

[専門科目 (無機化学)] (全 2 題)

[問題 1] 以下の問 A ～ C に答えよ.

問 A 金属錯体における 3d 遷移金属イオンについて, 以下の (a) ～ (c) に答えよ.

(a) 六配位正八面体錯体の中心金属の種類と価数が同じでも, 基底状態において, 低スピン状態と高スピン状態のいずれもとる可能性があるのは, 3d 軌道を占有する電子数がどの範囲にあるときか答えよ.

(b) $[\text{CoF}_6]^{3-}$ と $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ のそれぞれについて, 3d 軌道の電子配置を下記の例にならって示せ. また, それぞれで予想される有効磁気モーメントの大きさを, Bohr 磁子 (μ_B) を用いて有効数字 3 桁で答えよ. ただし, いずれも六配位正八面体錯体であるとする.

(例) $t_{2g}^1 e_g^0$ ($[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$)

(c) $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ は Jahn-Teller 効果によって六配位正八面体から歪む可能性がある. その理由を, 3d 軌道のエネルギー準位の観点から説明せよ.

問 B ferrocene ($\text{Fe}(\text{Cp})_2$) や ruthenocene ($\text{Ru}(\text{Cp})_2$) に代表されるサンドイッチ型の metallocene では, 中心金属原子を挟んで互いに平行に向かい合う cyclopentadienyl 環 (C_5H_5 環, Cp) の相対的な配座として, 図 1 に示す五角柱型や, 図 2 に示すねじれ型 (ねじれ角度 36°) などが知られている. 図 1 および図 2 は, $\bigcirc$ で表された中心金属と正五角形で表された Cp の各重心を通過する 5 回回転軸 C_5 (主軸) に沿って metallocene を投影した模式図である. 以下の (a) ~ (c) に答えよ.

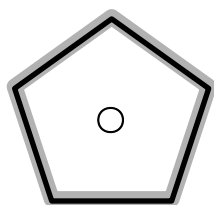


図 1. 五角柱型.

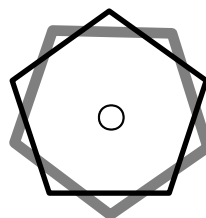


図 2. ねじれ型 (ねじれ角 36°).

- (a) 図 1 および図 2 の分子の対称性を表す点群 (Schönflies の記号) を, 二面性点群 (D 群, Dihedral point group) の中から, それぞれ答えよ.
- (b) 図 2 に示す分子の対称性を表す点群のもつ対称要素を全て挙げよ.

- (c) $\text{Fe}(\text{Cp})_2$ は中性種としてだけでなく一価陽イオンの $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+$ も安定性が高いため、溶液中の酸化還元電位が電気化学測定における基準として利用できる．図 3 に、 $\text{Fe}(\text{Cp})_2$ のフロンティア軌道付近のエネルギー準位の模式図を示す． $\text{Fe}(\text{Cp})_2$ の最高被占軌道 (HOMO) の性質を、 $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+$ の安定性に関連付けて簡潔に説明せよ．

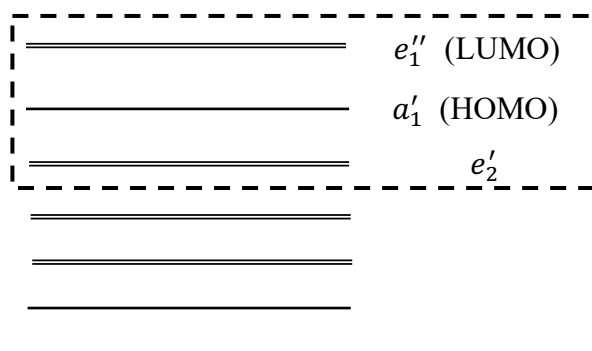


図 3. $\text{Fe}(\text{Cp})_2$ のフロンティア軌道付近のエネルギー準位の模式図．HOMO および LUMO は、最高被占軌道および最低空軌道をそれぞれ表している．二重線は縮重した軌道を表している．また、Fe の 3d 軌道の寄与が大きい軌道を点線で囲んである．

問 C 以下の文章空欄 ～ に入る適切な語句または数値を答えよ．

ガドリニウムイオン ($\text{Gd}^{3+} (f^7)$) を含む metallocene 型化合物では、 Gd^{3+} が基底状態において がゼロであるため、強い磁気異方性は現れない．その一方で、ディスプロシウムイオン ($\text{Dy}^{3+} (f^9)$) を含む metallocene 型化合物では、強い磁気異方性が現れる．これは、 Dy^{3+} が基底状態において $S =$ かつ $L =$ であり、希土類金属元素特有の強い により全角運動量 J ($J =$) が保存されるためである．これにより、Dy 系化合物では磁気モーメントの反転が阻害され、単分子磁石としての特性が認められる．

[問題 2] 二元相図について問 A ～ C に答えよ．相図上では，実線は相境界を，L は液相を， α ， β はそれぞれ単一の固相を表している．

問 A 図 1 は，銅 (Cu) とニッケル (Ni) の二元相図である．図 2 は，その二元系の 1500 °C における Gibbs エネルギーの組成依存性を表した模式図である． G^S ， G^L はそれぞれ固相および液相における Gibbs エネルギーを表している．以下の (a) ～ (d) に答えよ．

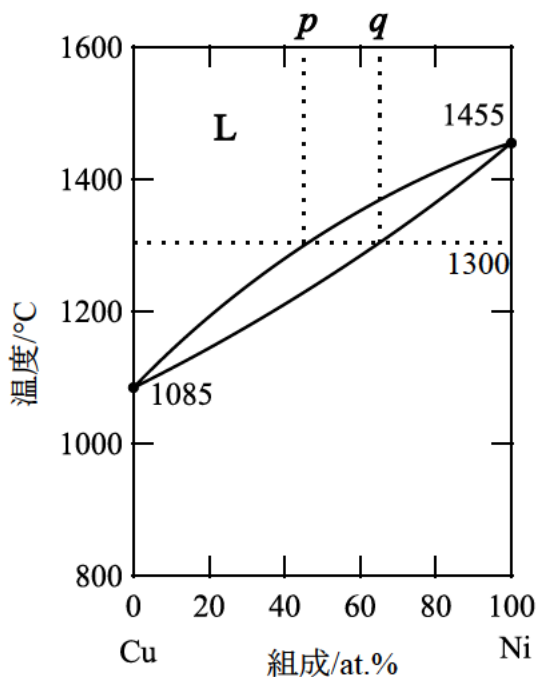


図 1. Cu と Ni の二元相図．

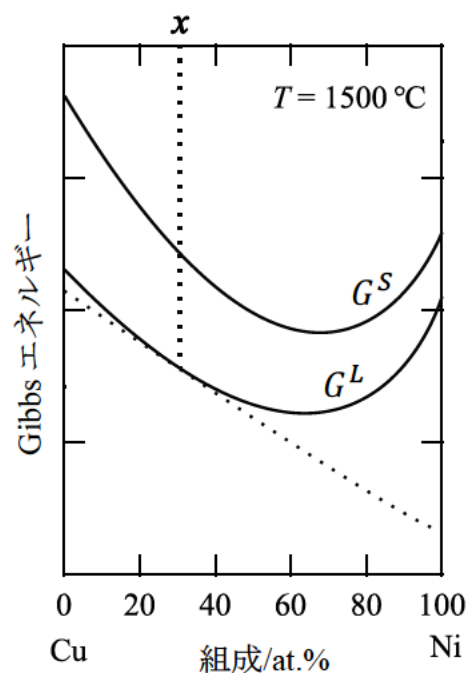


図 2. Cu と Ni の 1500 °C における Gibbs エネルギーの組成依存性．

- Ni の融点を示せ．
- Cu と Ni の固溶体の，合成可能な Ni のモル分率の範囲を答えよ．
- 図 2 中の組成 x に関して，Cu の液相の化学ポテンシャル μ_{Cu}^L は図中においてどのように求められるか答えよ．
- 1300 °C における Gibbs エネルギーの組成依存性の模式図を図 2 にならって作図せよ．この際，図 1 中の p と q に対応する組成がどこに位置するのかを，作成した図中に示せ．

問 B 図 3 は、鉛 (Pb) とスズ (Sn) の二元相図である。以下の (a) ～ (c) に答えよ。

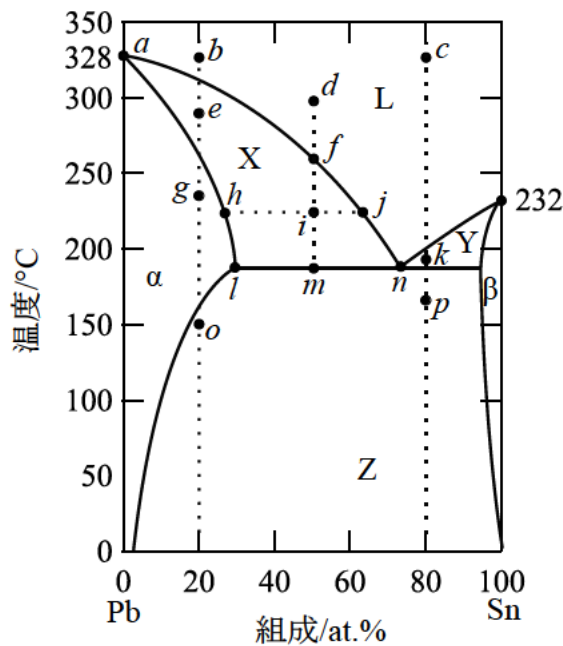


図 3. Pb と Sn の二元相図。

- (a) 点 n の名称を答えよ。
- (b) 図 3 中の X, Y, Z の領域は、それぞれどのような相で構成されているか α , β , L を用いて答えよ。
- (c) 以下の文章空欄 ア ～ キ に入る適切な語句または記号を答えよ。ただし、 ア および イ は $\{\alpha, \beta, L\}$ の選択肢から、 キ は $\{\text{急激に, ゆっくりと}\}$ の選択肢から選ぶこと。

Pb と Sn のモル比 1:1 の混合試料を、図中の点 d から点 m へ準静的に冷却するとき、点 i における相の分量比は、線分の長さの比を用いて、 ア : イ = ウ : エ となる。試料が点 f から点 m まで冷やされるとき、固相の組成は曲線 オ 上に乗る。また、Pb に Sn がモル分率 0.2 で固溶した物質を室温において得るためには、点 カ の状態に試料を置き、十分に長い時間待つ。その後、温度を キ 室温まで下げると目的の物質が得られる。

問 C 図 4 は、銀 (Ag) と白金 (Pt) の二元相図である。Ag と Pt のモル比 1:1 の試料を、2000 °C から室温まで冷却したとき、図 5 のような模式図で表せられる組織をもつ試料が得られた。ただし、図 5 中の異なるマーカーで示された X, Y はそれぞれ異なる相を表している。以下の (a) および (b) に答えよ。

- (a) X, Y はそれぞれどのような相で構成されているか α , β , L を用いて答えよ。
- (b) 図 5 で示された組織構成の試料が得られた理由を、冷却過程での反応を考慮して 100 文字以内で答えよ。

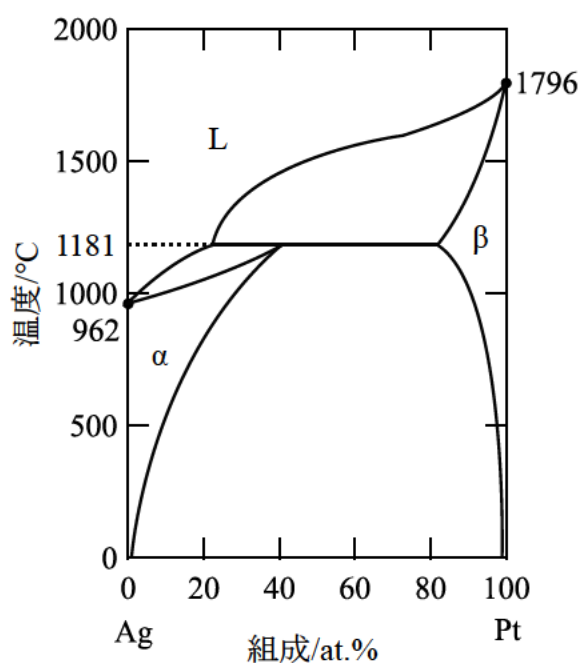


図 4. Ag と Pt の二元相図.

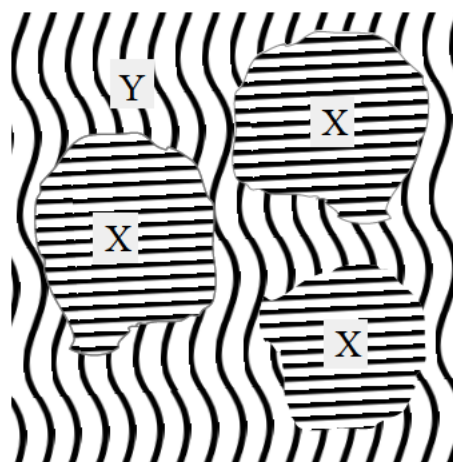


図 5. 室温での試料の組織の様子.