

2022 年度 無機化学 2 期末試験 (1/19 実施) 解答例

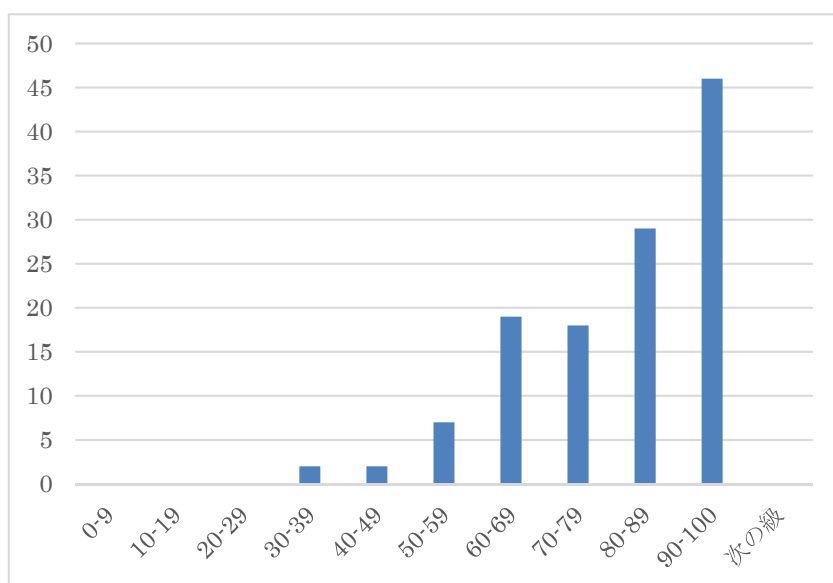
担当 榎本真哉

- 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。解答者数、平均点は、問題番号だけ書いて解答しなかった人も含んでいますので、解答した人の平均点はもう少し高いはずです。

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	8.1	8.4	5.7	4.6	9.1	13.8	4.3	12.8	18.3	73.9
解答者数	119	113	107	110	108	116	110	119	123	

- 課題、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 9%でした。



- (1) 四面体型錯体が一般的には高スピン状態になる理由を、結晶場分裂のエネルギー準位の様子を図示した上で八面体型錯体の場合と比較しつつ説明せよ。

結晶場分裂の立場から考えると、四面体配位の配位子場分裂は八面体配位の場合に比べて、(1) 接近する電荷自体が少ない、(2) 配位子が d 電子の空間分布と異なる方向に配置される、という 2 つの要素から配位子場分裂を生じるクーロン反発の作用が小さいため、図 1 に示すように配位子場分裂の大きさ Δ_t が比較的小さく、フント則が優先されるため、スピンのできるだけ平行に並ぶ高スピン配置を取りやすい。

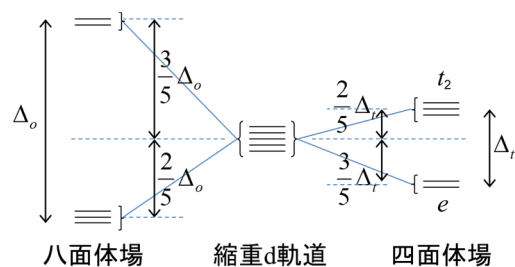


図 1 八面体型配位と四面体型配位の結晶場分裂の様子

- (2) 第一遷移系列元素の周期表上の並び方は Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu である。以下の金属イオンの電子配置について、結晶場分裂の様子を図示した上で不対電子の数を示せ。(a) 四面体型 Cr^{4+} 、(b) 四面体型 Co^{+} 、(c) 八面体型 V^{3+} 、(d) 八面体型 Co^{3+} 、(e) 低スピン Fe^{2+} 。

各々の d 電子の数は(a) Cr^{4+} : 2 個、(b) Co^{+} : 8 個、(c) V^{3+} : 2 個、(d) Co^{3+} : 6 個、(f) Fe^{2+} : 6 個となる。(d,e)に関しては、この条件からは一意に決まらず、各々2種類が考えられる。結果的に結晶場分裂の様子は図 2 のようになる。

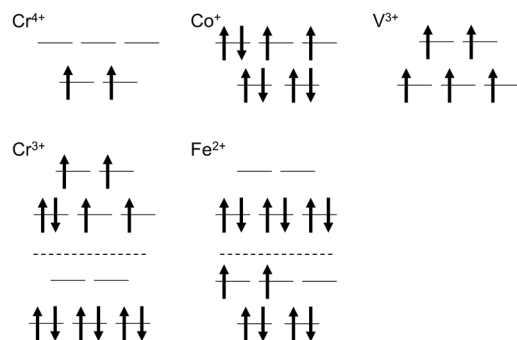


図 2 各金属イオンの電子配置

- (3) 第一遷移元素と第二および第三遷移元素の間で、傾向としてどのような違いがあるか、以下の観点から述べて。(a) 原子半径とイオン半径、(b) 酸化状態、(c) 磁性

(a) 原子半径、イオン半径は、第一遷移元素から第二遷移元素になると大きくなるが、第二遷移元素から第三遷移元素にかけてはそれほど変わらない。

(b) 酸化状態は、第一遷移元素では第二、第三遷移元素に比べて低原子価状態で安定なイオンとなる。

(c) 磁性は、第一遷移元素では配位子場の条件に応じて高スピンや低スピンを取るが、第二、第三遷移元素では低スピン状態を取りやすい（他にも、第二、第三遷移元素の方が、第一遷移元素に比べてスピン軌道相互作用を受けやすいという影響がある）。

(4) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ の構造を描き、18 電子則がどのように満たされているか説明せよ。

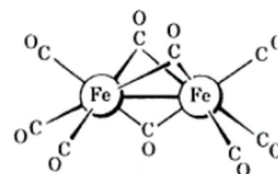


図 3 $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ の構造

構造は図 3 の通り。

電子数としては Fe 1 個の周囲に、

Fe 価電子	8 電子	($3d^6 4s^2$)
末端 CO	2 電子供与 $\times$ 3 個	(CO の 2 電子供与)
架橋 CO	1 電子 $\times$ 3 個	(2 つの Fe に均等に配位して各々に 1 電子供与)
Fe-Fe 結合	1 電子	(金属間単結合が 2 つの Fe に均等に分配される)
計	18 電子	

(5) アルキルリチウムは、一般的に溶液中で単独の分子では存在しない。どのような構造を取るか説明せよ。

アルキルリチウムは、有機溶媒中では親水性の Li を中心とし、周囲に疎水性のアルキル部位を向けた多量体構造をとる（水溶液中では直ちに反応し、水酸化リチウムならびに対応するアルカンに分解する）。

(6) ヘムタンパク質の一種であるミオグロビンとヘモグロビンについて、機能性や構造の観点から類似している点と異なる点を挙げよ。

類似点：

- ・機能性の観点から、酸素との結合性が強い。
- ・構造の観点から、タンパク分子 1 分子に Fe 1 原子がイオンとして含まれる。

など

相違点

- ・機能性の観点から、ヘモグロビンは pH により異なる酸素との結合定数を持つことから、二酸化炭素濃度の小さい（pH の比較的高い）肺で酸素吸着し、二酸化炭素濃度の大きい（pH の比較的低い）細胞で酸素を脱離させる酸素運搬能を示す。一方、ミオグロビンは pH による酸素結合定数の大きな違いはなく、細胞中に存在して運搬された酸素を貯蔵する。
- ・構造の観点から、ヘモグロビンは 4 つのタンパクユニットが 4 量体構造を取るのに対し、ミオグロビンは単量体で存在する。

など

(7) 以下の分子またはイオンのうち、(A) C_3 回転軸を持つもの、(B) 鏡映面を持つもの、(C) 反転中心を持つもの、(D) S_4 回映軸を持つものを各々全て選択し、(a)~(e)の記号で「(A) : a, b」のように解答せよ。

(a) アンモニア、(b) 二酸化炭素、(c) ベンゼン、(d) メタン、(e) 硫酸イオン(SO_4^{2-})

(A) : a, d (ベンゼンには C_6 はあるが、 C_3 は無い)

(B) : a, b, c, d, e

(C) : b, c

(D) : d, e

(8) 共に八面体型配位である高スピン型の Cr^{2+} と Mn^{2+} では、どちらがヤーン・テラー効果による歪みを生じやすいか、d 軌道の結晶場分裂のエネルギー準位と収容される電子の様子を図示し説明せよ。

各々の d 電子の数は Cr^{2+} : 4 個、 Mn^{2+} : 5 個である。

また、八面体型配位子場中では、図 4 のように配位子場分裂が起きる。その結果、 Cr^{2+} では縮重している eg の時より配位子場中で d_{z^2} に 1 個電子が入っている状態の方がエネルギー的に安定になるのに対して、 Mn^{2+} では重心則から d_{z^2} と $d_{x^2-y^2}$ に 1 つずつ電子が入ることによるエネルギー利得が無い。そのため、 Cr^{2+} の方がヤーン・テラー効果を起こしやすい。

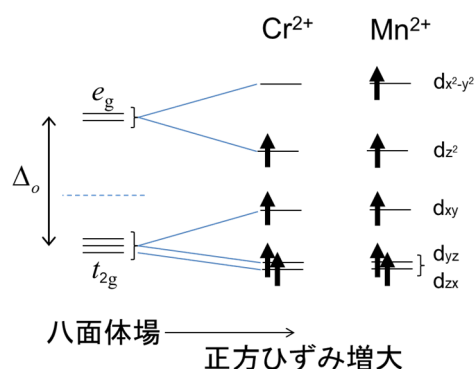
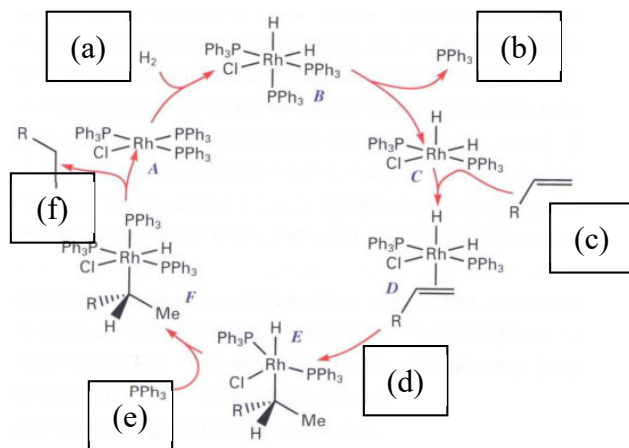


図 4 Cr^{2+} と Mn^{2+} の配位子場中での電子配置

(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)-(3 ないしは 7)

水素付加反応を促進し、アルケンを対応するアルカンにする反応。