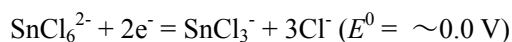
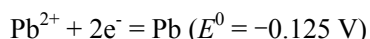
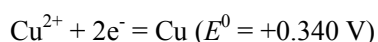


- (1) SnCl_2 の水溶液は Cu^{2+} イオンの水溶液とどのような反応をするか。また、 Pb^{2+} イオンの水溶液とどのような反応をするか。反応しない場合は「反応せず」、反応する場合は酸化還元反応式を書き、 Sn イオンの変化について「酸化」あるいは「還元」の言葉を用いて説明せよ。

教科書 P380 を参照。 Sn(II) 溶液は、以下の酸化還元反応で穏やかな還元剤として振る舞う。

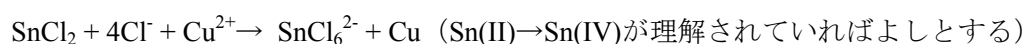


一方、



であることから、 Cu^{2+} は還元されるが、 Pb^{2+} は還元されない。よって、

Cu^{2+} : Sn(II) イオンが Cu^{2+} を還元して (自身は酸化されて)、 Sn(IV) になる。



Pb^{2+} : 反応せず

Cu^{2+} と Pb^{2+} の酸化還元電位は不明でも、 Sn(II) と Sn(IV) の酸化還元電位がほぼ 0 であることがわかっているれば、水素標準電極と同じなので、イオン化傾向から酸化還元反応が起きるかどうかはわかるはず。

- (2) 原子価殻電子対反発(VSEPR)理論を用いて、三方錐型イオン SnF_3^- , SnCl_3^- , GeCl_3^- の結合角を大きいものから順に並べよ。またそのように並べた理由を説明せよ。

$\text{SnF}_3^- < \text{SnCl}_3^- < \text{GeCl}_3^-$ と推測される (教科書 P 92 の、 AB_3E 構造に関する議論を参照)。

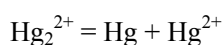
SnF_3^- と SnCl_3^- の場合、 Cl よりも F の方が電気陰性度が高く、ハロゲン側に電荷分布が偏っているため、結合の反発は中心金属に偏っている場合より小さくなることから、 Sn-X 結合同士の近づきやすくなる。

一方、 SnCl_3^- と GeCl_3^- では中心金属の小さい Ge の方が、配位環境が混みあうために M-X 結合の反発が大きくなり、結合角が増大すると考えられる。

注: 現実には固体だと GeCl_3^- は実質的に配位高分子となり 6 配位するので、角度は 90 度近くになるが、そのような条件で説明してあり整合性があればそれはそれで構わない。

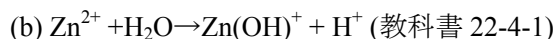
- (3) Hg^{I} の不均化に対する平衡定数は Hg_2^{2+} 側が安定だが、比較的容易に不均化反応を起こすことができる。不均化反応を起こすための方法を簡単に説明せよ。

教科書 P473 を参照。



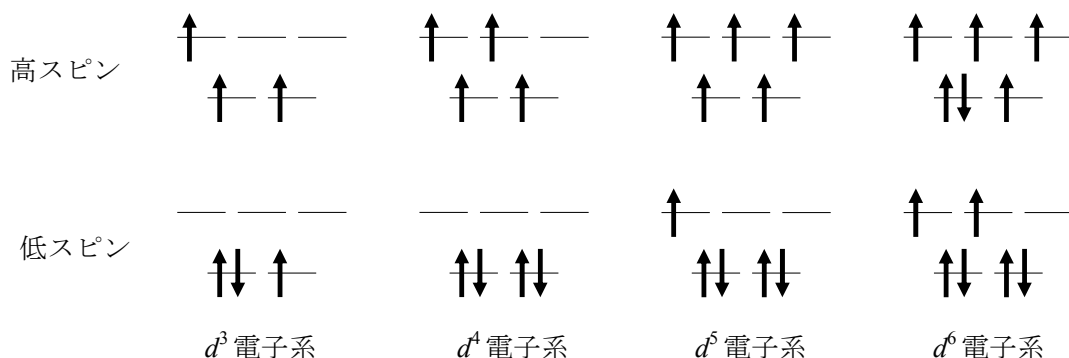
の酸化還元電位は負なので左辺の方が安定だが、平衡定数はそれほど大きな値ではなく、わずかなバランスの偏りで右辺に平衡を傾けることができる。例えば Hg_2^{2+} の活量を下げる方法として、 HgS などの不溶性沈殿物を生成する反応を起こせば、不均化反応が促進される。

(4) (a) フッ化水銀(II)の加水分解、(b) 硝酸亜鉛の加水分解、(c) 酸化水銀(II)の熱分解に対して、各々の反応の化学方程式を書け。



(5) 四面体配位の 3d 遷移金属錯体で、高スピン／低スピンの両方の状態を取りうるのはどのような場合か。d 軌道の分裂の様子を描き、高スピン、低スピン共にスピン状態を含めて全ての場合を図示せよ。

四面体配位の場合は二重縮重した e 軌道が安定化、三重縮重した t_2 軌道が不安定化するため、高スピン、低スピンともに取り得るのは、以下の図の場合。



(6) 反磁性と常磁性において、(a)–(e)の性質に関して常磁性だけが示す性質の場合は「(a) 常磁性」、反磁性だけが示す性質の場合は「(a) 反磁性」、共に示す場合は「(a) 両方」、共に示さない場合は「(a) なし」、この情報からだけでは両者共に示すかどうか判断できない場合は「(a) 判断できない」のように解答せよ。(a) スピン間の相互作用、(b) 不対電子、(c) 配位子場分裂、(d) 外部磁場に引き付けられる性質、(e) あらゆる原子で見られる。

(a) 常磁性も反磁性もスピン間に相互作用は無い→「なし」

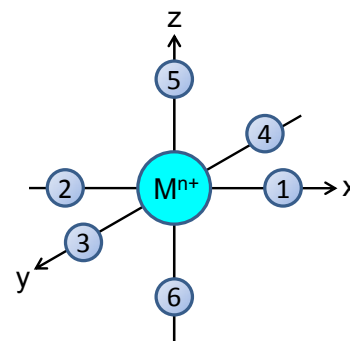
(b) 常磁性の原因は通常、不対電子の存在によって起こる→「常磁性」

(c) 配位子場分裂の有無は常磁性や反磁性の必須要件ではない→「判断できない」

(d) 常磁性は外部磁場に引きつけられるが、反磁性は反発する→「常磁性」

(e) 常磁性は不対電子が無ければ見られないが、反磁性は電子の軌道運動が原因なので、あらゆる原子で見られる→「反磁性」

(7) 右図のように、中心金属に対して x, y, z 軸上の等距離の位置に 6 つの等価な一原子配位子を持つ錯体がある。(a)–(e)の対称操作を行った結果として、①、⑤の位置の配位子はどの番号の場所に移るかを「(a) ①→②, ⑤→⑥」のように答えなさい。その対称操作により移動しない場合は「①→①」、対応する場所が存在しないときは「①→なし」のように書きなさい。ただし、回転軸の回転方向は各軸に対し、右ねじの方向を正回転とし（たとえば、z 軸上の回転軸は、z の正方向に右ねじで進むものとして①は④の方向に回転する）、n 回転は正の方向に 1/n 回転の対称操作をするものとする。(a) x 軸上の 2 回回転軸、(b) y 軸上の 4 回回転軸、(c) z 軸上の 3 回回転軸、(d) yz 面上の鏡面、(e) 中心金属に対する反転対称。



指示としては①と⑤だけで良かったが、全部解答している人も居た。①と⑤だけ採点対象とする。参考までに他の原子はカッコ内に書いておく。

(a) x 軸上の 2 回回転軸：

x 軸を中心として z 軸を y 軸方向に 180°回転させる（180°なので、この場合は逆回りでも同じ結果になる）

∴ ①→①, ⑤→⑥ (②→②, ③→④, ④→③, ⑥→⑤)

(b) y 軸上の 4 回回転軸

y 軸を中心として x 軸を z 軸方向に 90°回転させる

∴ ①→⑤, ⑤→② (②→⑥, ③→③, ④→④, ⑥→①)

(c) z 軸上の 3 回回転軸

z 軸を中心として y 軸を x 軸方向に 120°回転させる

∴ ①→なし (④と②の間に来る), ⑤→⑤ (②→なし, ③→なし, ④→なし, ⑥→⑥)

(d) yz 面上の鏡面

yz 面を鏡に見立てて映す。鏡の上の原子は動かない。

∴ ①→②, ⑤→⑤ (②→①, ③→③, ④→④, ⑥→⑥)

(e) 中心金属に対する反転対称

原点に対して全ての座標をひっくり返します

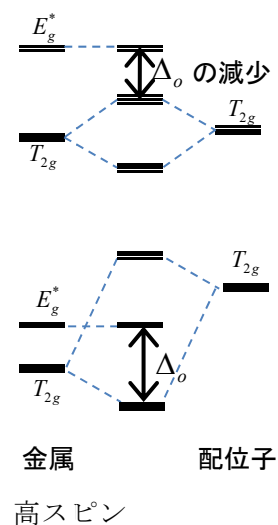
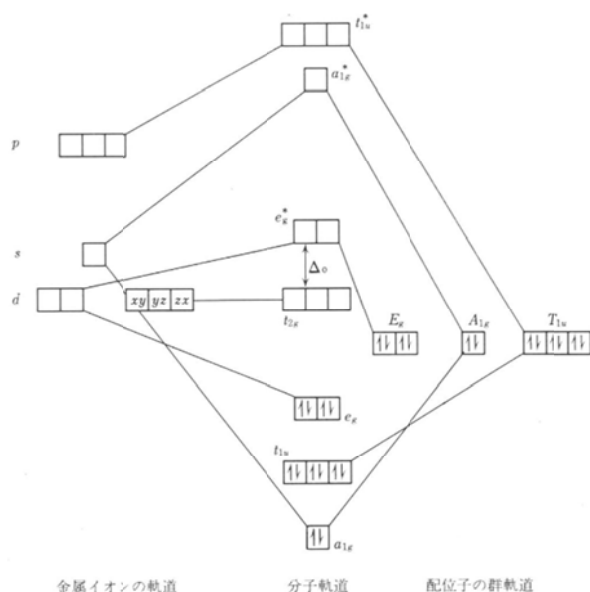
∴ ①→②, ⑤→⑥ (②→①, ③→④, ④→③, ⑥→⑤)

(8) 結晶場理論では e_g 軌道と t_{2g} 軌道は純粋に d 軌道から成るが、配位子場理論では、分子軌道の対称性を考慮すると、中心金属－配位子間の軌道（群軌道）の対称性が同じもの同士でしか結合を作れない。このことから、配位子場理論における e_g 軌道と t_{2g} 軌道について、中心金属と配位子の軌道相関図を書いて結晶場理論との違いについて説明せよ。

結晶場では配位子の持つ電荷の偏りと、中心金属の d 電子によるクーロン反発だけを考えればよいが、配位子場では中心金属の d 軌道と配位子全体の軌道を考慮した群軌道との対称性が一致する場合にのみ結合が現れ、配位子の σ 結合性の寄与と、 π 結合性の寄与を別々に考慮する必要がある。

八面体配位子場における σ 結合性の寄与は、配位子方向に向いている dz^2 、 dx^2-y^2 との結合になり、結合性軌道と反結合性軌道が発生する結果として生じる、金属と配位子軌道のまじりあいによる e_g 軌道と、金属の非結合性軌道としての t_{2g} 軌道が配位子場分裂の結果として得られる（図 1 参照）。

一方 π 結合性の寄与としては、配位子の方が電子供与体として働くか、電子受容体として働くかによって配位子場に与える影響が異なる。前者の場合配位子側の HOMO を利用するため、金属と結合性／反結合性軌道を形成すると考えると、配位子の T_{2g} 配置は電子が詰まっていてその電子を全て結合性軌道に、元の金属の t_{2g} 軌道にいた電子は、全て反結合性軌道に配置すると考えることができるため、金属単体の場合よりも金属の t_{2g} 軌道にいた電子のエネルギー準位が金属の e_g に近くなり、配位子場分裂が小さくなる影響を与える。後者の場合には配位子の LUMO を利用するため、配位子の T_{2g} 配置は電子が空なので、金属の t_{2g} 軌道にいた電子を全て結合性軌道に配置すると、元々金属の t_{2g} 軌道にいた電子のエネルギー準位が低下したかのような影響を与え、結果として配位子場分裂が大きくなる。



(9) (a) $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ (Δ_o (配位子場分裂) $> P$ (クーロン反発)), (b) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ($\Delta_o > P$), (c) $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ($\Delta_o > P$), (d) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ($\Delta_o < P$) (Fe, Ru: 8 族、Co: 9 族) の錯体に対し、各々電子配置図を描きながらスピンの数とその示す磁性(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} : $0.4 \Delta_o$, e_g : $0.6 \Delta_o$ とする (各々の符号は自分で考えること)。

Δ_o (配位子場分裂) と P (クーロン反発) の大きさがスピンの状態が決まり、 $\Delta_o > P$ の時に低スピン、 $\Delta_o < P$ 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、講義資料を参考に LFSE を計算する。

(a) Co^{2+} (d^7) は四面体配位なので、 $\Delta_o > P$ の条件とかかわりなく低スピンを取り、 $(e_g)^4(t_{2g})^3$ なので、

$\text{LFSE} = (0.6 \times 4 - 0.4 \times 3) \Delta_T = 1.2 \Delta_T$ となる (試験中に告知したが、この場合の LFSE に使うエネルギーは、 Δ_T と読み替えること)。

また不対電子が残っているので常磁性を示す。

(b) Co^{3+} (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

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

また不対電子が残っていないので反磁性を示す。

(c) 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

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

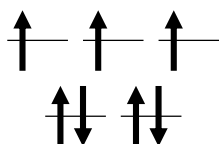
また不対電子が残っていないので反磁性を示す。

(d) Fe^{2+} (d^6) 高スピンなので下図のような電子配置を取り、 $(t_{2g})^4(e_g)^2$ なので

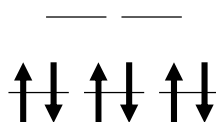
$$\text{LFSE} = (0.4 \times 4 - 0.6 \times 2) \Delta_o = 0.4 \Delta_o$$

また不対電子が残っているので常磁性を示す。

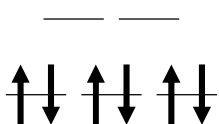
(a) $\text{Co}^{2+}(d^7)$



(b) $\text{Co}^{3+}(d^6)$



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



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

