

— ← ホチキス止め → — ← ホチキス止め → —

化学グランプリ 2014

二次選考

レポート冊子表紙

主催

日本化学会

「夢・化学 - 21」委員会

共催

科学技術振興機構（JST）

東北大学大学院理学研究科

東北大学大学院工学研究科

東北大学高度教養教育・学生支援機構

宮城教育大学

高等学校文化連盟全国自然科学専門部

参加番号

氏名

1. 金属錯体の組成を決定する

問1 二座のキレート配位子であるグリシナトイオンは、金属にどのように配位するであろうか。配位子と金属が 1:1 であるときの配位結合の様子を図示せよ。図2はエチレンジアミンと金属 (M) との配位結合の様子を示す。これを参考にして、配位結合を点線で示し、配位子の中のどの原子が金属に配位結合しているのかを明らかにすること。

参加番号

氏名

問2 試験管番号、それぞれの調製に使用した溶液の体積、測定された吸光度を記録し、金属イオン (M) と配位子 (L) の混合比 $[L]/([M]+[L])$ に対する吸光度のグラフを作成せよ。グラフの作成のしかたは、図3を参考にして、実線で示したグラフの縦軸と横軸には、目盛や数値などがわかるように記入すること。

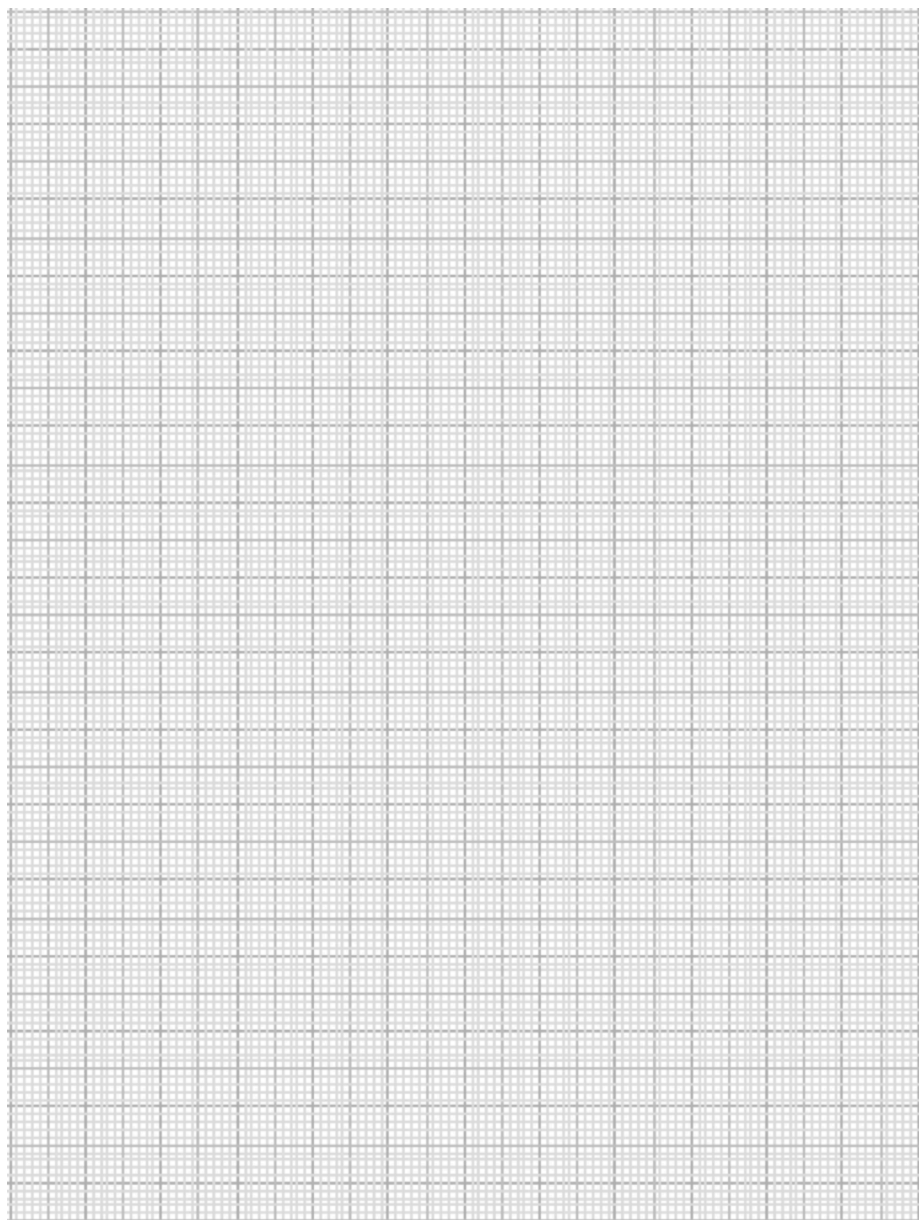


図 金属イオン (M) と配位子 (L) の混合比 $[L]/([M]+[L])$ に対する吸光度

参加番号

氏名

- 問3 実験データから、硫酸銅（Ⅱ）とグリシンナトリウムのモル吸光係数をそれぞれ求め、単位とともに答えよ。なお、今回の実験で用いたセルの光路長はすべて 1.00 cm であり、硫酸銅（Ⅱ）水溶液とグリシンナトリウム水溶液は、どちらも $0.0500 \text{ mol L}^{-1}$ として計算せよ。

- 問4 硫酸銅（Ⅱ）とグリシンナトリウムを混合すると、反応が完全に進行して銅原子 1 個に対してグリシン n 個が結合した錯体のみが生成するものと仮定して、問2で測定値をプロットして得たグラフが計算上ではどのようなものになるかを考える。

0.05 mol L^{-1} 硫酸銅（Ⅱ）水溶液と 0.05 mol L^{-1} グリシンナトリウム水溶液を混合して得られる溶液の吸光度を A 、2 種類の水溶液の混合比 $[L]/([M]+[L])$ を x 、硫酸銅、グリシンナトリウム、グリシナト銅（Ⅱ）錯体のモル吸光係数をそれぞれ ϵ_M 、 ϵ_L 、 ϵ_{ML} として、 A を x の関数として表す式をかけ。 x の範囲ごとに複数の式で表してもよい。

参加番号

氏名

問5 問2のグラフより、グリシナト銅（Ⅱ）錯体の組成を決定することができる。次の問に答えよ。

- (1) 銅原子1個に対して何個のグリシンが結合した錯体が生成したかを決定せよ。また、その決定の過程を説明せよ。

- (2) 未知の有機化合物の構造を決定するために、炭素、水素、酸素および窒素などの主要構成元素を定量して、化合物に対する含有量を求める元素分析を最初に行うことが多い。それと同様に、金属錯体でも元素分析を行うことがある。錯体中の炭素、水素、窒素の含有量を質量百分率（%）でそれぞれ求めよ。計算の過程も示すこと。

参加番号

氏名

2. グリシナト銅（Ⅱ）錯体の合成

問6 この錯体合成では、金属イオンと配位子の物質量の比率が、**実験1**で決定した錯体の組成と同じになるような量を用いている。硫酸銅（Ⅱ）五水和物 0.25 g に対して、グリシンは何グラム必要かを算出せよ。計算の過程も示すこと。

問7 実験操作(1)～(3)の中で、様々な銅（Ⅱ）錯体が生成している。次の問に答えよ。

(1) 実験操作(2)の下線部 a の色が生じる原因となっている錯体は何か。立体構造がわかるように図示せよ。

(2) 実験操作(2)と(3)において、硫酸銅（Ⅱ）水溶液にアンモニア水を加えたのちに水酸化ナトリウムを加えた。このときに起こった水溶液の変化の様子を詳しく述べ、それぞれどのような化学変化が起こっているか、化学反応式を示して説明せよ。

参加番号

氏名

問 8 グリシナト銅(Ⅱ) 錯体の吸収極大の波長が 650 nm であることより、吸収スペクトルと d 軌道のエネルギー準位の分裂について考察してみよう。次の問に答えよ。

- (1) 物質と光との関係を議論するときには、1 つの波の距離である波長のかわりに、 cm^{-1} を単位とした波数を用いることがある。波数とは、単位距離の間にある波の数である。波長 650 nm を波数に換算し、 cm^{-1} を単位として答えよ。計算の過程も示すこと。

- (2) グリシナト銅(Ⅱ) イオンにおける d 軌道のエネルギー準位の分裂の大きさ ΔE を見積もりたい。 kJ mol^{-1} を単位として ΔE を算出せよ。計算の過程も示すこと。

問 9 分光化学系列を用いて、硫酸銅(Ⅱ) (水溶液中ではアクア錯体 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ となっている) と下線部 a の濃青色溶液の錯体、グリシナト銅(Ⅱ) 錯体の色の違いを考えてみよう。グリシナト銅(Ⅱ) 錯体に比べて、アクア錯体 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ と下線部 a の濃青色溶液の錯体の可視光の吸収極大の波長は長い、それとも短いかを予想せよ。また、その予想の根拠を説明せよ。

参加番号

氏名

3. グリシナト銅（Ⅱ）錯体の性質と構造

問 1 0 肉眼や顕微鏡による観察によって、錯体 A と錯体 B の 2 つの結晶がどのように違うのかを説明せよ。スケッチをしたり、そのスケッチをもとに説明したりしてもよい。

参加番号

氏名

問 1 1 **実験 3-2** の観察結果を詳しく述べ、錯体 A と錯体 B の結晶のうち、溶解度が大きいのはどちらの錯体か、説明せよ。図を示してもよい。

問 1 2 問 1 1 の解答より、錯体 A と錯体 B の構造を推定し、図を示して理由を説明せよ。ただし、錯体 A と錯体 B の配位数と立体構造は同じであり、錯体中の銅（Ⅱ）イオンにはグリシナトイオンのみが配位しているものとする。また、これらの錯体は、錯体 1 つの中に金属が 1 つのみ含まれる単核錯体であるとする。

参加番号

氏名

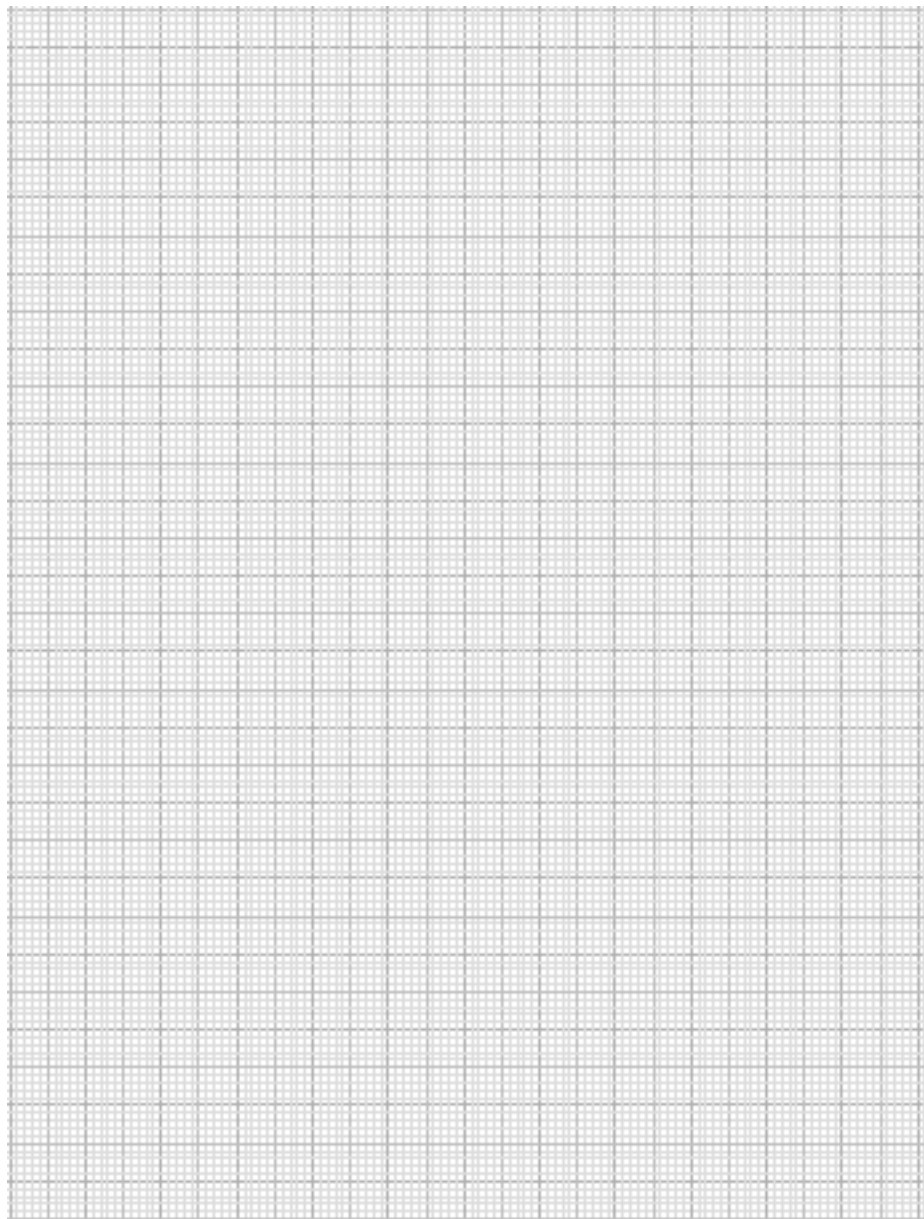
問 1 3 錯体 A と錯体 B は、問 1 2 で解答した構造のほかに、別の立体構造の可能性がある。その錯体の構造がどのようなものか、説明せよ。ただし、この場合でも、錯体の組成と配位数は錯体 A および錯体 B と同じで、グリシナトイオンのみが配位した単核錯体であるとする。図を示してもよい。

問 1 4 問 1 3 で解答した立体構造の錯体には、異性体が存在するか。また、もし存在するとしたら、それらはどのような種類の異性体か。図を示して説明せよ。

参加番号

氏名

(下書き用紙)



参加番号	氏名
------	----

(下書き用紙)

参加番号	氏名
------	----

(下書き用紙)