

- (1) 1 mol の NaCl 結晶におけるイオン間のポテンシャルエネルギーは、

$$U = -N_A \left(\frac{Me^2}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{Be^2}{r^n} \right) \quad \text{①}$$

で与えられる。ここで、 N_A はアボガドロ定数、 e は電気素量、 ϵ_0 は真空の誘電率、 r はイオン間距離、 n はボルン指数、 B はイオン間の反発力を反映する定数である。また、 M はマーデルング定数であり、NaCl では、

$$M = 6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - 3 + \dots \quad \text{②}$$

という級数で表される。

- 1) ①式を用いて、NaCl 結晶の 1 mol あたりの格子エネルギーが、

$$U_{\text{lat}} = \frac{N_A M e^2}{4\pi\epsilon_0 r_e} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

となることを導け。ただし、 r_e は Na^+ と Cl^- の平衡イオン間距離である。

- 2) NaCl 結晶の構造を描き、結晶構造において一つの Na^+ とその最近接から第 3 近接までのイオンとのクーロン力を考えることにより、②式の級数の第 3 項までを導け。

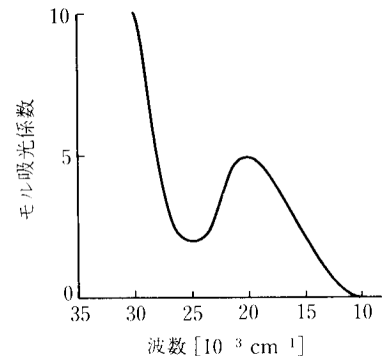
ヒント：1)
自然界では U 最小が実現される。
したがって題意については、①で $dU/dr = 0$ を解く。このときの r が r_e である。

- (2) Al^{3+} とハロゲン化物イオンからなる錯体の安定性は、 $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ であるのに対し、 Ag^+ とハロゲン化物イオンからなる錯体の安定性は、 $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$ である。

- 1) HSAB の概念に基づいてこれを説明せよ。
2) $\text{Li}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Cu}^+, \text{Cd}^{2+}$ はそれぞれどちらの傾向を示すか、予想せよ。

- (3) 【例題 8・4】 $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ の吸収極大波長 (nm および Å) と配位子場分裂エネルギー (kJ mol^{-1}) を求めよ。

$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ の可視吸収スペクトルを右図に示す。



- (4) 電子スペクトル (紫外可視吸収スペクトル) を測定すると、 Cu^{2+} 錯体は可視部領域に吸収を示すのに、 Cu^+ 錯体ではこの領域に吸収帯がみられないのはなぜか。

- (5) 8・2* 次の金属イオンが高スピン型の八面体形と四面体形錯体をつくるとき、両者の配位子場安定化エネルギーの差を計算せよ。ただし、 $\Delta_t = (4/9)\Delta_o$ とする。

(1) Cr^{2+} , (2) Mn^{2+} , (3) Fe^{2+}

- (6) 8・3 (1) $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, (2) $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, (3) CoF_6^{3-} , (4) $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, (5) $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, (6) $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ の Δ_o およびスピン対形成に必要なエネルギー B は表 8・2 のとおりである。それぞれの錯体のスピン状態を示せ。

表 8・2 Δ_o と B の値

	$\Delta_o [\text{cm}^{-1}]$	$B [\text{cm}^{-1}]$		$\Delta_o [\text{cm}^{-1}]$	$B [\text{cm}^{-1}]$
$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	13900	23500	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	23000	21000
$\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	7800	25500	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	33000	17600
CoF_6^{3-}	13000	21000	$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	9300	22500

- (7) 8・7 弱い結晶場錯体 CoCl_6^{3-} と強い結晶場錯体 $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ の電子配置を示せ。

- (8) 高スピンの Mn^{2+} は理想的に近い正八面体構造をとりやすいが、高スピン Mn^{3+} は軸方向に変形 (延伸または圧縮) していることが多い。なぜか。

(9) 次の語句を説明せよ。

(1) 分光化学系列 (2) キレート配位子 (3) d^2sp^3 混成 (4) dsp^2 混成 (5) 逆配位 (逆供与)

【編入試験から】

第四周期元素のうち、K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn の原子番号は順に 19 から 30 である。d-d 遷移は遷移金属化合物の発色原因の一つであり、例えば、 $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ は緑色、 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ は青色である。陰イオンが SO_4^{2-} や ClO_4^- のように配位能の弱い場合には、水溶液や水和結晶中で、水分子が金属イオンに配位していることが多い。遷移金属錯体の中には、溶媒や温度により色が変化するものがある。次の実験 A および B について、以下の問いに答えよ。

実験 A: いくつかの Co^{3+} 八面体錯体を合成し、それらの希薄な水溶液を調製して、可視吸収スペクトルの吸収極大を比較した。吸収極大が短波長側に現れやすい順に配位子を並べると、次のようになった。



実験 B: 無色の $Fe(ClO_4)_3 \cdot nH_2O$ (n は不定比を意味する) を水に溶かしても無色のままであったが、アセトニトリル (CH_3CN) に溶かすと、赤色を呈した。

- 1) $1s^2...$ という記述法に従って、O 原子および Ni^{2+} イオンの基底電子配置を記せ。
- 2) $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ と $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ は無色である。d 軌道上の電子数に着目して、その理由を述べよ。
- 3) $Fe(ClO_4)_3 \cdot nH_2O$ はほとんど無色である。フント則に基づいて、その理由を述べよ。
- 4) 実験 A で得られた序列は、一般に何と呼ばれるか。また、この序列と配位子場分裂の大きさとの関係を説明せよ。
- 5) $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$ の立体異性体は何通りあるか、構造式を描いて答えよ。
- 6) $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ は平面四配位構造である。六配位正八面体構造であるより安定であることの理由を述べよ。
- 7) 実験 B で、着色した原因を説明せよ。赤色であることを説明する必要はなく、有色であることの理由を定性的に述べるだけでよい。

【補足：色の話】

錯化合物の d-d 遷移は、結晶場分裂 (配位子場分裂) の幅に関する直接的な情報を与えるので重要である。5 種の d 軌道は互いに直交しているためこれは本来禁制遷移である。硫酸銅結晶などを見た経験があるなら、裏が透けて見えるくらい透明度を持つことに気づいたことだろう。吸収係数 ϵ が小さい。スピン禁制になるとさらに小さい。

ところが顔料と呼ばれるものの中には遷移金属錯体が多く知られている。たとえば濃紺のフタロシアニン銅(II)などであり、この吸収係数はかなり大きい。

錯化合物の光吸収の要因は d-d 遷移以外にも数多くあり、たとえば配位子のみによる吸収帯が存在しても、スペクトルにはそれが重畳して描かれる。

重要な遷移は CT (charge transfer; 電荷移動) 吸収である。ligand-to-metal CT (LMCT) と metal-to-ligand CT (MLCT) がある。フェナントロリン鉄(II)の茶色は MLCT である。意味は文字通り、1 電子の飛び移りである。

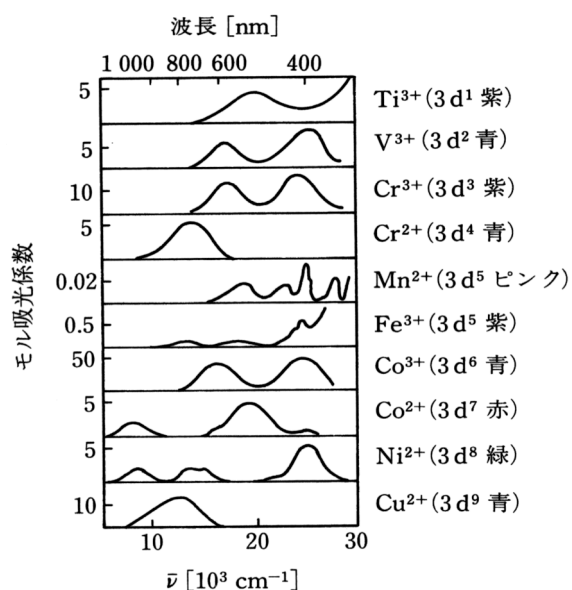


図 11・13 遷移金属イオンのアコ錯体 $[M(H_2O)_6]^{n+}$ の吸収スペクトル [日本分析化学会編, ふんせき, 1978, 363]