の境界は曖昧で、例えば有機の斎藤（慎）先生や二部の佐竹先生などはそんなに遠く離れた分野ではありませんし、田所先生はかなり有機に近い無機化学分野の先生ですので、視野を広げるためと思って受講してもらえれば幸いです。

- (1) 分光化学系列は、 $\text{Cl}^- < \text{H}_2\text{O} < \text{CN}^-$ である。このことを用いて $[\text{Ti}(\text{Cl})_6]^{3-}$, $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Ti}(\text{CN})_6]^{3-}$ 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。

昨年度のままの問題です。講義でも触れています。

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。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。そのため、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、 $[\text{Ti}(\text{Cl})_6]^{3-} > [\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} > [\text{Ti}(\text{CN})_6]^{3-}$ 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）。

- (2) d ブロック（第一～第三遷移系列元素）に含まれる任意の 8 種類の元素について、例えば「Fe：鉄鋼」や「Cu：貨幣」のような書き方で、主な用途や身近に見られる含有物・材料を各元素につき 1 つずつ挙げよ（ただし、例に挙げた用途は解答と認めない）。

「d ブロック（第一～第三遷移系列元素）」は、「d ブロックの第一～第三遷移系列元素」のつもりでしたが、紛らわしい書き方でしたので、3 族、12 族、f ブロックの遷移元素なども有効にして採点しています。

人気元素（カッコは回答者数）

Mn(76)：電池、触媒、酸化剤 等

Ti(73)：チタン合金、触媒、スポーツ用品、ペロブスカイト（鉱物） 等

Cu(64)：銅線、ブロンズ、ギルマン試薬 等

Fe(62)：ヘモグロビン、磁石、鉄パイプ 等

Ni(60)：電池、硬貨、ギターの弦 等

誤答例（主に d ブロックでも遷移元素でもないもの）

V：胃カメラの際に飲むもの（Ba と間違えていると思われる。ちなみに Ba は d ブロックでも遷移元素でもないのだのみち不正解）

Al：一円玉、アルミ箔

Pb：電池

Mg：磁石（「マグネシウム」の名は、ギリシアのマグネシア（地名）地方で産出するマグネシウム鉱石（滑石）に由来する。一方磁石の「マグネット」も、古代ギリシアで磁鉄鉱がマグネシア地方の石として知られていたことに由来するので、名前の関係はあるが、性質の関係は無いので用途自体が間違い）

面白い解答例（正解にしたものもそうでないものも）

Cu：「オリンピックの 3 位の人がもらえるメダル」（「銅メダル」だとストレートすぎると思ったのか？）

Fe：鉄棒、レバー

Ti：キャンプ用品（登山用の調理器具に使われているそうですね）

片端から色々な元素に：実験室（確かに大概の元素が実験室で使われていますが……。また出題するときは、「地球」とかそういう解答が来ないような方法を検討します）

- (3) 「ランタノイド収縮」とはどのような現象か、原子軌道の観点から説明し、第三遷移系列元素の性質にどのような影響を及ぼすかを述べよ。

昨年度の課題で行ったのとはほぼ同じ問題でした。

f 軌道の異方性を考えると、他の軌道の電子による遮蔽を受けにくいことから、ランタノイド系列元素の原子番号増加に伴い有効核電荷が増加し、クーロン力が強くなる結果、原子半径あるいはイオン半径が収縮する。この累積により、質量の増大から考えられるよりも小さな原子半径、イオン半径を持つことをランタノイド収縮と呼ぶ。

特にランタノイド系列元素については互いに似通った性質を持つ 3 価の陽イオンになりやすいことや、d ブロックの第三遷移系列元素では軌道半径の増加が抑えられ、対応する第二遷移系列元素と同程度の原子半径、イオン半径を取りやすいなどの影響がある。

- (4) 有機金属化合物を合成するための重要な一般的方法を、3 種類説明せよ。

章末問題を試験範囲にしておいたので出題。教科書では P643-P645 にまとまっています。講義中でまとめて説明していませんが、触媒の分野と併せて解答可能かとは思います。

- ・ 金属の直接反応：

ハロゲン化アルキル／アリアルと金属 Li, Na, K, Mg, Ca, Zn, Cd 等を直接反応させ、金属－炭素間結合を生成

- ・ アルキル化剤の使用：

金属ハロゲン化物やハロゲノ誘導体と、グリニャール試薬やアルキルリチウム試薬などの直接反応可能な金属の有機金属化合物から金属－炭素間結合を生成

- ・ 金属水素化物とアルケン、アルキン類の反応：

金属水素化物が金属－水素間で開裂し、二重結合や三重結合を持つ有機分子の多重結合を開裂させて新たな結合を形成することで金属－炭素間結合を生成

- ・ 酸化的付加反応：

配位不飽和な遷移金属化合物にハロゲン化アルキル／アリアルが付加することで金属－炭素間結合を生成

- ・ 挿入反応：

金属錯体や有機金属の金属－配位子（あるいは H の場合には金属水素化物の反応と同じ）の間に、不飽和結合を解離したアルケンやアルキンが挿入される。

- (5) クロロフィルの作用において、マグネシウムイオンはどのような役割を演ずるか、構造および電子状態の観点から説明せよ。

- ・ 構造を保つことで分子の余計な振動モードが発生することによるエネルギーの散逸を防ぐことができる
- ・ 励起された電子状態を項間交差によりスピン禁制へと導くことで寿命を延ばすことで、すぐに元の準位に戻ってエネルギーを放出してしまうのではなく、別の反応へとエネルギーを移すことができる

- (6) 金属中および半導体中での電気伝導度は、各々温度変化に対してどのように変化するか、定性的な理由と共に説明をせよ。

金属では結晶の周期構造に依存して電気伝導度が現れるため、原子の振動が大きくなり周期構造の乱れる高温で伝導度が下がる。半導体では価電子帯から伝導帯に励起された電子が伝導性を担うため、温度が上がった方がより多くの電子が伝導帯に励起され、伝導度が上がる。

- (7) 遷移金属錯体の電子吸収スペクトル（可視紫外吸収スペクトル）測定を行ったときに得られる情報を二種類挙げ、各々の値の大小から錯体に関してどのようなことが言えるのかを、例を示しながら具体的に説明せよ。

可視紫外吸収スペクトルは、ある波長の光をどれくらい吸収するかという情報が得られ、その吸収極大を取る波長は光による電子遷移のエネルギーを示し、その時のモル吸光係数は1モルあたりどの程度吸収しやすいか（色がつきやすいか）を示す。

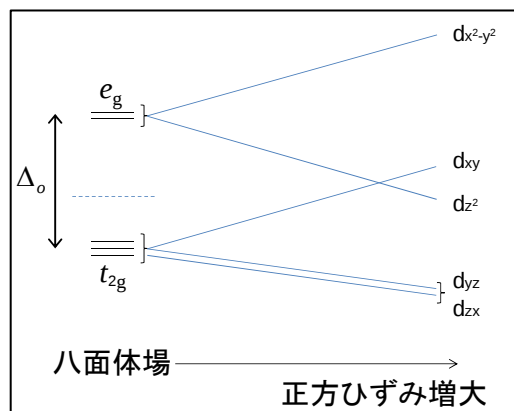
吸収波長が大きい場合は、小さい場合に比べてエネルギーが小さな吸収を行っていることになり、基底状態と励起状態の準位間のエネルギーが小さいと言える（期末試験の(1)は、まさにこの一例）。

また吸光係数が大きい場合には、小さい場合に比べてその励起が非常に起きやすいことを示しており、一般的には許容遷移であるのに対し、小さい場合にはその励起は起きにくいことを示すため、禁制遷移に帰属できる。例えば金属－配位子間電荷移動（MLCT）では、金属の d 軌道と配位子の p 軌道間の遷移で、これはラポルテ許容であるため、 10^5 に達するような大きなモル吸光係数を示す場合もあるが、一方遷移金属の d-d 遷移などのスピン禁制遷移では $10^{-1} \sim 10^0$ のように小さな値を取る

- (8) 八面体型結晶場中の第一遷移系列金属イオン、 Ti^{2+} , V^{2+} , Cr^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} のうち、錯形成時にヤーン・テラーひずみを起こしやすいイオンを指摘し（1つとは限らない）、そのようなひずみが生じる理由を電子配置と結晶場の立場から図を用いて説明せよ。

八面体型結晶場において、 z 軸が伸びる形でひずみが生じた場合、さらに右図のような準位の分裂が起きる。このとき、例えば t_{2g} は全て電子で満たされている場合に e_g 軌道にいくつ電子が入っているかを考えると、

- ・元々 e_g 軌道に 1 個電子がいた場合、分裂後は dz^2 軌道に電子 1 個となり、最初の八面体場より、正方ひずみがある方が安定になる
- ・元々 e_g 軌道に 2 個電子がいた場合、 dz^2 に 1 個、 dx^2-y^2 に 1 個電子が入ることで、最初の八面体場とエネルギーが変わらない
- ・元々 e_g 軌道に 3 個電子がいた場合、 dz^2 に 2 個、 dx^2-y^2 に 1 個電子が入ることで、最初の八面体場より、正方ひずみがある方が dz^2 軌道 1 個分だけ安定になる
- ・元々 e_g 軌道に 4 個電子がいた場合、 dz^2 に 2 個、 dx^2-y^2 に 2 個電子が入り、最初の八面体場とエネルギーが変わらない



このような形で、 e_g 軌道に奇数個の電子が入っている場合には、正方ひずみを増加させると電子状態が安定化する利得があることから自発的に結晶場がひずむことがあり、これをヤーン・テラーひずみと呼ぶ。

t_{2g} に不飽和の形で電子がいる場合にも同様の議論ができ、 t_{2g} に 1 or 2 個電子がいるときは正方ひずみにより安定化する軌道に電子が入るが、3 つめで安定化と不安定化の項が打ち消しあってしまう。結局 t_{2g} に孤立電子が 1 個か 2 個（合計で 1, 2, 4, 5 個）残っていれば同じことが起こるので、 Ti^{2+} , Cr^{2+} （高スピン／低スピン共に）、 Mn^{2+} （低スピン）、 Fe^{2+} （高スピン）、 Co^{2+} （高スピン／低スピン共に）、 Cu^{2+} でヤーン・テラーひずみが見られる可能性がある。

- (9) 図 1 はモンサント法の触媒サイクルである。(a)-(f)ではどのような反応が起こっているか、(1) CO 配位、(2) 加水分解、(3) 移転挿入反応、(4) アルケン配位、(5) 酸化付加、(6) 脱プロトン、(7) ヨードメタン生成、(8) 還元的脱離と、「(a)-(1)」のように対応付けよ（(1)-(8)の全てを使用するわけではない）。対応するものが無い場合は、「(a)-該当なし」のように書け。また、この触媒反応では、何を原料（2 種類）として何を生産（1 種類）することができるか、化学式ではなく物質名で答えよ。

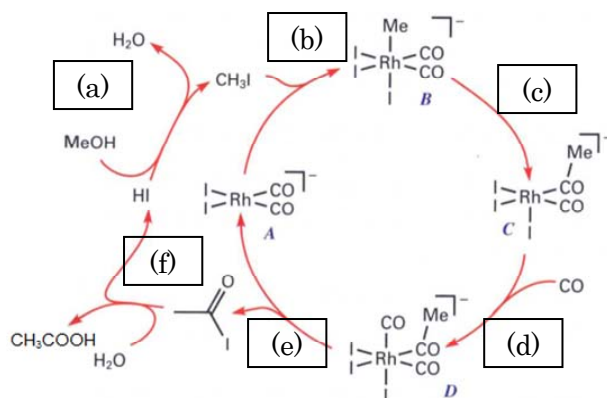


図 1 モンサント法の触媒サイクル

触媒サイクルの該当のステップの前後で何が変わっているかわかれば、また触媒サイクルに入っていく工業原料と、出てくる工業的に重要な化合物が何か読み取れば、解答は全て図の中に書いてあるという問題です。触媒サイクルではどのような機構が働いているか理解していれば、覚える必要は全くありません。

(a)-(7) / (b)-(5) / (c)-(3) / (d)-(1) / (e)-(8) / (f)-(2)

メタノールと一酸化炭素から酢酸を生成