

2025(R7)年度「錯体化学-1」試験問題(yk)

2025年5月27日(火)実施。試験時間:60分。計算問題は有効数字を考慮して答えること。問題文中の記号他の意味は、講義内容に準じる。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: $\text{CO}, \text{CN}^- > \text{phen} > \text{en} > \text{NH}_3 > \text{NCS}^- > \text{H}_2\text{O} > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$; 錯体の安定性の大小: $\text{Mn} < \text{Fe} < \text{Co} < \text{Ni} < \text{Cu} > \text{Zn}$; 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); $K_{\text{ex}} = [\text{MA}_2]_{\text{org}}/[\text{M}^{2+}][\text{A}^-]^2$ or $K_{\text{ex}} = [\text{MLA}]_{\text{org}}/[\text{M}^{2+}][\text{L}]_{\text{org}}[\text{A}^-]$ 。

問1 Co^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ag^+ 、 Cd^{2+} が、それぞれF $^-$ やCl $^-$ 、Br $^-$ 、I $^-$ と反応した場合、最も安定な錯体や沈殿を生成する組み合わせはどれか。(i) 各金属イオンの予想生成物を化学式で一つ示し、(ii) その理由を簡潔に述べよ。ここで、 Co^{2+} と Sr^{2+} は「クラスa金属」、 Ag^+ と Cd^{2+} は「クラスb金属」に分類される。

問2 反応 $\text{Al}^{3+} + 8\text{-ヒドロキシキノリン (HQ)} \rightarrow$ に、連続変化法を適用した場合、錯体の実験生成量 x に対してどのような図が得られるか。(iii) $a + b = c$ 一定の条件で図を描き、(iv) 簡潔に説明せよ。また、(v) 説明の図で $dx/da = 0$ 条件での a/c の値を、有効数字2桁で示せ。

問3 下の表は、Scを除く各金属イオンとアコ錯体の水和エンタルピーとの関係を示す。CaとMn、Zn錯体では、CFSEは存在しない。(vi) Mn(II)とZn(II)錯体について、その理由を具体的に示せ。また、(vii) この表とCFSEとの関係を論ぜよ。

M	^{20}Ca	^{22}Ti	^{23}V	^{24}Cr	^{25}Mn
$-\Delta H_h^0/\text{kJ mol}^{-1}$ for M^{2+}	1666	1910	1960	1923	1919
^{26}Fe	^{27}Co	^{28}Ni	^{29}Cu	^{30}Zn	
2006	2103	2168	2179	2118	

問4 以下の設問(a)~(e)に対して簡潔に答えよ。

- 用語「金属キレート」または「アンミン(ammine)」のどちらか一つを選び、説明せよ。
- 八面体型錯体について、用語「分光化学系列」を説明せよ。
- $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ の有効磁気モーメントの推定値(BM単位)を求めよ。また、錯体は低スピン型か、高スピン型か、低・高のいずれかを選び、○で囲み示せ。
- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ 錯体のDNAへの作用を述べよ。
- MA_2 キレート抽出系の全抽出定数を、三つの素平衡定数①~③の積で表せ。また、各素平衡定数の定義も示せ。