

[専門科目 (無機化学)] (全 2 題)

[問題 1] 以下の文章を読み、問 A~E に答えよ。

遷移金属や遷移金属化合物には、d 軌道同士が直接相互作用することによって、多重結合を生じるものがある。 (A)この多重結合は、 d_{σ} 結合に加えて d_{π} 結合や d_{δ} 結合によって構成される。 (B)第三遷移金属系列の Ta, W, Re の融点が特に高いのは、この多重結合性が関与しているためである。他方 Hg は、遷移金属中で最も融点が低く、常温常圧下で液体である。

金属錯体にも、金属原子と配位子の軌道同士が相互作用することによって、多重結合を生じるものがある。NH₃ などのように配位原子が 1 個の非共有電子対しかもたない場合には、中心金属へ向かう σ 型の相互作用しか生じない。他方、 σ 軌道と直交する方向から、 π 型の相互作用をする配位子も存在する。 (C)このような配位子では、 σ 供与型に加えて π 供与型の相互作用をするために、遷移金属イオンとの間に多重結合が生じることになる。この $\sigma+\pi$ の二重供与型結合では、配位子からの一方的な電荷流入により、金属イオンの酸化数が低下し、かえって結合が弱まってしまうことがある。ところが、この π 型の相互作用には、中心金属から配位子へ電子対が逆供与される場合もあり、一酸化炭素 (CO) やシアン化物イオン (CN⁻) は代表的な π 受容性の配位子である。この場合、中心金属イオンは還元されないので、酸化数減少にともなう結合力の低下は生じず、 σ 供与結合と π 逆供与結合の二重結合性のために、極めて結合力の強い配位子となる。CO や CN⁻ の結合は三重結合であるために空の π 軌道 (π^*) を二つもつ。これら配位子が金属に結合すると、中心金属の d 軌道は配位子の π^* 軌道と混成し安定化される。一般に、 (D)CO や CN⁻ の配位結合では、酸素位や窒素位で配位するのではなく、炭素が配位原子となることが多い。これは π^* 軌道の各原子位置における波動関数の広がり (ローブの大小) に起因している。この金属-炭素の配位結合が強くなればなるほど、金属イオンから配位子の π^* 軌道に電荷が流入するために、CO 結合は弱くなる。 (E)赤外吸収分光法は CO 結合の強弱を見積もる簡便な手法であり、CO 結合の強弱は CO 伸縮振動数から評価できる。

問 A 下線部(A)の d_{σ} , d_{π} , d_{δ} の各結合様式を位相も含めて, 例にならって図示せよ.



問 B 下線部(B)で, 第三遷移金属系列の Ta, W, Re の融点が高く, 逆に Hg の融点が低い理由を 200 字程度で説明せよ.

問 C 下線部(C)で, $\sigma + \pi$ の二重供与型の多重結合をする配位子の例をあげよ.

問 D 下線部(D)の理由について, 結合様式を図示しながら 100 字程度で説明せよ. その際, ロープの大小と位相を示すこと.

問 E 下線部(E)で, 金属-炭素の配位結合の強弱に応じて CO 伸縮振動数はどのように変化するか, 簡潔に説明せよ.

[問題 2] 以下の文章を読み, 問 A~E に答えよ.

六方晶系の黒鉛 (グラファイト) の結晶構造は, 図 1 に示すように 2 次元の炭素層が ABAB... の秩序で積層した構造を有しており, 格子定数は $a = b = 0.246$ nm, $c = 0.670$ nm, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ である. 単位胞中には四つの炭素原子が存在し, それぞれの原子の分率座標 x_i, y_i, z_i は

$$0, 0, 0 \quad ; \quad \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, 0 \quad ; \quad 0, 0, \frac{1}{2} \quad ; \quad \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}$$

である.

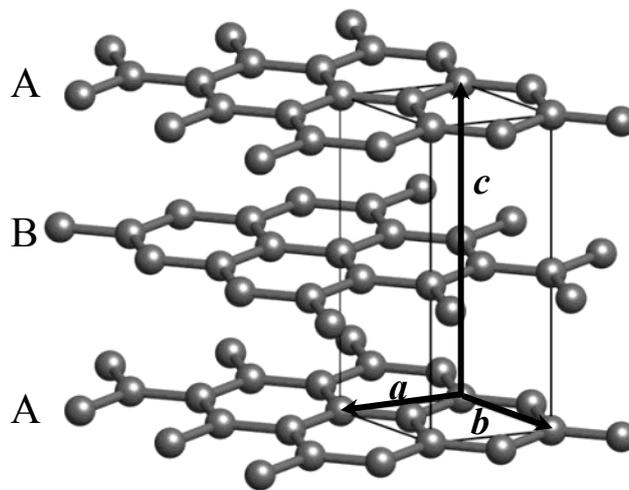


図 1 黒鉛 (グラファイト) の構造

問 A 黒鉛の層内および層間の最近接原子間距離を有効数字 3 桁でそれぞれ求めよ. また, 両者の値は大きく異なっているが, このような構造の異方性について化学結合の観点から説明せよ.

問 B 結晶面を表すミラー指数は, 単位胞の各軸と a/h , b/k , c/l で交わる面を (hkl) で表現する. 黒鉛の層内の構造は 3 回対称性を有するため, (110) 面と $(\bar{1}10)$ 面は物理的には異なった面である. ここで, $\bar{1}$ は負の方向で交わっていることを意味している. (110) 面と $(\bar{1}10)$ 面を ab 面内にそれぞれを図示せよ. また, 面間隔 d_{hkl} と対応する逆格子ベクトル \mathbf{g}_{hkl} の間

には $|\mathbf{g}_{hkl}| = 1/d_{hkl}$ の関係がある。黒鉛の逆格子ベクトル \mathbf{g}_{110} と $\mathbf{g}_{\bar{1}10}$ の絶対値 (nm^{-1}) を有効数字 3 桁で求めよ。

問 C X 線回折は結晶面での Bragg 反射として生じ、その強度は結晶構造因子

$$F_{hkl} = \sum_i f_i \cdot \exp\{-2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i)\}$$

の 2 乗に比例する。Cu の特性 X 線 (波長 0.154 nm) を用いて黒鉛の粉末 X 線回折を測定した場合、最も低角度に現れる回折ピークの回折角度 2θ とその反射指数 hkl を記せ。有効数字は 3 桁とする。

問 D 下の文章の ～ に最も適切な語句を答えよ。

黒鉛の層間には酸化剤や還元剤が電子移動を伴って入り込むことができ、これらは黒鉛層間化合物と呼ばれる。黒鉛は、層間に入り込んだ酸化剤に対しては電子 体として働き、還元剤に対しては電子 体として働く。たとえば、K 原子が入り込む場合には、その価電子は黒鉛の バンドに移動し、黒鉛は される。

問 E 黒鉛の層内の電気伝導度は室温で $2.5 \times 10^4 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ であるのに対し、層間化合物を形成すると電気伝導度は増加する。例えば K を挿入した黒鉛層間化合物である KC_8 の層内の電気伝導度は $1.1 \times 10^5 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ となる。一方、キャリア移動度を比較すると黒鉛は $1.3 \times 10^4 \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ であるのに対し、 KC_8 では $78 \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ と 2 桁以上小さくなっている。層間化合物のキャリア移動度は黒鉛の値に比べ小さいにもかかわらず、電気伝導度が増加している理由を説明せよ。