

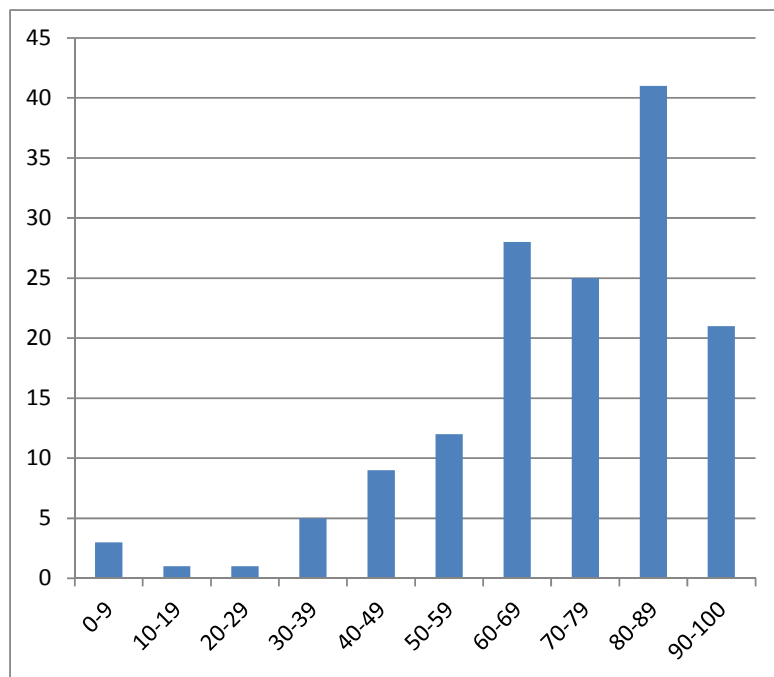
平成 24 年度 無機化学 2 後期期末試験 (1/16 実施) 解答例

- ・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	9.5	10.6	7.0	14.3	6.6	12.3	6.8	17.5	9.4	71.7
回答者数	133	136	128	140	61	89	92	135	132	

- ・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。2 割の人が 60 点未満の一方で 4 割の人が 80 点以上です。高得点の人がかなりの人数であることを考えると、問題自体がそれほど難しいわけではないと思いますので、成績の悪い人は復習を行うようにしてください。



試験に対するコメント

- (3) 主に 2 つの要因がありますが、片方しか書いていない人が多かったため、平均点が低くなりました。
- (4) 昨年度と同じ問題で備えてきたのか、ほとんどの人にとって点取り問題でした。そういう問題があってもよいでしょう。
- (5) これは少し難しかったです。有機金属の章では、金属-炭素間でイオン性、共有結合性のいずれも現れること、またそのような古典的認識では説明できない、電子の広がり全体が金属の空軌道を満たすような結合が存在することが大事な部分になります。
- (7) モデルは、自然現象のある重要な部分を取り出して、その他の要素を無視できるものと考えたうえで構築するものであり、その仮定、適用限界についての理解が必要です。結晶場と配位子場の主要な違いは、前者ではあくまでもクーロン反発と軌道の幾何学的配置とで説明をしているのに対し、後者では金属の波動関数と配位子全体の群軌道の結合生成を基本としているので、後者の方が量子力学的記述に基づき、より正確なモデルになっています。ただ、結晶場も定性的な説明には威力を発揮しますので、適用限界の範囲内で利用することができるので、どこまで適用していいかについて注意を払ってください。

- (1) 吸収スペクトルにおいて、一般に遷移金属の **d-d** 遷移は相対的に弱く現れる。弱い理由を説明せよ。また、 $\text{Mn}^{2+} (d^5)$ の吸収スペクトルはさらに弱い。その理由を述べよ。

遷移金属では、一般的に八面体配位となつて中心対称性を持つことが多いが、その場合、電子遷移前後でパリティが変化しない場合はラポルテ禁制遷移となり、遷移確率が小さくなることから **d-d** 遷移は相対的に弱くなる。

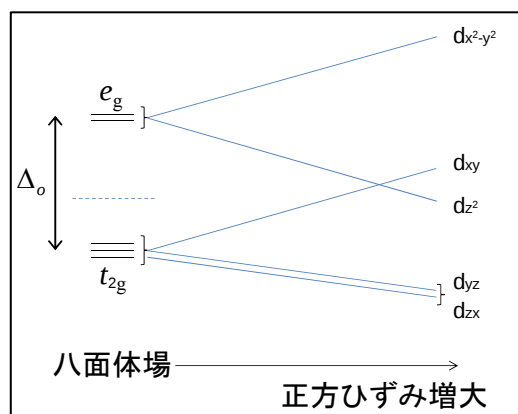
また、 Mn^{2+} の場合は 5 つ全ての **d** 軌道に電子が向きを揃えて収容される結果、どの軌道同士の遷移であってもスピン禁制遷移となり、特に吸収が弱くなる。

- (2) d^4 電子系、高スピン状態の Cr^{2+} を例にして、ヤーン-テラー効果とはどのような効果か説明せよ。

八面体配位子場に対して正方ひずみがある場合を考えると、右図のようにさらに軌道分裂が起きる。ここで、 d^4 電子系を考えたとき、八面体場と正方ひずみ場のどちらが安定かを考える。

高スピンなので $(t_{2g})^3 (e_g)^1$ の電子配置になるが、 t_{2g} に入る電子は 3 つなので、正方ひずみを受けても電子配置が $(d_{zx})^1 (d_{yz})^1 (d_{xy})^1$ となり、重心則を考慮するとエネルギー的に損得は無い。しかし、 e_g に入る電子は縮重している $(e_g)^1$ と正方ひずみを受けた場合の $(dz^2)^1 (dx^2-y^2)^0$ とでは、正方ひずみ中の dz^2 の分だけ安定化される。そのため自発的に歪んで正方ひずみ場の状態を作りやすくなる。

このような状況は e_g 軌道に奇数個の電子が入る場合や、 t_{2g} 軌道に 1, 2, 4, 5 個の電子が入るときに起こり得、この効果をヤーン-テラー効果と言う。



- (3) 遷移金属の四面体型錯体が高スピン状態を取りやすい理由を説明せよ。

四面体配位子場では、八面体場に比べて

(1) 軌道分裂の原因となる配位子の個数がそもそも少ないこと

(2) どの **d** 軌道も厳密には四面体配位子場を形成する配位子の方向に存在確率を持たないこと

から、配位子場の影響が弱く、エネルギー分裂が小さくなる傾向にあるため、高スピン状態を取りやすくなる。

(4) d ブロックの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、8 つの解答は別の用途を書くこと。重複は採点しない（例「Au : 貨幣」「Cu : 貨幣」が共に書いてある場合、片方しか採点しない）。また、ここで例に挙げた用途（鉄鋼、貨幣）やどんな元素にでも当てはまる例は解答と認めない）。

色々例はあるが、割愛。2011 年度にも同じ問題を出題しているのでそちらも参照のこと。

(5) 有機金属化合物について、(a) イオン性化合物、(b) σ 結合性化合物、(c) 非古典的結合性化合物と分類したとき、各々に該当する化合物そのもの、あるいは化合物の特徴を挙げよ。

(a)の例としては、電気陽性の高いアルカリ金属 ($n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ など、リチウム試薬) やマグネシウム化合物 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ など、グリニャール試薬) といった例を挙げているか、アルキル化反応に用いられる求核性の強い試薬など、特徴が挙げられていればよい。

(b)の例としては、共有結合性が強くなるため、主に非金属元素と炭素の結合が見られるが、例えば Sn のように電気陽性の小さい典型元素の金属 ($(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ など) や遷移金属 ($(\text{CH}_3)_3\text{PtI}$ など) において、金属と炭素の共有結合性が見られる有機金属化合物が得られ、有機反応の還元剤や触媒、金属の有機物への導入などに用いられる。

(c)の例としては、有機物で Al などの金属が架橋され 3 中心 2 電子結合を形成したり、遷移金属の d 電子とアルケンやアルカン、あるいはベンゼン環やシクロペンタジエニル環といった π 電子系有機化合物が配位するなど、のイオン性結合にも共有性結合にも分類し難い物質が挙げられる。 π 電子全体が配位能を示す形で、フェロセンなどがよく知られている。

(6) ヘムタンパク質の例を 2 つ挙げ、その働きを簡潔に延べよ。

多くの場合ヘモグロビンとミオグロビンを挙げれば事足りるかと思います。

ミオグロビン：筋肉中で酸素を貯蔵する。

ヘモグロビン：肺で酸素と結合し、体全体に酸素を輸送する。末端の細胞では酸素を遊離すると同時に CO_2 と結合して CO_2 を肺から体外に排出する。

カタラーゼ： H_2O_2 などの過酸化物を H_2O と O_2 に分解するときの触媒として働く

シトクロム：植物／動物の両方に見られ、還元剤から電子を受け取り、酸化剤に電子を受け渡す電子担体として振る舞う

ペルオキシダーゼ： H_2O_2 などの過酸化物による酸化触媒として働く

- (7) 結晶場理論の前提となる原理を挙げ、その前提では矛盾を生じる例を分光化学系列の例、「 $\Gamma < S^{2-} < H_2O < NH_3 < CN^-$ 」を参考に説明せよ。

結晶場理論では、複数の電荷が中心金属に接近する際に、中心金属の電子とのクーロン反発が生じることを前提としており、八面体六配位や四面体四配位など電荷の接近の仕方と、d 軌道が接近してくる電荷の方に分布を持っているか否かでその反発の大きさの違いを定性的に説明するものである。

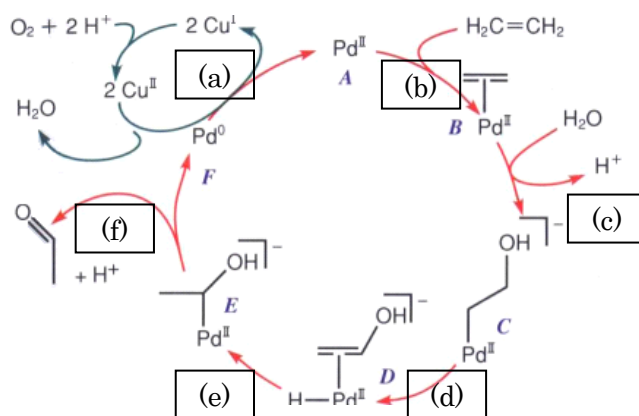
電荷の接近は陰イオン性の配位子や電気分極の δ^- の接近としても表現でき、一般的な配位子に拡張可能だが、クーロン力を前提としている以上、陰イオンの電荷が大きいほど、反発の効果は大きくならなければならない。そのため、問題に与えられた配位子では負電荷の一番大きな S^{2-} が最も結晶場が大きく、一価の Γ^- と CN^- が同程度、分極で作用する H_2O と NH_3 では陰イオン性の配位子よりは小さいものの、両者の比較では分極の大きな H_2O の方が結晶場が比較的大きいことになるはずである。

一方分光化学系列は配位子場の強さを反映した順序であるため、本来結晶場で予想される状態と一致することが望ましいが、一致していないことから、配位子場と結晶場では矛盾を生じており、結晶場では分光化学系列を説明できないことがわかる。

- (9) 図 1 はワッカー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)移転挿入反応、(2)エテン配位、(3)加水分解、(4)還元脱離、(5)酸化的付加、(6)触媒酸化、(7)水素脱離、(8)水和と、「(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、A と酸素を原料として B が生産される。A, B の化合物を化学式ではなく物質名で答えよ。

(a)-(6) / (b)-(2) / (c)-(8) / (d)-(7) / (e)-(1) / (f)-(4)

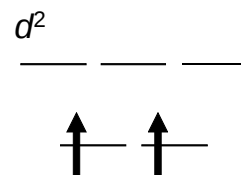
エテン（エチレン）を原料として、アセトアルデヒドを合成する反応。



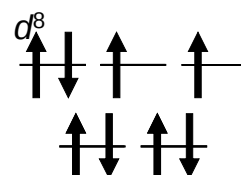
(8) (a) 四面体型 Cr^{4+} 、(b) 四面体型 Co^{+} 、(c) 八面体型 V^{3+} 、(d) 八面体型 Co^{3+} 、(e) 低スピン Fe^{2+} について、3d 軌道の分裂とスピン配置を描いた上で、不対電子の数を明記し、各々が常磁性と反磁性のいずれを示すか答えよ。

各々の d 電子は、(a) $\text{Cr}^{4+}(d^2)$ 、(b) $\text{Co}^{+}(d^8)$ 、(c) $\text{V}^{3+}(d^2)$ 、(d) $\text{Co}^{3+}(d^6)$ 、(e) $\text{Fe}^{2+}(d^6)$ であることを前提として、

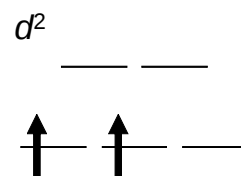
- (a) 四面体で d^2 ならば、スピン配置は右図の 1 つのみ。不対電子数は 2 で、不対電子が残っているので常磁性を示す。



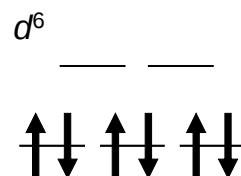
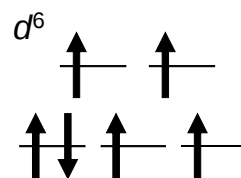
- (b) 四面体で d^8 ならば、スピン配置は右図の 1 つのみ。不対電子数は 2 で、不対電子が残っているので常磁性を示す。



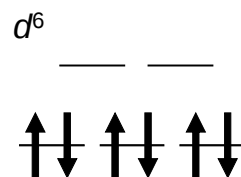
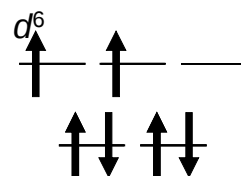
- (c) 八面体で d^2 ならば、スピン配置は右図の 1 つのみ。不対電子数は 2 で、不対電子が残っているので常磁性を示す。



- (d) 八面体で d^6 ならば、スピン配置は高スピン／低スピンのどちらの可能性もあり、高スピン（右図上）で不対電子数は 4 の常磁性、低スピン（右図下）で不対電子は 0 のため、反磁性を示す。



- (e) d^6 で低スピンの時、四面体の場合と八面体の場合でばスピン配置が異なり、四面体（右図上）で不対電子数は 4 の常磁性、八面体（右図下）で不対電子は 0 のため、反磁性を示す。



(注：問題からは、四面体と八面体だけ取り扱えばいいかどうかはわからないため、その他の軌道分裂を扱っている場合は、内容によって加点もあり得ます)