

- ・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	13.5	8.5	8.1	13.3	13.1	14.3	12.1	12.5	16.2	85.9
回答者数	108	99	101	105	106	95	72	95	102	

- ・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。ほとんど不合格点の人がいない状況になりました。点取り問題を入れたことで問題が簡単になりすぎたようです。

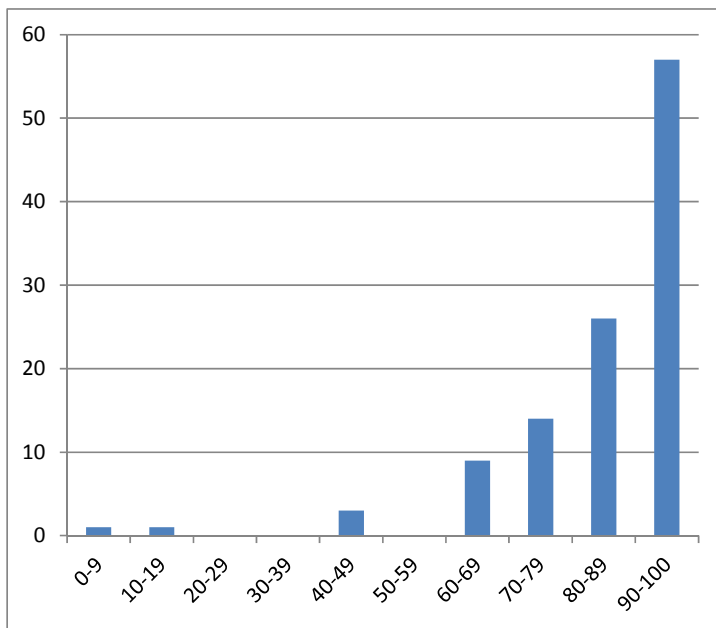
試験に対するコメント

- (2) F-N 間の π 結合を壊すのにエネルギーが必要であるとの解答が割とよく見られましたが、 F_3N の場合はアンモニアと同じく、N の非共有電子対も含めて sp^3 混成をしており、 π 結合をしているわけではないので不適です。

- (4)(5) 過去問にそのまま載っているもので、多くの人が解答例のままの解答でした。(6)も高校レベルで解答可能ですので、もう少し工夫します。

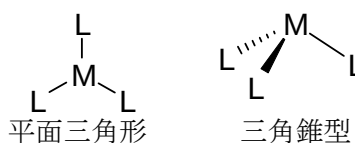
- (8) *fac* 型、*mer* 型について、復習した方が多い人が多いです。また *cis* 型、*trans* 型について、光学異性体を挙げている人がかなり見られましたが、錯体の立体異性は大事な部分なので、今回の場合光学異性を生じないことを十分確認してください。

- (9) これも点取り問題で、多くの人が高得点でした。(5)で 2 族元素を挙げてあるので、全く思いつかないということもないのではないかと思います。

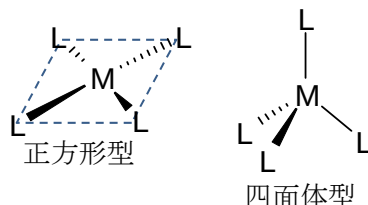


- (1) 配位数 3, 4, 6 の錯体の主要な立体的配列を、金属を M、配位子を L として各々2種類ずつ立体配置がわかるように図示せよ（例：配位数 2 の場合「 $L-M-L$ 」など）。

配位数 3 → 平面三角形、三角錐型が主要な配置

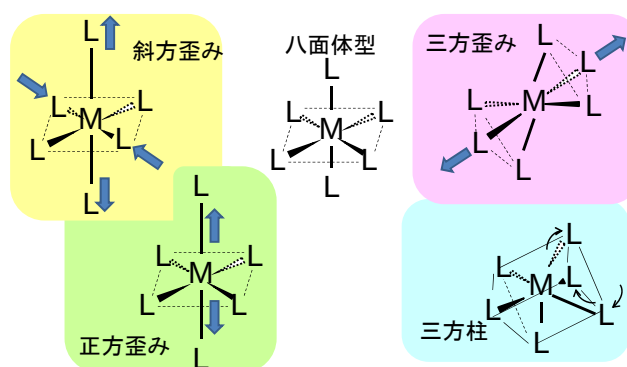


配位数 4 → 正方形型、四面体型が主要な配置



配位数 6 → 八面体型のバリエーションとしていずれか二つ描いてあればよい。

三角プリズムやねじれプリズムなどの用語でも構わない。



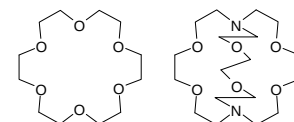
- (2) F_3N が H_3N よりもはるかに弱い塩基である理由を説明せよ。

水素に比べてフッ素の電気陰性度が高いことから、N 原子との結合で共有電子対が F 原子側に引きつけられる。その結果、N 原子が電子不足になって残った非共有電子対が N 原子に引きつけられるため、電子対の供与性が低下する。よって F_3N の方が弱い Lewis 塩基として振る舞う。

- (3) HSAB の概念について簡単に説明せよ。また、HSAB の概念によると、 SCN^- イオンのどちらの端が Cr^{3+} 、 Pt^{2+} に配位すると期待されるか、どの元素が HSAB のどれに対応するか明示して各々書け。

電子雲が周囲の影響を受けてもひずみにくく、イオン性が強い原子を「硬い」、電子雲が周囲の影響によりひずみやすく、共有結合性が強い原子を「軟らかい」、電子対受容性を持つものを「酸」、電子対供与性を持つものを「塩基」と定義する。この時 HSAB とは、硬い/軟らかい-酸/塩基の略であり、硬い酸は硬い塩基と、軟らかい酸は軟らかい塩基と結びつきやすい傾向を示すという概念を表す。一般的には、大きな原子の方が電子雲の広がりが大きく「軟らかい」傾向を示し、逆に小さい原子は「硬い」傾向を持つこと、金属は陽性があり、S 原子や N 原子は非共有電子対を持つことを考慮すると、 Cr^{3+} が硬い酸、 Pt^{2+} が軟らかい酸、 SCN^- の S 端が軟らかい塩基、N 端が硬い塩基となるため、 Cr^{3+} は N 端と、 Pt^{2+} は S 端と結びつきやすいと考えられる。

- (4) 右図のシクロヘキシル-18-クラウン-6、あるいは 2,2,2-crypt のいずれの配位子が K^+ との錯体をつくるのにより都合がよいか、理由を 2 点挙げて説明せよ。



18-crown-6 2,2,2-crypt

2 年前に出題。

2,2,2-crypt の方が、

- ・ O に加え電子供与性のある N 原子が 2 個多い
- ・ 多環式でキレート効果大きい（より自由度が制限される）

ことから、安定な錯体を形成する。

自由度の制限については、エントロピーの概念がわからないと難しいが、例えば 18-クラウン-6 では環が歪みやすいので酸素同士の配置にいくつかのやり方があるが、2,2,2-crypt は多環構造同士で自由な配置を取れないため自由度が低くなる。

- (5) 2 族元素の水酸化物では、酸性／両性／塩基性塩のいずれか、Be, Mg, Ca, Sr, Ba について「Be: 酸性」のように解答せよ。また溶解度について、周期表の下元素ほど「大きくなる／小さくなる／系統的な変化はしない」のいずれとなるか解答せよ。

昨年度の問題と全く同じ。そうでなくても族の特徴を押さえておくとよいかと。

Be: 両性、Mg～Ba: 塩基性（族の下の方に行くほど塩基性が強くなる）

水への溶解度は族の下の方に行くほど増加する。

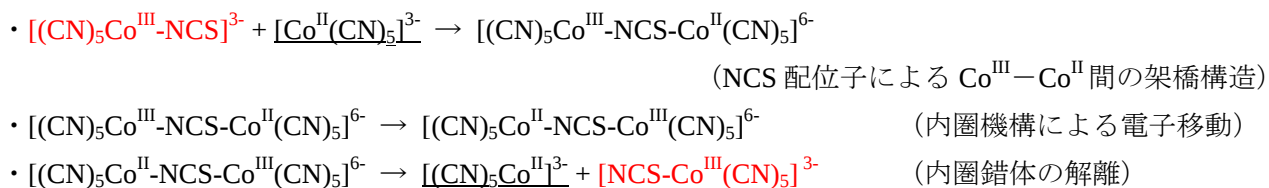
- (6) アルミニウムはきわめて電気陽性が強いにもかかわらず、空気や水に侵されにくい。理由を説明せよ。

容易に表面酸化被膜が形成され、不動態となるから。

- (7) $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{3-}$ 錯イオンは $[(\text{CN})_5\text{Co}^{\text{III}}-\text{NCS}]^{3-}$ と架橋構造を持つ中間体を構成し、 $[(\text{CN})_5\text{Co}^{\text{III}}-\text{SCN}]^{3-}$ へと変換する反応の触媒として作用する。このような電子移動反応は内圏機構／外圏機構／付加機構／置換機構のいずれであるか書け。またこの反応について、①架橋形成、②電子移動、③解離と触媒再生の 3 ステップに分け、Co の価数を明記してどのような電子移動が起こっているかわかるように 3 つの反応式を書け。

直前の質疑応答で質問が来たので、詳細に回答している。

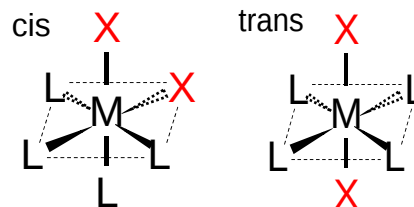
これは内圏機構による電子移動反応である。また、反応を価数も含めてきちんと書くと、



という段階を経て、NCS が N 側で Co^{III} と結合した最初の錯イオンから、S 側で結合した最後の錯イオン（共に赤字で表示）へと変換し、下線部の錯体は全く同じ錯イオンが再生される。書くべき反応式は上記の 3 つ。

- (8) $[\text{ML}_4\text{X}_2]$ の組成を持った八面体型錯体がある。*cis* 型、*trans* 型、*fac* 型、*mer* 型の立体配置を、立体構造がわかるように描け。該当する構造が無い場合は「該当なし」と書け。また、 $\text{X} = \text{NO}_2$ の場合、 N で配位するニトロと、 O で配位するニトリト配位の結合異性があり得る。 X が 2 か所あることを踏まえて結合異性を考慮すると、*cis* 型、*trans* 型、*fac* 型、*mer* 型では、各々異性体が最大いくつとなるか数値を書け。ただし、該当なしとした型は当然 0 となる。

“09_配位化学_講義用.pdf” 3 枚目左上の図を参照。 ML_4X_2 型錯体は、*cis* 型、*trans* 型があり得る。また、*fac* 型、*mer* 型に関しては、3 つの配位子が同一の場合に存在する立体配置なので、 ML_4X_2 型錯体では両者共に「該当なし」となる。



また、 $\text{X} = \text{NO}_2$ の場合、2 か所を X_1, X_2 と区別すると、 $(\text{X}_1, \text{X}_2) = (\text{ニトロ}, \text{ニトロ}) / (\text{ニトロ}, \text{ニトリト}) / (\text{ニトリト}, \text{ニトロ}) / (\text{ニトリト}, \text{ニトリト})$ の 4 種類の可能性があるが、*cis* 型、*trans* 型いずれも、 $(\text{X}_1, \text{X}_2) = (\text{ニトロ}, \text{ニトリト}) / (\text{ニトリト}, \text{ニトロ})$ の 2 種類は全く同じ構造のため、各々の結合異性体は 3 種類となる。

cis 型 : 3 種類、*trans* 型 : 3 種類、*fac* 型 : 0 種類、*mer* 型 : 0 種類、

- (9) 1, 2, 13 族に属する、最低 5 種類の金属元素について、主な用途や身近に見られる含有物・材料を 10 種類挙げよ（遷移金属を例にとると、「Au: 貨幣」のような書き方で解答せよ）。ただし 10 種類の解答について、重複したものは採点しない（「Au: 貨幣」「Cu: 貨幣」とあった場合、片方しか採点しない）。また、どの元素にでも当てはまる用途、含有物や、化合物名は解答と認めない。

Li , Na , Mg , Ca , Al などが人気の元素でした。誤答例としては、水素（1 族だが金属ではない）や遷移金属を答えているものがありました。また、 Mg が磁石だとするものが結構ありましたが、「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）に由来していて、一方で磁石の「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、名前の関係はありますが、性質の関係はありません。 Cs の答えとして「放射能」というものもありましたが、放射能にセシウムが含まれているわけではありません。「放射能」「放射線」「放射性物質」の区別はきちんとしてください。

面白い答えとしては Mg : 「声を高くする薬」（商品名のようです）、 Ga : 消えるスプーンなどがありました。