

(1) (a)~(e)に当てはまる用語を選択肢から選び、正しい文を完成させ「(a) 大きい」のように解答せよ。

可視紫外吸収スペクトルにおいて、吸収極大を取る (a) は光による電子遷移のエネルギーを示す。この (a) が比較的大きい場合は、エネルギーが (b) 吸収が生じていることになり、基底状態と励起状態の準位間のエネルギー差は (b) と言える。一方、吸収極大における (c) が比較的大きい場合には、その励起が起きやすいことを示しており、一般的には (d) 遷移であるのに対し、比較的小さい場合には (e) 遷移に帰属できる。例えば同程度の濃度でも、八面体型錯体における配位子-金属間電荷移動 (LMCT) がある場合は (d) 遷移であり溶液の透過色が濃い色を示すが、遷移金属の d-d 遷移などの (e) 遷移のみの場合、溶液は薄く色づく程度である。

用語：大きい、変わらない、吸光係数、許容、禁制、光路長、周波数、振幅、小さい、透過率、波長

可視紫外吸収スペクトルにおいて、吸収極大を取る (a) 波長は光による電子遷移のエネルギーを示す。この (a) 波長が比較的大きい場合は、エネルギーが (b) 小さい吸収が生じていることになり、基底状態と励起状態の準位間のエネルギー差は (b) 小さいと言える。一方、吸収極大における (c) 吸光係数が比較的大きい場合には、その励起が起きやすいことを示しており、一般的には (d) 許容遷移であるのに対し、比較的小さい場合には (e) 禁制遷移に帰属できる。例えば同程度の濃度でも、八面体型錯体における配位子-金属間電荷移動 (LMCT) がある場合は (d) 許容遷移であり溶液の透過色が濃い色を示すが、遷移金属の d-d 遷移などの (e) 禁制遷移のみの場合、溶液は薄く色づく程度である。

(2) 鉄族に属する元素 3 つの元素記号を挙げ、各々の用途を「Li: リチウムイオン電池、気分安定薬」の形式で 2 つずつ書け。

Fe, Co, Ni の 3 元素が鉄族元素。各々、以下のような用途がある。

Fe: 鉄鋼、フェライト磁石、ヘムタンパク など

Co: 耐熱合金、サマリウムコバルト磁石、充電電池正極材、シリカゲル乾燥剤の指示薬、ビタミン B12 など

Ni: 耐熱合金、白銅、ニッケル水素電池、高張力鋼、パーマロイ、形状記憶合金、水素貯蔵合金 など

(3) Zr と Hf の元素名を各々書け。また両者の化学的性質は極めて似通っているが、中性子吸収能については全く異なる。このことを原子の構成要素に基づき説明せよ。

Zr: ジルコニウム、Hf: ハフニウム

ジルコニウムとハフニウムは最外殻の電子配置が等しく、電子に基づく化学的な性質は似通っている。一方で原子核に関しては、両者の安定核種や放射性核種の中性子数分布は異なり（詳細は元素の関する周期表に対して、原子核に対する核図表というものがある）、中性子捕獲後に生成する同位体の安定化エネルギーが異なるため、中性子吸収能は異なる。

(4) Cr, Fe, Ni の単核金属カルボニル分子の分子式を書け。これらの錯体の金属イオンは同周期の貴ガスの電子配置と同様の電子配置を取ることによって安定化するが、このことを「X 電子則」と称する。X に該当する数を答えよ。

CO を 2 電子供与体とみなして、18 電子則を満たすように配位する CO の数を決めると、Cr, Fe, Ni の価電子は各々 6, 8, 10 であることから、 $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$ となる。

(5) 有機金属化合物と錯体の違いについて、各々具体的な例を 1 つずつ挙げて説明せよ。また解答で取り上げた有機金属化合物の例の化学的な働き、用途について簡単に説明せよ。

有機金属化合物は、金属と有機物の炭素との間に直接結合が存在する化合物を指す。例としてはアルキルリチウム (有機化合物のリチオ化を經由して求核反応に用いる)、グリニャール試薬 (ハロゲン化された有機化合物とマグネシウムが反応し、求核試薬を形成) などが知られる。他にも、有機水銀、トリアルキルボラン、アルキルアルミニウム、フェロセン等々、色々なものが該当する。

一方の錯体は、配位子が炭素以外の配位部位の非共有電子対を金属に供与することで形成される。錯体も多様だが、高校化学でも扱う金属のヒドロキシド錯体 (錯イオン。以下略)、アンミン錯体、シアニド錯体などもあるし、ヘムなどの鉄-ポルフィリン錯体、葉緑体を形成するマグネシウム-ポルフィリン錯体など、色々なものがある。

(6) 生物学的な過程において重要な機能性を担う遷移金属元素 2 種および非遷移金属元素 1 種を挙げて、各々の生体中での役割を簡単に説明せよ。

講義内容の中では特にアルカリ、アルカリ土類金属元素として Na, K, Mg, Ca を、その他の金属元素として Fe, Cu, Zn などについて紹介しました (Zn については IUPAC では典型元素としますが、d ブロック=遷移元素として扱うこともあるので、本問の解答上はどちらで扱っても構わないものとします (ただし、本講義の中では基本的に典型元素扱い))。

遷移金属元素

Fe : ヘモグロビンとして哺乳類などの血中での酸素運搬、ミオグロビンとして筋肉での酸素貯蔵、フェレドキシンとして生体内で起こる酸化還元系に対する電子伝達 など

Cu : ヘモシアニンとして甲殻類などの血中での酸素運搬、プラストシアニンとして光合成の酸化還元系に対する電子伝達 など

非遷移金属元素

Na, K : イオンとして細胞内外の情報伝達 など

Ca : リン酸塩として歯や骨を形成すると同時にリン酸イオンの貯蔵にも寄与、イオンとして筋肉の収縮に寄与 など

Mg : RNA や DNA の安定化、ATP サイクルの反応機構に寄与、クロロフィルとして光合成プロセスでの光受容とエネルギー伝達 など

Zn : ジンクフィンガーとして DNA 認識タンパクの構造安定化 など

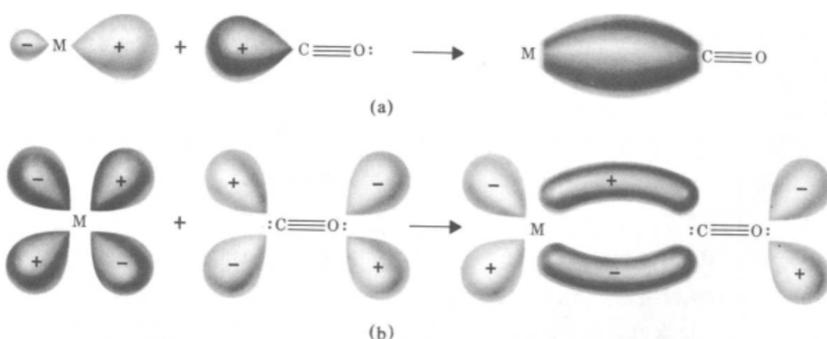
(7) 以下の分子またはイオンのうち、(A) C_4 回転軸を持つもの、(B) 鏡映面を持つもの、(C) 反転中心を持つもの、(D) S_4 回映軸を持つものを各々全てを選択し、(a)~(e)の記号で「(A) : a, b」のように解答せよ。

(a) エテン (エチレン)、(b) クロロベンゼン、(c) 四塩化炭素、(d) ヘキサシアノ鉄(III)酸イオン、(e) 水

(A) : d / (B) : a, b, c, d, e / (C) : a, d / (D) : c, d

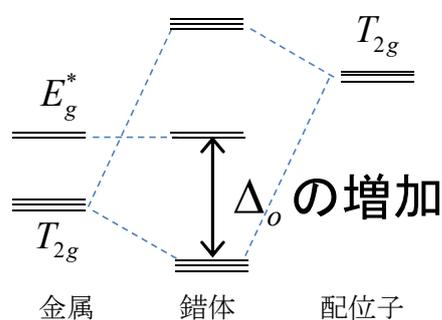
(8) 分光化学系列を考えると、CO は非常に強い配位子場をもたらすことが知られている。この強い配位子場をもたらす π 結合の形成について、金属の電子供与軌道と CO 配位子の電子受容軌道を明確に示しつつ、(a) π 結合に関わる軌道周辺の軌道相関図 (エネルギー準位図) あるいは(b) 金属の d 軌道と CO の分子軌道との結合形成のいずれかの立場から説明せよ。

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 逆供与を起し、両者の結合により強い配位を起さず (右図)。



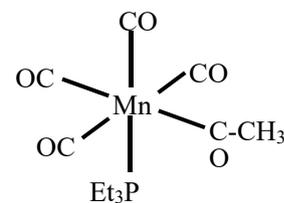
コットン・ウィルキンソン・ガウス「基礎無機化学」培風館

π 結合を起さず配位子の軌道は、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) 八面体型化合物である $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$ は、Mn を中心金属として 5 つの CO と 1 つの CH_3 が結合することで形成されている。これに PEt_3 が反応して右図のような化合物を形成する過程について、(a) 移転挿入反応、(b) ホスフィン配位の段階を、各配位子の移動の様子が分かるように図を描き、説明せよ。



移転挿入反応は、結果的にみるとある配位子と金属の間にカルボニルなどの別の配位子が挿入されたように見える反応である。実態としては図の(a)のプロセスのように、挿入反応を受ける配位子（この場合- CH_3 ）自身が隣接する CO に移転することで起こる。すると最初に- CH_3 が配位していた配座に空きができる。この配座には(b)に示すようなプロセスで反応試薬として系中にある PEt_3 が配位してきて、問題の図のような錯体を形成する。

