

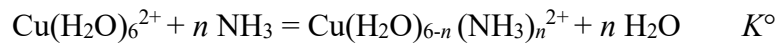
問題 22 銅(II)錯体の構造に関する研究

化学量論と分子式

錯体の化学量論は様々な手法で決定できる。その一つがジョブプロット法(連続変化法としても知られる)である。この手法を用いてアンミンアqua銅(II)錯体 **Z** の化学式を決定してみよう。

1. 硫酸銅(CuSO_4)水溶液は青色である。溶液の色の原因となる錯体の化学式とその錯体の吸収波長 λ_1 の近似値を書け。

水中でのヘキサアqua銅錯体とアンモニアの反応を考える。平衡定数を K° とする。 n 分子のアンモニア配位子が1分子の金属イオンの配位場の水を置換したとする。この際、反応式は以下ようになる。



硫酸銅水溶液(濃度 $c_0 = 0.044 \text{ mol L}^{-1}$)とアンモニア水($c_0 = 0.044 \text{ mol L}^{-1}$)、および 2.0 g の硝酸アンモニウム NH_4NO_3 を混合して以下の溶液を調製した。それぞれの溶液について、波長 λ_1 における吸光度を測定した。ブランク溶液には NH_4NO_3 水溶液を用いた。

溶液	1	2	3	4	5	6
Cu^{2+} : x mL	2.50	3.00	3.50	3.75	4.00	4.25
NH_3 : $(20-x)$ mL	17.50	17.00	16.50	16.25	16.00	15.75
A	0.224	0.262	0.305	0.327	0.329	0.326
溶液	7	8	9	10	11	12
Cu^{2+} : x mL	4.50	5.00	5.50	6.00	12.0	20.0
NH_3 : $(20-x)$ mL	15.50	15.00	14.50	14.00	8.00	0.00
A	0.319	0.309	0.295	0.275	0.134	0.080

2. 波長 λ_1 におけるアンモニアと硫酸イオンの吸光度が無視できる場合、補正された吸光度 A' が以下のように書けることを示せ。(訳注: 補正された吸光度とは、ここでは溶液の吸光度から Cu^{2+} の寄与を除いて、錯体 **Z** の寄与のみになるよう補正した吸光度を指す。この問いは右側の等号が成り立つことを示すことを要求している。)

$$A' = A - x/20 A_{12} = (\epsilon_Z - \epsilon_{\text{Cu}}) \times [\text{Z}] \times l$$

ただし、 A_{12} は溶液 **12** の吸光度、 ϵ_Z はアンミンアqua銅(II)錯体 **Z** のモル吸光係数、 ϵ_{Cu} は遊離した銅イオンのモル吸光係数、 $[\text{Z}]$ はアンミンアqua銅(II)錯体 **Z** の濃度、 l はセルの光路長である。

3. 補正された吸光度 A' を x に対してプロットせよ。

- 銅イオンが制限物質である場合について、補正された吸光度 A' を x について求めよ(訳注:小問 2 の式と異なり、 x のみを変数とする式で答えよ)。
- 配位子が制限物質である場合について、補正された吸光度 A' を x について求めよ(訳注:小問 2 の式と異なり、 x のみを変数とする式で答えよ)
- 小問 4,5 で求めた 2 つの直線の交点における x の値が $x_{\max} = 20/(1+n)$ であることを示せ。
- アンミンアクア銅(II)錯体 Z の分子式を推定せよ。

錯体の電子的性質の研究

- 銅まわりの配位子が正八面体形に配置していると仮定して、 d 軌道電子のエネルギー準位を下からエネルギーの低い順に描いて電子を埋めよ(訳注:以下、この図を d 軌道準位図とする)。
- マンガン(II)イオンを銅(II)イオンの代わりに用いた場合 ($\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 錯体) の d 軌道準位図を描いて電子を埋めよ。この錯体のスピンの最大値を答えよ。
- シアニド配位子を水配位子の代わりに用いた場合 ($\text{Mn}(\text{CN})_6^{4-}$ 錯体) の d 軌道準位図を描いて電子を埋めよ。この錯体のスピンの最大値を答えよ。
- 小問 1 で取り上げた変換で水がアンモニアに置換された際の、銅(II)錯体の電子のエネルギー準位の上昇を矢印を用いて図示せよ。置換が起こる配位子は z 軸上にとること。