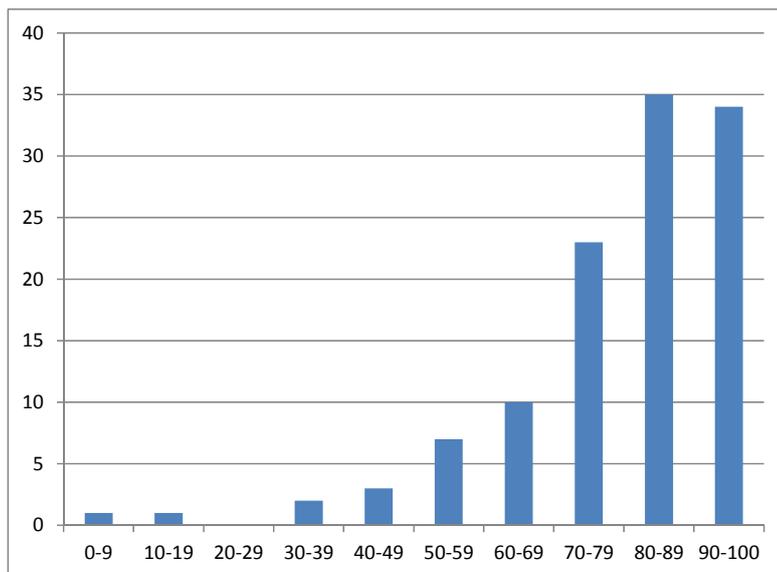


- 問題間の平均得点には差が生じていますが、全員がどれも自由に選択できる形式ですので、得点調整は行いません。母数には問題番号だけ書いて解答しなかった人も含まれます。

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	10.7	10.2	12.0	13.0	12.5	4.6	8.0	10.6	15.0	78.0
回答者数	99	106	110	110	106	75	91	87	101	

- 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。60 点未満は約 1 割でした。ほぼ前期中間と似たような分布になりました。問 4, 9 あたりはボーナス問題状態でしたが、逆に問 6, 7 などは難しかったようです。不慣れな問題は特に復習してもらえればよいかと思います。



試験に対するコメント

- (1) 図はきちんと描けているのに、「全部等価だから NMR で区別がつかない」という解答が複数ありました。周辺と相対的な位置関係が異なるものは、本来は NMR で見分けがつくはずであることを押さえておいてください。

- (3) 金属ナトリウムの初期消火にエーテルが使用できるという解答が非常に多かったのですが、エーテル自身はナトリウムと反応しないので、そういう誤答が多かったのだろうと推測されます。初期消火ということはすでに火が出ている状況ですので、危険物（消防法で規制されている燃えやすいもの）をかけてはいけません。特にエーテルは消防法において、一番引火しやすい特殊引火物というカテゴリに分類されています。

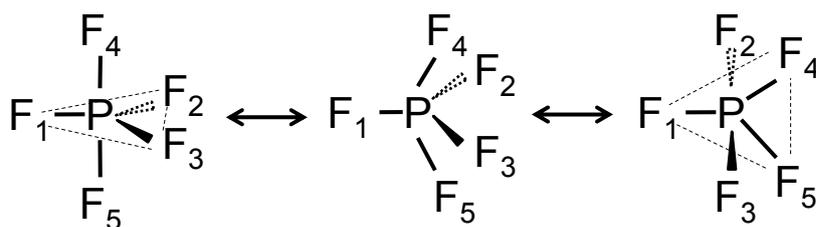
- (6) 不活性電子対効果で説明しようとしている解答がそこそこありましたが、どちらかというところ、不活性電子対効果も d 電子の遮蔽効果が弱いことを原因として起こる事柄だと考えるのが適切なので、電気陰性度の異常性の原因ではありません。

- (7) 鏡像異性体があるかどうかを判定するのが難しいようです。後期の「対称性」の講義で学ぶ、回映操作が成立するかどうかで見分けることができます。

- (1) PF_5 は三方両錐構造 (三角錐を 2 つ張り合わせた形状) を取る。この時、異なる環境に置かれる F 原子は何種類あるか、図を用いて解答せよ。また原理的に異なる環境に置かれている F 原子は複数あるにもかかわらず、 ^{19}F NMR 測定からは 1 種類の環境の F しか検出できない。その理由を説明せよ。

入れ替わりがわかりやすいように、F に番号を付けるが、F 原子は互いに区別できない。しかし、配置の観点からは、図左端のように、P を重心とした正三角形を作る赤道方向の F ($\text{F}_1 \sim \text{F}_3$) と、P を挟んで直線状に配置する地軸方向の F (F_4, F_5) は環境が異なるため、2 種類の F 原子があると言える。

しかし、5 配位の場合は中間体のエネルギーがそれほど高くないため、条件によって正方錐型中間体 ($\text{F}_2 \sim \text{F}_5$ がピラミッドの底面になる) を経由して図の左端の配置 (紙面内に $\text{F}_4\text{-P-F}_5$ の軸がある) と右端の配置 (紙面垂直に $\text{F}_2\text{-P-F}_3$ の軸がある) が非常に速く入れ替わる (コットン・ウィルキンソン・ガウス「基礎無機化学」p204、図 6-14)。そのため、NMR の測定スケールでは両者の区別がつかない。



- (2) (a) CCl_4 (四塩化炭素), (b) BrF_3 (3 フッ化臭素、 AB_3E_2 型配位化合物), (c) CH_3CN (アセトニトリル) の 3 種類の非プロトン性溶媒について、極性、自己イオン化能の有無について、プロトン性溶媒の H_2O の例を参考に解答せよ。(例：(a') H_2O ：極性有り、自己イオン化能有り)

(a) CCl_4 ：極性無し、自己イオン化能無し (CCl_4 は正四面体型構造で極性無し。また C は 4 配位までしかとらないので、自己解離能無し)

(b) BrF_3 ：極性有り、自己イオン化能有り (BrF_3 は正三角形構造ではなく、 AB_3E_2 型の直角二等辺三角形構造で極性有り。また、Br は多様な配位形態が可能であることから、自己解離能が有る)

(c) CH_3CN ：極性有り、自己イオン化能無し (CH_3CN は、四面体のひとつの頂点だけ CN が付いているので極性有り。また C は 4 配位までしかとらないので、自己解離能無し)

- (3) 研究室において、ナトリウムによる火災の初期消火に用いてもよいものに○、用いてはいけないものに×を付けよ。(a) エーテル, (b) 乾燥砂, (c) 水, (d) メタノール, (e) 濡れ毛布 (例：(a) ○, (b) ○ ……)

ナトリウムは水と反応し発火する。またアルコール性水酸基とも反応し水素発生があるが、既に火災が起きていることが前提なので、メタノールは引火する。エーテルは消防法で指定されている危険物の中でも特に燃えやすい特殊引火物ですので論外。濡れ毛布は、実効的にはごく少量のナトリウムであれば消火できる可能性もあるが、水素発生を促すことから使ってはいけない。乾燥砂は酸素供給を断てるので使用可能 (窒息消火と言う)。

結局、(a) ×, (b) ○, (c) ×, (d) ×, (e) ×

- (4) アルカリ金属イオンは水中で、金属に水が直接結合する第一水和圏と、さらにその周囲でクーロン力により水分子が影響を受ける第二水和圏を形成する。このとき、各水和圏の大きさ（影響を受ける水の分子数）は、 $\text{Li} \rightarrow \text{Cs}$ のようにイオン半径が大きくなるにつれてどのように変化するか、理由と共に述べよ。

第一水和圏は、金属に直接結合している水分子が構成する領域のことなので、イオン半径が大きくなるにつれて配位可能な水分子が増え、増加する。

第二水和圏は、中心金属イオンの電荷を反映した、第一水和圏の周囲に生じる静電分極によって水分子が影響を受ける範囲のことで、第一水和圏が小さいと、その表面での電荷密度が（電荷を表面積で割るから）大きくなり、水分子の分極と相互作用しやすくなる。 Li^+ のように極端に小さなイオンでは、そのさらに外側の水分子も引きつけて第二水和圏が広がるが、表面電荷密度の小さな Cs^+ では、平均して第一水和圏の外側で影響を受ける水分子の数が少なくなり、第二水和圏は小さくなる。

クーロン力の到達範囲が距離に依存することを考え、概ね一定の範囲の水が影響を受ける一方で、第一水和圏はイオン半径が小さいほど小さいので、差し引きで第二水和圏の大きさはイオン半径が大きくなるほど小さくなるという説明は（講義中でそのように説明したが）、イメージしやすいが正確ではない。

- (5) 2族元素が1族元素よりも融点が高い理由を説明せよ。

2族元素では、金属結合に寄与する電子の数が原子1つあたり2個であり、同じ周期のアルカリ金属の1個と比べ、金属結合をより安定化させる。このことからアルカリ土類金属はアルカリ金属と比較して高融点、となる。

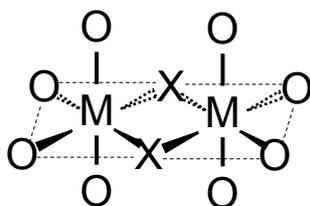
- (6) 13族元素では、 $\text{Al} \rightarrow \text{Ga} \rightarrow \text{In} \rightarrow \text{Tl}$ となるにつれて、電気陰性度が大きくなる傾向が見られる。これは他の族との顕著な違いだが、電子配置と遮蔽の観点から理由を説明せよ。

nd 軌道は x, y, z 軸上に電子分布がある dx^2-y^2, dz^2 軌道と、分布の無い d_{xy}, d_{yz}, d_{zx} 軌道からなっており、強い異方性（方向依存性）を示す。そのため、 d 電子は十分に遮蔽効果を発揮できず、その外側の配位子や電子に対して、有効核電荷の寄与が大きくなる傾向がある。13族元素では $nd^{10}(n+1)s^2(n+1)p^1$ 構造をとり、 p 電子に対する有効核電荷の効果が大きく表れるため、電気陰性度が大きくなる傾向がある。このような異方性は原子が大きくなるほど影響が大きくなるので、原子半径の増加に伴い電気陰性度が上昇する。

(7) 複核錯体 $L_2X_2M(\mu-X)_2ML_2X_2$ の可能な異性体を全て描け。立体的な配置がわかるように、紙面内、手前に突き出す結合、奥に向かう結合などの違いが分かるように描くこと。ここで L は橋かけをすることのできない配位子であり、 $\mu-X$ は 2 つの金属イオン間を橋かけする配位子である。

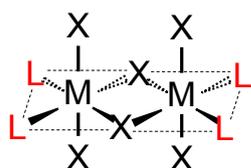
問題文に不備があり、各々正八面体形を取る場合の問題となる。それがわかっても思いがけず大変な問題になってしまったが、以下のように順番に考えていけば網羅できる（数え方は人によって色々な方法があるでしょう）。

まず、2 個の $\mu-X$ は、M を橋架けしないとイケないので、図 1 の構造は確定する。あとは○のところはどう入るかという問題になる。

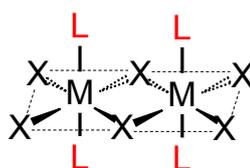


(図 1)

① 軸方向は全て X が入る場合、残りは全部 L なので、図 2 しかない。また、軸方向は全て L が入る場合も同様に図 3 しかない

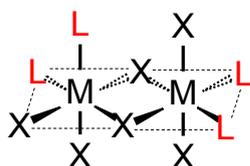


(図 2)

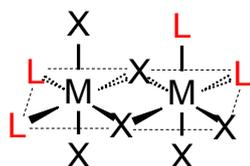


(図 3)

②-1 軸方向に 1 つ L が入る場合、対称中心が無いので、鏡像異性体が現れる (図 4a, b)。

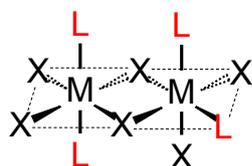


(図 4a)

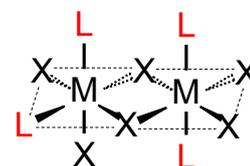


(図 4b)

②-2 軸方向に 3 つ L が入る場合、②-1 の X と L を入れ替えたただけなので、鏡像異性体が現れる (図 5a, b)。

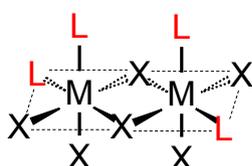


(図 5a)

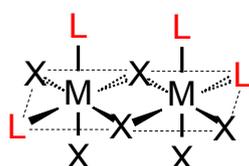


(図 5b)

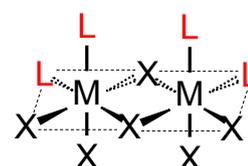
③-1 軸方向に 2 つ L が入り、かつそれらが同じ側に来る場合、残りの平面上の L が対角線に位置する場合と同じ側に位置する場合がある。前者は対称中心が無いので鏡像異性体が現れる (図 6a, b) が、後者は S_2 軸を持つため、鏡像異性体は現れない (図 6c)。



(図 6a)

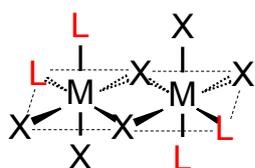


(図 6b)

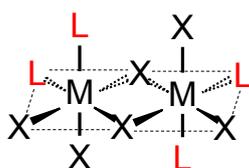


(図 6c)

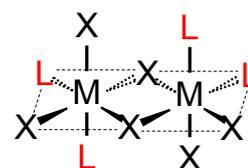
③-2 軸方向に 2 つ L が入り、かつそれらが逆側に来る場合、残りの平面上の L が対角線に位置する場合と同じ側に位置する場合がある。前者は S_2 軸を持つため、鏡像異性体は現れない (図 7a) が、後者は対称中心が無いので鏡像異性体が現れる (図 7b, c)。



(図 7a)

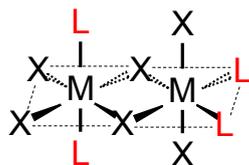


(図 7b)



(図 7c)

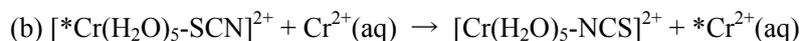
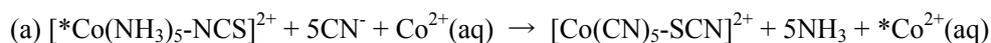
③-3 軸方向に 2 つ L が入り、かつそれらが同じ M に配位している場合、他の全ての場所は自動的に決まってしまう (図 8)。 S_2 軸があるので、鏡像異性体は存在しない。



(図 8)

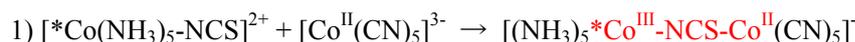
よって、全部で 13 種類ある。

(8) 以下の(a), (b)の反応を説明する電子移動は内圏機構で起こるものとする。電子移動機構を、段階を追って示せ。それぞれの反応において、反応体の金属イオンには標識がつけられていて生成物の中でそれを識別することができることに注意すること。

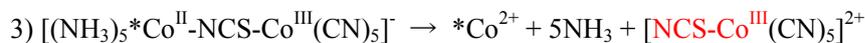


内圏機構による電子移動反応を価数、標識原子も含めてきちんと書くと、

(a)について

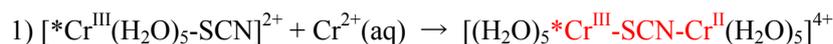


(NCS 配位子による $*Co^{III}-Co^{II}$ 間の架橋構造)

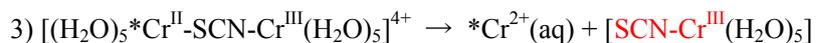


(内圏錯体の解離による、未標識の Co への S 側での SCN 配位形成)

(b)について



(SCN 配位子による $*Cr^{III}-Cr^{II}$ 間の架橋構造。 $Cr^{2+}(aq)$ はアコ錯体なので、 H_2O 配位子を明示)



(内圏錯体の解離による、未標識の Cr への N 側での SCN 配位形成)

(9) HSAB 理論を用いて、(a) $\text{H}_3\text{N}:\text{BBr}_3$, (b) $\text{F}_3\text{N}:\text{BF}_3$ のいずれがより安定な Lewis 酸-塩基付加体を形成するか、どの化学種が酸あるいは塩基として働くのかを明示しつつ、 σ 結合効果（すなわち、電子効果あるいは誘起効果）、および π 結合効果の二つの観点から両者を比較して説明せよ。

まず、(a)では非共有電子対を持つ“ $\text{H}_3\text{N}:$ ”が塩基、空軌道を持つ“ BBr_3 ”が酸となる。一方(b)では、“ $\text{F}_3\text{N}:$ ” “ BF_3 ”が各々塩基、酸として働く。

“ $\text{H}_3\text{N}:$ ”と“ $\text{F}_3\text{N}:$ ”を比較すると、Hに比べてFの電気陰性度が大きいことから、“ $\text{F}_3\text{N}:$ ”の方がF-N間の結合で共有電子対がF原子側に引きつけられやすい。その結果、N原子の非共有電子対も強く引きつけられ、電子供与性が低下する。よって“ $\text{F}_3\text{N}:$ ”の方が弱い Lewis 塩基として振る舞う。

一方、“ BBr_3 ”と“ BF_3 ”を比較すると、Fの方がBrよりも電気陰性度が大きいので、“ BF_3 ”の方がB-F間の結合で共有電子対がF側に引きつけられ、結果としてBの電子不足が増幅されて電子受容性が高くなり、強い Lewis 酸として振る舞うと考えられる。しかしながら、B-F結合の場合は、結合全体に対する π 結合の寄与が大きいため、 π 共役の平面構造が安定であり、酸として塩基を受け入れて四面体構造を形成するためのエネルギーが大きくなってしまふ。そのため、“ BF_3 ”は“ BBr_3 ”よりも酸性度が弱くなる。

これらを考慮すると、より強い Lewis 塩基と Lewis 酸の組み合わせとなる(a)の方が安定な化学種を形成すると考えられる。