

(1) Zn, Cd, Hg の 3 種類の元素を、哺乳類に対して必須の元素と、毒性を示し必須でない元素とに分類し、その元素名（元素記号ではない）を答えよ。必須の元素については、生体内での具体的な役割を一つ挙げよ。

必須元素：亜鉛。ジンクフィンガータンパクの安定化を紹介したが、他にも多くの酵素の構造安定化に関与している。

毒性元素：カドミウム、水銀

(2) 配位子場によって分裂した原子の d 軌道間で起きる d-d 遷移は、金属－配位子間電荷移動遷移(MLCT)に比べて強いかわ弱いかわ、d-d 遷移が測定可能な理由も含めて解答せよ。

選択則より、d-d 遷移は遷移金属イオン内の d 軌道同士の遷移のため、軌道角運動量、スピン角運動量共に禁制遷移であり、MLCT は配位子の p 軌道と遷移金属イオンの d 軌道間の遷移のため、通常はいずれも許容遷移である。そのため、d-d 遷移は MLCT に比べて小さい。小さいながらも観測される理由としては、選択率が仮定している対称性が厳密には成り立っていないからで、例えば遷移金属イオンが厳密な正八面体場ではなく歪んだ配位子場に置かれていたり、時間平均を取ると対称でも分子振動等で対称性が崩れる場合など、微小な遷移が起こる。

(3) 鉄族元素の元素名（元素記号ではない）を 3 つ挙げ、d ブロック元素の内、鉄族元素の単体だけに共通する性質を答えよ。

鉄族元素は、鉄、コバルト、ニッケルの 3 つ。

これらはいずれも単体で強磁性を示す。

(4) Ni^{II} , Pd^{II} , Pt^{II} の平面型錯体を含む化合物の内、錯体平面に垂直の金属鎖が形成され、金属－金属相互作用があることを調べるための手段を説明せよ。

教科書 P584、25 章 28 節にあるように、これらの物質は平面四配位錯体の、平面垂直方向に金属－金属間結合がある。この方向には電子が移動することができるが、平面平行方向には電子が移動しにくいいため、(a) 金属原子の鎖の方向に偏光した光に対し高い吸収をもった著しい二色性（鎖の垂直偏光と水平偏光で吸収に差が出ること）があり、(b) 鎖方向での伝導度が高く、鎖の間では伝導度が低い。

(5) Mn, Tc, Re (7 族) および Co, Rh, Ir (9 族) の、最も簡単な金属カルボニルが多核錯体となる理由を、図を用いて説明せよ。

これらの金属は、7 族では 7 つ、9 族では 9 つの価電子を持つ。一方で、カルボニルは 2 電子供与体として振舞う。遷移金属は 18 電子則を満たす形で安定化するが、単核の錯体の場合、整数個のカルボニルでは 18 電子則を満たすことができない。そのため、最低でも 2 核の複核錯体を形成する。例えば、教科書 P621 の図 28-2 を参照。

- (6) ポルフィリンの構造を図1の(a)~(d)から1つ選び解答せよ。さらにヘムおよびクロロフィルの金属中心付近の立体的構造について、中心金属を明示した上で、配位子との関係がどのようなになっているかを説明せよ。

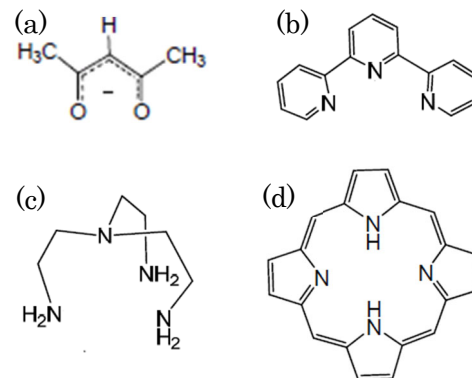


図1 様々な多座配位子

ポルフィリンは(d)。

講義中では中心金属が鉄の場合のヘム、マグネシウムの場合のクロロフィルを紹介した。

ヘモグロビンにおいて、酸素が付加している場合は鉄イオン周辺がおおよそ八面体六配位の構造を取るため、鉄イオンはポルフィリン環とほぼ同一平面に位置するが、酸素が抜けると五配位となり、ポルフィリン平面から飛び出た形で配位する。

一方のクロロフィルでは、マグネシウムイオンがポルフィリン環内で安定な平面構造を形成し、熱振動などによるエネルギーの散逸を防いでいる。

- (7) 図2のデータから考えて、どの2価イオンの有効核電荷が最も高いか答えよ。また、それは何故か説明せよ。

問題出題時に不備があり、「八面体型配置の場合のイオン半径」について問題にしていることが明記されていませんでした(図の説明は出題時から修正してあります)。

一般的に同じ周期で周期表を右に辿る(原子番号が増える)と、有効核電荷は増加するため、より強く配位子を引き付ける結果として、イオン半径は減少する(図の点線のような振る舞い)。しかし自由イオンの時は5重縮重していた3d軌道は、八面体型配位の環境では安定な3重縮重の t_{2g} 軌道と不安定な2重縮重の e_g 軌道に分裂する。 t_{2g} 軌道は八面体配位の方を向いていないので、 $\text{Ca} \rightarrow \text{V}$ あるいは $\text{Mn} \rightarrow \text{Ni}$ 間のように t_{2g} 軌道の電子が増加するときはそれほど遮蔽が働かず、有効核電荷が大きくなることでイオン半径が大きく減少する傾向が現れる。一方で e_g 軌道は配位子の方向に分布する軌道であるので、 e_g 軌道の電子が増加するときは遮蔽が強く働き、有効核電荷が減少するため、イオン半径が増加する傾向が見られる。これらより、イオン半径が最も小さいNiで有効核電荷が最も大きいと考えられる。

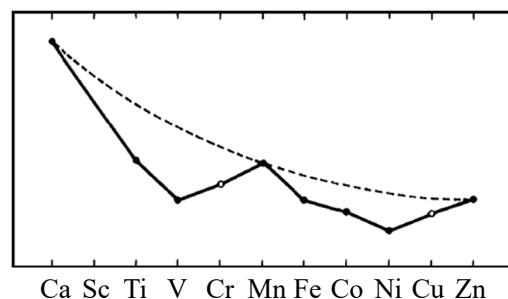
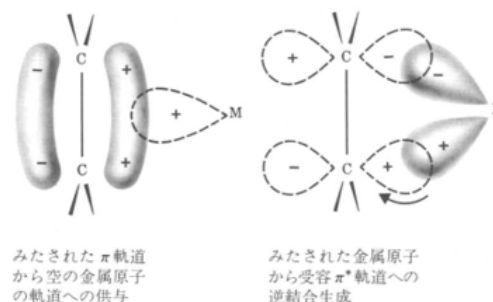


図2 第一遷移系列2価イオンの八面体配位におけるイオン半径

- (8) $[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$ 中の金属-オレフィン結合において、2種類の結合が同時に配位に寄与している。この二つの重要なタイプの軌道の重なりを、軌道の位相がわかる形で図示し、各々の電子の授受について説明せよ。

教科書 P659、図 29-4 参照 (右図)。オレフィンの結合性軌道からなる2重結合性 π 電子から金属の(例えば) d_z^2 軌道への電子供与による σ 結合(図左)と、金属の(例えば) d_{xz} 軌道からオレフィンの反結合性軌道に対する逆供与(図右)が同時に配位に寄与することで安定な結合を形成している。



(9) 図 3 はモンサント法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) CO 配位、(2) 加水分解、(3) 移転挿入反応、(4) アルケン配位、(5) 酸化付加、(6) 脱プロトン、(7) ヨードメタン生成、(8) 還元的脱離と、「(a)-(1)」のように対応付けよ ((1)-(8)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、この触媒反応では、何を原料 (2 種類) として何を生産 (1 種類) することができるか、化学式ではなく物質名で答えよ。

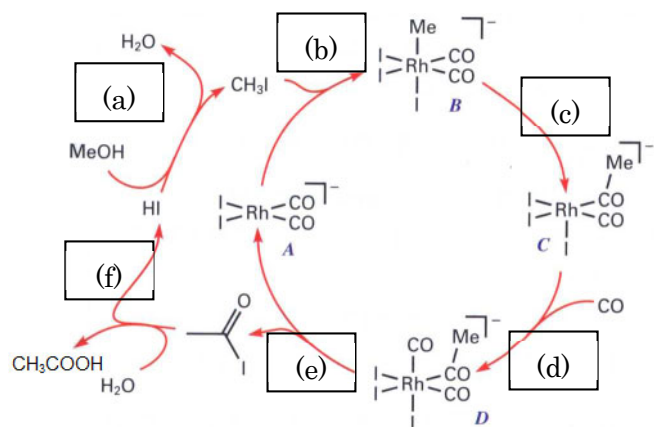


図 3 モンサント法の触媒サイクル

(a)-(7) / (b)-(5) / (c)-(3) / (d)-(1) / (e)-(8) / (f)-(2)

メタノールと一酸化炭素から酢酸を生産。