

- (1) アルミニウムは標準電位が -1.68 V と強い電気陽性を示すが、単体でも空気や水に侵されにくい。その理由を説明せよ。

アルミニウムは空气中で速やかに反応しにくい酸化アルミニウムの被膜を形成し不働態化するため。

- (2) 「C, S, G, S, P, F」は 14 族の元素記号の最初の一字を取ったものである。最後の 114Fl (フレロビウム) 以外の元素名 (元素記号ではない) を全て書け。また、5 つの元素の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、互いに重複が無いように挙げよ。

元素記号の一字目を書いているので、大きなヒントになるはず。元素は最初から、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、鉛である。

用途は省略。

- (3) Cr^{5+} , Mn^{4+} , Fe^{2+} , Co^{3+} , Ni^{2+} の 5 つのイオンにおける基底状態の電子配置を、「 $\text{Na}^+ : [\text{Ne}](3s)^0$ 」のように、内殻の希ガス配置と最外殻電子軌道を用いて書け。また、仮にこれらのイオンが八面体配位子場にある場合、低スピンと高スピンの両方の状態を取り得るものを全て選べ。

$\text{Cr}^{5+} : [\text{Ar}](3d)^1$ 、 $\text{Mn}^{4+} : [\text{Ar}](3d)^3$ 、 $\text{Fe}^{2+} : [\text{Ar}](3d)^6$ 、 $\text{Co}^{3+} : [\text{Ar}](3d)^6$ 、 $\text{Ni}^{2+} : [\text{Ar}](3d)^8$

八面体配位子場で低スピンと高スピンの両方の可能性があるのは、 $d^4 \sim d^7$ 電子系であるので、 Fe^{2+} , Co^{3+} の 2 種類。

- (4) 同じ配位子が配位した場合、 $3d$, $4d$, $5d$ 軌道について配位子場分裂の大きさはどのような順序になるか、分裂が大きい方から並べよ。また、そのような順序になる理由を d 軌道の分布と配位子の接近の観点から説明せよ。

同じ d 軌道でも、主量子数が大きくなるとより一層原子核の外側への拡がりが大きくなるため、近づいてきた配位子の影響を受けやすくなり、結果として配位子場分裂が大きくなる。よって、配位子場分裂の大きい順に、 $5d > 4d > 3d$ となる。

d 軌道は異方性を示すことから遮蔽が完全ではなく、原子核と配位子が作用しあう結果、配位子が近づきやすくなるという説明は、 d 電子全体に共通なので、 $3d \sim 5d$ の差異の原因にはならない。

- (5) アルキルリチウムは一般的に Li を内側にした会合状態を取る。このことを考慮して、アルキルリチウムのテトラメチルエチレンジアミン錯体が、アルキルリチウムのみの場合より反応性が高い理由を説明せよ。

アルキルリチウムでは、Li を中心とした多量体構造をとり、金属の反応部位が有機分子で遮られてしまうが、テトラメチルエチレンジアミン錯体では、かさ高い配位子によって Li 同士の多量体を形成することができず、単量体となる結果、Li 反応部位が外部にむき出しになり、反応性が高くなる。

- (6) 生命活動において重要な役割を担っている遷移金属元素 2 種および非遷移金属元素 1 種類を選び、どのような働きをしているか説明せよ。

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：プラスチ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

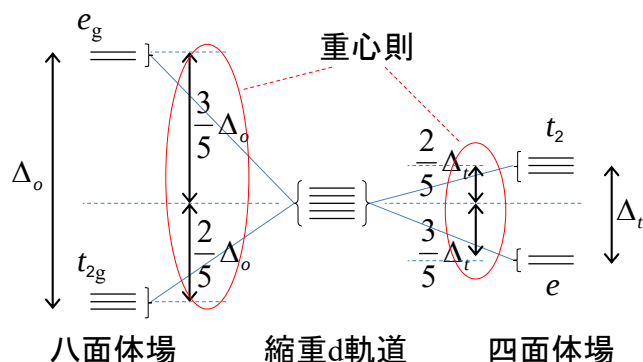
Mg：葉緑体の構造形成。RNA や DNA の構造保持など

Zn：DNA 転写タンパクの構造保持など

- (7) 八面体型配位子場と四面体型配位子場中の d 軌道分裂を描き、自由イオン状態と比較して、重心則がどのように成り立つか、各々説明せよ。さらに両者の配位子場分裂エネルギーの大小を示し、その違いが現れる理由を説明せよ。

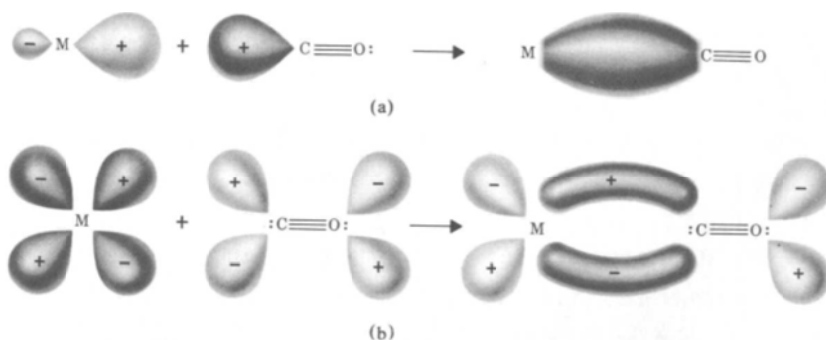
自由イオンの状態で d 電子が縮重している状況に対して配位子が接近した場合、図のように配位数によって縮重が解けるが、八面体場では安定な三重縮重の t_{2g} 軌道と不安定な二重縮重の e_g 軌道に、四面体場では安定な二重縮重の e 軌道と不安定な三重縮重の t_2 に準位が分裂する。このとき、各々の配位子場分裂の全エネルギー Δ_o と Δ_t に対して、縮重度と安定化ないしは不安定化のエネルギーの積の総和が 0 になるように分裂が起こることを重心則という。

同種の金属と配位子の組合せでは、一般的に $\Delta_o > \Delta_t$ となるが、これは、八面体配位に比べて四面体配位の方が配位子の数が少ないこと、また配位子が接近してくる方向が厳密には d 軌道の分布している方向とは異なることから、配位子場の影響が小さくなった結果として説明できる。

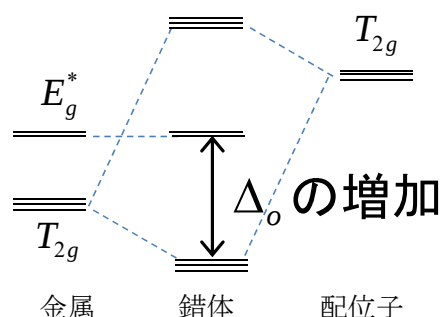


- (8) 分光化学系列では CO は非常に高い準位を占め、CO が配位した錯体は配位子場分裂が大きいことを示している。これは配位子場理論における、 π 逆供与によるものとして説明可能である。CO の π^* 軌道と金属のどの d 軌道がこの π 逆供与に寄与するか明示した上で結合を図に描き、そのような結合がなぜ配位子場分裂を増加させるのか、軌道準位図を用いて説明せよ。

CO の場合は、中心金属の dx^2-y^2 や dz^2 のように配位子の方向に向かう d 軌道に対して、通常の配位子のように電子対を CO 側から供与して σ 結合を形成することに加え、中心金属の d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} から CO の π 結合性の軌道に電子を受け取る π 逆供与を起こし、両者の結合により強い配位を起こす (右図)。



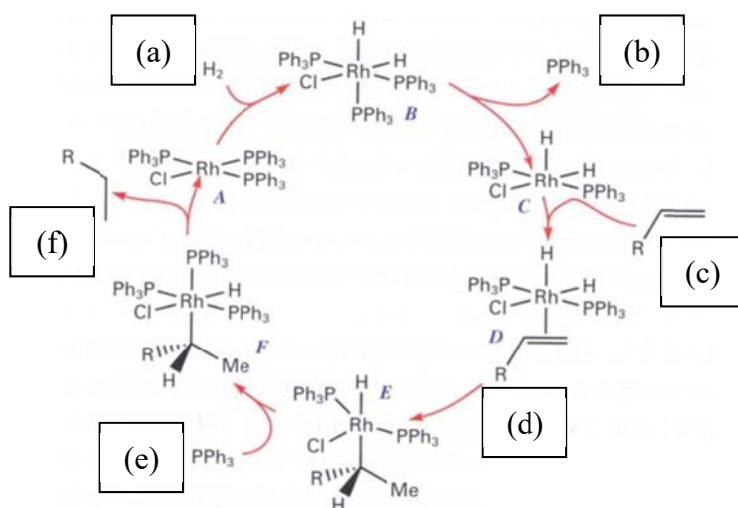
コットン・ウィルキンソン・ガウス「基礎無機化学」培風館



π 結合を起こす配位子の軌道は、電子を受け入れることから、元々は空軌道であり、一般的に高エネルギー準位となる。そのような時、対称性の観点から金属の t_{2g} と新たな分子軌道を作る際に、準位間のエネルギー差が大きいため、新たな軌道は金属の e_g 軌道を挟んで大きく開く。ここでは、 π 結合に関わる配位子の軌道は空なので、電

子があるのは金属の t_{2g} と e_g だけであるから、 e_g の電子は非結合性でそのまま、 t_{2g} の電子は新たな結合性軌道に入ると考えてよい。結果として、このような効果が無い場合よりも配位子場分裂が大きくなる。

- (9) 右図はウィルキンソン触媒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) アルケン解離、(2) アルケン配位、(3) 還元的脱離、(4) 中和、(5) 原子団挿入、(6) 酸化的付加、(7) 水素移転、(8) ホスフィン解離、(9) ホスフィン配位と、「(a)-(1)」のように対応付けよ ((1)-(9)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。またこのサイクルは、どのような反応を促進し、何を何に変換する触媒過程であるか説明せよ。



(a)-(6)／(b)-(8)／(c)-(2)／(d)-(7)／(e)-(9)／(f)-(7) (講義ではきちんと触れていないが、(3)も正解) アルケンを対応するアルカンにする反応。