

第7問：原子軌道

負の電荷を持つ軽い電子は、正の電荷を持つ重い原子核のまわりに分布する。その状態は、3つの量子数 nlm で決まる。ここで、 n を主量子数、 l を方位量子数、 m を磁気量子数という。この状態を表す波動関数を原子軌道という。

3つの量子数の間には、

$$l=0,1,2,\dots,n-1$$

$$m=-l,-l+1,\dots,l$$

という関係がある。したがって n を決めれば、とりうる l と m が決まる。例えば、 $n=2$ の場合は、

$$l=0 \quad \text{これに対応する } m=0$$

$$l=1 \quad \text{これに対応する } m=-1,0,1$$

となる。

1s 軌道、 $2p_z$ 軌道の数字の部分は n を表す。そのあとのアルファベット s, p, d, f, ... は l の値に対応し、それぞれ $l=0,1,2,3,\dots$ である。さらに、下付きの z は、 $m=0$ の意味である。つまり、 $2p_z$ 軌道は、 $n=2, l=1, m=0$ である。

水素原子の波動関数は、原子核を中心として、どの場所に電子がどれくらい分布するかを示すものと考えてよい。この波動関数は、原子核からの距離の関数（動径部分）と方位の関数（角度部分）の積で表される。設問にあるように、 nlm で指定される軌道には、動径部分に対して $n-l-1$ 個の節があり、角度部分に対して l 個の節がある。

7-1 1s 軌道、2s 軌道、3s 軌道は球対称な形である。1s 軌道、2s 軌道、3s 軌道には、それぞれ 0,1,2 個の節がある。

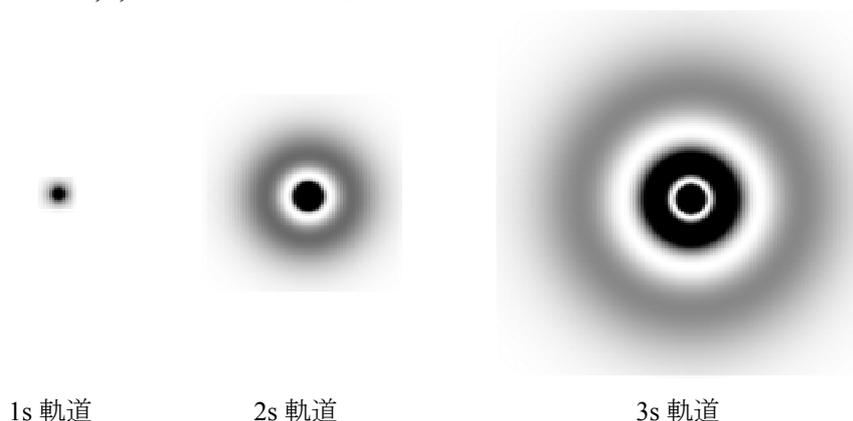


図1 1s 軌道、2s 軌道、3s 軌道における電子の存在確率分布を、白黒の濃淡で表したものの。xy 平面、yz 平面、xz 平面による断面での分布を表した。

7-2 $2p_z$ 軌道、 $3p_z$ 軌道は、z 軸に対称な軌道である。 $2p_z$ 軌道には、角度部分

に対して1個の節がある。 $3p_z$ 軌道には角度部分に対して1個の節があり、動径方向に対して1個の節がある。

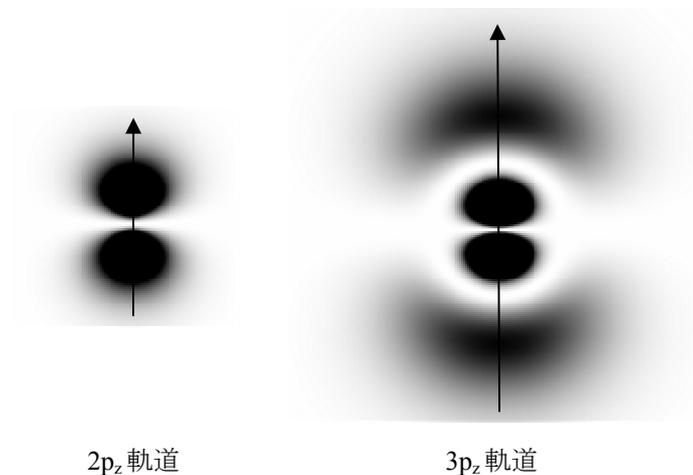
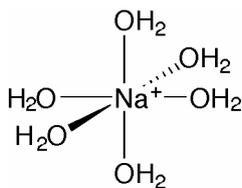


図2 $2p_z$ 軌道、 $3p_z$ 軌道における電子の存在確率分布を、白黒の濃淡で表したもの。 xz 平面、 yz 平面による断面での分布を表した。矢印は z 軸を表す。

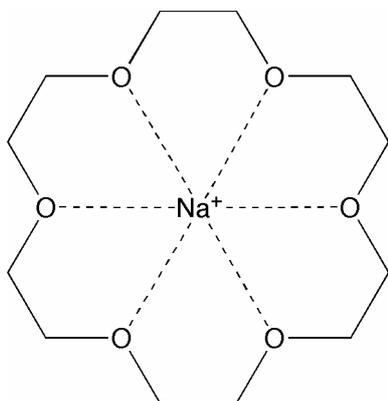
7-3 図を参照する。 $1s$ 軌道、 $2s$ 軌道、 $3s$ 軌道、 $2p_z$ 軌道、 $3p_z$ 軌道では、それぞれ0, 2, 4, 1, 3回通過することになる。

8-1-1



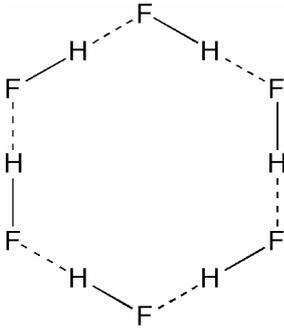
ナトリウムイオンのような金属イオンは、水分子の酸素原子上にある非共有電子対と相互作用し、結合を形成する。これを配位結合と言い、イオン—双極子相互作用の一例と考えることができる。ナトリウムイオンは6配位8面体構造（6方向に結合を作り、酸素原子を結ぶと正8面体を作る）を取るため、図に示した構造となる。

8-1-2



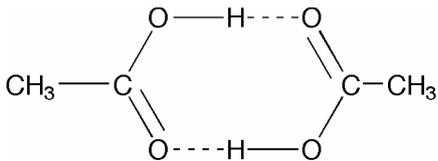
クラウンエーテルとは、問題文中の図のような環状ポリエーテルの総称である。ここで示されたクラウンエーテルは、6個の酸素原子を含む18員環からなり、18-クラウン-6と呼ばれている。クラウンエーテルの酸素原子の非共有電子対とナトリウムイオンの正電荷とのイオン—双極子相互作用により、図のような構造が安定化している。クラウンエーテルと金属イオンからなる錯体の生成しやすさは、クラウンエーテル内の酸素原子の数、内孔の大きさ、金属イオンの電荷や大きさ、溶媒の種類や対アニオンの種類で決まる。例えば、ナトリウムイオンの直径は0.194 nmであるが、18-クラウン-6の内孔径は0.26～0.32 nmであり、クラウンエーテル内孔へナトリウムイオンを取り込むことができる。しかし、カリウムイオンの直径は0.266 nmであり、18-クラウン-6の内孔径により適していることから、ナトリウムイオンに比べて錯体を形成しやすい。

8-2-1



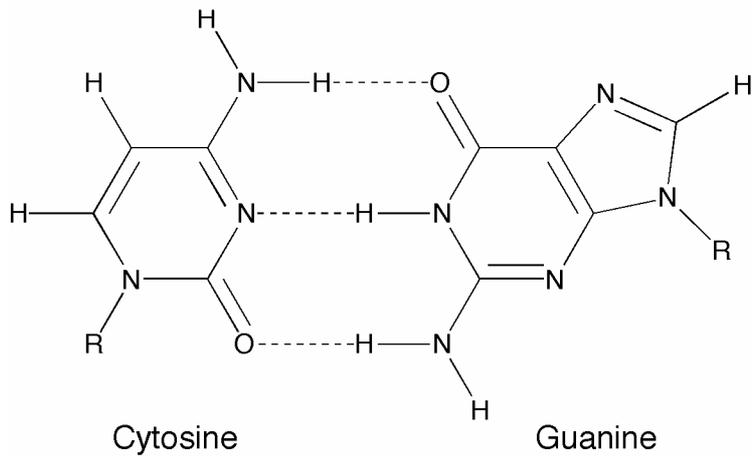
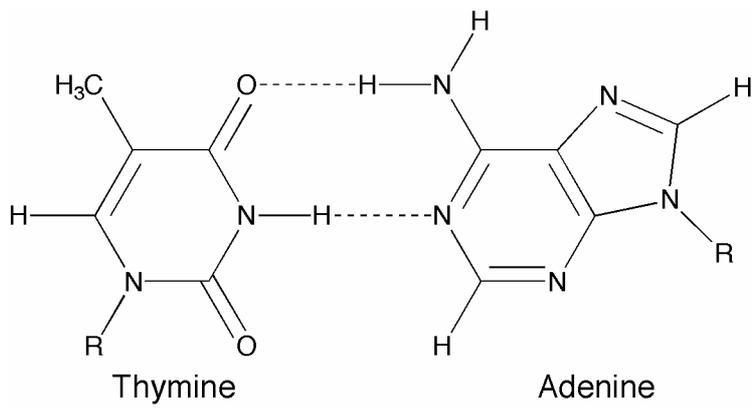
フッ化水素分子は常温では水素結合により数個の分子が会合している。フッ素は電気陰性度が極めて大きく、HF間の共有電子対を強く引きつけている。そのためフッ素原子は δ^- 、水素原子は δ^+ に帯電し、強い水素結合を形成する。気相中では、帯電した電荷を補うものが他に少ないため、フッ化水素分子同士で会合する。6つのフッ化水素分子が集まった場合、図のような環状構造を形成することにより、フッ素原子の δ^- 、水素原子の δ^+ をそれぞれが補い、安定化する。

8-2-2

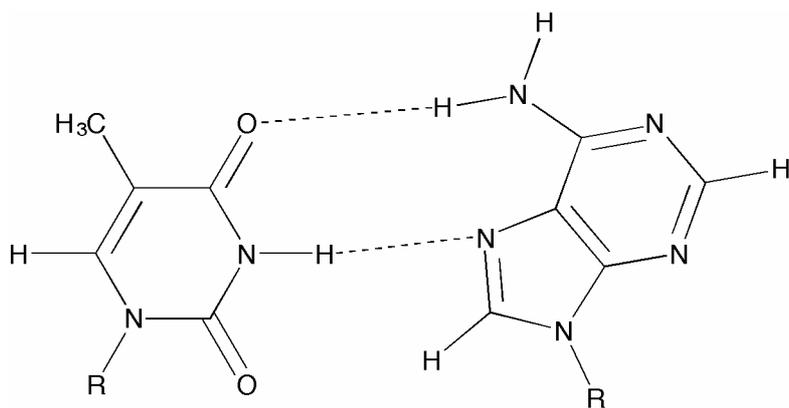


酢酸カルボキシル基中のC=Oの酸素原子は電気陰性度が大きい(大きい δ^-)。またそのため、カルボキシル基中のOHの水素原子は電子密度が低い(大きい δ^+)。カルボキシル基は平面上にあるため、2分子が向かい合って2つの水素結合を形成し、安定化する。このような2量体の形成により、カルボン酸の沸点や融点は、分子量がほぼ等しいアルコールよりも高い。

8-3



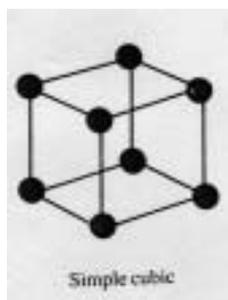
DNAの中では、チミン (Thymine; T) とアデニン (Adenine; A) が、シトシン (Cytosine; C) とグアニン (Guanine; G) がそれぞれ T-A、C-G 塩基対を形成する。ここでは、塩基間にそれぞれ2本と3本の水素結合が見られる。ここで示されている水素結合様式は Watson-Crick 型塩基対と呼ばれるものであり、DNA 二重らせん構造で通常見られるものである。このほかにも、水素結合様式は考えることができ、下図に示す Hoogsteen 型塩基対 (この場合は T-A の間の Hoogsteen 型塩基対) も DNA 内で形成することが知られている。



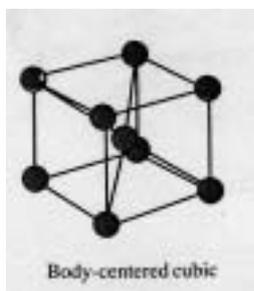
しかし問題の意図は Watson-Crick 型塩基対を問うていると考えられるため、解答には構造の暗記も求められていると思われる。

問題 9 : 結晶格子

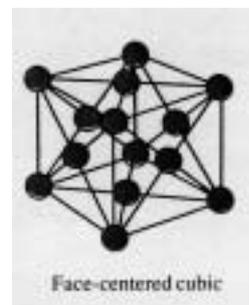
原子性固体については、単純立方格子、体心立方格子、及び面心立方格子の3つの立方体結晶格子が存在する。これらは以下の図のように描かれる：



単純立方格子



体心立方格子



面心立方格子

- 9-1. それぞれの結晶格子中において、ある原子に隣接している原子は何個存在するか（ある1個の原子は何個の原子に取り囲まれているか）？

【解答】

単純立方格子：6，体心立方格子：8，面心立方格子：12

- 9-2. いずれの結晶格子についても、充填効率（空間充填率） f_V は以下により定義される。

$$f_V = (\text{結晶格子中に存在する球体原子が占める体積}) / (\text{結晶格子の体積})$$

それぞれの結晶構造の f_V の値はいくらであるか？

【解答】

全ての格子について、1辺の長さを a とする。また各格子において、球体である原子の半径を r とする（円周率 π は 3.1415927 とする）。

・単純立方格子

格子内に存在する原子の数は1個（各頂点に存在する $(1/8)$ 個 $\times 8$ ）

$$2r = a,$$

$$f_V = \{(4/3) \cdot \pi \cdot r^3\} / a^3 = \{(4/3) \cdot \pi \cdot r^3\} / (2r)^3 = (1/6) \cdot \pi = 0.5235 \dots \quad (\text{答})$$

・体心立方格子

格子内に存在する原子の数は2個（各頂点に存在する $(1/8)$ 個 $\times 8$ + 中心の1個）

格子の対角線が、立方体の中心に位置する原子の直径 (= $2r$) と2つの頂点に位

置するそれぞれの原子の半径($r \times 2$)の和になる。立方体における対角線の長さは $(\sqrt{3}) \cdot a$ であるから $4r = (\sqrt{3}) \cdot a$

$$f_V = \{2 \cdot (4/3) \cdot \pi \cdot r^3\} / a^3 = \{(8/3) \cdot \pi \cdot r^3\} / \{[4/(\sqrt{3})] \cdot r\}^3 = ((\sqrt{3})/8) \cdot \pi = 0.6801 \dots \quad (\text{答})$$

・面心立方格子

格子内に存在する原子の数は4個(各頂点に存在する $(1/8)$ 個 $\times 8$ + 各面に存在する $(1/2)$ 個 $\times 6$)。

1辺の長さが a である正方形の対角線が、面の中心に位置する原子の直径($= 2r$)と頂点に位置する2個の原子の半径($r \times 2$)の和になる。正方形における対角線の長さは $(\sqrt{2}) \cdot a$ であるから $4r = (\sqrt{2}) \cdot a$

$$f_V = \{4 \cdot (4/3) \cdot \pi \cdot r^3\} / a^3 = \{(16/3) \cdot \pi \cdot r^3\} / \{[4/(\sqrt{2})] \cdot r\}^3 = ((\sqrt{2})/6) \cdot \pi = 0.7404 \dots \quad (\text{答})$$

- 9-3. 銀は立方晶最密充填構造、すなわち面心立方体として結晶化する。銀の原子半径は144 pmである。銀の密度を計算せよ。

【解答】

銀の原子量は107.9である。従って銀原子1個の質量は $107.9 / (6.02 \times 10^{23})$ [g]。

銀の結晶は面心立方格子であるので、銀原子の半径 $r (= 144 \text{ pm})$ と格子の一辺の長さ a は $4r = (\sqrt{2}) \cdot a$ の関係にある。従って $a = \{(4 \times 144)\} / (\sqrt{2})$ [pm] = $\{10^{-10} \times (4 \times 144)\} / (\sqrt{2})$ [cm] (1 [pm] = 10^{-12} [m])。

面心立方格子中に存在する原子の数は4個。

よって密度 $D [\text{g}/\text{cm}^3]$ は

$$D = \{(\text{原子1個の質量}) \times 4\} / (\text{格子の体積}) = 10.61 \dots [\text{g}/\text{cm}^3] \quad (\text{答})$$

- 9-4. 結晶構造の決定には一般に X 線回折法が用いられる。そのような解析に際して、放射された X 線がフッ化リチウムの結晶 ($d = 201 \text{ pm}$)によって回折され、回折角 34.68° に一次回折線が観測された。金属により放射されたこの X 線の波長を計算せよ。

【解答・解説】

結晶性の物質に一定波長 λ の X 線が照射されると、原子中の電子は X 線の振動数 ν で強制的に振動運動し、種々の方向に振動数 ν の X 線を散乱(反射)する。その散乱 X 線が干渉しあって回折現象を起こす(“物理”の教科書等で波動に関する項も参照のこと)。以下の図1に示すように結晶中の原子がある面(1, 2, 3, ...)に

規則正しく並び、さらにその面同士の間隔が d であるとき、X 線の入射角を θ とすると、X 線が回折を起こす条件は次の式で表される。

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

この式は“Bragg の回折式 (法則)” と呼ばれる。

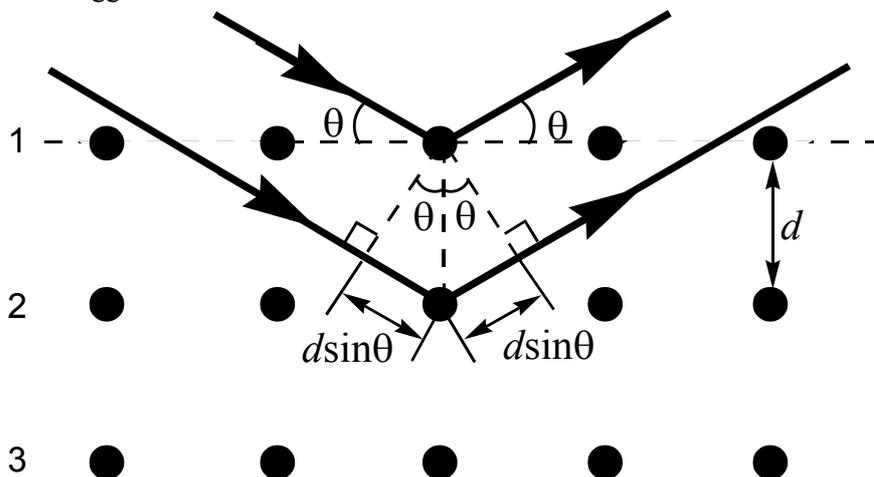


図 1. 結晶における入射-反射の関係 (Bragg の法則)

ここで、結晶の回折角は、図 2 に示すように直進してきた X 線と反射 X 線のなす角として定義されるため、X 線の入射角が θ であるとするとき、回折角は 2θ ということになる。

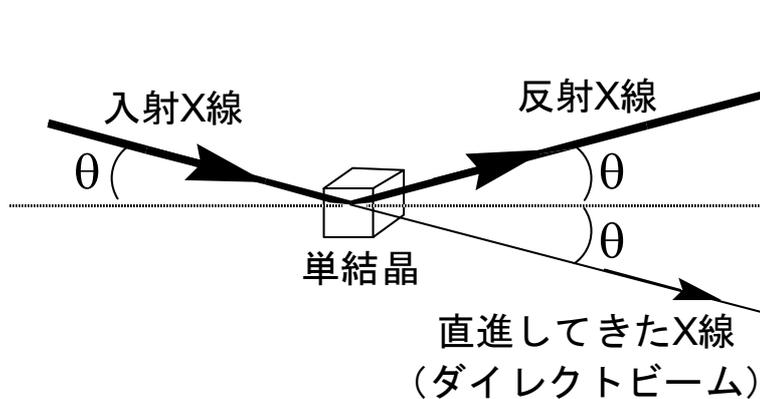


図 2. 結晶における X 線回折角の定義

よって本問の場合、Bragg の式に対し、 $d = 201$ [pm]、 $\theta = 34.68/2 = 17.34$ [°]、 $n = 1$ (問題文中の“一次回折線”とは $n = 1$ である場合を意味する) を代入すれば X 線の波長 λ が求まる。

$$\lambda = 2 \times 201 \times (\sin 17.34^\circ) = 119.81 \dots \text{ [pm]} \quad (\text{答})$$

問題 10: 遷移金属の応用

10-1-1 酸性溶液中では、黄色のクロム酸イオン (CrO_4^{2-}) は、オレンジ色の二クロム酸イオン ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) に変化する。この変化の反応式を記述せよ。

解答)



10-1-2 クロム酸イオン (CrO_4^{2-}) と二クロム酸イオン ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) それぞれのクロムの酸化数を記述せよ。

解答)

クロム酸イオン (CrO_4^{2-}): +6

クロムの酸化数を x とすると、 $x + (-2) \times 4 = -2$ $x = +6$

二クロム酸イオン ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$): +6

クロムの酸化数を y とすると、 $y \times 2 + (-2) \times 7 = -2$ $x = +6$

10-1-3 10-1-1 の反応は酸化還元反応であるかどうかを説明せよ。

解答)

式(1)の反応で、クロムの酸化数は変化しないので、この反応は酸化還元反応ではない。

10-1-4 10-1-1 の反応の平衡位置を決める主な要因は何かを説明せよ。

解答)

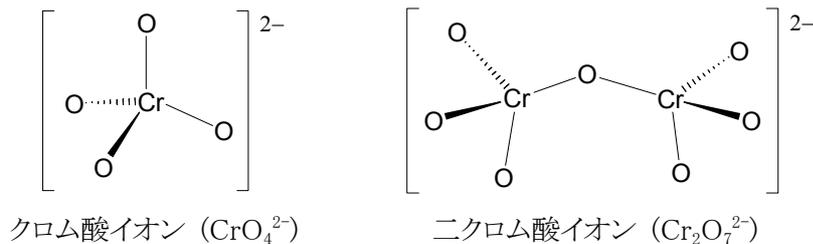
式(1)の平衡定数を K とすると、式(2)が成立する。($[\text{CrO}_4^{2-}]$, $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$, $[\text{H}^+]$, $[\text{H}_2\text{O}]$ はそれぞれの平衡濃度とする。このような水溶液中の平衡反応では $[\text{H}_2\text{O}]$ は不変とみなす。)

$$K = \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CrO}_4^{2-}]^2[\text{H}^+]} \quad (2)$$

ここで、 H^+ の濃度を増やしたとして、式(2)と同様の濃度比 $K' = \text{右辺/左辺}$ をとると、 $K' < K$ となる。 $K' = K$ とするためには、左辺の量を減らし、右辺の量を増やす必要がある。逆に、 H^+ の濃度を減らすと、右辺の量を減らし、左辺の量を増やす必要がある。このように、式(1)の平衡反応は主として H^+ の濃度によりその平衡位置が決まる。

10-1-5 クロム酸イオン (CrO_4^{2-}) と二クロム酸イオン ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) それぞれの立体構造を示せ。

解答)



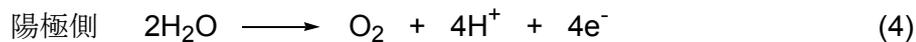
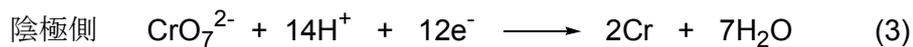
2:クロムの利用

旧式の自動車にはクロムめっきされたバンパーが使われている。クロムめっきは酸性の二クロム酸イオン ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) 浴が用いられ、めっき対象 (バンパー) を陰極にし、陽極には不溶性陽極が用いられている。

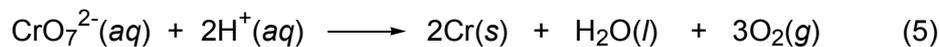
(クロムの原子量 51.996, $1\text{ F} = 96,485\text{ C}$ とする。)

10-2-1 陽極側では水の酸化反応が進行するとして、陰極、陽極それぞれで起こる反応の半反応式およびそれらのイオン反応式を記せ。

解答)



(3) + (4)×3 より、イオン反応式は式(5)のようになる。



10-2-2 陰極 (バンパー) への 52.0 g のクロムの析出に伴い、陽極側では何モルの酸素分子が生成しているかを計算せよ。

解答)

式(5)より、2 mol のクロムの析出にともない 3 mol の酸素分子が生成することがわかる。しか
がって、1 mol (52 g) のクロムが析出したときには、式(5)より、1.5 mol の酸素分子が生成し
ていることがわかる。

10-2-3 10 アンペアの直流電流を流し続けるとして、52.0 g のクロムを陰極 (バンパー) へ析出させるためにどのくらいの時間を要するか計算せよ。

解答)

式(3)より、1 mol (52 g) のクロムを析出させるためには 6 mol の e^- が必要であることがわかる。
いま、10 アンペアの直流電流を t 秒流したとき、6 mol の e^- を $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ が受け取ったとすると、
式(6)が成り立つ。

$$10 \times t \times 1/96485 = 6 \quad t = 57891 \text{ 秒}$$

したがって、52.0 g のクロムを析出させるためには約 16 時間を要する。

10-2-4 クロムが装飾用めっきとして広く用いられている化学的な理由を述べよ。

解答)

クロムは空气中で容易に酸化され、酸化クロム(III) (Cr_2O_3)を生成するので、腐食性のある
金属にクロムめっきを行うことによって、その金属表面に、付着力が強く、透明性の高い、薄
く、耐腐食性の高い酸化クロム(III) (Cr_2O_3) 皮膜を容易に形成できるため。

問題 1 1 : 無機化合物の電気化学

この問題に関する基本事項

(1) 電気化学反応



が平衡状態にあるとき、その平衡電位はネルンスト式を用いて次のようにあらわされる。

$$E_{eq.} = E^0 + \frac{nF}{RT} \ln \left(\frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \right)$$

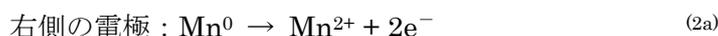
(2) フロスト・ダイアグラムでは、曲線上の最も下方に位置する酸化状態が最も安定である。

(3) 曲線で上に凸な点にある酸化状態は、不均化反応を起こしやすい。

(4) 隣接する2つの酸化状態をつなぐ線分の傾きは、その状態間での還元電位をあらわす。

11-1] 【解答】

まず、両極で起こる反応を書き下す。



(1)式および(2a)式それぞれの反応についてネルンスト式を書き下すと以下ようになる。

$$\text{左側の電極} : E_L = E_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^0}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{\text{Mn}^{2+}}^L}{a_{\text{Mn}^0}} \right) = E_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^0}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Mn}^{2+}}^L$$

$$\text{右側の電極} : E_R = E_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^0}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{\text{Mn}^{2+}}^R}{a_{\text{Mn}^0}} \right) = E_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^0}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Mn}^{2+}}^R$$

ただしここで上付の R、L はそれぞれ右および左側の半電池をあらわしている。起電力 E は (右の電極電位) マイナス (左の電極電位) で与えられるので、

$$E = E_R - E_L = \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{\text{Mn}^{2+}}^R}{a_{\text{Mn}^{2+}}^L} \right) \approx \frac{8.31 \times 298}{2 \times 96485} \ln \left(\frac{1 \times 10^{-8}}{1} \right) = -0.236 \text{ V}$$

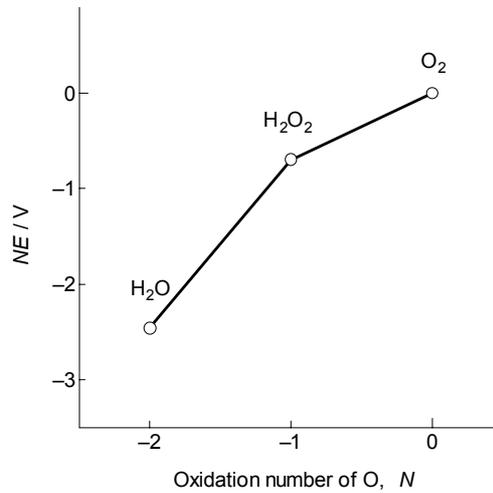
となる。

コメント :

この問題は出題内容がよく吟味されていない。右側の半電池は金属とその難溶性塩より成る電極系であり、出題者の意図としては溶解度積を使って溶液中の金属イオン濃度を計算させるつもりのはずが、問題中でその濃度を与えてしまっているため、溶解度積は無意味になってしまっている。右側のセルはマンガンイオン濃度ではなく、炭酸イオンの濃度を与えるべきである。あるいは、 $E_{\text{MnCO}_3/\text{Mn}^0}^0$ の値を与えておくべきである。さらに、マンガンイオンの活量係数が与えられていない。その場合には、「活量係数を 1 と仮定する」等の文言が必要である。

11-2] 【解答】

まず、それぞれの物質について酸素原子の酸化数を決定する。 O_2 は単体であるのでゼロ、過酸化水素および水はそれぞれ-1と-2である。問題文中に与えられた定義に従い、酸素についてフロストダイアグラムを作成すると下図のようになる。



フロストダイアグラムでは、隣接する2つの酸化状態をつなぐ直線の傾きは、その状態間の還元電位をあらわす。同様に考えれば、 O_2 と H_2O を結ぶ直線の傾きがその還元電位をあらわす。よって、

$$E_{O_2/H_2O}^0 = \frac{1}{2}(0.70 + 1.76) = +1.23 \text{ V}$$

となる。また、 H_2O_2 は「上に凸な」線上にあるので、不均化反応を起こしやすいと考えられる。

11-3] 【解答】

希ガス元素は sp 軌道に電子が全部詰まっている。しかし、Xe は酸素分子と同程度のイオン化エネルギーを持つため種々の化合物を作る。

XeF_2 は $5p$ 電子の一部を $5d$ 軌道に昇位することで d 軌道を含む混成軌道(sp^3d)を作り、三角両錘型の立体配置を取る。Xe の孤立電子対はエカトリアル位に位置し、F はアキシャル位に位置することから直線型構造を形成すると考えられる。

参考

<http://www.ed.kagu.tus.ac.jp/kskb/Lecture6.html>

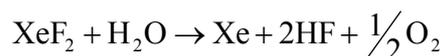
問題文中に与えられた次の反応



と、水が電気分解して酸素と水素を生成する反応



を足し合わせると、 XeF_2 と H_2O とが反応して O_2 を生成する目的の反応が得られる。



したがってその標準電極電位は

$$E^0 = E_{XeF_2/Xe}^0 - E_{O_2/H_2O}^0 = +2.32 - (+1.23) = +1.09 \text{ V}$$

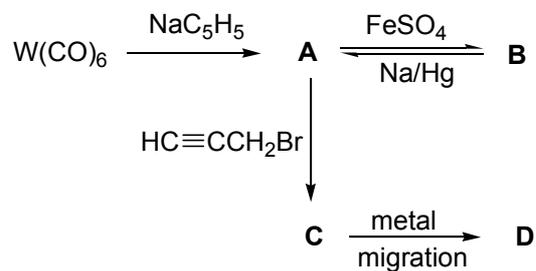
となる。また、反応式からもわかるように HF が生成するので塩基性のほうが分解が促進されると考えられる。

問題 1 2 金属カルボニル化合物

一酸化炭素は2電子供与の配位子として働くことができ、遷移金属錯体に配位してカルボニル錯体を与える。例えば、鉄と反応するとペンタカルボニル鉄錯体 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ が得られる。テトラカルボニルニッケル錯体 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ はモント法におけるニッケルの精錬に使われている。これらの金属カルボニル錯体の電子の数は18電子則に従っている。コバルトおよびマンガンは一酸化炭素と反応し、二核錯体 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ および $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ を与える（マンガンの電子配置は $[\text{Ar}](3d)^5(4s)^2$ である）。金属間の金属-金属結合の電子の数の数え方も基本的に18電子則に従っている。シクロペンタジエニルアニオン、 C_5H_5^- は η^5 -配位子（5つの炭素を使って配位する）として幅広く用いられている。例えば、典型的な化合物、フェロセン $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ の金属中心の電子数も18電子である。

ヘキサカルボニルタングステン $\text{W}(\text{CO})_6$ はシクロペンタジエニルアニオンのナトリウム塩 NaC_5H_5 と反応し、空気に不安定な **A** を与える。**A** を FeSO_4 で酸化すると化合物 **B** が得られる。化合物 **A** は **B** を強力な還元剤である Na/Mg （ナトリウムアマルガム）を用いて還元しても得られる。IR スペクトルを測定すると $1600\text{-}2300\text{ cm}^{-1}$ の領域において、**A** は $1744, 1894\text{ cm}^{-1}$ 、**B** は $1904, 2010\text{ cm}^{-1}$ に吸収が観測される。化合物 **A** は強力な求核剤であり、金属-炭素結合を含んだ有機金属化合物の出発原料として有用である。**A** とプロパルギルブロミド ($\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{Br}$) との反応では、金属-炭素 σ 結合を持つ化合物 **C** が得られる。室温で **C** は化合物 **D** への異性化が進行する。化合物 **C, D** の組成は同じである。プロパルギルブロミド、化合物 **C, D** のメチレン (CH_2) およびメチンプロトン (CH) の化学シフト (δ) と結合定数 ($J_{\text{H-H}}$) は下表のとおりである。

$^1\text{H NMR}$	$\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{Br}$	C	D
$\delta(\text{CH}_2)$	3.86	1.90	4.16
$\delta(\text{CH})$	2.51	1.99	5.49
$J_{\text{H-H}}(\text{Hz})$	2.7	2.8	6.7



- 12-1 **A** と **B** の IR スペクトルにおける吸収の違いを説明せよ。
- 12-2 **A**、**B**、**C** および **D** の化学構造式を示せ。
- 12-3 **C** から **D** への構造変化はプロパルギル配位子上での金属の移動によるものである。もし、**C** の合成に $\text{DC}\equiv\text{CCH}_2\text{Br}$ を用いると **C** と **D** の構造はどのようなになるか示せ。

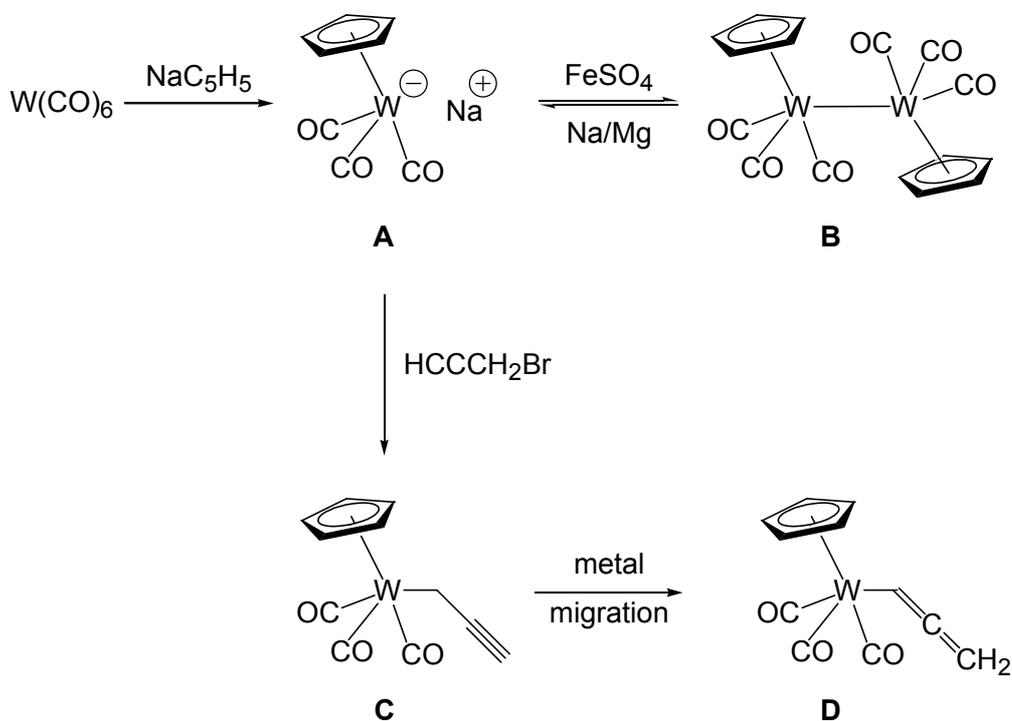
* 問題中の表は原本の通りに掲載しましたが、一部間違いがあるので訂正した表を以下に示します（赤字で記したのが訂正後）。

$^1\text{H NMR}$	$\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{Br}$	C (in CD_3CN)	D (in C_6D_6)
δ_{CH_2}	3.86	1.90	4.06
δ_{CH}	2.51	2.18	5.47
$J_{\text{H-H}}/\text{Hz}$	2.7	2.8	6.7

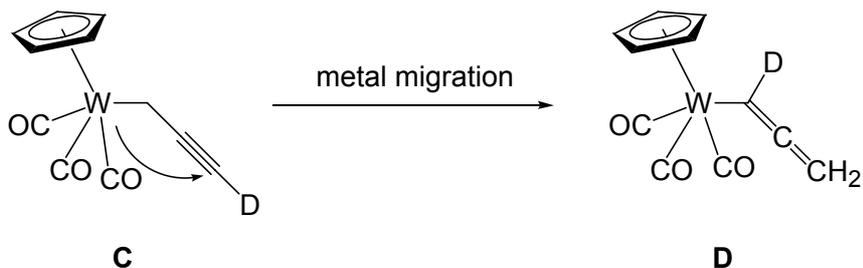
<解答>

12-1 化合物 **A** はアニオン性化合物であり、金属原子に負電荷がより集まるため、金属上の電子はカルボニル基の反結合性軌道へ流れ込む、すなわち逆供与がおきる。その結果、カルボニル基の $C\equiv O$ 結合の強さは弱まる。ゆえに、 $C\equiv O$ 伸縮振動の振動数は小さくなる。一方、中性錯体 **B** は化合物 **A** に比べ逆供与の度合いが小さいため、 $C\equiv O$ 伸縮振動は高振動数を示す。

12-2 それぞれの構造式は以下のとおりである。



12-3 以下の構造式となる。



<解説>

金属カルボニル化合物は π 受容性配位子を持つ代表的な金属錯体の一つである。金属カルボニル錯体の特徴は低酸化状態で安定に存在できることである。すなわち、カルボニル基の非共有電子対による金属への σ 結合に加え、金属からカルボニル基の空の π 軌道への電子の流れ込み（逆供与）により、金属とカルボニル基の結合形成を強めることに由来する。この逆供与の程度は赤外スペクトルにおけるカルボニル基の $C\equiv O$ 伸縮振動の値に鋭く反映するため、金属カルボニル化合物の構造推定の重要な手がかりとなる。また、金属カルボニル錯体のカルボニル基は様々な有機不飽和配位子と容易に置換し、誘導体を与えることも知られている。

化合物**A**および**B**の合成および構造については問題文中および解答に示したとおりである。化合物**A**とプロパルギルブロミドとの反応で得られた化合物**C**の 1H NMR データ（問題の表）では、メチレン(CH_2)およびメチンプロトン(CH)の化学シフト (δ) は 1.90 および 2.18（文献値、問題の表は間違い）であり、それぞれアセチレン内部プロトン ($HC\equiv C-CH_2-W$) および末端プロトン ($HC\equiv C-CH_2-W$) と帰属できる。また、アセチレン内部プロトンの結合定数 (J_{H-H}) は 2.8 であるが、これは末端アセチレンのプロトンとの遠隔カップリング（この場合、 $^4J_{H-H}$ ）であり、通常のアセチレン末端プロトン—内部プロトン間の遠隔カップリングに見られる値の範囲内であることから、化合物**C**は解答に示したような金属—炭素 σ 結合を有する構造をとる。

一方、**C**が異性化した化合物**D**の 1H NMR スペクトルは 4.06 および 5.47ppm にピークを示す（文献値、問題の表は間違い）。**C**で観測された値とは大きくことなり、アセチレン骨格を有していないことがわかる。化合物**D**が示したピーク領域はオレフィン ($R^1CH=CHR^2$) のプロトンに対応する。**C**と同じ組成を示すことから、アレン ($R^1CH=C=CHR^2$) であることがこの時点で推測できる。金属から遠いほう ($H_2C=C=CH-W$) が 4.06 ppm、近いほう ($H_2C=C=CH-W$) が 5.47ppm となる。また、表中の結合定数 (6.7 Hz) は双方のプロトン間の遠隔カップリングであり、**C**よりも大きいことから相互作用が大きいと考えられる。

化合物**C**から化合物**D**への異性化は一種のシグマトロピー反応である。原子または原子団が σ 結合を保ったまま π 骨格内部を移動する反応で、本問題ではタングステンが1,3-シグマトロピック転位するが、重水素 (**D**) をプロパルギルブロミドにあらかじめ導入することにより、プロトンまたは金属のどちらかが転位したのかを 1H NMR スペクトルで容易に決めることができる。