

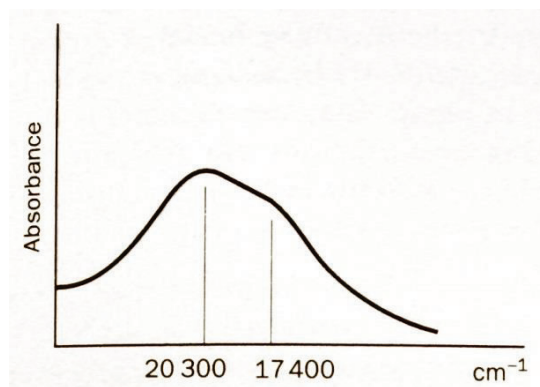


問題15. 錯体の色

遷移金属錯体は可視光域に吸収を持つことで着色していることが多い。この問題では、可視光域での吸収がd-d遷移により引き起こされるような単純な場合に注目してみよう。

チタン錯体

チタノメトリーは塩化チタン(III)の青紫色水溶液を利用する、還元滴定法の一つである。溶液の色は八面体形錯体 $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ が水溶液中に存在するために生じている。溶液のスペクトルは $20,300\text{ cm}^{-1}$ で最大となる吸収バンドを持っている。



15.1 $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ イオンの基底状態および励起状態における電子配置を下の図に書き込め。

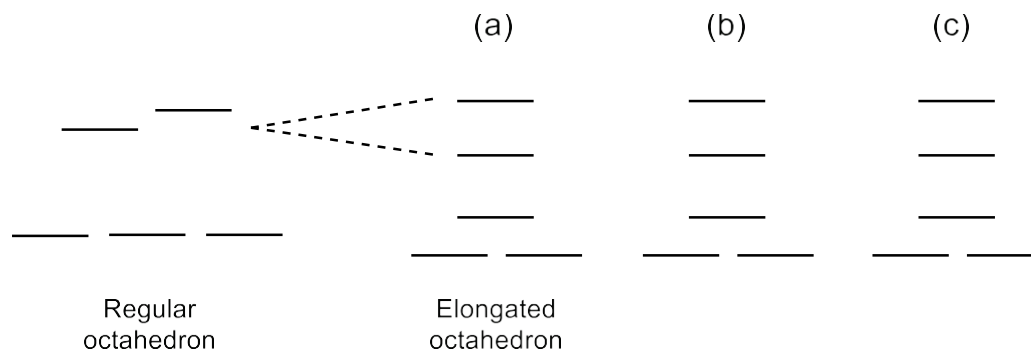


15.2 錯体の色を予測せよ。 $20,300\text{ cm}^{-1}$ に光吸収があると考えよ。(訳注：図のスペクトルと違い、 $20,300\text{ cm}^{-1}$ のみに鋭いピークがあった場合の色を予測せよという意味の問いだと思われる)

15.3 実際には、錯体のスペクトル中に2つ目の吸収バンドが存在する。このバンドは、 $17,400\text{ cm}^{-1}$ に肩ピークとして現れる。実際のスペクトルにもとづいて錯体の色を説明せよ。

スペクトルで2つのバンドが見られるのは、 $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ イオンが正八面体形ではなく細長い八面体形だからである。(追記：細長くなることで、さらなるd軌道の分裂が引き起こされる。)

15.4 基底状態(a)および励起状態(b)、(c)の電子配置を下図に書き込め。(regular octahedron : 正八面体、elongated octahedron : 細長い八面体)





コバルト錯体

$\text{K}_3[\text{CoF}_6]$ 錯体は数少ない高スピンコバルト(III)錯体の例である。塩化コバルト(II)のフッ素化によりフッ化コバルト(III)が得られる(1)。フッ化コバルト(III)とフッ化カリウムの反応により $\text{K}_3[\text{CoF}_6]$ 錯体得られる(2)。フッ化コバルト(III)は水を酸化するので、この反応は非水系(HF)中で行われる(3)。

15.5 (1)から(3)の反応について反応式を書け。

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 錯体は、活性炭素触媒の存在下、空気を塩化コバルト(II)と塩化アンモニウムのアンモニア水溶液に吹き込むことで調製される。(訳注：この反応が反応(4)である。)

15.6 (4)の反応について反応式を書け。

15.7 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 錯体の慣用名はルテオクロライドである。ルテオクロライドは近紫外・可視光域において、2つの吸収バンドを $21,050\text{ cm}^{-1}$ と $29,400\text{ cm}^{-1}$ に持つ。錯体の色を予測せよ。また、錯体の色と慣用名の間に関係を見つけよ。

15.8 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 錯体が低スピン、反磁性である一方で、 $\text{K}_3[\text{CoF}_6]$ 錯体が高スピン、常磁性である理由を説明せよ。

d^6 配置を持つ高スピン錯体は、 d^1 配置を持つ高スピン錯体と似たスペクトルを示す。また、 $[\text{CoF}_6]^{3-}$ イオンは細長い八面体形である。

15.9 励起されたとき、錯体全体のスピンの変化しないとして、基底状態および励起状態における(訳注： $[\text{CoF}_6]^{3-}$ の)電子配置を書け。

15.10 これらの励起に対応する吸収バンドの波数は $11,400\text{ cm}^{-1}$ と $14,500\text{ cm}^{-1}$ である。 $[\text{CoF}_6]^{3-}$ イオンの色を予測せよ。