

2025 (R7) 年度「錯体化学-2」試験問題(yk)

2025年7月22日(火)実施。予定試験時間:60分。計算問題は有効数字を考慮して答えること。

参考: $^{11}\text{Na}$ ,  $^{23}\text{V}$ ,  $^{26}\text{Fe}$ ,  $^{27}\text{Co}$ ;  $\text{p}K_w = -\log K_w = 14.00$  at  $25^\circ\text{C}$ ; 有効原子番号則は、「問題の原子に属する電子と、その原子に直接結合している他の原子が共有している電子の総数」;  $\text{pH} - \text{p}K_a = \log \left( \frac{[\text{MOH}^{(n-1)+}]}{[\text{M}^{n+}]} \right)$ ;  $K_1/K_2 = \exp(F\Delta E/RT)$  with  $\Delta E = E_1^0 - E_2^0$ .

この錯体形成平衡定数を求めるには、まず配位子の配位能力を比較し、その後に金属イオンの酸化還元状態を考慮する必要がある。また、錯体の安定性は、金属イオンの酸化還元状態と配位子の配位能力の両方に依存する。

(a)  $\text{Co}(\text{OH})_2$ , (b)  $\text{Co}(\text{OH})_3$ , (c)  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , (d)  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , (e)  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , (f)  $\text{Ni}(\text{OH})_3$ , (g)  $\text{K}^+$ , (h)  $\text{Ca}^{2+}$

A: 錯体のM	M	A: 錯体の配位能力	L
$1.4 \times 10^{-1}$	Li	$1.2 \times 10^{-1}$	$1.2 \times 10^{-1}$
$2.3 \times 10^{-2}$	Na	$1.5 \times 10^{-2}$	$1.5 \times 10^{-2}$
4.0	K	$2.0 \times 10^{-3}$	$2.0 \times 10^{-3}$
$3.5 \times 10^{-2}$	Ca		

この表は、各金属イオンと配位子の配位能力を示している。また、配位子の配位能力は、金属イオンの酸化還元状態にも依存する。

この錯体形成平衡定数を求めるには、まず配位子の配位能力を比較し、その後に金属イオンの酸化還元状態を考慮する必要がある。

また、錯体の安定性は、金属イオンの酸化還元状態と配位子の配位能力の両方に依存する。

以下に、各金属イオンと配位子の配位能力を示している。

この錯体形成平衡定数を求めるには、まず配位子の配位能力を比較し、その後に金属イオンの酸化還元状態を考慮する必要がある。

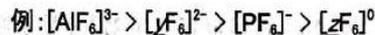
また、錯体の安定性は、金属イオンの酸化還元状態と配位子の配位能力の両方に依存する。

この錯体形成平衡定数を求めるには、まず配位子の配位能力を比較し、その後に金属イオンの酸化還元状態を考慮する必要がある。

また、錯体の安定性は、金属イオンの酸化還元状態と配位子の配位能力の両方に依存する。

問1 八面体錯体の反応性の傾向について、以下の(イ)~(へ)に、適切な語句を当てはめよ。また、 $w \sim z$ に適切な元素記号を入れよ。

- ①  $M^{n+}$ の(イ)が小さいまたは形式電荷が(ロ)→反応は slow
- ② 共有結合性が(ハ)→反応は slow
- ③ 第一遷移 M(II)の大部分は(ニ)型の錯体を生成する。
- ④  $w$ と $x$ の III 価の錯体は、すべて(ホ)型の錯体を生成する。
- ⑤ 次の等(へ)構造の中心  $M^{n+}$ の  $n$ が増→反応は fast



問2  $Zn^{2+}$ と $Hg^{2+}$ の水溶液で、pH6.0 付近で存在する主要なイオン種を、それぞれ具体的に\*推定せよ。ただし、各  $M^{n+}$ の 25°Cにおける  $pK_a$  は、それぞれ 9.7 と 3.7 である。\*計算式の誘導は記述しなくともよい。

問3 以下の(a)~(e)の錯体が安定に存在するかどうか、EAN の値を示し具体的に判定せよ。ここで、EAN 則に基づく見積もり結果と、実際の錯体の安定性が一致しない場合は、「例外」と答えよ。ただし、エーテル性 O 原子の共有電子数は 2 と考えよ。

- (a)  $Co(CO)_4$  (b)  $(OC)_4Co-Co(CO)_4$  (c)  $[Fe(C_9H_6)_2]^0$  (d)  $[Na15C5]^+$  (e)  $V(CO)_6$

問4 次の表を参考に、下の設問 1~3 に答えよ。

L	空孔 size/Å	$M^+$	$M^+$ の直径/Å
12C4	1.20-1.50	$Li^+$	1.46, 1.72
15C5	1.70-2.20	$Na^+$	2.26, 2.32
18C6	2.60-3.20	$K^+$	3.04
		$Cs^+$	3.62, 3.68

設問 1 上記3種類のクラウンエーテル(CE)と相対的に安定な錯体を生成する  $M^+$ はどれか。L- $M^+$ の組み合わせを、それぞれ示せ。

設問 2 CE が、アルカリ金属イオンやアルカリ土類イオンと比較的安定な錯体を生成するのはなぜか。その主な理由二つを簡潔に述べよ。

設問 3 CE の O 原子を、N または S のどちらと置換すれば、 $Ag^+$  や  $Hg^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$  との反応性を高めることができるか。置換原子を示し、その理由を簡潔に述べよ。

問5 以下の設問(あ)~(な)に答えよ。ただし、(さ)を除き、一語で書け。

あ)  $[Ni(NH_3)_2(OH_2)_4]^{2+}$  と  $[Ni(en)(OH_2)_4]^{2+}$  の安定度定数の大小は、 $[Ni(NH_3)_2(OH_2)_4]^{2+} < [Ni(en)(OH_2)_4]^{2+}$  となる。このような現象を何効果と呼ぶか。

か) クロロフィル(の機能)を構成する主要な L 骨格を何と呼ぶか。

さ) Redox 反応:  $Ru_2(III) \rightarrow Ru_2(II,III) \rightarrow Ru_2(II)$  について、濃度表示での均化定数  $K$  の定義を書け。

た) 新幹線の車体の塗料に使用されていた  $Cu(II)$  錯体の L 骨格を何と呼ぶか。

な) 問4 設問 1 の推定に役立つ基本的な考え方(概念)を、何と呼ぶか。