

2022(R4)年度「錯体化学-1」試験問題

2022年5月31日(火) 実施: 100点満点、試験時間60分。問1~3に答えること。

必要ならば、 $\mu_{\text{eff}} = \sqrt{n(n+2)}$ 、Oh場のCFSE = $-(-0.4p + 0.6q)$ 、 $K = \exp(\Delta E/0.02569)$ 、
分光化学系列: L = CO、CN⁻ > NO₂⁻ > phen > en > NH₃ > NCS⁻ > H₂O > F⁻ >
RCO₂⁻ > OH⁻ > Cl⁻ > Br⁻ > I⁻
を用いよ。記号の意味は、ほぼ講義に準じる。

問1 下の金属錯体(a)~(d)について、「名称他の誤り」を指摘し、修正せよ。ただし、正しいものについては、○で答えよ。なお、英単語のスペルが曖昧な場合は、カタカナで書いててもよい。錯体(a)~(d)は「化学式:名称」の順で記入している。

- (a) [Cr(NH₃)₆](NO₃)₃: hexaamminechromium(III) nitrate
- (b) Na[Co(CO)₄]: sodium tetracarbonylcobaltate(III)
- (c) [Ni(DMG)₂]: nickel(II) bis(dimethylglyoximato)
- (d) K₂[Zn(OH)₄]: potassium tetrahydroxylzincate(II)

問2 Co錯体: [Co(en)₃]²⁺と[CoF₆]³⁻、[CoCl₄]²⁻について、次の設問(1)~(4)に答えよ。ただし、CoはAN=27である。

- (1) これらのCo錯体のd電子配置を、エネルギー準位図でそれぞれ描け。ここで、電子を↑や↓で表すこと。
- (2) [Co(en)₃]²⁺と[CoF₆]³⁻の10Dqについて、どちらの値が大きいか、答えよ。
- (3) (2)で答えた錯イオンについて、その理由を簡潔に述べよ。
- (4) [CoF₆]³⁻について、有効磁気モーメントを近似的に計算せよ。答えは3桁の数字で示せ。

問3 次の全抽出平衡(A)~(D)について、以下の設問(5)~(8)に答えよ。

- (A) M⁺ + X⁻ ⇌ MX_{org} X⁻: ピクリン酸イオンなど
- (B) M²⁺ + 2A⁻ ⇌ MA_{2,org}
- (C) R₄N⁺ + X⁻ ⇌ R₄NX_{org} R: C₄H₉など
- (D) M⁺ + L_{org} + X⁻ ⇌ MLX_{org} L: クラウンエーテルなどの中性配位子

- (5) 抽出平衡(A)~(D)について、全抽出定数の定義をそれぞれ式で書け。
- (6) 抽出平衡(A)~(D)について、錯イオンの抽出平衡を表すものを二つ選び、記号で答えよ。
- (7) (6)の答えの中から一つを選び、近似的な金属の分配比を定義せよ。
- (8) (7)の抽出平衡について、金属錯体の組成決定法を、グラフも用いて簡潔に説明せよ。