

- (1) Sn^{2+} は Sn^{4+} よりも安定である。一方、 Sn-Cl 結合は Si-Cl 結合より弱い結合である。この事実を基に、 SiCl_4 は存在するが、 SnCl_4 は見られず、 SnCl_2 になる理由を説明せよ。

教科書 258 ページあたりに記述されている。

SiCl_4 の場合は、ケイ素において本来安定なのは2価であるにもかかわらず4価になっているが、これは2価から4価への高い昇位エネルギーが、強い Si-Cl 結合によって十分安定化されるためである。

一方でスズの場合は Sn-Cl 結合が弱いために、 $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+}$ の昇位エネルギーを補うことができず、 SnCl_4 は安定化されず、 SnCl_2 を生じる。

- (2) 12族の元素、 Zn , Cd , Hg の電子配置を“ $1s^2 2s^2 \dots$ ”の形式で書け。内殻は、“ $[\text{Ne}]$ ”など対応する希ガス配置の記号を使用してもよい。また、この属に共通する特徴的なイオンの価数を挙げ、それらのイオンが遷移金属として扱われない理由を述べよ。

$\text{Zn}: [\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2$, $\text{Cd}: [\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2$, $\text{Hg}: [\text{Xe}] 5d^{10} 6s^2$

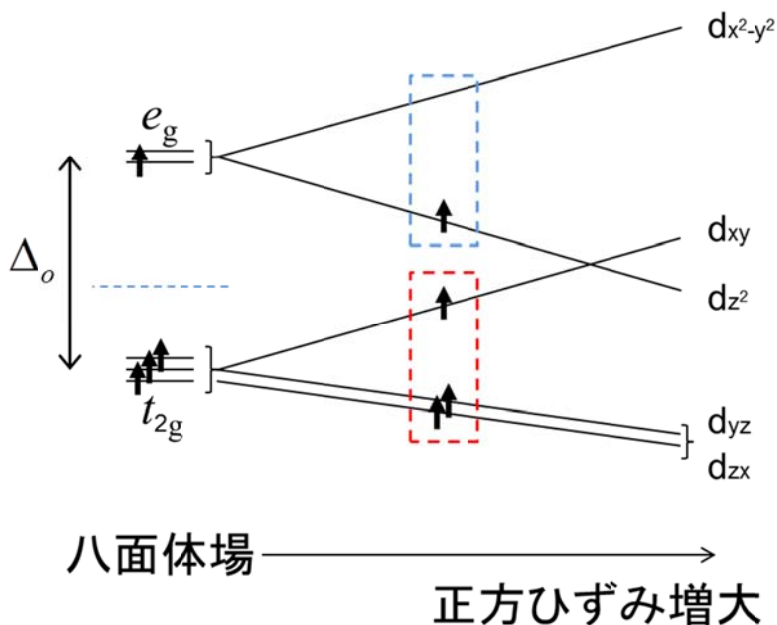
これらの元素は特に ns 軌道の2つの電子を失って2価の陽イオンになりやすく、その場合には最外殻に完全に満たされた nd 軌道が残される。遷移金属の特徴は金属原子、ないしは金属イオンにおいて完全には満たされていない d 電子の振る舞いによって現れることから、完全に満たされた d 軌道を持つこれらの+2価イオンは、一般的に遷移金属として扱われない。

- (3) 高スピン状態の Cr^{2+} を例にとって、ヤーン-テラー効果とはどのような効果が説明せよ。

$\text{Cr}^{2+}: [\text{Ar}](3d)^4$ なので、八面体場中の高スピン状態であれば電子配置は $(t_{2g})^3(e_g)^1$ であり、図の左端のようになる。

もし正方場でひずみが現れると、 t_{2g} に配置された3つの電子は、赤枠に示すように1つが不安定な準位に、2つが安定な準位に配置されるが、重心則を考慮すると合計のエネルギーに変化はない。

一方で e_g に配置された1つの電子は、青枠に示すように正方ひずみによってより安定なエネルギー準位に再配置され、不安定化する電子が存在しないため、八面体場中にいるよりも安定な状態になる。このように安定な状態になるために正八面体から自発的にひずみを生じる効果をヤーン・テラー効果と呼ぶ。



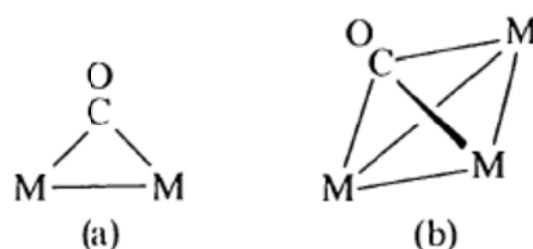
- (4) 同じ配位子が配位した場合、 $3d$, $4d$, $5d$ 軌道について配位子場分裂の大きさはどのような順序になるか、分裂が大きい方から並べよ。また、そのような順序になる理由を d 軌道の分布と配位子の接近の観点から説明せよ。

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) 多核金属カルボニル化合物では、CO はどのような配置で金属 M と結合するか、典型的な例を図示せよ。

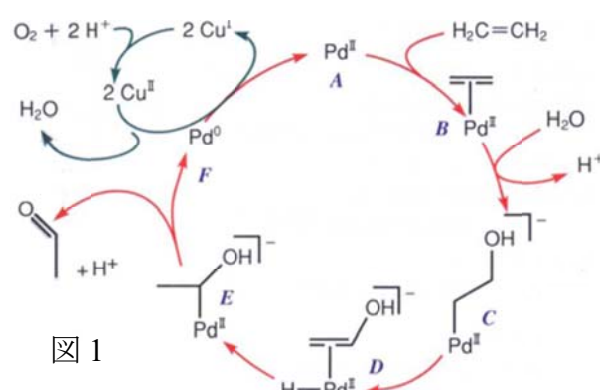
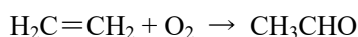
単核金属カルボニル、多核金属カルボニルに対して、CO がどのように配位するかということ。CO が 2 電子供与体として金属に配位する場合は、「 $M:CO$ 」のように末端を終端する形で結合する。また、右図のように複数の金属にまたがって、架橋配位子として働くこともある。



- (6) 図 1 はワッカー法の触媒反応行程である。触媒として作用している化学種を挙げよ。またこの行程では何を原料として何が生産されるか、化学反応式で書け。(30-9a)

触媒として作用しているのはパラジウム (塩化パラジウムが用いられる)。

サイクルから読み取ると、 $A \rightarrow B$ のステップでエチレンが導入され、 $E \rightarrow F$ のステップでアセトアルデヒドが生成する反応。化学反応式は、

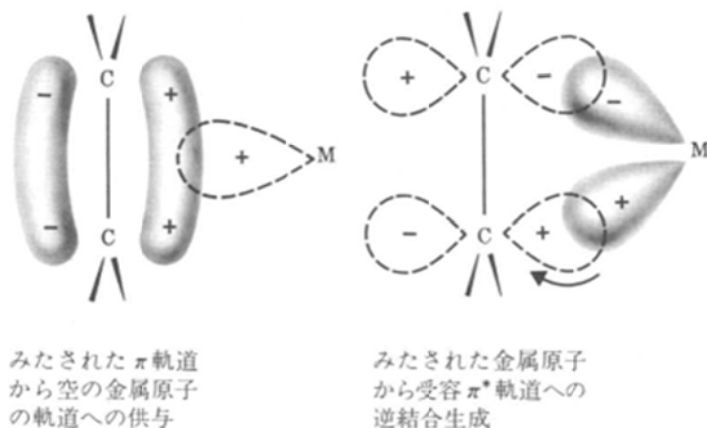


- (7) Zn^{2+} の四配位錯体は主に正四面体構造を取る。配位子場安定化エネルギー (LFSE) の観点から理解可能かどうか説明せよ。LFSE では説明できない場合、どのような要因が作用しているか考察せよ。

四配位の場合、主に平面四配位と四面体配位があるが、 d^{10} 系であるため、LFSE からは軌道分裂による利得がなく、どちらを取るかは言えない。

しかしながら、配位子間の反発を緩和する要請から、四面体配位になることが多い。

- (8) 一般的に錯体は、配位子から金属への電子供与による配位結合を形成するが、エチレンのような π 結合を持つ分子は、金属と非古典的な多重性のある配位結合を形成する。この様子をエチレン配位子の結合性 π 軌道と金属 M の d 軌道との σ 結合、および反結合性 π 軌道と金属 M の d 軌道との π 結合の観点から図を描き、いずれの図が π 逆供与機構に該当するか、電子移動の過程を含めて説明せよ。

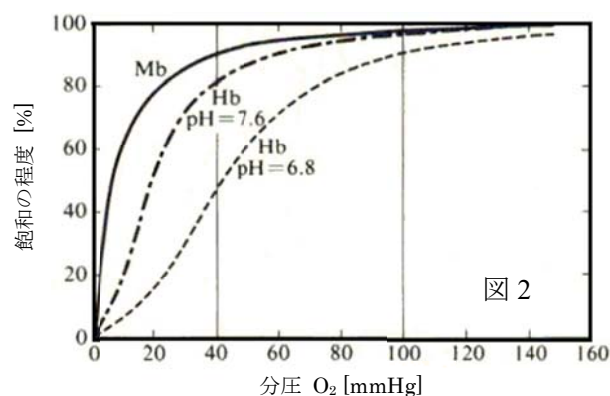


アルケン錯体のあたりで述べた。

一般的な配位結合と同様、右図の左側のようにエチレンの HOMO を形成する π 軌道の電子は、例えば金属イオンの空の d_z に対して π 電子全体を供与することで配位することができ、このとき 2 つの炭素は金属に対して等価な配置になる。

一方でこの機構が働くのと同時に、以下の逆供与 (逆結合) 機構が働く。エチレンの LUMO を形成する反結合性の π^* 軌道は軌道の対称性が d_{zx} などと同様であり、一般的な配位とは逆に金属が持つ電子が配位子の空軌道へと移動する形でさらなる結合を生じる。このように形成される結合を π 逆供与機構といい、図の右側のように表される。

- (9) 図 2 はヘモグロビン(Hb)とミオグロビン(Mb)の、周辺酸素分圧に対する、 O_2 保持率である。特に Hb では pH によって保持できる O_2 の割合が変化し、各々の曲線が図に示してある。また体内での実際の酸素分圧は、筋肉では 40 mmHg、肺では 100 mmHg 程度である。このことを前提として、Hb と Mb が体内でどのように働くのか、その作用機構について説明せよ。



肺では O_2 濃度が高く CO_2 濃度が低いことで pH が 7.6 程度の状況にあり、 O_2 分圧が 100 mmHg であることから Hb に対して最大量の 95%程度の O_2 が結合する。筋肉では O_2 を消費し CO_2 を排出しているため (CO_2 が酸性をもたらすので) pH が 6.8 に低下しており、さらに O_2 分圧が 40 mmHg まで低下しているために 50%程度しか O_2 を保持できないことから、Hb が筋肉に到達すると多くの O_2 を筋肉中で離すことになる。

このように Hb から離れた O_2 は、筋肉中にある Mb は 40 mmHg の O_2 分圧でも 90%程度の O_2 を保持できるので、Hb が離れた O_2 を捉えて筋肉が必要とするまで保持することができる。