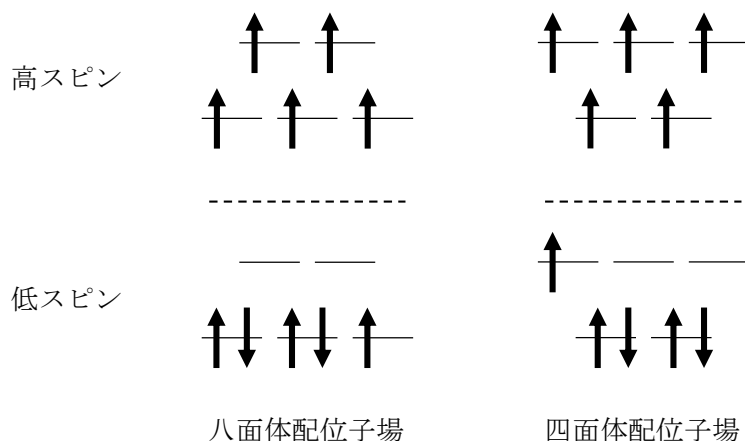


- (1) 四面体配位子場、あるいは八面体配位子場中の d^5 イオンにおいて、スピン許容の電子遷移があるとすればどのような場合か、原理的に可能か否かという観点から遷移前後の電子状態を描き説明せよ。

四面体配位子場、八面体配位子場について、各々 d^5 電子系の高スピン状態、低スピン状態を考えると、図のようになる。いずれの配位子場でも、高スピン状態はすべてのスピンの向きがそろっており、スピン許容遷移は存在しないが、低スピン状態であれば、低い準位のスピンを高い準位に励起するときに、スピン状態（スピン多重度）を変えずに遷移させることが可能である。



- (2) d 電子は、主量子数が大きくなるほど原子核から遠い位置まで存在確率を持つ。このことを考慮して、配位子が共通の場合の 3d, 4d, 5d 電子の結晶場分裂の大小を結晶場の立場から説明せよ。また、その説明から、5d 電子系の磁性金属は、主に高スピン/低スピンのどちらを取ると予想されるか、理由を含め説明せよ。

結晶場の立場からは、d 電子系が遠くまで存在確率を持つほど、配位子が接近してきた影響は大きく、結晶場分裂は大きくなると考えられるため、 $3d < 4d < 5d$ の順で結晶場分裂は大きくなると考えられる。よって、5d 電子系では結晶場分裂が比較的大きいことから、フント則を満たすよりも、電子対反発があったとしてもすべての電子を基底状態に配置させる方がエネルギー的に安定で、低スピン状態を取りやすいと予想される。

- (3) $V(CO)_6^-$, $Cr(CO)_6$, $Mn(CO)_6^+$ の系列中での CO 伸縮振動数の大小関係を指摘し、理由と共に説明せよ。

教科書の P626, 「28-7 金属カルボニルの振動スペクトル」参照。

中心金属に負電荷が多くなるほど、金属から配位子に向かって逆供与（逆結合）が起こりやすくなり、 σ 結合と相互作用しつつ金属-炭素（M-C）間結合が強くなる一方で、炭素-酸素（C-O）間結合は電子密度の低下と共に弱まる。結合が弱いと振動数は小さくなるので、C-O 伸縮振動数は $V(CO)_6^-$ が最も小さく、次いで $Cr(CO)_6$, $Mn(CO)_6^+$ の順に大きくなっていく（実際には各々 1860, 2000, 2060 cm^{-1} ）。

- (4) (ア)～(オ)に当てはまる用語を選択肢から選び、正しい文を完成させ、「(ア) 1」のように解答せよ。「ニトロシル(NO)配位子は、カルボニル(CO)配位子と比べて1電子多く、(ア) 電子供与体として働くが、形式的にCOと等電子的な(イ) が配位するとすれば、COと同様に $\angle M-N-O$ は(ウ) 状の結合になると予想される。一方、NO配位子に不対電子が残った状態で配位する場合、ルイス式からはN原子上で(エ) 混成軌道が形成され、 $\angle M-N-O$ は(オ) 状に結合すると考えられる」(用語：1、2、3、4、 NO^+ 、NO、 NO^- 、sp、 sp^2 、 sp^3 、折れ線、直線、正三角形、三角錐、四面体、八面体)

教科書のP634, 「28-14 ニトロシル錯体」参照。

(ア) 3 (イ) NO^+ (ウ) 直線 (エ) sp^2 (オ) 折れ線

- (5) H_2 のH-H結合は高エネルギーであるが、中心金属へ酸化的付加するための活性化エネルギーは低い。触媒となる金属との結合形成の観点からこの理由を説明せよ。

教科書のP682 参照。

H_2 分子が触媒金属に接近すると、金属から H_2 分子の反結合性軌道に電子が入り込み、結合を弱める。結果として H_2 分子はホモリシス(1電子ずつ分け合う開裂形式)によって原子状水素として金属に配位する。

- (6) 生体中で機能的に重要な役割を担う遷移金属2種および非遷移金属1種を挙げ、主な機能について説明せよ。

遷移金属としては、

Fe：ヘモグロビンの酸素運搬、ミオグロビンの酸素貯蔵、フェレドキシンの電子伝達など

Cu：プラストシアニンの電子伝達、ヘモシアニンの酸素運搬など

Cr：コレステロール代謝など

非遷移金属としては、

Na, K, Mg, Ca：生体内でのシグナル交換、イオン濃度調整など

Ca：骨や歯などの構造体など

Mg：葉緑体の構造形成。RNAやDNAの構造保持など

Zn：DNA転写タンパクの構造保持など

(7) 図1の正四面体配位子場中で、z軸方向に平べったくなったときのd軌道の分裂パターンはどのようなになるか、説明を加えながら軌道準位図を作成せよ。

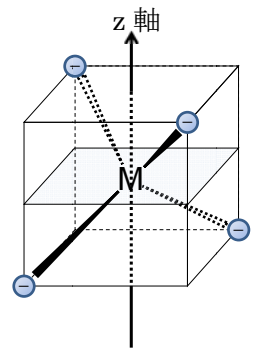


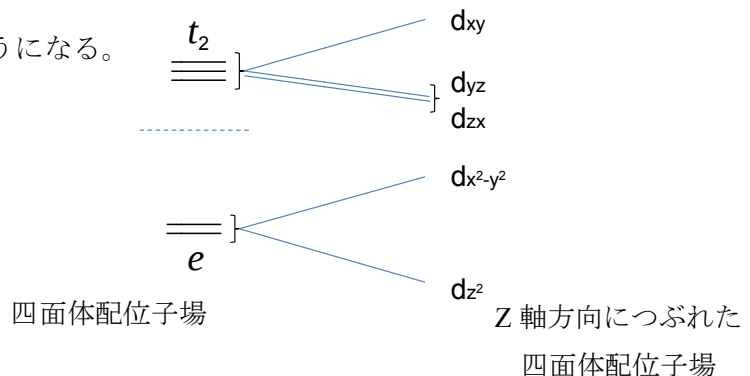
図1 四面体配置

まず、最初は四面体配位なので安定な e と不安定な t_2 に分裂する。

その後、z軸方向につぶれることを考えると、 d_z^2 との位置関係はほとんど変わらないが、 $d_{x^2-y^2}$ に近づいていくので、相対的に d_z^2 が安定化、 $d_{x^2-y^2}$ が不安定化する。

同様に、xy平面に分布する d_{xy} へは配位子が近づいてきて不安定化することになるが、z方向の成分を持つ d_{yz} , d_{zx} は、相対的位置関係があまり変わらず、相対的に安定化することになる。

以上の様子をまとめると、右図のようになる。



(8) $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ の3つの吸収帯の位置を、図2の田辺一菅野準位図を用いて計算したい。この場合は $\Delta/B = 10$ 、 $B = 900 \text{ cm}^{-1}$ だとわかっているとするならば、推定される3つの吸収帯の吸収波長は各々何nmとなるか、図から読み取った値を明記して計算せよ。

配位子場分裂が $\Delta/B = 10$ なので、右図赤いラインの部分を見る（実際の問題には色付きのラインは描いてありません）。この時基底状態は 3A_2 なので、スピン多重度（Aの左の3）が保存する遷移が許容遷移なので、左肩に3の数値があるものを見ていくと、下から $^3T_2(t_2^5 e^3)$ 、 3T_1 、 $^3T_1(t_2^4 e^4)$ に行き当たる。各々の交点から縦軸を読み取ると、遷移に必要なエネルギーが求められる。各々、 $E/B \sim 10, 16, 28$ 程度と見積もられる。よって、 $B = 900 \text{ cm}^{-1}$ の場合のこれらのエネルギーおよび吸収波長は、

$$^3A_2 \rightarrow ^3T_2(t_2^5 e^3) : 10 \times 900 = 9000 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 1111 \text{ nm}$$

$$^3A_2 \rightarrow ^3T_1 : 16 \times 900 = 14400 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 694 \text{ nm}$$

$$^3A_2 \rightarrow ^3T_1(t_2^4 e^4) : 28 \times 900 = 25200 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 397 \text{ nm}$$

となる。

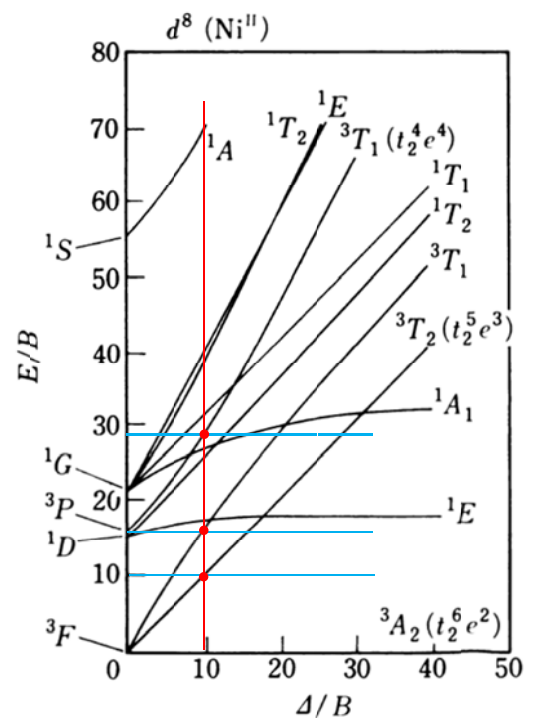


図2 d^8 電子系の田辺一菅野準位図

（読み取り誤差があるので、考え方があっていれば各々1000～1200 nm、650～740nm、380～410nm くらいは許容）

(9) $[\text{Co}(\text{SCN})_2(\text{en})_2]^+$ (en はエチレンジアミンで 2 座配位子とする) の、幾何異性体、光学異性体、結合異性体を含めた、可能な異性体を全て描け。

以下の 9 種類。

