

「錯体化学-2」講義ノート
 テキストは「基礎無機化学 I・II」のテキスト 9 章+α

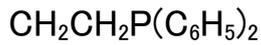
第 13 週

9-8-4 L による錯体の立体構造の歪(ひず、ゆが)み・・・続き

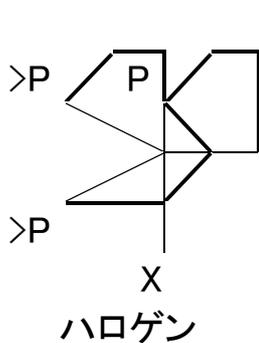
例1 エチレンジアミン・・・配位構造は維持



ca. 85° ⇒ 理想的六配位八面体型構造(90°)からのズレ



例2 P-CH₂CH₂P(C₆H₅)₂: 三脚型四座 L(下図の太線)・・・配位構造を制御



六配位八面体型 ×バツ

参考データ

中心の

size

P<	M ^{II} =	P(III) 0.44 Å (6 配位)
	Co、Ni	N(III) 0.16 Å (6 配位)

五配位三脚両錐型 ○マル

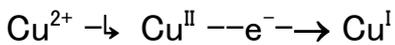
└左図の細い線

例3 Cu(I)錯体

Cu(I): d¹⁰ 電子配置 ⇒ 四配位四面体型構造の傾向大
 一方、

Cu(II): d⁹ 電子配置 ⇒ 四配位平面型構造の傾向大

よって、四面体型 L との反応は



(平面)

(四面体)

・・・紙面の手前への結合。他は紙面上の・・・

構造変化を阻害

結果、

Cu(I)と立体的にかさばる L の組み合わせ ⇒ Cu(I)四面体錯体を安定化

↓

3d → 4s の電子遷移・・・発光強度を増大

or L の π* 軌道への励起により

『講義ノート 完』

2020(R2)年度「錯体化学-2」課題

提出締め切り: 2020年8月17日(月)

解答する問題: 演習問題 C5 と C7、C8 の 3 題。

提出場所: 工藤の email address 宛、PDF or MS Word ファイルで送信。

注意: レポートの文字等は明瞭に記述すること(鉛筆書きは避ける)。画像での送信は、背景が暗くならないよう注意。

下線の 2 項目の程度によっては、採点できない可能性も。

学生証番号と氏名の記入は忘れずに。

演習問題 C5

Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Zn^{2+} のイオンと OH^- との 25°C 、水中での錯生成定数 (β_1) として、それぞれ $\log \beta_1 = 10.05$ 、 11.17 、 4.50 、 5.04 の値が示されている。これらの値から各 $[\text{M}(\text{OH}_2)_6]^{n+}$ 錯体 ($n = 2, 3$) の酸解離指数 ($\text{p}K_a$)^注 を求めよ。ただし、水のイオン積を $10^{-14.00}$ (mol/L)² とする。

注 例えば、 Fe^{2+} についての定義は、 $K_a = [\text{Fe}(\text{OH}_2)_5\text{OH}^+][\text{H}^+]/[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6^{2+}]$ (or $[\text{FeOH}^+][\text{H}^+]/[\text{Fe}^{2+}]$ 表記も可)。

演習問題 C6

反応式(付 4)を基に、各過程(電極反応)に対する Nernst 式を立て、均化定数の式(付 6)を誘導せよ。

演習問題 C7

クラウンエーテルとポルフィリン・フタロシアニンについて、(1)構造と(2)配位原子、(3)金属イオンとの反応性、の特徴をそれぞれ述べよ。また、後者の二つの四座配位子について、(4)骨格の機能や(5)用途を述べよ。

なお、項目(1)～(3)については、ポルフィリンとフタロシアニンを一つのグループとして答えよ。

演習問題 C8

Cu(I) 錯体は発光性のものが多い。しかし、 Cu(I) に 1,10-フェナントロリン(phen)が 2 個配位した錯体(錯体 A)は極めて弱い発光しか示さない。これに対し、2,9-ジメチル phen が 2 個配位した Cu(I) 錯体(錯体 B)の発光は強い。両錯体に発光性の違いが生じる理由を推定し、述べよ。

ただし、電子励起による構造変化のより小さい方が、発光は有利である(強い) [前提 1]。