



化学グランプリ 2014

二次選考問題

2014年8月22日(金)

時間：13：00～17：00(240分)

問題は、この表紙を含めて17ページあります。落丁や不明瞭な印刷があれば、直ぐに申し出てください。

一次選考で選ばれた諸君が世界に羽ばたくためには、柔軟な思考力と実験を通しての鋭い観察力が必要です。二次選考で少しでも多くの知見を身につけてもらうことを願っています。

試験開始の合図までの間、以下の注意事項および3ページ目の実験上の注意事項を必ず読むこと。

#### 手順および注意

1. 13：00の開始の合図で始め、17：00の終了の合図で実験・レポートの作成を終え、レポートを提出すること。その後、15分程度で後片付けを行う。
2. 実験操作や実験室でのマナー等、監督者の指示に従わない場合は実験室から退去させることがある。この場合、二次選考の得点は0点となる。
3. 実験とレポート作成は同時に進めても構わない。全体を合わせて4時間(13：00～17：00)になるように各自時間を配分すること。
4. 問題冊子の表紙とレポート冊子の各ページに、参加番号と氏名を記入すること。
5. 実験の経過・結果は、鉛筆またはシャープペンを用いて記録すること。レポート冊子を破損・汚損しても交換は行わないので注意して記入すること。
6. 途中で気分が悪くなった場合やトイレに行きたくなくなった場合には、監督者に申し出ること。
7. 問題冊子は各自持ち帰ること。

参加番号		氏名	
------	--	----	--

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



—このページは白紙—

## 実験上の注意事項

1. 実験室で実験を行うときは、実験用保護メガネ、手袋、白衣を必ず着用すること（保護メガネはメガネの上から着用可能）。手袋の大きさが合わない場合は、監督者に申し出ること。また、手袋が使用できなくなった場合も、監督者に申し出ること。
2. 実験は各自で行うこと。他の人の実験操作を参考にしてはならない。
3. 開始の合図の後、まず試薬と器具一覧表を参照し、必要なものが揃っているかを確認すること。不足のあるものは、監督者に申し出て補充を受けること。
4. 試薬と器具を確認後、問題文の全体をよく読み、実験や課題の内容を確認し、時間配分をよく考えて取り組むこと。
5. 原則として、用意された試薬や器具などは与えられた量の中で実験すること。もし不足した場合には、監督者に申し出て補充することができるが、減点の対象となるので、注意すること。ただし、蒸留水とメタノールは、減点の対象としない。また、30 mL 滴下瓶の蒸留水が不足した場合には、洗浄瓶から補充してもよい。
6. ガラス器具等を破損した場合、破損による思わぬ怪我の可能性があるので、破損した器具の処理は各自で行ってはならない。必ず監督者に申し出た上で処理をしてもらうこと。

## 実験に必要な試薬類と器具類 一覧表

### 試薬類

試薬名	内容量	容器	数量	使用
0.05 mol L <sup>-1</sup> 硫酸銅 (II) 水溶液	30 mL	50 mL 試料瓶	1	実験 1
0.05 mol L <sup>-1</sup> グリシンナトリウム水溶液	30 mL	50 mL 試料瓶	1	実験 1
硫酸銅 (II) 五水和物	0.25 g	20 mL サンプル瓶	1	実験 2-1
グリシン		10 mL サンプル瓶	1	実験 2-1
蒸留水	30 mL	30 mL 滴下瓶	1	実験 2-1、2-2、3-2
	500 mL	500 mL 洗浄瓶	1	後片付けなど
3 mol L <sup>-1</sup> アンモニア水	10 mL	30 mL 滴下瓶	1	実験 2-1
2 mol L <sup>-1</sup> 水酸化ナトリウム水溶液	10 mL	30 mL 滴下瓶	1	実験 2-1
メタノール	15 mL	30 mL 滴下瓶	1	実験 2-1

### 器具類

器具名	規格	数量	使用
メスピペット	5 mL	2	実験 1
安全ピペッター		1	実験 1
試験管 (①～⑨)	10 mL	9	実験 1
ラベルシール		1	実験 1、2-1、2-2
試験管立て		1	実験 1
分光セル		9	実験 1
スポイト (小)		9	実験 1
セルホルダー		1	実験 1
測定カード		1	実験 1
油性ペン		1	実験 1
定規		1	実験 1
スポイト (大)		2	実験 2-1 (青)、2-2 (赤)
広口試料瓶	250 mL	1	実験 2-1、後片付け
シャーレ		2	実験 2-1 (青)、2-2 (赤)
ミクロスパーテル		2	実験 2-1 (青)、2-2 (赤)
スライドグラス		2	実験 2-1 (青)、2-2 (赤)
ろ紙	90 mm	14	実験 2-1、2-2
ジッパー付きポリ袋		2	実験 2-1 (青)、2-2 (赤)
サンプル瓶	10 mL	2	実験 2-1 (青)、2-2 (赤)
ねじ口試験管		1	実験 2-2
ビーカー	200 mL	1	実験 2-2
軍手		1	実験 2-2
コンパクト光学顕微鏡 (LED ライト付き)		1	実験 3-1
キムワイブ		1	実験 3-1

### 共通

器具名	使用
吸光光度計	実験 1
加熱浴	実験 2-2

必要があれば、下記の数値を用いること。

原子量：

H: 1.0、C: 12.0、N: 14.0、O: 16.0、S: 32.1、Cu: 63.5

アボガドロ定数 ( $N_A$ ) :  $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

$1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$

## 金属錯体の合成と構造

### はじめに

化学グランプリ一次選考では、金属錯体の構造や性質、利用法などについての出題があった。金属錯体とは、配位子である分子またはイオンが、金属に非共有電子対を与えて配位結合が生じることによってできる化合物である。多種多様な金属錯体の構造と性質は、金属の種類や酸化数、配位子の構造や金属に対して配位する数（配座数）による。同じ配位子による錯体でも、金属の種類や酸化数が違えば、全く異なる構造や性質を持つ。さらに、同じ配位子と金属の組み合わせの錯体でも、構造が異なる場合もある。

今回の化学グランプリ二次選考では、金属として銅（Ⅱ）イオン、配位子としてアミノ酸であるグリシン（ $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ）を用いて、実際に金属錯体を合成してみよう。その錯体では、銅（Ⅱ）イオンとグリシンの組成はどうなるだろうか。また、実際に錯体を結晶として取り出してみると、その結晶はどのような色や性質を持つのだろうか。さらに、同じ金属イオンと配位子の組み合わせでも、異なる構造の錯体が存在することがある。もう 1 つの錯体の結晶を取り出し、観察をして比較してみよう。これらの錯体の性質は、どのように異なるのだろうか。これらの実験を通して、金属錯体についての理解を深めよう。

グリシンと銅（Ⅱ）イオンより生成するグリシナト銅（Ⅱ）錯体には、グリシナトイオン（ $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ 、図 1）が配位子として含まれている。この錯体では、グリシナトイオン中の 2 つの原子で金属イオンに配位する。一般に、配位子中の配位原子数を配座数という。水（ $\text{H}_2\text{O}$ ）、アンモニア（ $\text{NH}_3$ ）、塩化物イオン（ $\text{Cl}^-$ ）などは配座数が 1 で、これらの配位子を単座配位子という。エチレンジアミン（ $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ）やグリシナトイオンなどは配座数が 2 で二座配位子である。二座以上の配位子を多座配位子という。多座配位子では、配位子中の複数の配位原子が同じ金属に配位できるものがあり、これをキレート配位子という。

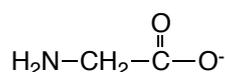


図 1 グリシナトイオンの構造式

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。

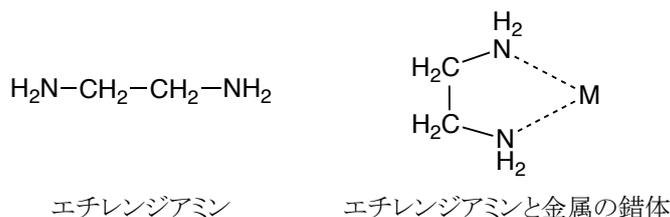


図 2 エチレンジアミンの金属錯体

## 1. 金属錯体の組成を決定する

化学グランプリ一次選考で金属錯体に関して出題された中に、錯体の水溶液の吸光度を利用して錯体の組成を求める問題があった。今日はこれを実際に行う。

吸光度とは光をどのくらい吸収するかを示す値で、吸収が無いときは0、吸収が大きいとき吸光度の値は大きくなる。光の波長ごとに吸光度を測定して、横軸に波長、縦軸に吸光度をプロットしたグラフを吸収スペクトルとよぶ。

図3に銅(II)イオンにグリシナトリウムを混合して生成したグリシナト銅(II)錯体の吸収スペクトルを示す。650 nm 付近に吸収極大波長があるが、これがどのような組成の錯体に由来するものかを調べよう。

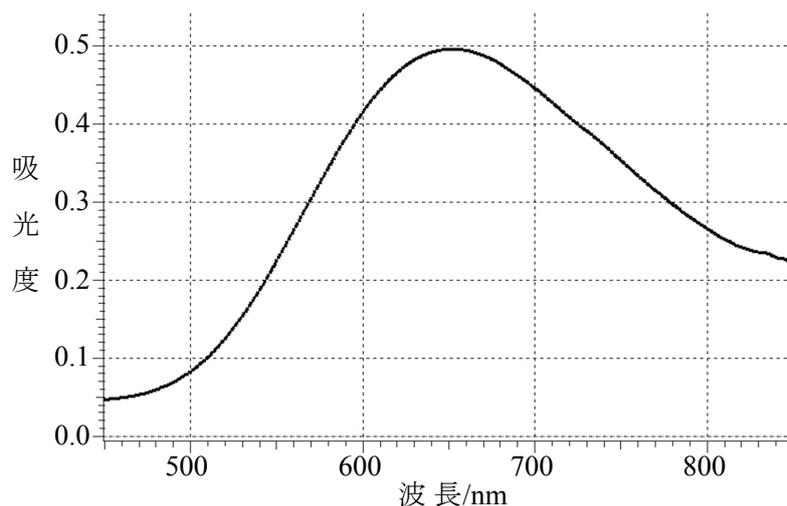


図3 グリシナト銅(II)錯体の吸収スペクトル

波長一定のとき、吸光度は、光を吸収する成分の濃度と、光が通過する距離(光路長)に比例する。すなわち、吸光度を  $A$ 、濃度を  $C$ 、光路長を  $L$  とすると、

$$A = k \times C \times L \quad (k \text{ は比例定数})$$

という式が成り立つ。これは **Bouguer-Lambert-Beer** の法則と呼ばれる。

この式の比例定数  $k$  の値は物質によって異なり、 $k$  が大きければ、同じ濃度でも光の吸収が大きな物質であることを意味する。逆に、光を吸収しない物質では  $k=0$  である。濃度の単位をモル濃度 ( $\text{mol L}^{-1}$ )、光路長の単位を  $\text{cm}$  とした場合の比例定数を「モル吸光係数」と呼び、通常は  $\epsilon$  という記号を使って示す。

また、ある波長の光を複数の成分が吸収する場合は、吸光度に足し算が成り立つ。例えば、2種類の成分  $a$ 、 $b$  があり、それぞれのモル吸光係数とモル濃度を  $\epsilon_a$ 、 $\epsilon_b$ 、 $[a]$ 、 $[b]$  とすると、溶液全体として測定される吸光度  $A$  は

$$A = (\epsilon_a \times [a] + \epsilon_b \times [b]) \times L$$

となる。

## 実験1: グリシナト銅(Ⅱ)錯体の組成の決定

0.05 mol L<sup>-1</sup> 硫酸銅(Ⅱ)水溶液と 0.05 mol L<sup>-1</sup> グリシナトリウム水溶液がある。この2種類の溶液を混合して、金属イオン(M)と配位子(L)の合計濃度([M]+[L])を一定として、配位子の濃度[L]が変化するような様々な溶液を調製し、それらの錯体の濃度、すなわち吸収極大波長での吸光度が最大となる混合比([L]/([M]+[L]))を求める。そして、その値から銅(Ⅱ)イオンに対して配位するグリシナトイオンの数を決定する。

### 試薬と器具

- 0.05 mol L<sup>-1</sup> 硫酸銅(Ⅱ)水溶液
- 0.05 mol L<sup>-1</sup> グリシナトリウム水溶液
- メスピペット 2本
- 安全ピペッター 1個
- 試験管 9本
- ラベルシール
- 試験管立て
- スポイト(小) 9本
- 分光セル 9個
- セルホルダー
- 測定カード
- 油性ペン
- 定規

### 実験方法(実験を始める前に: 実験用保護メガネ、手袋、白衣を着用すること)

- (1) ラベルシールに「①」と記入し、試験管に貼り付ける。これを②～⑨も同様に行う。
- (2) 硫酸銅(Ⅱ)水溶液とグリシナトリウム水溶液を、それぞれメスピペットと安全ピペッターを用いてはかり取り、(1)で準備した試験管に入れてよく振り混ぜる。まず、①～⑥の溶液をつくる。①と⑥は表1のとおり量とし、②～⑤は各自で量を考えて調製し、測定カードに記入する。

表1

番号	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨
硫酸銅(Ⅱ)水溶液 /mL	4.0					0			
グリシナトリウム水溶液 /mL	0					4.0			

- (3) 9個の分光セルの不透明な面に、油性ペンで①～⑨の番号を記入する。

<注意> 分光セルには、光が透過する透明な面と不透明な面がある。この透明な面に手を触れてはならない。セルを持つときは、不透明な面を持つこと。

- (4) ①～⑥の溶液を、スポイト(小)を用いて①～⑥の分光セルに約 3.5 mL ずつ入れる。6つの溶液があるので、スポイトや分光セルで互いに溶液が混ざらないようにすること。分光セルは、試験管の番号が小さい順に、セルホルダーの左から並べること。
- (5) ①～⑥の分光セルが入ったセルホルダーと測定カードを持ち、吸光光度計まで運ぶ。吸光光度計を操作する監督者の指示に従い、①～⑥の溶液の 650 nm での吸光度をそれぞれ測定し、測定カードに記入する。吸光光度計での測定は、問題別紙のとおりに行うこと。

(6) ①～⑥のデータについて検討した上で、錯体の組成に関して確実な結論が得られるよう、さらに 3 つの組成の溶液を試験管⑦～⑨に調製し、(4)～(5) の操作と同様に吸光度を測定する。この測定カードは解答冊子と一緒に提出すること。

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。

問 3 実験データから、硫酸銅 (II) とグリシナトリウムのも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。

$0.05 \text{ mol L}^{-1}$  硫酸銅 (II) 水溶液と  $0.05 \text{ mol L}^{-1}$  グリシ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、グリシナトリウム、グリシナト銅 (II) 錯体のもル吸光係数をそれぞれ  $\epsilon_M$ 、 $\epsilon_L$ 、 $\epsilon_{ML}$  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。

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。問 5 (1) で決定した組成の錯体を元素分析すると、どのような結果が得られるであろうか。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。

## 2. グリシナト銅（Ⅱ）錯体の合成

実験 1 で、650 nm 付近に吸収極大をもつグリシナト銅（Ⅱ）錯体（これを錯体 A とする）の組成を決定した。さらに、この錯体には同じ組成で異なる構造を持つ異性体が存在する。これを錯体 B とする。この 2 種類の錯体を実際に合成してみよう。

### 実験 2-1：グリシナト銅（Ⅱ）錯体 A の合成

硫酸銅（Ⅱ）五水和物の結晶から水酸化銅（Ⅱ）を生成させ、ここにグリシン水溶液を加えてグリシナト銅（Ⅱ）錯体 A を合成する。

#### 試薬と器具

- |                                    |                  |
|------------------------------------|------------------|
| ・硫酸銅（Ⅱ）五水和物（20 mL サンプル瓶入り）         | ・シャーレ（青）         |
| ・グリシン（10 mL サンプル瓶入り）               | ・ミクロスパーテル（青）     |
| ・蒸留水                               | ・スライドグラス（青）      |
| ・3 mol L <sup>-1</sup> アンモニア水      | ・ろ紙              |
| ・2 mol L <sup>-1</sup> 水酸化ナトリウム水溶液 | ・ジッパー付きポリ袋（錯体A用） |
| ・メタノール                             | ・ラベルシール          |
| ・スポイト（大、青）                         | ・サンプル瓶（青）        |
| ・広口試料瓶                             | ・ねじ口試験管          |

#### 実験操作（実験を始める前に：実験用保護メガネ、手袋、白衣を着用すること）

- (1) 0.25 g の硫酸銅（Ⅱ）五水和物が入っているサンプル瓶に、蒸留水を約 1 mL 加えてよく溶かす。
- (2) 3 mol L<sup>-1</sup> アンモニア水を少しずつ加えながらよく振り混ぜ、**a濃青色溶液**になるまでアンモニア水を加える。アンモニア水のおおいを直接かかないこと。
- (3) 2 mol L<sup>-1</sup> 水酸化ナトリウム水溶液を約 1 mL 加え、よく振り混ぜると淡青色沈殿が生じる。
- (4) 蒸留水 3 mL を加えてよく振り混ぜて静置し、沈殿が溶液の約半分まで沈むのを待つ。
- (5) 上澄み液をスポイト（大、青）で吸い出し、広口試料瓶に捨てる。
- (6) (4) と (5) の操作を2回繰り返し、淡青色沈殿をよく洗う。最後に広口試料瓶のふたを閉める。
- (7) グリシンが入っているサンプル瓶に、蒸留水を約 1.5 mL を加えて溶かす。
- (8) (6) の淡青色沈殿に (7) のグリシン溶液をスポイト（大、青）ですべて加えてよく振り混ぜる。
- (9) メタノールを約 2 mL 加えてよく振り混ぜて静置し、変化を観察する。結晶が新たに生成しなくなるまで静置すること。
- (10) シャーレ（青）にろ紙を5枚入れ、この上にスポイト（大、青）で (9) のサンプル瓶の中の反応溶液を滴下する。ろ紙にろ液が吸い取られ、結晶がろ紙の表面に残る。サンプル瓶に結晶が残る場合には、少量のメタノールを追加してすべての結晶を移すこと。
- (11) この結晶の一部を、ミクロスパーテルでスライドグラス（青）の上に静かにのせる。結晶の顕微鏡観察をあとで行うので、結晶が壊れないように注意して、結晶が重ならないようになるべく広げること。

- (12) 残りの結晶を、重ねた2枚のろ紙の上にミク로스パーテルで移して、さらに水分を除く。
- (13) (12) の結晶を、サンプル瓶（青）とジッパー付きポリ袋（錯体A用）にミク로스パーテルで1杯ずつ入れ、残りの結晶をねじ口試験管にすべて入れる。ジッパー付きポリ袋（錯体A用）は密閉し、ラベルシールに参加者番号を記入して袋に貼り付け、解答冊子と一緒に提出すること。

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。

これまで、硫酸銅（II）水溶液に様々な試薬を加えることにより、銅（II）錯体の美しい色を観察してきた。これらの錯体の色について考えてみよう。

化学グランプリ一次選考で説明したように、錯体が特徴的な色を示すのは、錯体がある特定の波長の可視光を吸収する性質があるからである。金属錯体に限らず、多くの着色物質には同様の性質がある。また、物質によって色が異なるのは、吸収する可視光の波長が異なるからであり、どのくらいの波長を吸収するかで、その着色物質が特徴づけられる。

これらの可視光の吸収は、電子が低いエネルギー準位の軌道 ( $E_1$ ) から高いエネルギー準位の軌道 ( $E_2$ ) に移る（電子遷移）ことによって生じる。この様子を図4に示す。○ は軌道に収容されている電子を表している。吸収波長のエネルギーは、この2つのエネルギー準位の差 ( $E_2 - E_1 = \Delta E$ ) に相当する。

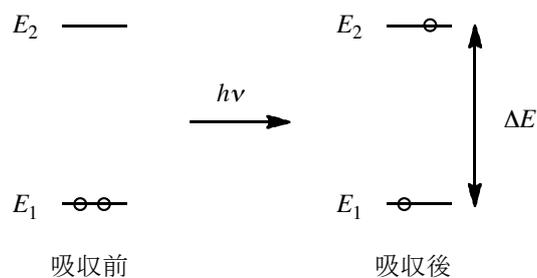


図4 可視光の吸収と電子遷移

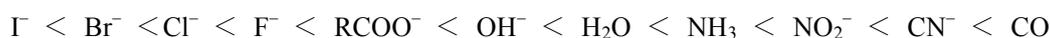
1 分子の着色物質が可視光を吸収するとき、その吸収波長と電子遷移のエネルギーは、

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

$h$ : プランク定数  $6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$   
 $c$ : 光速  $2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$   
 $\lambda$ : 波長  
 $\nu$ : 振動数

の式で関係づけられる。

図3のように、グリシナト銅(II)錯体には 650 nm 付近に吸収極大がある。この吸収の原因は、銅原子の 5 つの d 軌道が、錯体中では配位子との相互作用によってエネルギー準位が分裂し、この軌道の間で電子遷移が起こることによる。どのような配位子がどのくらいのエネルギー準位の分裂を起こす能力があるかを下に示す。これを分光化学系列という。右の配位子ほど、その錯体の d 軌道のエネルギー準位の分裂が大きくなる。下線部は配位原子を示す。



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、 $\text{cm}^{-1}$  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、 $\text{cm}^{-1}$  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  $\Delta E$  を見積もりたい。 $\text{kJ mol}^{-1}$  を単位として  $\Delta E$  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  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_m]^{2+}$  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  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_m]^{2+}$  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。

## 実験 2-2 : グリシナト銅 (Ⅱ) 錯体 B の合成

グリシナト銅 (Ⅱ) 錯体 A に少量の蒸留水を加えて加熱し、錯体 B を合成する。

### 試薬と器具

- ・ 蒸留水
- ・ ねじ口試験管
- ・ ビーカー
- ・ ラベルシール
- ・ 軍手
- ・ スポイト (大、赤)
- ・ シャーレ (赤)
- ・ ミクロスパーテル (赤)
- ・ ろ紙
- ・ サンプル瓶 (赤)
- ・ ジッパー付きポリ袋 (錯体 B 用)

### 実験操作 (実験を始める前に : 実験用保護メガネ、手袋、白衣を着用すること)

- (1) ラベルシールに参加者番号を記入し、錯体 A の入ったねじ口試験管の上部に貼り付ける。蒸留水を約 0.5 mL 入れ、ふたのねじ口を軽く閉めてふたをする。
- (2) ねじ口試験管をビーカーに入れ、所定の加熱浴まで運ぶ。この加熱浴の中に試験管を入れる。中の結晶が見えなくなるまで試験管を入れること。  
　　<注意> 加熱浴には、高温に熱した砂の中に金属製の試験管立てを入れている。この試験管立てにねじ口試験管を入れること。砂や試験管立てに直接触れないようにすること。
- (3) 試験管を 10 分間加熱する。各自の時計や実験室の壁掛け時計などで計測すること。
- (4) 軍手を着用し、加熱浴からねじ口試験管を取り出してビーカーに入れる。手袋の上から軍手を着用してよい。実験 2-1 で合成した錯体 A と比較し、結晶の色が異なるかどうかを確認せよ。もしも錯体 A と同じであれば、さらに加熱を続けるので、監督者に申し出ること。
- (5) ねじ口試験管を 10 分間放冷した後に、蒸留水を約 2 mL 加えてよくふり混ぜる。試験管の上部に結晶がこびりついているときは、ミクロスパーテルを使用すること。
- (6) シャーレ (赤) にろ紙を 5 枚入れ、この上にスポイト (大、赤) で試験管の中の反応溶液を滴下する。サンプル瓶に結晶が残る場合には、蒸留水を少量追加してすべての結晶を移すこと。
- (7) この結晶の一部を、ミクロスパーテルでスライドガラス (赤) の上に静かにのせる。結晶の顕微鏡観察をあとで行うので、結晶が壊れないように注意して、結晶が重ならないようになるべく広げること。
- (8) 残りの結晶を、重ねた 2 枚のろ紙の上にミクロスパーテルで移して、さらに水分を除く。
- (9) (8) の結晶をミクロスパーテルで 1 杯取り、サンプル瓶 (赤) に入れ、残りの結晶をジッパー付きポリ袋 (錯体 B 用) にすべて入れて密閉する。ラベルシールに参加者番号を記入して袋に貼り付け、これも解答冊子と一緒に提出すること。

### 3. グリシナト銅（Ⅱ）錯体の性質と構造

実験 2-1 で合成した錯体 A と実験 2-2 で合成した錯体 B は、同じ組成を持つが、構造が異なる異性体であることがわかっている。錯体 A と錯体 B の性質を比較しながら、それぞれどのような構造であるかを考えてみよう。

#### 実験 3-1：グリシナト銅（Ⅱ）錯体の観察

錯体 A と錯体 B の結晶を顕微鏡で観察し、どのような違いがあるか調べてみよう。

#### 試薬と器具

- ・コンパクト光学顕微鏡
- ・スライドグラス（青、赤）
- ・ミクロスパーテル（青、赤）

実験操作（実験を始める前に：顕微鏡で観察するときには、実験用保護メガネと手袋をはずしてもよい）

実験 2-1 と実験 2-2 で用意したスライドグラスの上に、コンパクト光学顕微鏡をのせて観察する。結晶が重なっていて見えにくい場合は、結晶を壊さないように注意しながら、ミクロスパーテルで広げる。

\*\*\*\*\*

《コンパクト光学顕微鏡の使い方》

- ① ZOOM と FOCUS のダイヤルが、図 5 の右図の矢印の方向に完全に回してあるかどうかを確認する。これが最も低倍率である拡大率 60 倍の状態である。
- ② 顕微鏡を直接プレパラートに乗せる。結晶が顕微鏡に付着しないように気をつけること。もし付着したら、キムワイプでふき取る。LED ライト電源スイッチを押してライトを点灯させ、FOCUS ダイヤルを回してピントを合わせる。
- ③ ZOOM ダイヤルを回すと、拡大率を 100 倍まで任意に調節することができる。ただし、FOCUS ダイヤルをその都度回して再調整すること。

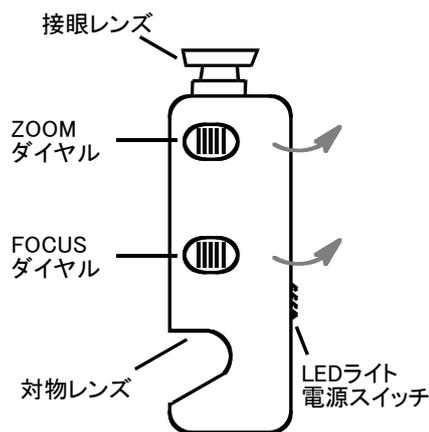


図 5 コンパクト光学顕微鏡

\*\*\*\*\*

問 10 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。

### 実験 3-2 : グリシナト銅 (II) 錯体の溶解度

錯体 A と錯体 B の結晶に蒸留水を加え、溶解度がどのように違うかを調べよう。

#### 試薬と器具

- ・ 錯体 A の入ったサンプル瓶 (青)
- ・ 錯体 B の入ったサンプル瓶 (赤)
- ・ 蒸留水

#### 実験操作 (実験を始める前に : 実験用保護メガネ、手袋、白衣を着用すること)

錯体 A の入ったサンプル瓶 (青) と錯体 B の入ったサンプル瓶 (赤) に、蒸留水を約 0.5 mL をそれぞれ加え、よく振り混ぜる。結晶が溶けるかどうかをよく観察し、もし両方に結晶が残っていたら、どちらか一方が溶けるまで、錯体 A と錯体 B に蒸留水を約 0.5 mL ずつ加えていく。2 つの錯体の結晶の溶け方や、結晶または溶液の色の違いなどを観察せよ。

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。

ここで、錯体の配位数と立体構造について考えてみよう。金属に結合している配位原子数を配位数といい、錯体では金属の種類や酸化数、配位子の配座数や立体構造などによって大きく変化する。また、同じ配位数でも立体構造が異なることもある。これまでに配位数が 2~12 の錯体が知られているが、銅や鉄、コバルト、ニッケルなどの第一遷移金属では、通常は 6 までであり、それ以上の配位数の錯体は少ない。2 から 6 までの配位数における錯体の立体構造の例を表 2 に示す。金属を ●、配位原子を ○ で表してある。

表 2 金属錯体の配位数と立体構造

配位数	立体構造		配位数	立体構造	
2	直線		5	三角両錐	
3	三角形		5	四角錐	
4	四面体		6	八面体	
4	正方形		6	三角柱	

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。

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はある。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。

問題は、以上です。

## 後片付けについて

試験終了後に、後片付けの時間が別に設けられています。試験で使用した器具や薬品類の持ち帰りは不正行為とみなします。

- 1) 試験管と分光セルの溶液は、廃液回収容器の広口試料瓶に捨ててください。
- 2) 1) の試験管と分光セルは、溶液を捨てた後に少量の蒸留水ですすぎ、すすいだ水も広口試料瓶に捨ててください。
- 3) 1) の試験管のうちの 1 本に蒸留水を半分入れ、硫酸銅（Ⅱ）水溶液をはかり取るのに使用したメスピペットを差し込み、蒸留水を吸い上げ、ピペットを試験管に差し込んだまま蒸留水を出して下さい。
- 4) 使用したスポイトも、3) と同様に蒸留水ですすぎ、このすすいだ水も、広口試料瓶に捨ててください。広口試料瓶は各自の実験台の上に置いてください。
- 5) 実験で使用したろ紙は、指定したゴミ袋に捨ててください。
- 6) 洗浄した器具類は、すべてカゴに入れておいてください。

## 最後に

- 7) 実験台に備え付けのぞうきんを使って、実験台の上を拭いてください。片付けが終わったら、着席して指示を待ってください。