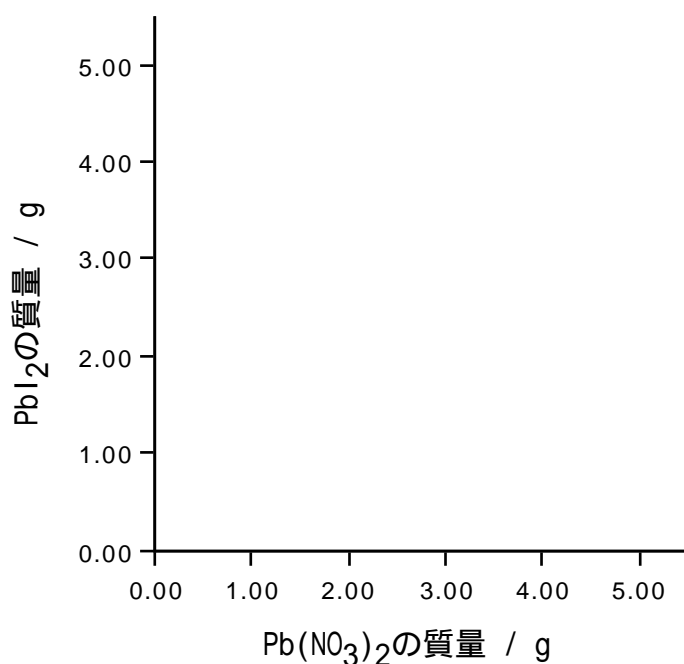


問題 14： ヨウ化鉛

硝酸鉛($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$)はヨウ化カリウム(KI)と水溶液中で反応して、ヨウ化鉛(PbI_2)の黄色沈殿を生成する。両者の質量の和を 5.000g として、それぞれの質量を変えた一連の実験を行った。生成したヨウ化鉛を溶液から別して、洗浄、乾燥した。一連の実験での反応のデータを空白のグラフとともに以下に示す。

実験番号	硝酸鉛の重量(g)	ヨウ化鉛の質量(g)
1	0.500	0.692
2	1.000	1.388
3	1.500	2.093
4	3.000	2.778
5	4.000	1.391



1. グラフを完成せよ。すなわち、データをプロットし、測定点を結ぶ曲線の概要を記せ。グラフから沈殿生成量の最大値を求めよ。
2. 係数を合わせた反応式を記せ。これを用いて、 PbI_2 の質量の最大値を計算して、これに対応する $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ の量を求めよ。

問題 15： 八面体錯体

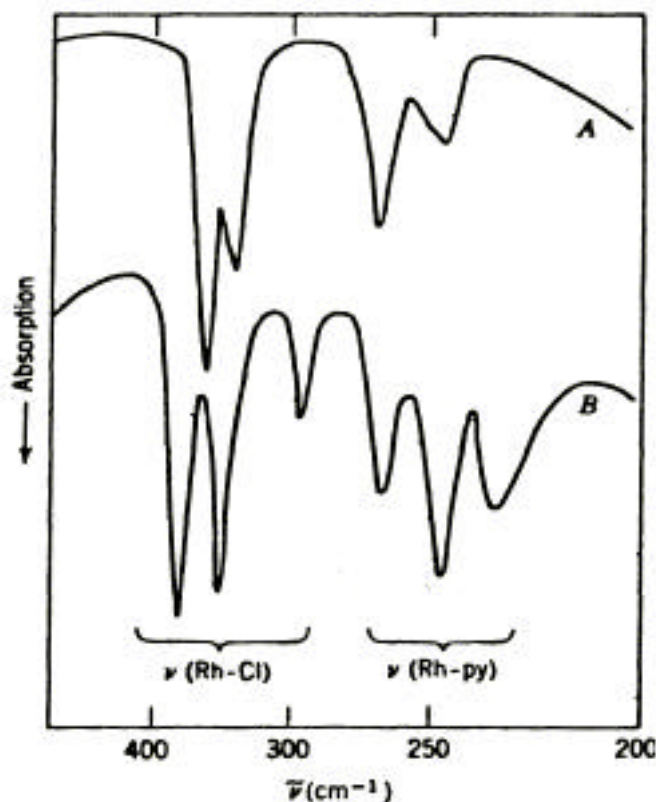
d^1, d^2, \dots, d^9 の電子配置をもつ第一遷移元素の 2 価の金属イオンは、主に

一般式 ML_6^{2+} (L は中性単座配位子) の八面体錯体を形成する。磁気的なるまいからこれらの錯体は2つのタイプに分けられる。気体状態の2価のイオン ($M^{2+}(g)$) と錯体中に同数の不対電子を持ついわゆる「高スピン」錯体, あるいは, 錯体中の不対電子の数が $M^{2+}(g)$ よりも少ないか零である「低スピン」錯体である。 t_{2g} と e_g のエネルギー準位の差を Δ_o , 対形成エネルギー (2つの電子が電子対をつくるのに必要なエネルギー) を P として, 各錯体の基底状態の電子配置を考えなさい。

ヒント: 構成原理とパウリの排他原理に従う。

問題 16: 無機化学における異性現象

異性現象は, 伝統的には有機化学の授業で紹介される。しかし, 無機化学の分野でも多くの異なったタイプの異性現象, 特に, 構造の異性現象がある。配位化合物に関する現代的研究は, 100 年以上も昔に, ウェルナー¹ とヨルゲンセンによって始まった。配位数 6 の錯体 (例: 錯イオン $[Co(NH_3)_6]^{3+}$) の最もよくある構造は, 平面六角形や三方プリズム (三角柱) ではなく, 八面体であることが彼らの実験によって明らかになった。このことから, 化学式 $CoCl_3 \cdot 4NH_3$ に該当する異性体は 2 つあることになる。それらはプラセオ塩とビオレオ塩と呼ばれている。 $[Rh(py)_3Cl_3]$ 錯体にも 2 つの構造異性体がある (py: ピリジンその N 原子のみを考慮すればよい)。この 2 つの錯体の 450 - 200 cm^{-1} の領域の遠赤外スペクトルを下図に示す。



偏光面の回転は, キラルな炭素原子をもつ有機分子に限定されてはいない。分子やイオンが光学活性であるための一般的な条件は, 回映軸を持たないことである。 S_2 であり, また S_1 なので, 対称心や対称面 (鏡面) を持っていない。そのため, $cis-[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$ 錯体は一つしかないけれども, $cis-[Co(en)_2Cl_2]Cl$ 錯体 (en: エチレンジアミン, または, 1,2-ジアミノエタン, 対称的な二座配位子) は互いに鏡像異性体の関係にある 2 つの異性体が存在する。

¹1913 年ノーベル化学賞受賞

質問:

1. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ の Co の電子配置を答えよ。
2. 低スピン錯体である, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 中の NH_3 の結合のタイプ, ならびに, 高スピン錯体である, CoF_6^{3-} のフッ化物イオンの結合のタイプを答えよ. 原子価結合理論にしたがって, 適当な金属の軌道に配位子から電子を配置しなさい.
3. プラセオ塩とビオレオ塩について, 立体化学的な式と構造を書きなさい.
4. 2 つの $[\text{Rh}(\text{py})_3\text{Cl}_3]$ 錯体について, 立体化学的な式と構造を書きなさい. スペクトルを 2 つの錯体におのおのの帰属しなさい.
5. 化学式 $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{I}_3$ をもつ錯体はいくつ異性体があるか.

問題 17: 四面体錯体と正方形錯体

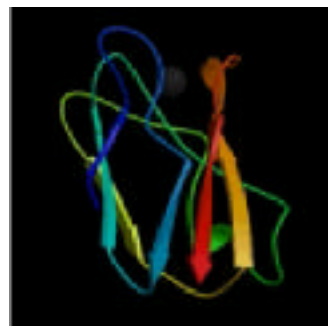
第一周期 d-ブロック元素では, 主に配位子によるエネルギー安定化のため, 4 配位をとるものは 6 配位のものに比べて少ない. 中心イオン周りの配位子の最も対称性のよい空間的配置は正四面体である. しかし, 平面正方形錯体もよく知られている. MA_2B_2 錯体は, 正四面体の形ではただ 1 つだけが可能であるのに対して, 平面正方形の形では 2 つの異性体が可能である. 正四面体の形に対する金属の原子軌道の混成は sp^3 と sd^3 で, 平面正方形に対しては dsp^2 である.

Ni^{2+} の電子配置は $[\text{Ar}]3d^8$ である. 塩化物イオンとは常磁性の NiCl_4^{2-} 錯イオンが形成されるのに対して, シアン化物イオン (CN^-) とは反磁性の $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ 錯イオンが形成される.

両錯イオンについて, 3d, 4s, 4p の副殻における金属イオンの価電子と配位子の電子の分布を示しなさい.

問題 18: 銅酵素

地球上の生命は, 太陽エネルギーを光合成により化学エネルギーに変えることによって成り立っている. プラストシアニン (PC) は銅を含んだタンパク質で, 光合成の電子伝達系において電子移動に関わっている. PC の活性サイトには, 2 つのヒスチジン側鎖の N 原子とシステインとメチオニン残基の S 原子が配位している銅イオンがある. PC による電子移動は, Cu(I) と Cu(II) の酸化状態間の銅イオンの相互転換を引き起こす. PC の三次元構造としては, プロテインデータバンクのサイト <http://www.rcsb.org> で 1PNC と入力すれば, ポブラ由来のものが見つけられる.



1. Cu , Cu(I) , Cu(II) の全電子配置を答えよ.
2. PC のどちらの酸化状態が EPR 活性か.

3. アミノ酸配列（タンパク質の一次構造）に基づくと，PC の分子量は 10500 である．酸化型 PC の水溶液は，597 nm にモル吸光係数が $4500 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ の強い吸収帯があるので，濃い青色をしている．PC は「ブルー銅タンパク質」に分類される．1 cm の可視紫外分光用のセルに入れた酸化型 PC の試料は吸光度 0.700 を示す．この PC 溶液 5 cm^3 中の PC の質量 (mg) と Cu(II)イオンの数を計算しなさい．

4. あるブルー銅タンパク質の銅イオンを取り除くと，アポタンパク質として知られる金属イオンなしのタンパク質になる．この金属イオンなしの形のものには Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II)のような種々の金属イオンと結合する．そのとき金属イオン周りの構造は“天然”の Cu タンパク質と類似の構造をとる．どの人工ブルー銅タンパク質が酸化還元に対して不活性であると考えられるか．

問題 19： パラジウムナノクラスター

近年，ナノクラスター（直径 10 nm(100 Å)以下でほぼ均一な粒径の金属微粒子）が注目を集めている．ナノクラスターは，大きさが金属単体と一つの金属原子の中間に当たるため，これに由来する独特の性質を持つものと考えられている．この一風変わった「ひとかけらの物体」の応用として最も良く研究されているのが触媒機能で，ナノクラスターには高い活性と選択性を発揮しているものがある．

遷移金属のナノクラスターの合成法としては一般的に 4 つの方法がある．

- (i) 遷移金属塩の還元
- (ii) 熱分解や光化学反応
- (iii) 有機金属化合物の配位子還元や交換反応
- (iv) 金属の気相合成

生成したナノクラスターは，凝集して大きな粒子にならないように安定化させる必要がある．ナノクラスターは，静電的（帯電もしくは「無機的な」）な方法または立体構造的（「有機的な」）な方法，もしくはその両方を組み合わせることによって安定化できる．前者は，ナノクラスターの親電子的な金属表面にイオンを吸着させることで，静電的に安定化するものである．イオンの吸着によって電気二重層（実際には多重層）ができ，個々の粒子間にクーロン斥力が生じる（図 1a）．一方，立体構造的な安定化は，金属粒子の周りを高分子や界面活性剤のように立体的にかさ高いもので覆い込むことで実現される．それらの安定化剤が立体的なバリアとしてはたらき，金属粒子同士が直接接触して凝結するのを妨げている．



図 1 (a)静電的，及び(b)立体構造的にに安定化された金属粒子(M)の概念図

メタルクラスターは1個の金属原子の周りを金属原子が連続的に層・殻のように包み込んだ構造をしている。幾何学的に完全で規則的なメタルクラスターを full-shell もしくは”magic number”クラスターと呼んでいる。ここで、 n 番目の殻の金属原子の総数(y)は、次の式で表される(図2)。

$$y = 10n^2 + 2 \quad (n = 1, 2, 3 \dots)$$


Full-Shell or "Magic Number" Clusters					
Number of Shells	1	2	3	4	5

図2 六方晶系にきちんと詰まった構造の”magic number”クラスターの理想的な形。金属原子はそれぞれ隣接できる原子の最大数がある、full-shell クラスターの安定性と関連している。

ナノクラスターの特徴を調べるのに最もよく使われるのが透過型電子顕微鏡(TEM)もしくは高分解能 TEM である。これらによって、ナノクラスターのサイズや形、粒径分布、構造及び形態等に関する情報を直接目で見て知ることができる。

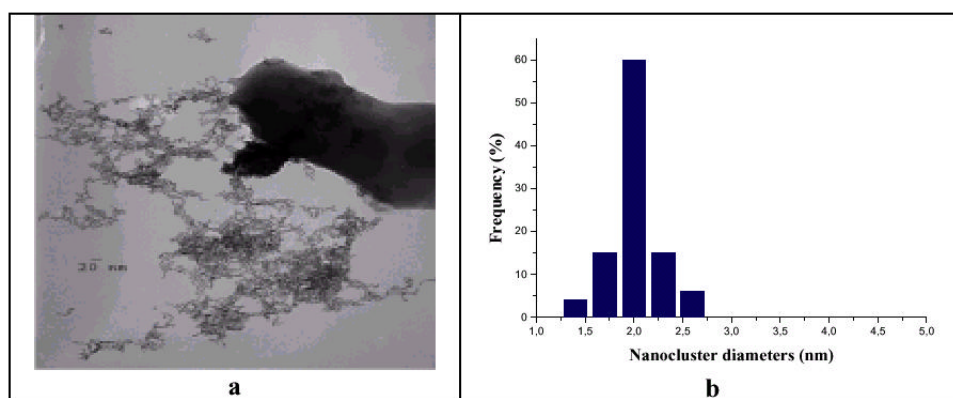


図3 (a)高分子で安定化されたパラジウム(0)ナノクラスターの透過型電子顕微鏡写真, (b)パラジウム(0)ナノクラスターの粒径分布図

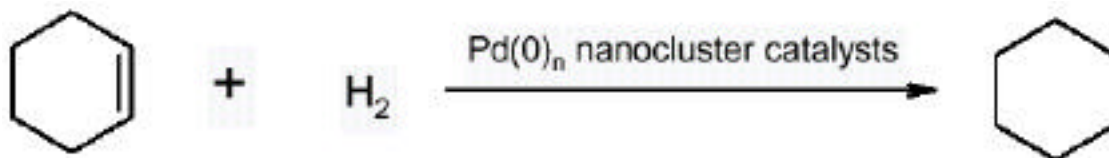
1. 下記の反応式に従って、Pd(II) - 高分子錯体(濃度 1 mM の水溶液)を水素ガスで直接還元し、パラジウム(0)ナノクラスターをつくった。



単離したパラジウム(0)ナノクラスターの TEM 像から、得られたパラジウム(0)ナノクラスターは、平均粒径が 2.05 nm の球状でポリマーに保護されていることがわかった。

- このクラスター1個当たりのPd原子の数(N)を計算せよ。
- このナノクラスターは full-shell ナノクラスターであるか？
- このパラジウム(0)ナノクラスターの殻の数(n)を計算せよ。
ただし、Pdの密度は $\rho = 12.02 \text{ g/cm}^3$ とする。

2. 高分子で安定化されたパラジウム(0)ナノクラスターにはオレフィンの水素化反応に対する触媒活性があることが見いだされた。ここでは、シクロヘキセンと水素の反応を例にとる。



上述の高分子で安定化されたパラジウム(0)ナノクラスター（総量 50 mmol の Pd(0)を含有）をアセトン 50 cm³ に溶かして 400 cm³ の高圧反応器にいれ、さらにシクロヘキセン 5 cm³ を加えた。反応容器を密封し、何回か高純度（乾燥していて、かつ酸素の混入のない）H₂ ガスで置換した後、H₂ ガスの圧力を約 4 気圧に調整した。反応中は溶液を撹拌しながら温度を 30 に保った。反応終了までの H₂ ガスの圧力の時間変化を図 4 に示す。

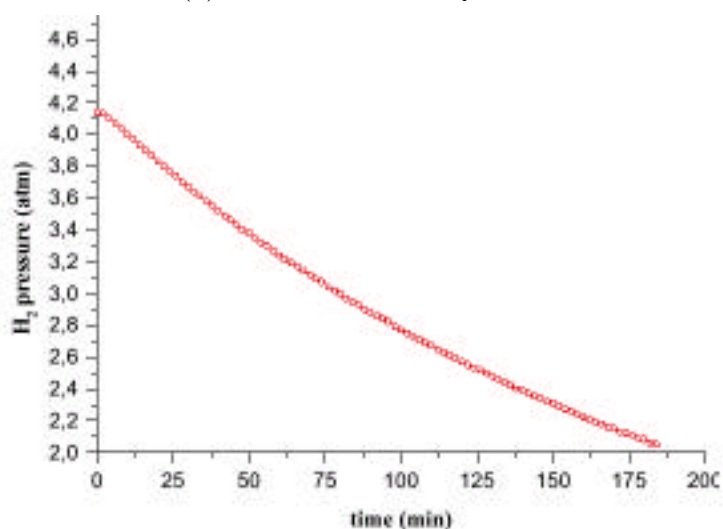


図4 水素圧の時間変化。 反応温度 30 ，Pd(0)量 0.5 mmol，シクロヘキセン量 5 cm³

- シクロヘキセンの転換率を計算せよ。
- ナノクラスターの表面の Pd(0)原子だけが触媒活性を示すことを考慮して、ターンオーバー数(TON)とターンオーバー頻度(TOF)を計算せよ。ここで、
 $\text{TON} = (\text{消費された H}_2 \text{ のモル数}) / (\text{触媒活性な Pd(0)のモル数})$
 $\text{TOF} = (\text{消費された H}_2 \text{ のモル数}) / (\text{触媒活性な Pd(0)のモル数}) / (\text{消費時間(分)})$
 である。なお、シクロヘキセンの密度は $\rho = 0.81 \text{ g/cm}^3$ とする。

3. 高分子で安定化されたパラジウム(0)ナノクラスター触媒を H₂ による 1-ヘキセンの水素化反応にも使った。実験は、溶媒としてクロロホルムを用いた以外は前述と同じ条件で行った。実験の結果、パラジウム(0)ナノクラスターは 1-ヘキセンの水素化反応に対しても良好な触媒であることが分かった。

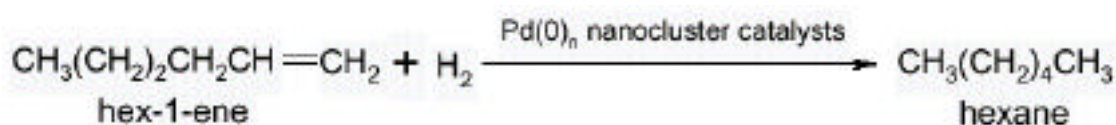


図5に、1-ヘキセンと30分反応させた後の反応溶液から触媒を取り除いたものの¹H NMR スペクトルを示す。

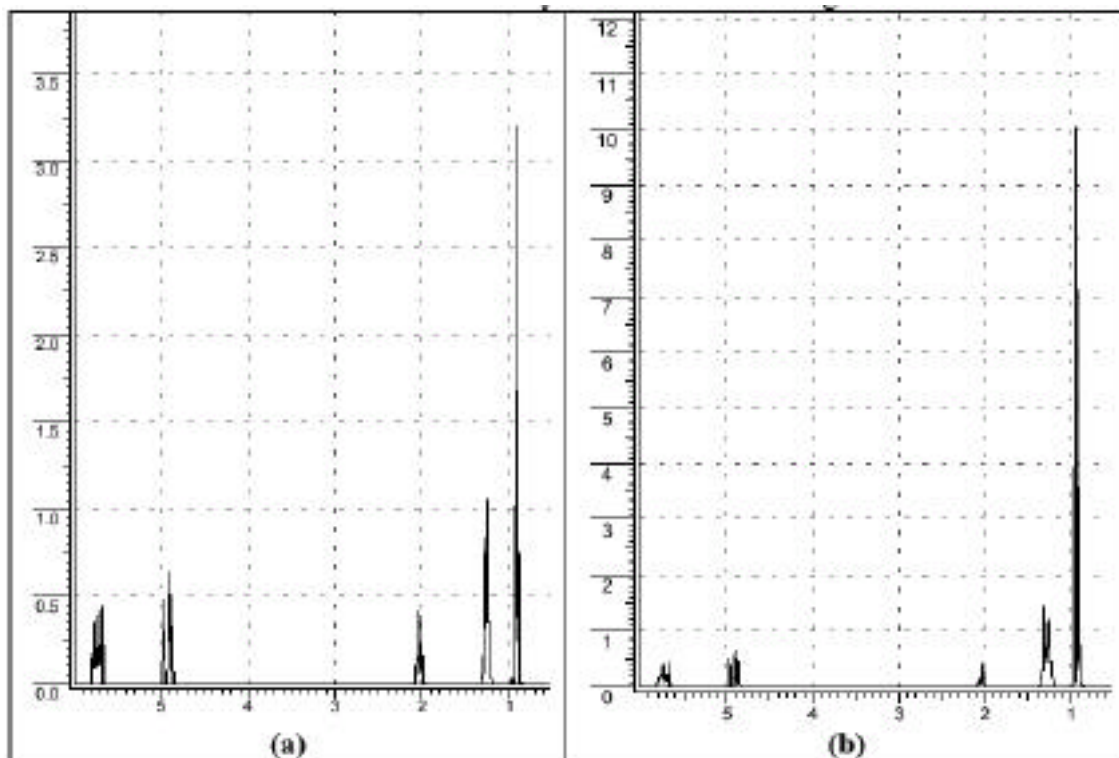


図5 300 MHz ¹H NMR スペクトル

(a) 1-ヘキセン

(b) 30分反応後，触媒と溶媒を除いた反応溶液

図5の2つの¹H NMR スペクトルの相対積分値を次の表に示す。

	δ / ppm	relative integral
Hex-1-ene (Fig. 5a)	0.88-0.96	3
	1.15-1.32	4
	1.99-2.08	2
	4.85-4.98	2
	5.65-5.79	1
Solution of the reaction (Fig. 5b)	0,88-0.96	9
	1.12-1.37	12
	1.99-2.08	2
	4.85-4.98	2
	5.65-5.79	1

30分反応後の1-ヘキセンからヘキサンへの転換率を計算せよ。

問題 20： 薬物動態

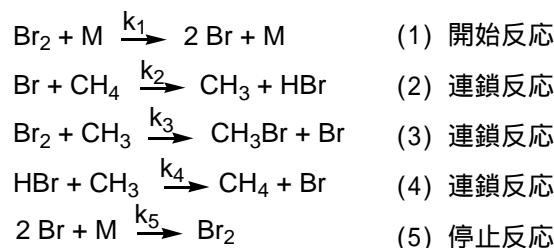
生体による薬物の吸収は、大変複雑なメカニズムであるにも関わらず単純な速度式に従う。通常のカプセル入りの飲み薬のことを考えてみよう。[A]_s を消化管中での薬分子の濃度とし、薬が消化管から血流へと吸収される速度は[A]_s に対して一次であるとする。また、血中の薬分子が代謝されたり、血流から除かれる速度は血中での薬の濃度 [A]_b に比例するものとする。[A]_s の変化を時間に対してプロットせよ。また、d[A]_b/dt に関する方程式を立てよ。薬を服用してから 1 時間後に 75% の薬分子が消化管中からなくなったとすると、2 時間後になってもまだ消化管中に残っている薬分子の濃度は最初の何% になるか？

問題 21： Br₂ + CH₄ の反応機構

臭素とメタンの反応は次の化学反応式で表わされる：



この反応の提唱されているメカニズムは次のようなものである。



Mは何らかの化学種をあらわす。k₃とk₄は同程度の大きさである。

- この提唱されているメカニズムには、メチルラジカル、 $\cdot\text{CH}_3$ や臭素ラジカル、 $\cdot\text{Br}$ といった大変不安定な化学種が含まれている。これらの極めて反応性の高い化学種は、生成するとすぐに反応してしまう。このため、これらの化学種の濃度は他のものに比べて極めて低い。反応が始まるとすぐに、それらの濃度は近似的に一定値になる。つまり、 $\frac{d[\text{CH}_3]}{dt} = 0, \frac{d[\text{Br}]}{dt} = 0$ となる。これは、メチルラジカルや臭素ラジカルについての「定常状態条件」あるいは「定常状態近似」と呼ばれる。CH₃Brの生成速度を示す式を、反応に含まれる安定な化学種の濃度と反応速度定数k₁, k₂, k₃, k₄, k₅を用いて表わせ。

2. 上で作成した反応速度式は，反応の進行状況に応じて，より簡単にできる．以下の3つの式は，それぞれ反応開始時点，定常状態，反応の終点付近での反応速度のいずれかを表わすものである．

$v = \frac{k_1^{1/2} k_2 \cdot [B_2]^{1/2} [CH_4]}{k_5^{1/2} \frac{k_4 [HBr]}{k_3 [B_2]} + 1}$	(I)
$v' = \frac{k_1^{1/2} k_2}{k_5^{1/2}} \cdot [B_2]^{1/2} [CH_4]$	(II)
$v'' = \frac{k_1^{1/2} k_2 k_3}{k_5^{1/2} k_4} \cdot \frac{[B_2]^{1/2} [CH_4]}{[HBr]}$	(III)

それぞれ，どの式がどの時点での反応速度を表わしているかを，番号 (I,II,III) で示せ．

反応開始時点・・・

定常状態・・・

反応の終点付近・・・

3. 上の2の問題で，反応速度式を簡単にするために用いた仮定を，それぞれについて書け．