

[専門科目 (無機化学)] (全 2 題)

[問題 1] 以下の文章を読み、問 A~H に答えよ。

金属錯体は、ルイス酸である金属とルイス塩基である配位子の結合 (配位結合) によって生成するが、その結合には とイオン結合の両方が寄与する。

LUMO (最低空軌道) のエネルギーが低く、還元されやすいルイス酸は 酸と呼ばれ、周期表で族番号が 側に位置し酸化数の低いものが相当する。一方、孤立電子対 (ローンペア) の軌道エネルギーが高いルイス塩基は 塩基と呼ばれ、酸化されやすく分極されやすい。これらの酸と塩基の結合では 的相互作用によって安定な錯体を生成する。

これに対し、酸化数が高くて還元されやすく、周期表で族番号が 側に位置する金属の陽イオンは 酸と呼ばれ、有効核電荷が小さく、その空軌道のエネルギーが高いため、ルイス塩基との 的相互作用は弱い。しかし、電気陰性でサイズが小さく、酸化されにくく分極されにくい 塩基とは、静電的相互作用により安定な錯体を生成する。

配位子には、 Cl^- 、 CO 、 NH_3 、 H_2O などのように 1 つの配位座をもつ単座配位子のほかに、2 つ以上の配位座をもつ多座配位子もある。例えば、エチレンジアミン (en) は 2 座配位子である。2 種類以上の配位子や多座配位子によって金属錯体ができる場合、いくつかの異性体をもつことがある。

問 A 文中の空欄 ~ に入る言葉を下記の中から選んで答えよ。

金属結合 水素結合 共有結合 小さい 大きい 硬い 軟らかい

問 B Co^{2+} および Co^{3+} の自由イオンの基底項を以下の例にならって書け.

例 ${}^2\text{D}_{5/2}$

問 C $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ および $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ は八面体構造をとる. それぞれの異性体の数を答えよ.

問 D 正八面体構造の $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ および 正四面体構造の $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ の基底状態における d 電子のエネルギー準位および電子配置 (スピンの向きを含む) をそれぞれ図示せよ.

問 E $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ の基底状態における d 電子のエネルギー準位および電子配置 (スピンの向きを含む) を図示せよ. また, この物質において d-d 遷移の吸収強度が非常に弱い理由を述べよ.

問 F 遷移金属配位化合物において, d 軌道のエネルギー分裂 Δ が大きくなる順番に配位子を並べたものを分光化学系列という. Cl^- , I^- , CO , NH_3 , H_2O の配位子を Δ の大きさの順番に不等号を用いて並べよ.

問 G 正八面体構造の $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ および $[\text{CoF}_6]^{3-}$ の有効磁気モーメントの大きさをそれぞれ答えよ. ただし, g 因子を 2, ボーア磁子を μ_B とする.

問 H 低酸化数の金属に CO が配位する場合，C 側と O 側のどちら側から結合しやすいか答えよ．また，その結合の特徴について，下記の語句をすべて使用して説明せよ．

孤立電子対 σ π 供与 逆供与

[問題 2] 以下の文章を読んで、問 A~H に答えよ。解答の有効数字は 2 桁とする。

原子量は O 16, Ti 48, Ba 137 とし、必要ならば以下の定数を用いよ。

$$\text{Avogadro 定数 } N_A = 6.0 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$\text{Planck 定数 } h = 6.6 \times 10^{-34} \text{ J s}$$

$$\text{素電荷 } e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$$

$$\text{真空中の光速 } c = 3.0 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$$

NaCl などのイオン結晶に外部電場 E を印加すると、結晶内で陽イオンと陰イオンが電場により逆向きに変位し、電気双極子モーメント μ が誘起される (図 1)。結晶の単位体積あたりの電気双極子モーメントを分極 P という。単位格子の体積を v_0 、単位格子あたりの電気双極子モーメントを μ_0 とすると、 $P = \mu_0/v_0$ と表される。

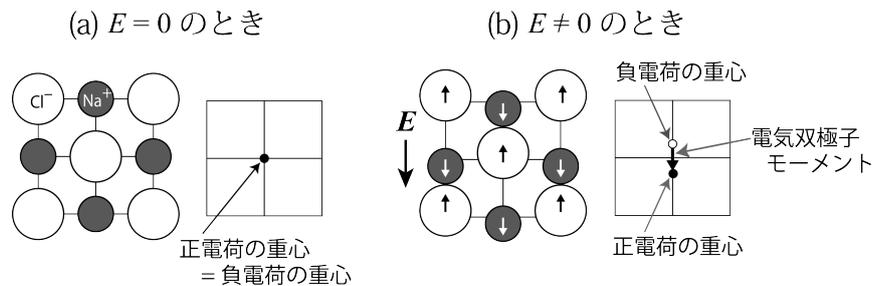


図 1. NaCl の分極. (a) 電場が無いときは $P = 0$, (b) 電場により Na^+ と Cl^- は逆向きに変位し、電気双極子モーメントが誘起される。

NaCl のように、電場が無いときは分極が無く、電場を印加すると分極を生じる物質を常誘電体という。常誘電体は固体とは限らず、たとえば液体の水は常誘電体である。

一方、電場がなくても分極をもつ物質がある。これらを強誘電体という。以下では、強誘電体のひとつであるチタン酸バリウムについて見てみよう。

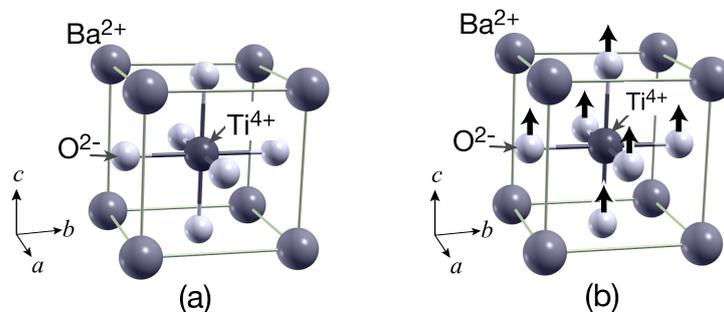


図 2. チタン酸バリウムの単位格子: (a) 常誘電相 (立方晶), (b) 強誘電相 (正方晶)。

チタン酸バリウムは図2に示すようなイオン結晶である。2つの相があるが、その電子構造は両者でほとんど変わらず、主に **A** の **ア** 軌道からなる価電子帯と、 **B** の **イ** 軌道からなる伝導帯の間に、エネルギー幅 3.2 eV の禁制帯がある。このため、チタン酸バリウムは **あ** である。可視・近紫外領域におけるチタン酸バリウム結晶の透過スペクトル(図3)では、矢印で示す波長 **L** nm より長波長の光は透過するが、それより短波長側では透過しないことがわかる。

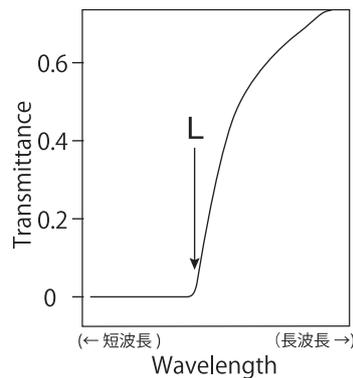


図3. チタン酸バリウム結晶の可視・近紫外透過スペクトル(波長幅 250 nm の範囲を示す)。

チタン酸バリウムは室温付近では強誘電体だが、130 °C以上で常誘電体に相転移する。常誘電相のチタン酸バリウムは格子定数 $a = 4.00 \text{ \AA}$ の立方晶構造(図2(a))を取る。Ti⁴⁺、Ba²⁺、O²⁻は、各々、単位格子の体心、頂点、面心の位置を占める。この構造において、単位格子内の正電荷の重心と負電荷の重心は一致しており、よって分極 $P = 0$ である。

130 °C以下に温度を下げると、チタン酸バリウムの構造は、 c 軸方向に伸びた正方晶(格子定数 $a = 3.99 \text{ \AA}$ 、 $c = 4.04 \text{ \AA}$)に変化する(図2(b))。

低温相では、すべての酸素イオンが面心位置から一様に $\Delta c = +0.2 \text{ \AA}$ だけ変位した構造が安定になる。このため、陰イオンの重心と陽イオンの重心が一致せず、結晶全体に分極が生じる。つまり、低温相のチタン酸バリウムは強誘電体である。

図2(b)の構造に対して、 $+c$ 方向に十分な大きさの静電場 E を印加すると、酸素イオンは面心位置に対して $\Delta c = -0.2 \text{ \AA}$ の位置に移動し、その後 $E = 0$ としても元の位置には戻らない。このように、強誘電体の分極 P の向きは、外部電場によって反転させることができる。この性質を利用してさまざまな応用がなされている。

問A チタン酸バリウムの化学式を示せ.

問B 下線部の通り, 液体の水は常誘電性を有するが, その起源は固体 NaCl の場合と同じではない. 液体の水が常誘電性を示す機構について, NaCl の場合と異なる点を述べよ.

問C , に適切な元素記号を, また, , に適切な原子軌道 (例: 1s, 2p) を答えよ.

問D に適切な語句を次のなかから選んで答えよ.

超伝導体 金属 強磁性体 絶縁体 イオン伝導体

問E に適切な数値を答えよ.

なお, 1 eV は, 電子 1 個が 1 V の電位差により加速されたときに得るエネルギーであり, $1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$ とする.

問F 常誘電相におけるチタン酸バリウムの密度を求めよ.

問G 常誘電相における単位格子当たりの正電荷および負電荷の大きさを素電荷 e を単位として求めよ.

ただし, Ti^{4+} , Ba^{2+} , O^{2-} は, 各々, $+4e$, $+2e$, $-2e$ の点電荷とみなす.

問H 強誘電相 ($\Delta c = +0.2 \text{ \AA}$) における単位格子あたりの電気双極子モーメントの大きさ と方向を求めよ. 単位は C m とせよ. また, 分極 \mathbf{P} の大きさ (単位は C m^{-2}) を求めよ.

なお, $+q$, $-q$ の点電荷が距離 r だけ離れているときの電気双極子モーメントの大きさは rq で与えられる.