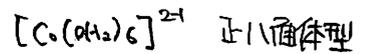


2024(R6)年度「錯体化学-1」試験問題(yk)

2024年5月28日(火)実施。予定試験時間:65分。計算問題は有効数字を考慮して答えること。参考: $\mu_{\text{eff}} \approx [n(n+2)]^{1/2}$; CFSE = $-(-0.4p + 0.6q)$; Lによるd γ とd ϵ の分裂エネルギーの大小:CO、CN $^-$ > phen > en > NH $_3$ > NCS $^-$ > H $_2$ O > F $^-$ > Cl $^-$ > Br $^-$ > I $^-$; 分配比 = (org相に移動した金属種の全量)/(水相に残った金属種の全量)。

問1 $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ と $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ について、以下の設問(1)~(5)に答えよ。

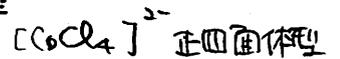
(1)両錯体の推定構造を、次の中からそれぞれ一つ選べ。



構造:正四面体型、正方平面型、三方両錐型、正八面体型

(2)Co(II)のd電子数を示せ。ただし、CoのANは27である。

7



(3)両錯体は磁性を持つ。d軌道のd γ とd ϵ の電子(記号: \uparrow や \downarrow)配置をそれぞれ示せ。また、有効磁気モーメントの推定値を、それぞれ3桁で求め、磁性の理由を簡潔に述べよ。

(4) $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ 錯体のCFSEを見積もり、この結果と分光化学系列を基に10Dqの相対的大小を判定(または説明)せよ。

(5)CFTとLFTの大きな違いを簡潔に述べよ。

問2 M(I)系のLによるイオン対抽出について、抽出定数は $K_{\text{ex}} = \frac{[\text{MLA}]_{\text{org}}}{[\text{M}^+][\text{L}]_{\text{org}}[\text{A}^-]}$ (式①)と定義できる。以下の設問(1)~(4)に答えよ。

(1) $K_{\text{ex}} = K_{\text{ML}}K_{\text{ex,ip}}K_{\text{D,L}} = \frac{[\text{ML}^+]}{[\text{M}^+][\text{L}]} \times K_{\text{ex,ip}} \times \frac{[\text{L}]_{\text{org}}}{[\text{L}]}$ の関係から $K_{\text{ex,ip}}$ の定義を求めよ。

(2)(1)の右辺の三つの平衡定数の名称を答えよ。

(3)(1)で表現された抽出平衡モデルを基にDを表せ。

(4)(3)のDの近似式を示し、 K_{ex} との関係を用いて、図によるM(I):L:A(-I) = 1:n:1の組成と K_{ex} の決定法を説明せよ。

問3 以下の設問(a)~(c)に答えよ。

(a)水溶液中の $[\text{CuBr}_4]^{2-}$ について、平衡定数 K_2 と β_4 をそれぞれ定義せよ。また、それぞれの定数を何と呼ぶか。

(b)SCN $^-$ が作るRu(II)とRu(III)錯体は、ある異性体を示す。その異性体の特徴を具体的に答えよ。また、その理由を簡潔に述べよ。

(c)錯体における以下の組成決定法の名称を示せ。また、ML $_2$ 錯体が生成する場合、各決定法におけるプロットの理想的な屈折点を数字2桁で答えよ。

決定法イ:生成錯体の濃度 vs. a/c プロット

決定法ロ:錯体の吸光度 vs. $[\text{L}]_t/[\text{M}]_t$ プロット

以上