

2023(R5)年度「錯体化学-1」試験問題

2023年5月30日(火)I時限目実施;100点満点;試験時間60分。

問題文中の記号等の意味は講義に準じる。

問1 以下の設問(1)~(5)の金属錯体や配位子(化学式:名前で表示)の名前他について、誤りがあればそれを示し、修正せよ。誤りが無い場合は、○と答えよ。なお、修正はカタカナで解答してもよい。

- (1) $K_2[PtCl_4]$: potassium tetrachloroplatinate(II)
- (2) $[Co(NO_2)_3(NH_3)_3]$: triammoniatrin硝酸cobalt(III)
- (3) Cl^- : chloro; CH_3COO^- : acetate; CO : carbonyl
- (4) $[Fe(OH_2)_6]SO_4$: hexaaquairronic(II) sulfate
- (5) $Na_2[Ni(CN)_4]$: sodium tetracyanonickelate(0)

問2 Ni(AN = 28)錯体について、次の設問(A)~(E)に答えよ。

(A)八面体型 Ni(II)錯体の CFSE を求め、(B) その水和エンタルピーの実測値を $kJ\ mol^{-1}$ 単位で推算せよ。ただし、 $-2046/kJ\ mol^{-1} = -\Delta H_h^0(found) - 0.01196CFSE \times 10Dq$ と $CFSE = -(-0.40p + 0.60q)$ 、 $10Dq = 8500\ cm^{-1}$ を用いよ。

(C) 四面体型 $[Ni(CN)_4]^{4-}$ 錯体における d 電子配置の推定エネルギー準位図を、 $d\gamma$ と $d\varepsilon$ 軌道を用いて描け。

(D) 四面体型錯体の d 軌道の分裂では、低 spin 型は存在しない。理由を 50 字程度で説明せよ。

(E) 問1、(5)の錯体はどんな構造か。5つの d 軌道(d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{zx} 、 $d_{x^2-y^2}$ 、 d_{z^2})から最高エネルギーの軌道を記号で示し、その構造を述べよ。

問3 次の org 相中へのキレート抽出平衡系の簡易モデルについて、以下の設問1)~4)に答えよ。



全抽出平衡は、 $M^{2+} + 2A^- \rightleftharpoons MA_{2,org}$ で表現される。

- 1) 反応式中、 $\textcircled{1}$ と $\textcircled{2}$ に適切な化学式等を書け。
- 2) 抽出定数 K_{ex} の定義を(濃度単位で)示せ。
- 3) M(II)の分配比 D を(近似的に)示せ。
- 4) 抽出キレートの組成決定法について、2)と3)の結果から解析式を示し、簡潔に説明せよ。ここで、 D と濃度 $[A^-]$ は既知とする。