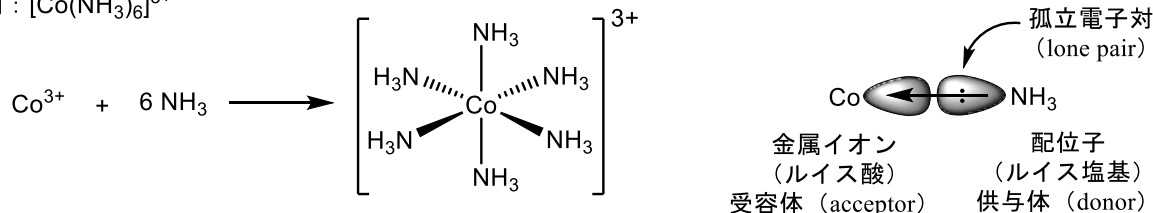


【金属錯体】

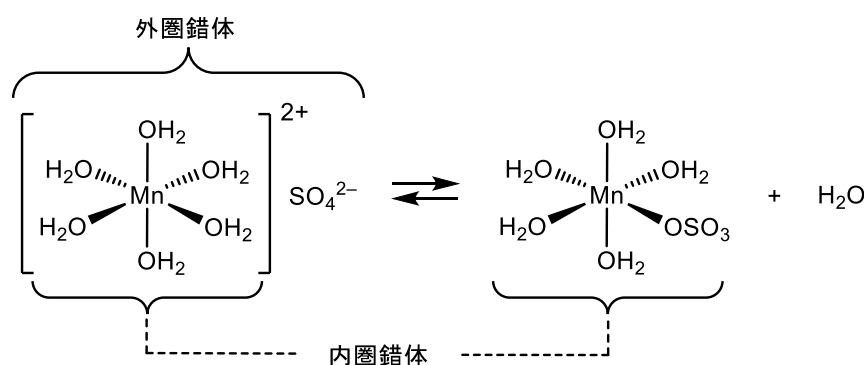
金属 (イオン) の周りに分子またはイオンが結合して形成する化学種を金属錯体 (metal complex) という。金属に結合した分子またはイオンを配位子 (ligand) と呼ぶ。下の例では、コバルトイオンに 6 つのアンモニア分子が配位子として結合している。配位子の孤立電子対を金属の空の軌道に供与することで形成したとみなせる結合を、配位結合 (coordination bond) あるいは σ 供与結合 (σ dative bond) という。

例: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$



金属に直接結合している配位原子の数、あるいは金属が提供する配位座の数を配位数 (coordination number) という。例えば、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ の配位数は 6 である。

配位子が中心金属に直接結合して生成する錯体を内圏錯体 (inner-sphere complex) という。内圏錯体を形成している配位子が存在する領域を第一配位圏 (primary coordination sphere) と呼ぶ。内圏錯体は、対イオンや溶媒分子と静電相互作用などによって外圏錯体 (outer-sphere complex) を形成する。



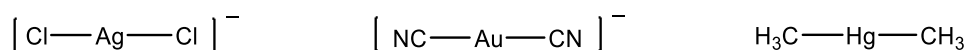
【配位数と構造】

金属錯体の配位数は 2~12 の広範囲に及ぶ。それぞれの配位数の錯体について、代表的な構造とその対称性を理解し、化合物の例を調べておこう。d-ブロック金属 (第 4, 第 5 周期の 3~12 族と第 6 周期の 4~12 族) では配位数 4, 5, 6 の錯体が多く見られ、それらの構造は金属酵素の活性中心としても重要である。中心金属の原子半径やイオン半径が大きい場合 (f-ブロック金属など) は高配位数になり、かさ高い配位子では低配位数になる傾向がある。中心金属の電子配置や、配位子と金属の多重結合性により配位数が制限されることもある。

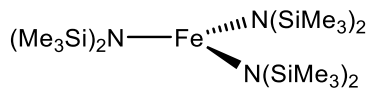
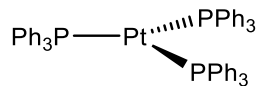
○低配位数の錯体 (配位数 2, 3)

(a) 配位数 2 … 直線 (linear)、 $[\text{ML}_2]$ の点群*: $D_{\infty h}$

※ M は金属、L は配位子を表す。点群については後述の「分子の対称性」で学ぶ。

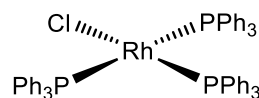
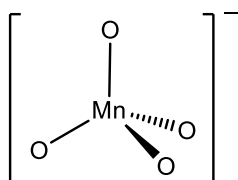
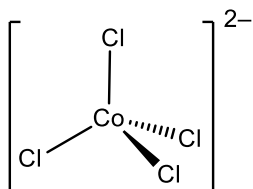


(b) 配位数 3 … 三角形 (triangular)、 $[\text{ML}_3]$ の点群： D_{3h}

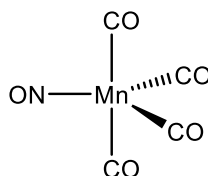
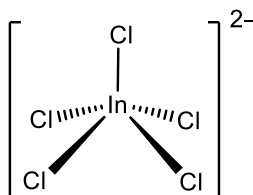


○中配位数の錯体 (配位数 4~6)

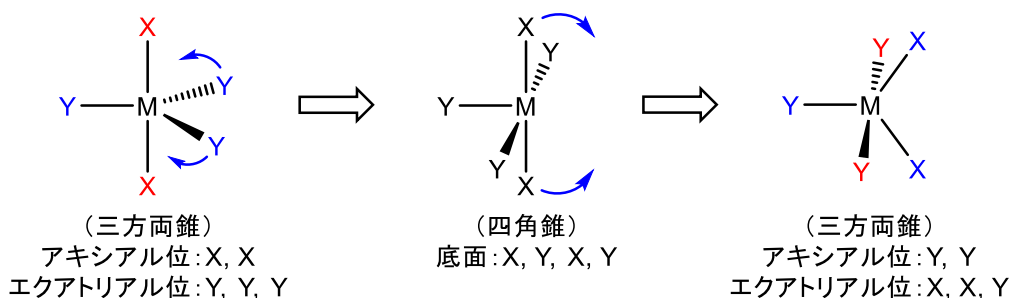
(c) 配位数 4 … { 四面体 (tetrahedral)、 $[\text{ML}_4]$ の点群： T_d
平面四角形 (square-planar)、 $[\text{ML}_4]$ の点群： D_{4h}



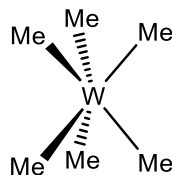
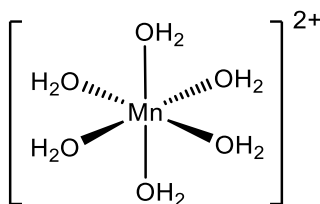
(d) 配位数 5 … { 四角錐 (square pyramidal)、 $[\text{ML}_5]$ の点群： C_{4v}
三方両錐 (trigonal bipyramidal)、 $[\text{ML}_5]$ の点群： D_{3h}



四角錐型構造では、金属中心が底面から少し浮き上がることが多い。三方両錐型の錯体では、アキシアル (axial) 位 (アピカル (apical) 位ともいう) の配位子とエクアトリアル (equatorial) 位の配位子が、結合を保ったまま容易に入れかわることがある。これは次に示すベリー擬回転 (Berry pseudorotation) により説明される。

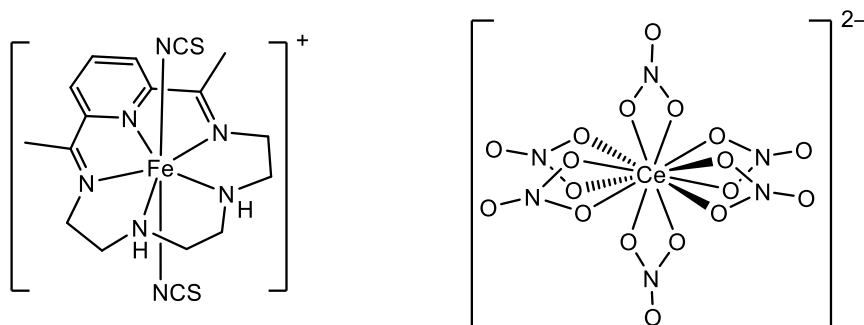


(e) 配位数 6 … { 八面体 (octahedral)、 $[\text{ML}_6]$ の点群： O_h
歪んだ八面体 (distorted octahedral)、 $[\text{ML}_6]$ の点群： D_{4h} , D_{2h}
三角柱 (trigonal prismatic)、 $[\text{ML}_6]$ の点群： D_{3h}



配位数 6 は多くの錯体に見られ、6 配位錯体の大部分は八面体構造をとる。対称性の低い 6 配位錯体は正八面体から変形したものとして考えることができる。

○高配位数の錯体（配位数 7～12）



- (f) 配位数 7 … { 五方両錐 (pentagonal bipyramidal)、 $[ML_7]$ の点群： D_{5h}
 面冠八面体 (capped octahedral)、 $[ML_7]$ の点群： C_{3v}
 面冠三角柱 (capped trigonal prismatic)、 $[ML_7]$ の点群： C_{2v}

化合物の組成からは配位数が明らかにならない場合もある。例えば、塩化コバルト(II)六水和物の組成は $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ と書かれることが多いが、結晶構造における配位数は 6 であり、その化学式は $[CoCl_2(OH_2)_4] \cdot 2H_2O$ である。2 個の H_2O は結晶溶媒 (solvent of crystallization) であり、水分子の場合は結晶水とも呼ばれる。

問 1. ルイス酸、ルイス塩基について説明せよ。

問 2. 配位数 5 の四角錐型錯体 $[ML_5]$ の構造を図示し、立体的な環境が異なる配位子を区別せよ。

問 3. 配位数が 7 の錯体の構造を 2 種類、多面体として図示せよ。

問 4. 次の各錯体の配位数を示し、構造を描け。(b)、(c)については異性体も考えてみよ。

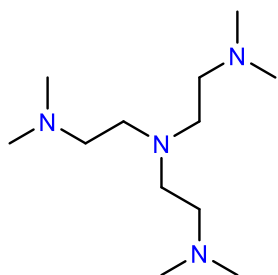
(a) $[TiBr_2Cl_2]$ (異性体なし)

(b) $[PtCl_2(NH_3)_2]$ (2 つの異性体が存在する)

(c) $[CoCl_2(NH_3)_4]Cl$ (2 つの異性体が存在する)

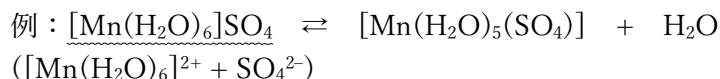
(d) $[CoBr\{N(CH_2CH_2NMe_2)_3\}]Br$

※ 有機配位子の構造は次のようになる。



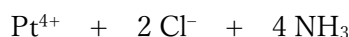
【化学式の書き方】

- ① 陽イオンを前、陰イオンを後に書く。
- ② 錯体 (内圏錯体) の化学式は [] の中に入れる。配位子が多原子のときは化学式 (または略号) を ()、さらに必要なときは { } で囲む ([], [()], [{ () }], [{ { () } }])。
- ③ 錯体については、中心金属原子を最初に、次に配位子を書く。
- ④ 配位子は、化学式あるいは略号を先頭文字の ABC 順に並べる。



【酸化数】

錯体中の配位子を、配位原子が閉殻電子配置を保つようにして取り除いたとき、中心金属に残る電荷数を、その金属の酸化数 (oxidation number) という。例えば、 $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ の場合は、



となるので、酸化数は+4 である。「酸化状態 (oxidation state)」という用語は、中心金属がその酸化数をもつときの物理的状态を表す。

【配位子の種類】

単座配位子 (monodentate ligand): 一つの配位原子で金属原子と結合する配位子。

NH_3 、 H_2O 、 OH^- 、 Cl^- 、ピリジン など。

多座配位子 (polydentate ligand): 二つ以上の配位原子で金属原子と結合する配位子。

二座配位子 (bidentate ligand): エタン-1,2-ジアミン、2,2'-ビピリジン など。

三座配位子 (tridentate ligand): ジエチレントリアミン など。

四座配位子 (tetradentate ligand): トリス(2-アミノエチル)アミン、ポルフィリン など。

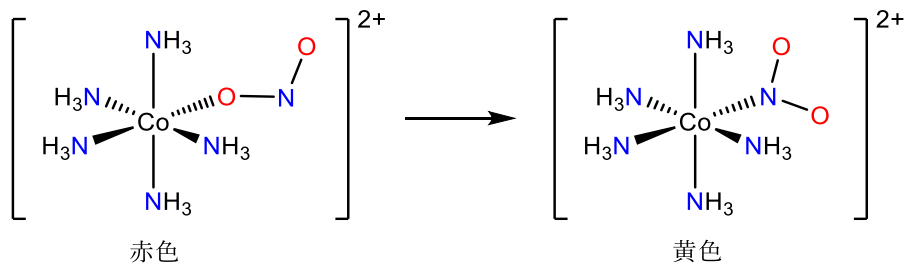
五座配位子 (pentadentate ligand)

六座配位子 (hexadentate ligand)

⋮

両座配位子 (ambidentate ligand): 二種類の配位原子をもつ配位子を両座配位子と呼ぶ。配位原子の違いにより異性体が生じる現象を結合異性 (linkage isomerism) という (もしくは連結異性)。

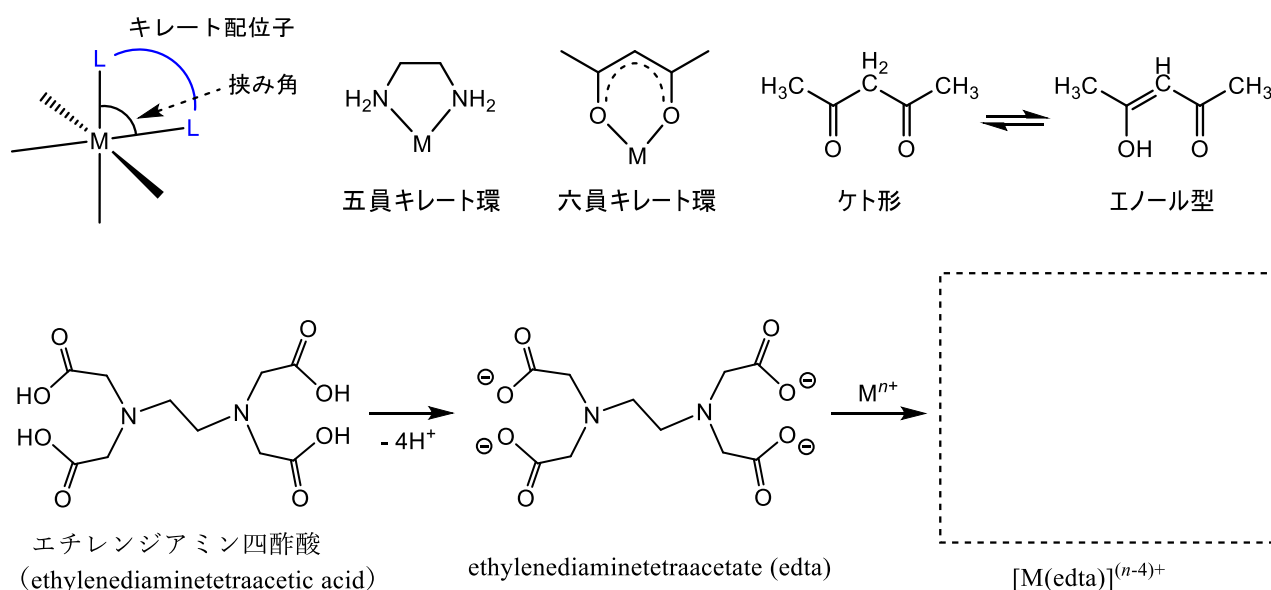
NO_2^- : 亜硝酸イオン (nitrite ion)



O 配位: ニトリト- κO (nitrito- κO)

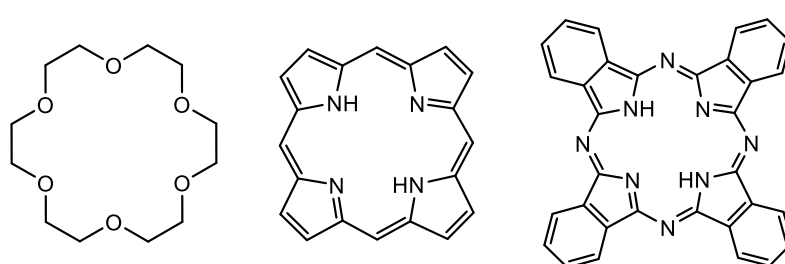
N 配位: ニトリト- κN (nitrito- κN)

キレート配位子 (chelate ligand) : 多座配位子は、金属原子を挟み込むように配位して、金属原子を含む環 (キレート環) を形成することができる。キレート環がどの程度ゆがんでいるかを $L-M-L$ の角度 (挟み角 : bite angle) で表す。エチレンジアミン四酢酸は(最大で)六座配位子として作用し、5つの五員キレート環を形成して安定な錯体を与える。



大環状配位子 (macrocyclic ligand) :

大きな環状構造をもつ多座配位子として、クラウンエーテル (右図左)、ポルフィリン (中央)、フタロシアニン (右) などがある。

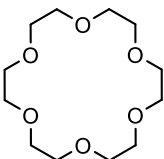
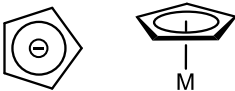
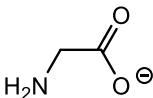
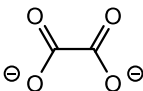
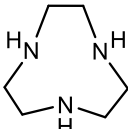


キレート配位子や大環状配位子

は、類似の単座配位子により形成される錯体よりも安定である (キレート効果、大環状効果)。

【代表的な配位子】 ※慣用名については系統的名称を「化合物命名法」で確認するとよい。

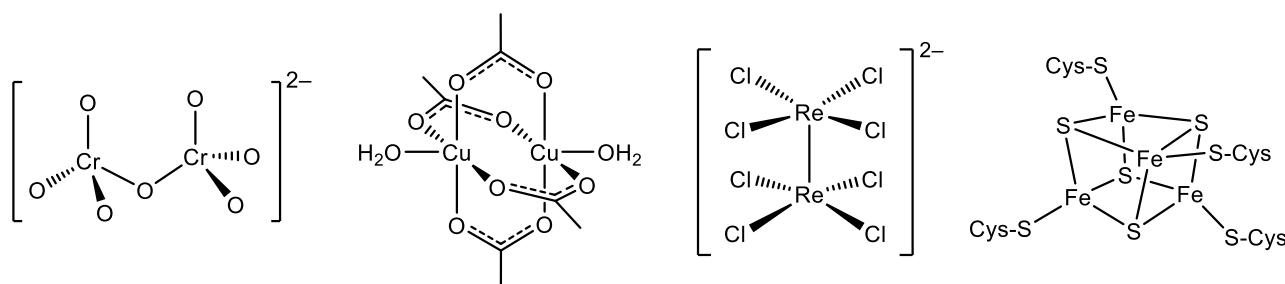
配位子の名称	化学式	略号	配位原子	備考
acetato アセタト	CH_3COO^-		O	単座または二座
acetylacetonato アセチルアセトナト		acac	2O	二座キレート ※慣用名
ammine アンミン	NH_3		N	
aqua アクア	H_2O		O	
η^6 -benzene η^6 -ベンゼン	$\eta^6-C_6H_6$		6C	アレーン配位子
2,2'-bipyridine 2,2'-ビピリジン		bpy	2N	二座キレート
1,2-bis(diphenylphosphino) ethane 1,2-ビス(ジフェニル ホスフィノ)エタン		dppe	2P	二座キレート ※慣用名
bromido ブロミド	Br^-		Br	

carbonato カルボナト	CO_3^{2-}		O	単座または二座
carbonyl カルボニル	CO		C	
chlorido クロリド	Cl^-		Cl	
1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadecane 1,4,7,10,13,16-ヘキサオキサシクロオクタデカン		18-crown-6	6O	六座大環状
cyanido シアニド	CN^-		C	N も配位可能
η^5 -シクロペンタジエニル η^5 -cyclopentadienyl	$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5^-$ 	$\eta^5\text{-Cp}$	5C	
diethylenetriamine ジエチレントリアミン	$\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$	dien	3N	三座キレート ※慣用名
ethane-1,2-diamine エタン-1,2-ジアミン	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	en	2N	二座キレート
η^2 -ethene η^2 -エテン	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$		2C	
fluorido フルオリド	F^-		F	
aminoacetato アミノアセタト		gly	N,O	glycinato グリシナト
hydrido ヒドリド	H^-		H	
hydroxido ヒドロキシド	OH^-		O	
iodido ヨージド	I^-		I	
nitrate ニトラト	NO_3^-		O	単座または二座
nitrite ニトリト	NO_2^-		N/O	両座配位子
oxido オキシド	O^{2-}		O	
oxalato オキサラト		ox	2O	二座キレート ※慣用名
pyridine ピリジン		py	N	
sulfido スルフィド	S^{2-}		S	
thiocyanato チオシアナト	NCS^-		N/S	両座配位子
thiolato チオラト	RS^-		S	
1,4,7-triazacyclononane 1,4,7-トリアザシクロノナン		tacn	3N	fac 型

trimethylphosphane トリメチルホスファン	$\text{P}(\text{CH}_3)_3$		P	—phosphine —ホスフィン
triphenylphosphane トリフェニルホスファン	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$		P	—phosphine —ホスフィン
tris(2-aminoethyl)amine トリス(2-アミノエチル)アミン	$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$	tren	P	三脚型配位子 (tripodal ligand)

【架橋配位子と多核錯体】

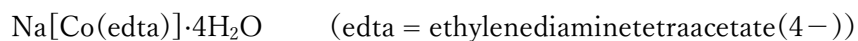
2 つ以上の金属原子を含む錯体を多核錯体 (polynuclear complex) という。金属原子の数によって二核錯体 (dinuclear complex)、三核錯体 (trinuclear complex) などと呼ばれる。2 つ以上の金属間を結びつける架橋配位子 (bridging ligand) が存在する場合や、金属—金属結合によって結び付けられる場合がある。金属クラスター (metal cluster) という言葉も使われる。



問 1. 次の各錯体の中心金属の酸化数を示せ。

- (a) $[\text{TiBr}_2\text{Cl}_2]$
- (b) $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$
- (c) $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$
- (d) $[\text{CoBr}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_3\}]\text{Br}$

問 2. 八面体構造をもつ次の錯体について、以下の問いに答えよ。



- (1) この錯体の配位数を示せ。
- (2) 中心金属の酸化数を示せ。
- (3) 内圈錯体の構造を書け。

問 3. $\text{K}[\text{Cu}(\text{CN})_2]$ の構造を描け。ただし、銅イオンの配位数は 3 である。

(ヒント: CN^- は C と N のどちらでも金属イオンに結合することができる。)

【分子の対称性】

分子の物理的性質、反応性、分子軌道などを解析する上で、分子の対称性は非常に重要である。対称性は群論 (group theory) によって系統的に取り扱うことができるが、ここでは分子の対称性を調べるための基本的な概念の導入にとどめる。

分子がもとの形と重なるように動かす操作を対称操作 (symmetry operation) という。対称操作を行う際に動かない点、直線、面などが対称要素 (symmetry element) である。

i) 恒等操作 (identity operation), 対称要素: 全空間, 記号: E

何もしない。すべての分子がもっている。

ii) 回転 (rotation), 対称要素: n 回回転軸 (n -fold rotation axis), 記号: C_n

軸のまわりに $360^\circ/n$ ほど回転させる。 n が最も大きい回転軸を主軸 (principal axis) と呼ぶ。

iii) 鏡映 (mirror operation, reflection), 対称要素: 鏡映面 (mirror plane), 記号: σ

鏡の面で映す。 σ_v : 回転軸を含む鏡映面。 σ_h : 主軸に垂直な鏡映面。 σ_d : 二等分する鏡映面。

iv) 反転 (inversion), 対称要素: 反転中心 (center of inversion), 記号: i

点を中心に反転させる。 $(x, y, z) \rightarrow (-x, -y, -z)$

v) 回映 (rotatory reflection), 対称要素: n 回回映軸 (n -fold rotatory reflection axis), 記号: S_n

回転 + 鏡映。 $S_1 = \sigma$, $S_2 = i$

対称操作の集まりを点群 (point group) と呼ぶ。点群はシェーンフリースの記号 (Schönflies symbol) で表される。分子の対称要素を見つけ出し、同じ対称要素の組をもつ点群に分類すればよいが、枝分かれ図 (次ページ) を使うと系統的に帰属することができる。

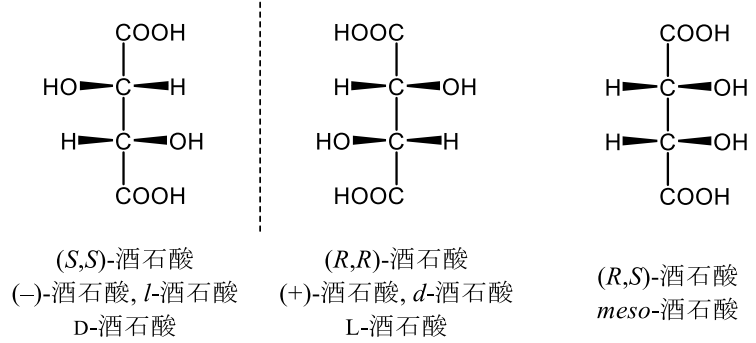
【代表的な非直線分子の点群と対称要素】

点群	対称要素	例	点群	対称要素	例
C_1	E	CHBrClF	D_{2h}	$E, 3C_2, i, 3\sigma$	$H_2C=CH_2$
C_2	E, C_2	H_2O_2	D_{3h}	$E, 2C_3, 3C_2, \sigma_h, 2S_3, 3\sigma_v$	BF_3
C_s	E, σ	CHBrCl ₂	D_{4h}	$E, 2C_4, C_2, 2C_2', 2C_2'', i, 2S_4, \sigma_h, 2\sigma_v, 2\sigma_d$	$[PtCl_4]^{2-}$
C_i	E, i				
C_{2v}	$E, C_2, \sigma_v, \sigma_v'$	H_2O	T_d	$E, 8C_3, 3C_2, 6S_4, 6\sigma_d$	CH_4
C_{3v}	$E, 2C_3, 3\sigma_v$	NH_3	O_h	$E, 8C_3, 6C_2, 6C_4, 3C_2, i, 6S_4, 8S_6, 3\sigma_h, 6\sigma_d$	SF_6
C_{2h}	E, C_2, i, σ_h	<i>trans</i> -HClC=CHCl			

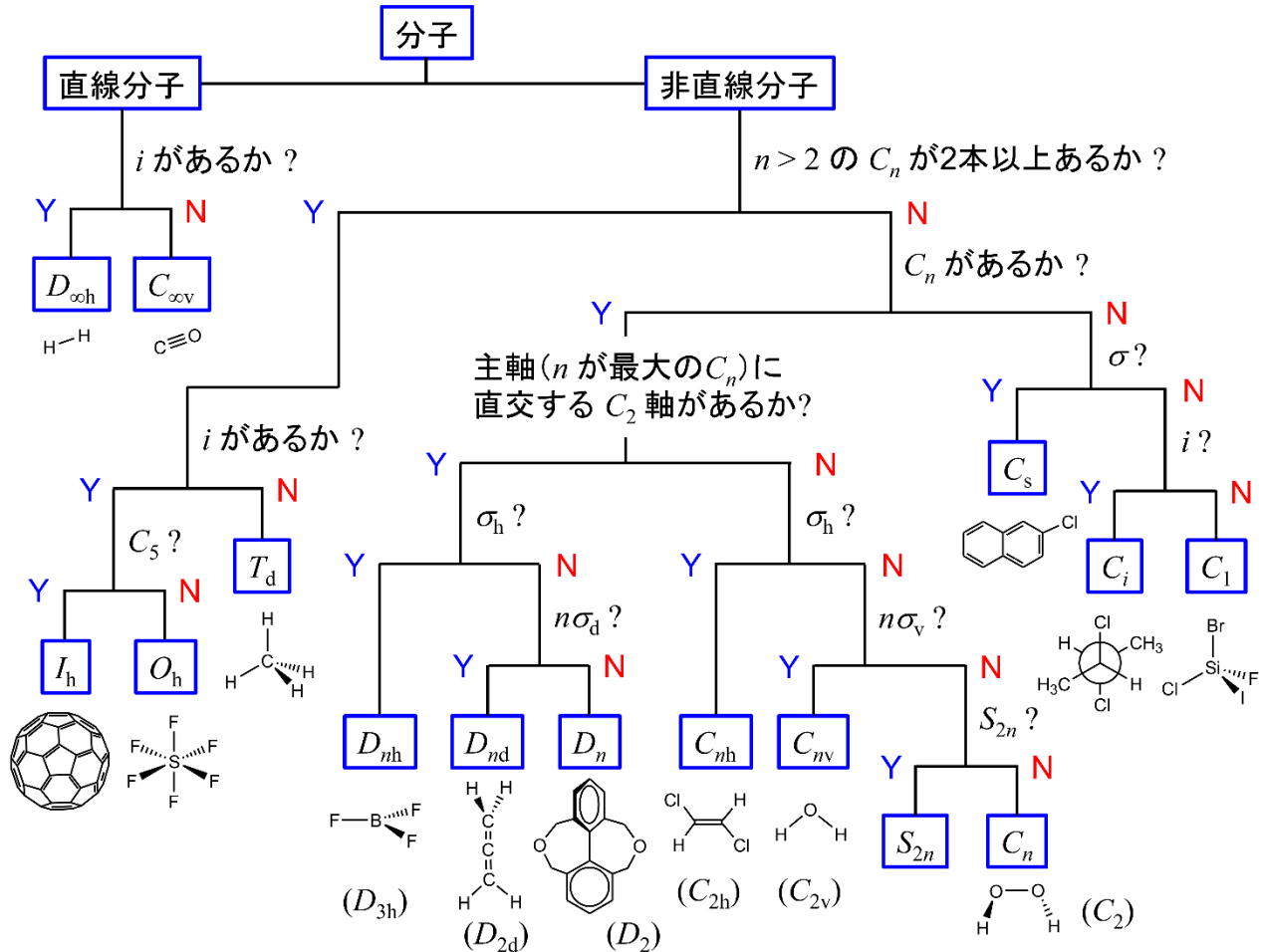
【分子のキラリティー】

自分自身と鏡像を重ね合わせることができない分子、別の言い方をすれば、自分自身と鏡像を区別することができる分子を、キラルな (chiral) 分子と呼ぶ。また、そのような性質をキラリティー (chirality) という。この場合、鏡像関係にある分子は旋光性が逆になるが、その他の性質は同じである。一方、自分自身と鏡像を重ね合わせることができる (区別することができない) 分子をアキラルな (achiral) 分子と呼ぶ。 (S,S) -酒石酸や (R,R) -酒石酸はキラルであるが、 (R,S) -酒石酸はアキラルである。

対称要素に着目すると、回映軸 (S_n)がない分子はキラルである。ただし、 S_1 回映軸は鏡映面 (σ)、 S_2 回映軸は反転中心 (i) である。逆に、回映軸がある分子はアキラルである。

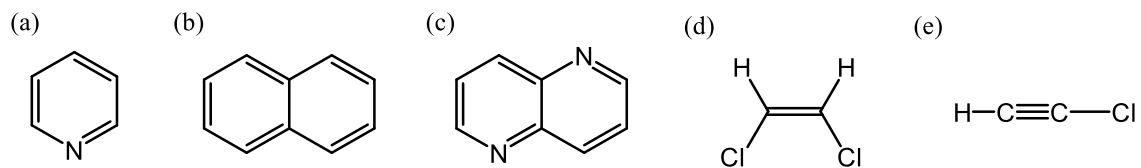


【点群の決定に使う枝分かれ図】



問1. 三フッ化ホウ素 (BF_3) の対称要素を調べよ。

問2. 次の(a)~(e)について、それぞれの化合物が属する点群を決定せよ。

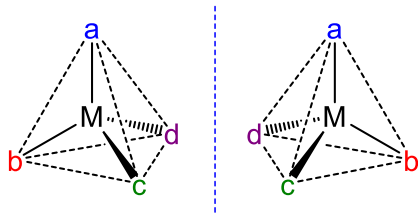


問3. 正八面体を描き、 O_h 点群に含まれる対称要素を探してみよ。

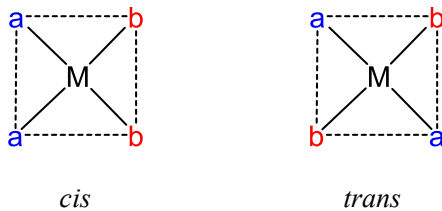
【異性とキラリティー (Isomerism and Chirality)】

分子式は同じであるが構造の異なる化合物は、互いに異性体である。異性体は次ページのように分類される(化合物の分類ではなく異性現象の分類であることに注意)。キラル分子にはエナンチオマー (鏡像異性体) が存在する。異性体の分類を理解し、異性体の構造を(過不足なく)書けるようにしておく。

○四面体錯体の例: $[M(a)(b)(c)(d)]$ (a, b, c, d は単座配位子)、エナンチオマーが存在する。

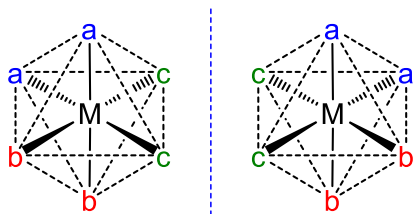


○平面四角形錯体の例: $[M(a)_2(b)_2]$ (a, b は単座配位子)、*cis* 異性体と *trans* 異性体。



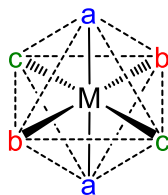
○八面体錯体の例: $[M(a)_2(b)_2(c)_2]$ (a, b, c は単座配位子)

(i) a, b, c がすべて *cis* の位置にある。エナンチオマーが存在する。

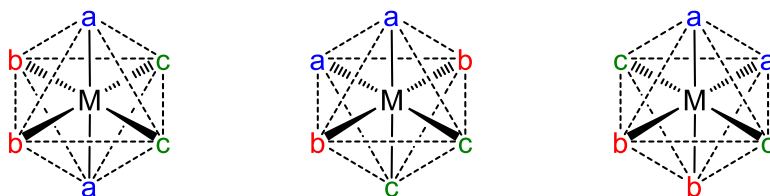


※ 回映軸 ($S_1 = \sigma, S_2 = i, S_4$ 等) が存在しないことを確かめよ。

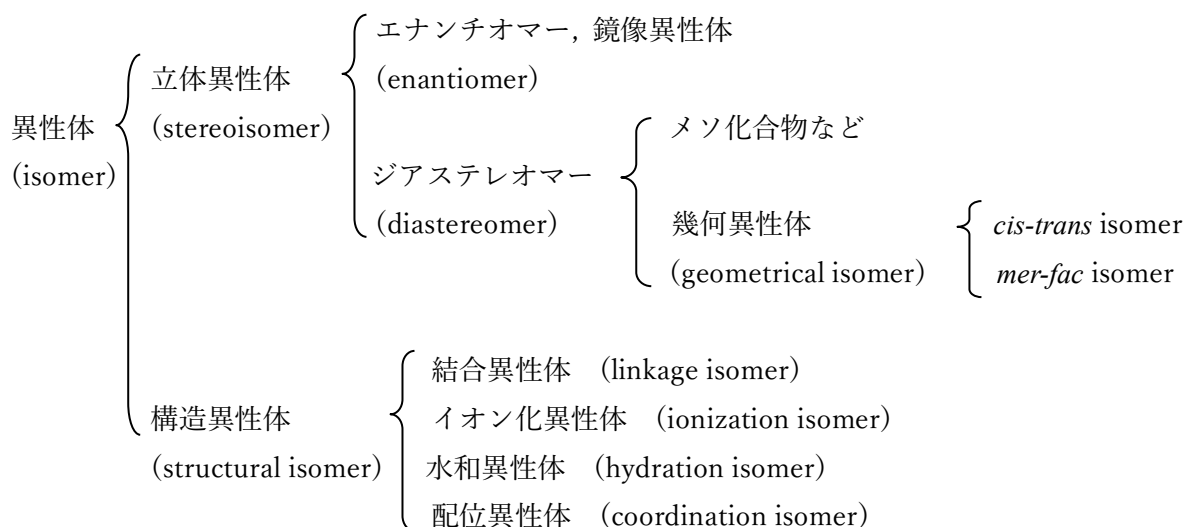
(ii) a, b, c がすべて *trans* の位置にある。



(iii) a, b, c のいずれか 1 つが *trans* の位置、残りが *cis* の位置にある。



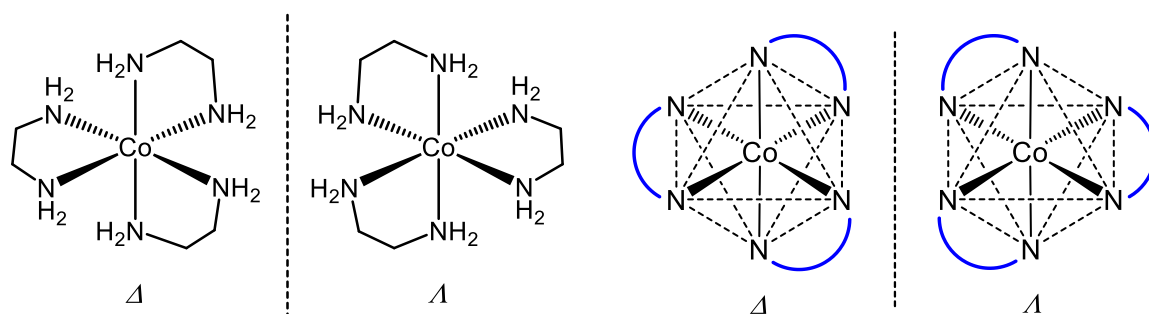
○異性体の分類



【立体異性】構造式は同じであるが、原子または原子団の空間的な相対位置が異なる。

鏡像異性 (enantiomorphism) あるいは光学異性 (optical isomerism)

ある錯体の鏡像を、もとの構造と重ね合わせることができないとき、これらをエナンチオマー (enantiomer、鏡像異性体) と呼ぶ (下図)。回映軸 ($S_1 = \sigma, S_2 = i, S_4$ 等) が存在しない。

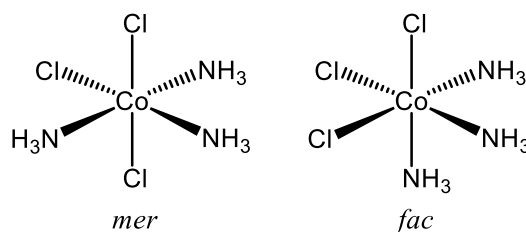


ジアステレオ異性 (diastereoisomerism)

すべての立体異性から鏡像異性を除いた残りをジアステレオ異性という。

幾何異性 (geometrical isomerism)

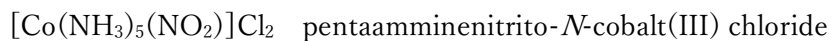
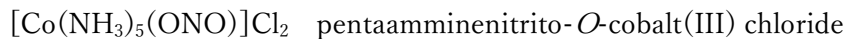
2種類以上の配位子が中心金属に結合する場合、その空間配置によって異性体が生じる。cis-trans 異性や mer-fac 異性 (右図) などがある。



【構造異性】組成 (分子式) は同じであるが、原子の連結の順序あるいは結合の種類が異なる。

結合異性, 連結異性 (linkage isomerism)

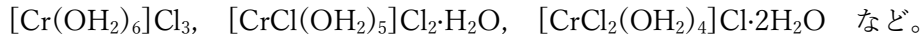
一つの配位子中に二つ以上の配位原子が含まれているとき、異なる原子で配位することにより異性体が生じる。結合異性を生ずる配位子を両座配位子 (ambidentate ligand) という。



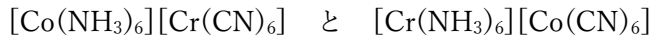
イオン化異性 (ionization isomerism) … 配位子と対イオンの位置が入れかわる。



水和異性 (hydration isomerism) … 水分子が配位子か結晶水かの違いにより生じる。

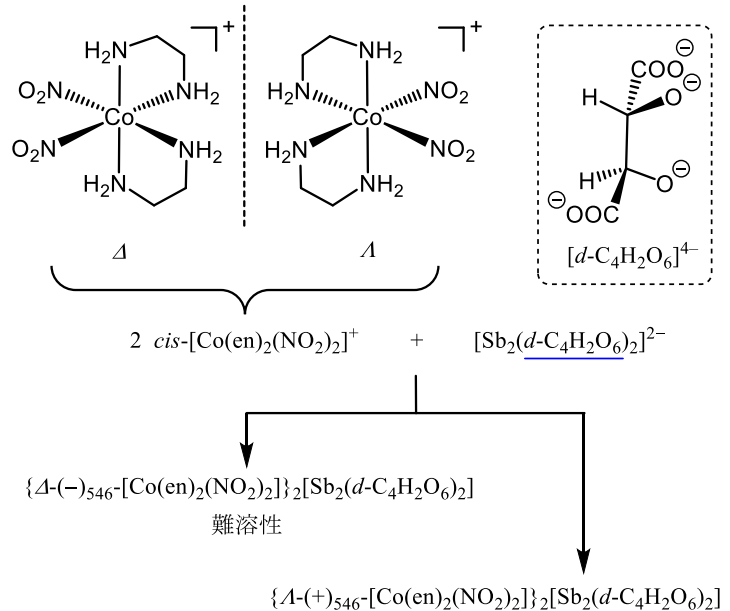


配位異性 (coordination isomerism) … 異なる錯陽イオンと錯陰イオンからなる塩。



【光学分割】

ラセミ体の化合物を鏡像異性体に分離することを光学分割 (optical resolution) という。例えば、*cis*- $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2]^+$ (右図) の鏡像異性体混合物を温水に溶かし、そこに酒石酸アンチモンカリウム ($\text{K}_2[\text{Sb}_2(d\text{-C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2]$) の溶液を加えた後、冷却すると、難溶性のジアステレオマー塩 ($\{\Delta(-)_{546}\text{-}[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2]\}_2[\text{Sb}_2(d\text{-C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2]$) が優先的に析出する。ろ液から、もう一方のジアステレオマー塩が得られる。アニオンを I^- などに交換するとエナンチオマーが得られる。



問 1. 単座の配位子がすべて異なる 6 配位八面体型錯体 $[\text{M}(\text{a})(\text{b})(\text{c})(\text{d})(\text{e})(\text{f})]$ があるとする。この錯体に存在可能な幾何異性体をすべて示せ。また、それぞれについてエナンチオマーが存在するか考えてみよ。

問 2. 二座配位子である glycinate ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$) が 3 分子配位したクロム(III)錯体について、次の問いに答えよ。

- (1) グリシナト配位子はキレート配位子として働き、5 員環を形成する。5 員キレート環の構造を書け。
- (2) この錯体は八面体錯体である。可能な幾何異性体の構造を示せ。
- (3) それぞれの幾何異性体について、エナンチオマーが存在するか答えよ。存在する場合はその構造も示し、両者 (エナンチオマー) を区別するための記号を記せ。

問 3. 3 つのアンモニア分子、1 つの水分子、1 つの塩化物イオン、1 つの臭化物イオンが配位したコバルト(III)錯体の硝酸塩について、次の問いに答えよ。

- (1) この錯体の化学式を表記し、それを英語と日本語で命名せよ。(命名法については次回)
- (2) この八面体錯体に可能な幾何異性体の構造を示し、光学活性になりうる錯体については鏡像異性体 (エナンチオマー) を図示せよ。

- (例 5) $[\text{Co}(\text{en})_3](\text{NO}_3)_2$ tris(ethane-1,2-diamine)cobalt(II) nitrate
トリス(エタン-1,2-ジアミン)コバルト(II)硝酸塩
- (例 6) $[\text{IrCl}_3\{\text{P}(\text{CH}_3)_3\}_3]$ trichloridotris(trimethylphosphine)iridium(III)
トリクロリドトリス(トリメチルホスフィン)イリジウム(III)
※ $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ の IUPAC 推奨名は trimethylphosphane (トリメチルホスファン)
- (例 7) $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ tris(2,2'-bipyridine)iron(II) chloride
トリス(2,2'-ビピリジン)鉄(II)塩化物
- (例 8) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ potassium hexacyanidoferrate(II)
ヘキサシアニド鉄(II)酸カリウム
potassium hexacyanidoferrate(4-)
ヘキサシアニド鉄酸(4-)カリウム ※「4-」の位置に注意
tetrapotassium hexacyanidoferrate
ヘキサシアニド鉄酸四カリウム
- (例 9) $\text{Na}[\text{Co}(\text{edta})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sodium ethylenediaminetetraacetatocobaltate(III) dihydrate
エチレンジアミンテトラアセタトコバルト(III)酸ナトリウム二水和物
- (例 10) *trans*- $[\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$ *trans*-carbonylchloridobis(triphenylphosphine)iridium(I)
trans-カルボニルクロリドビス(トリフェニルホスフィン)イリジウム(I)

○ 架橋配位子は μ をつけて表す。架橋配位子で結ばれている金属中心の数 (n) は μ に下付きの数字をつけて μ_n のように表す ($n \geq 3$ の場合)。

- (例 11) $[\{\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\}_2(\mu\text{-O})]^{4+}$ μ -oxido-bis(pentaamminechromium)(4+) ion
 μ -オキシド-ビス(ペンタアンミンクロム)(4+)イオン

○ 配位子中の配位原子のあいまいさを避けたい場合は、 κ の後に配位原子をイタリック体で示す。配位原子の数 (n) は κ^n のように表す ($n \geq 2$ の場合)。

- (例 12) $\text{Na}[\text{PtBrCl}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)]$ sodium amminebromidochloridonitrito- κN -platinate(II)
アンミンブロミドクロリドニトリト- κN -白金(II)酸ナトリウム

○ π 系を構成する鎖または環中の n 個 ($n \geq 2$) の(炭素)原子が中心金属と結合しているとき、配位子の前に η^n をつけ、イータ n または n ハプトとよぶ。

- (例 13) $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ bis(η^5 -cyclopentadienyl)iron
ビス(η^5 -シクロペンタジエニル)鉄
※ ferrocene (フェロセン)

【復習】

1. 金属錯体の形、色、磁性

次の八面体型の金属錯体について、内圈錯体の構造、中心金属の酸化数を記せ。また、常磁性か反磁性かを記入せよ。(en = ethane-1,2-diamine)

錯体	$cis-[MnCl_2(H_2O)_4]$	$trans-[CoCl_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$	$\Delta-[Co(en)_3]I_3 \cdot H_2O$	$trans-[CoCl_2(en)_2]Cl$
構造				
酸化数				
色	淡いピンク色	赤～赤紫色	黄～橙色	緑色
磁性				

2. 金属イオンの酸化数と d 電子の数

次の表の空欄に、元素記号、それぞれの酸化数における d 電子の数を記入せよ。

族	4	5	6	7	8	9	10	11	12
4 周期									
5 周期									
6 周期									
M ^I									—
M ^{II}									
M ^{III}									—

3. d 軌道の形

5 つの d 軌道の形を描いてみよ。座標軸と d_{xy} などの分類も記入すること。

--	--	--	--	--

【原子価結合理論】

ルイス塩基である配位子がルイス酸である金属イオンと反応して配位結合を形成する際に、 nd 軌道（あるいは $(n+1)d$ 軌道）、 $(n+1)s$ 軌道、 $(n+1)p$ 軌道を使うと考える。例えば反磁性の八面体錯体 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ は d^6 電子配置をとるが、6 個の d 電子は電子対を形成して 3 つの $3d$ 軌道を占める。残りの 2 つの $3d$ 軌道が、1 つの $4s$ 軌道と 3 つの $4p$ 軌道とともに d^2sp^3 混成軌道を形成し、6 個の配位子との結合に用いられる（例 1）。常磁性の八面体錯体 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ では、8 個の d 電子は 5 つの $3d$ 軌道を占めており、 $4s$ 、 $4p$ 、 $4d$ 軌道が sp^3d^2 混成に使用される（例 2）。

例 1 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ （八面体、反磁性）

	3d					4s	4p			4d		
Co^{3+}	↑↓	↑	↑	↑	↑							
6 N	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓			
<----- d^2sp^3 混成----->												

例 2 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ （八面体、常磁性）

	3d					4s	4p			4d		
Ni^{2+}	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑							
6 N	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	
<----- sp^3d^2 混成----->												

例 3 $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ （四面体、常磁性）

	3d					4s	4p			4d		
Ni^{2+}	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑							
4 Cl	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓			
<----- sp^3 混成----->												

例 4 $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ （平面四角形、反磁性）

	5d					6s	6p			6d		
Pt^{2+}	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑							
4 Cl	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓				
<----- dsp^2 混成----->												

四面体錯体の場合は sp^3 混成（例 3）、平面四角形錯体の場合は dsp^2 混成となる（例 4）。金属錯体においては原子価結合理論では説明することが難しい現象もあり、現在は、あまり用いられない。

（参考）混成軌道の種類と構造

混成軌道	構造	結合角
sp	直線	180°
sp^2	正三角形	120°
sp^3	正四面体	109.5°
sp^2d	正方形	90°
sp^3d	三方両錐	$90^\circ, 120^\circ$
sp^3d^2	正八面体	90°

【結晶場理論】

1. 四面体錯体と八面体錯体

結晶場理論 (crystal field theory) では、配位子を負の点電荷とみなし、それらが中心金属イオンの d 電子と静電相互作用により反発すると考える。金属イオンの正電荷のまわりに配位子の負電荷が一様に分布している (球対称場) とすると、5 つの d 軌道は均等に静電反発を受ける。その結果、5 つの d 軌道のエネルギー準位が上昇するが、それらは縮重したままである (図 1 中央)。

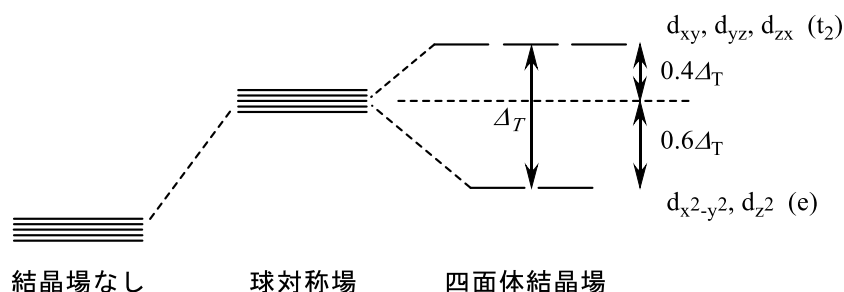


図 1 球対称の結晶場によるエネルギーの上昇および四面体結晶場で d 軌道が分裂する様子。

立方体の 8 つの頂点に配位子を置く場合、 d_{xy}, d_{yz}, d_{zx} 軌道は $d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$ 軌道よりも大きな静電

反発を受ける (図 2a, b)。ここで、 d_{z^2} 軌道は $d_{z^2-x^2}$ 軌道と $d_{z^2-y^2}$ 軌道の線形結合で表されることを思い出そう。立方体の 4 つの頂点に配位子を置いて四面体結晶場を形成する場合もこの関係は同じであり、 d_{xy}, d_{yz}, d_{zx} 軌道は $d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$ 軌道よりも大きな静電反発を受ける (図 2c, d)。その結果として、 d_{xy}, d_{yz}, d_{zx} 軌道 (t_2 軌道) は球対称場のときよりも不安定化し、エネルギーが高くなる。四面体結晶場における軌道エネルギーの重心が球対称場のときと変わらないとすれば、 $d_{x^2-y^2}$ 軌道と d_{z^2} 軌道 (e 軌道) は、逆にエネルギーが低くなる (図 1)。

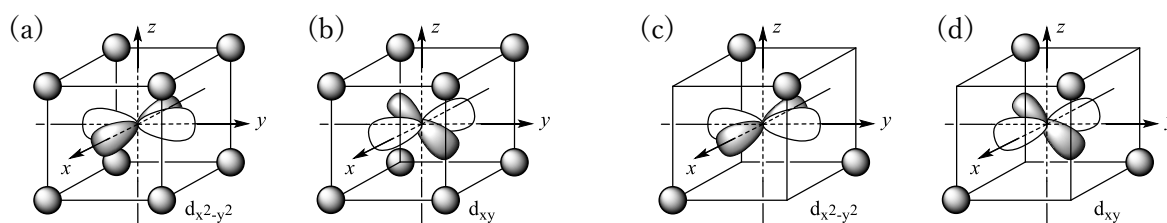


図 2 立方体 (a, b)、四面体 (c, d) の結晶場における d 軌道と配位子の相互作用。

八面体の結晶場においては、配位子の方向に広がりをもつ $d_{x^2-y^2}$ 軌道と d_{z^2} 軌道 (e_g 軌道) は d_{xy}, d_{yz}, d_{zx} 軌道 (t_{2g} 軌道) よりも大きな静電反発を受ける (図 3a, b, c)。なお、分子の中心に関する反転操作に対して符号が変わらない軌道関数には g (gerade) を下付で付記し、符号が変わる軌道関数には u (ungerade) を付記する。

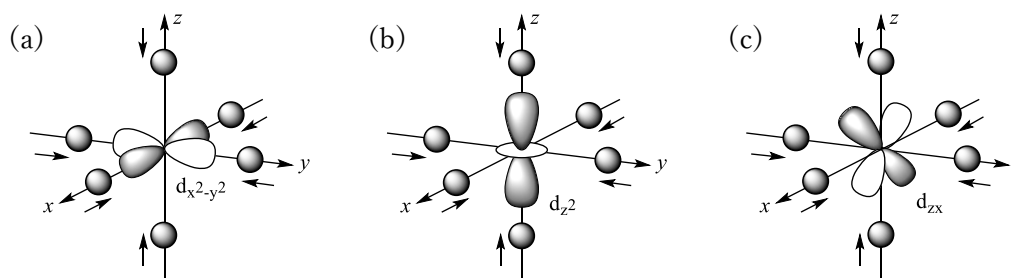


図 3 八面体結晶場における d 軌道と配位子の相互作用。

八面体結晶場では、球対称場のときと比べて e_g 軌道のエネルギーは高くなり、 t_{2g} 軌道のエネルギーは低くなる（図 4）。軌道エネルギーの重心は変わらないので、四面体場と八面体場では分裂の様子が逆になる。

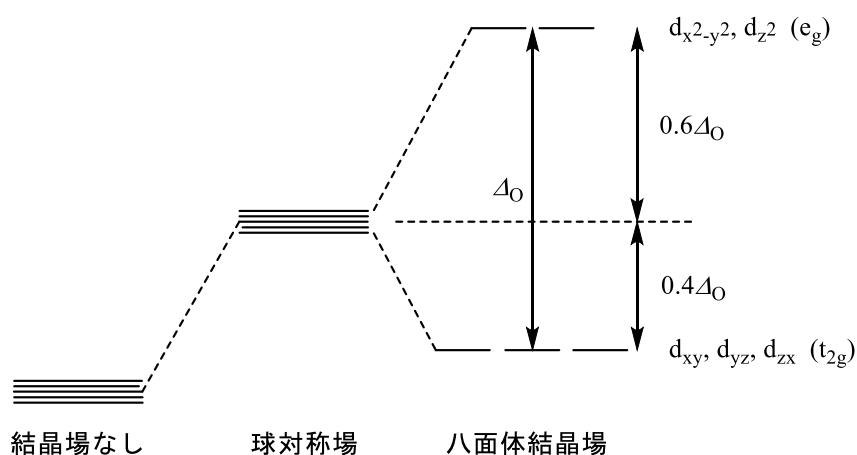
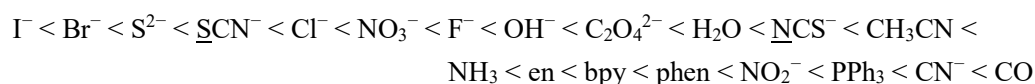


図 4 八面体結晶場で d 軌道が分裂する様子。

結晶場分裂により生じる d 軌道のエネルギー間隔を配位子場分裂パラメーター (ligand field splitting parameter) と呼び、 Δ (または $10Dq$) で表す。四面体結晶場では Δ_t (図 1)、八面体結晶場では Δ_o となる (図 4)。結晶場分裂の大きさは中心金属と配位子の性質によって変化し、以下のような特徴をもつ。

- (i) Δ は金属の酸化数の増加に伴って大きくなる。
- (ii) Δ_t は Δ_o よりも小さい。点電荷モデルでは $\Delta_t = \frac{4}{9}\Delta_o$ となる。
- (iii) 配位子が異なると Δ の大きさも異なる。次の分光化学系列 (spectrochemical series) 中では、問題の配位子をもつ金属錯体の Δ に相当する遷移エネルギーが大きくなる順に配位子が並べられている。例えば、アクア配位子をアンミン配位子で置き換えると、分裂した d 軌道間の電子の移動に基づく吸収帯は短波長側に移動する。



- (iv) 一つの族中では、下の方のものほど配位子場分裂パラメーターが大きくなる ($3d < 4d < 5d$)。

配位子場分裂により安定化した軌道に電子が入ることで、エネルギーの安定化が得られる。八面体結晶場において、 $(t_{2g})^x(e_g)^y$ 配置の配位子場安定化エネルギー (ligand field stabilization energy, LFSE) の大きさは $|\text{LFSE}| = (0.4x - 0.6y)\Delta_o$ となる。結晶場安定化エネルギー (crystal field stabilization energy, CFSE) とも呼ばれる。通常、安定化は負の値で表すが、ここでは安定化エネルギーの大きさとして正の値で表すことにする。

$d^4 \sim d^7$ の八面体錯体では二通りの電子配置が可能である。配位子場分裂が小さい弱配位子場では、スピン対を形成することなく e_g 軌道に電子が収容され、6 番目の電子からスピン対の生成が始まるため、高スピン錯体 (high-spin complex) となる (図 5 左)。逆に、配位子場分裂が大きくなる強配位子場では、 Δ_o は一つの軌道中で電子が対をつくるのに必要なエネルギー (スピン対生成エネルギー) よりも大きく、低スピン錯体 (low-spin complex) となる (図 5 右)。 d^6 電子配置の八面体錯体では、高スピン錯体の LFSE の大きさは $0.4 \Delta_o$ となる。低スピン錯体では新たに 2 つのスピン対が生成するため、スピン対生成エネルギーを P と置くと、正味の LFSE の大きさは $2.4 \Delta_o - 2P$ となる。

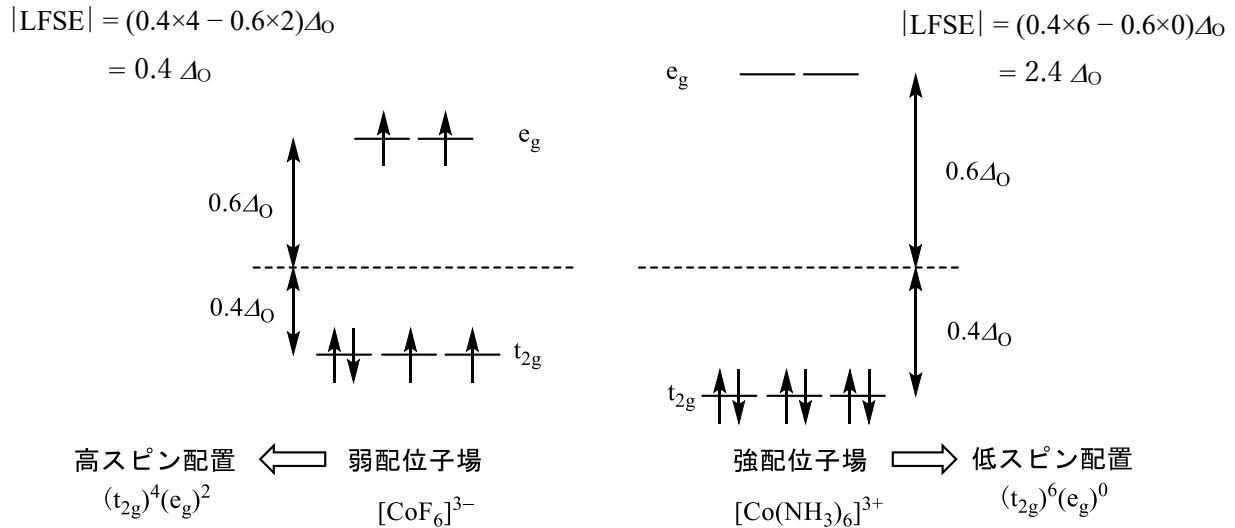


図5 八面体錯体 (d^6) における d 軌道分裂および 2 種類の電子配置。

問1. $d^0 \sim d^{10}$ の八面体錯体について、表1を完成させよ。

表1 八面体錯体の配位子場安定化エネルギーの大きさ (スピン対生成エネルギーを考慮)

d^n	中心金属 イオンの例	弱配位子場			強配位子場		
		電子配置 $(t_{2g})^x(e_g)^y$	不対 電子数	LFSE の大きさ	電子配置 $(t_{2g})^x(e_g)^y$	不対 電子数	正味の LFSE の 大きさ
d^0					弱配位子場の場合と同じ		
d^1							
d^2							
d^3							
d^4							
d^5							
d^6	Co^{3+}	$(t_{2g})^4(e_g)^2$	4	$0.4 \Delta_o$	$(t_{2g})^6(e_g)^0$	0	$2.4 \Delta_o - 2P$
d^7							
d^8					弱配位子場の場合と同じ		
d^9							
d^{10}							

四面体錯体の場合は、一般に Δ_T が P よりも小さいので、高スピン錯体だけを考えればよい。 $(e)^x(t_2)^y$ 配置の四面体錯体に対する配位子場安定化エネルギーの大きさは $|\text{LFSE}| = (0.6x - 0.4y)\Delta_T$ となる。

問2. 四面体錯体について、表1と同様の表を作成してみよ。

2. 磁性

物質を磁場の中に置くと磁化される。磁化の大きさ (M) は外部磁場の強さ (H) に比例し、磁化率 χ_m (magnetic susceptibility) は次式で表される。

$$\chi_m = \frac{M}{H}$$

- (1) 反磁性 (diamagnetism) : 不対電子をもたない物質を磁場の中に置くと、物質を磁場の外に押し出すような力が働く。このような物質の磁化率は $\chi_m < 0$ であり、反磁性体 (diamagnet, diamagnetic substance) と呼ばれる。この磁化は、外部磁場により電子の運動が変化し、磁場とは反対方向の磁気モーメントが誘起されることに由来している。
- (2) 常磁性 (paramagnetism) : 不対電子をもつ物質を磁場の中に置くと、その物質は外部磁場の方向に磁化され、磁場の中に引き込まれる力が働く。ただし磁石にくっつくほど強くはなく、磁場を取り除くと磁化はなくなる。このような物質は常磁性体 (paramagnet, paramagnetic substance) と呼ばれる。この磁化は、電子のスピン角運動量および軌道角運動量に基づく磁気モーメントに由来している。常磁性体にも反磁性は現れるが、不対電子による常磁性が圧倒的に大きいため、 $\chi_m > 0$ となる。常磁性の磁化率 χ は温度 T に反比例する (キュリーの法則)。

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (C \text{ はキュリー定数})$$

- (3) 強磁性 (ferromagnetism) : 外部磁場によって磁化され、磁場を除いても磁化した状態 (自発磁化) を示す物質は強磁性体と呼ばれる。磁化率が非常に大きく、磁石にくっつく性質がある。強磁性体の温度を上げていくと、熱運動が大きくなって磁気モーメントの方向が乱れ、キュリー点 (T_c) 以上では常磁性となる (キュリー・ワイスの法則)。

$$\chi = \frac{C}{T - T_c}$$

- (4) 金属錯体の常磁性 : 金属錯体中の原子やイオンでは、電子の軌道角運動量の寄与が抑制され、(特に 3d 金属イオンでは) スピンによる磁気モーメントだけが観測されるようになる。このときの有効磁気モーメントは、全スピン量子数 S を用いて、次の式で表される (μ_B はボーア磁子と呼ばれる磁気モーメントの単位)。

$$\mu_{\text{eff}} = 2\sqrt{S(S+1)} \mu_B, \quad \mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9.274 \times 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$$

n 個の不対電子がある場合は、 $S = \frac{n}{2}$ より、 $\mu_{\text{eff}} = \sqrt{n(n+2)} \mu_B$ となる。

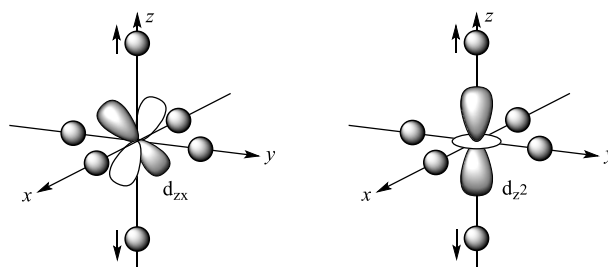
問 3. この式を用いて、表 2 に示した金属錯体の有効磁気モーメントを計算し、実測値と比較せよ。また、高スピン錯体と低スピン錯体の可能性がある場合は、どちらになるかを予測せよ。

表 2 金属錯体の磁氣的性質 (室温)

金属錯体	d ⁿ	構造	不対電子数	μ_{eff}/μ_B (計算)	μ_{eff}/μ_B (実測)
(NH ₄) ₃ [TiF ₆]		八面体			1.78
[V(acac) ₃]		八面体			2.80
[Cr(NH ₃) ₆]Br ₃		八面体			3.77
[Cr(H ₂ O) ₆](ClO ₄) ₂		八面体			4.97
Na ₃ [FeF ₆]		八面体			5.85
K ₃ [Fe(CN) ₆]		八面体			2.25
Hg[Co(NCS) ₄]		四面体			4.33
K ₂ [Ni(CN) ₄]	d ⁸	平面四角形	0	0	0

3. 平面四角形錯体

八面体結晶場において、 z 軸上の配位子を中心金属から引き離していくと、これらの配位子と z 成分をもつ軌道 (d_{z^2} , d_{yz} , d_{zx}) との相互作用は減少し、これらの軌道は安定化する。 z 軸上の配位子が完全に引き離されると、平面四角形錯体となる (右図および図6)。4つの配位子をもつ錯体 $[ML_4]$ は、配位子間の立体反発だけを考えると四面体錯体が安定である。しかし、 d^8 電子配置で配位子場が強い場合は、 $(d_{yz})^2(d_{zx})^2(d_{z^2})^2(d_{xy})^2$ となることで電子的な安定化エネルギーを獲得し、立体反発を補うことができるため、平面四角形錯体が安定になる。(どのような金属イオンがあるか?)



4. 正方ひずみと Jahn-Teller 効果

非直線分子が電子的な縮重状態にある場合は、その対称性を下げるように変形することで縮重が解かれ、エネルギーが低下する (Jahn-Teller 効果)。八面体錯体では、 e_g 準位もしくは t_{2g} 準位が部分的に満たされている場合に Jahn-Teller 効果が起こりうるが、どのように変形するかは予測できない。配位子の方向を向いていない t_{2g} 軌道に対する効果は、 e_g 軌道に対する効果よりも小さい。6配位の銅(II)錯体 (d^9) は Jahn-Teller 効果により大きな正方ひずみを示すものが多い。(その他、どのような電子配置あるいは金属イオンに対して Jahn-Teller 効果が期待されるか?)

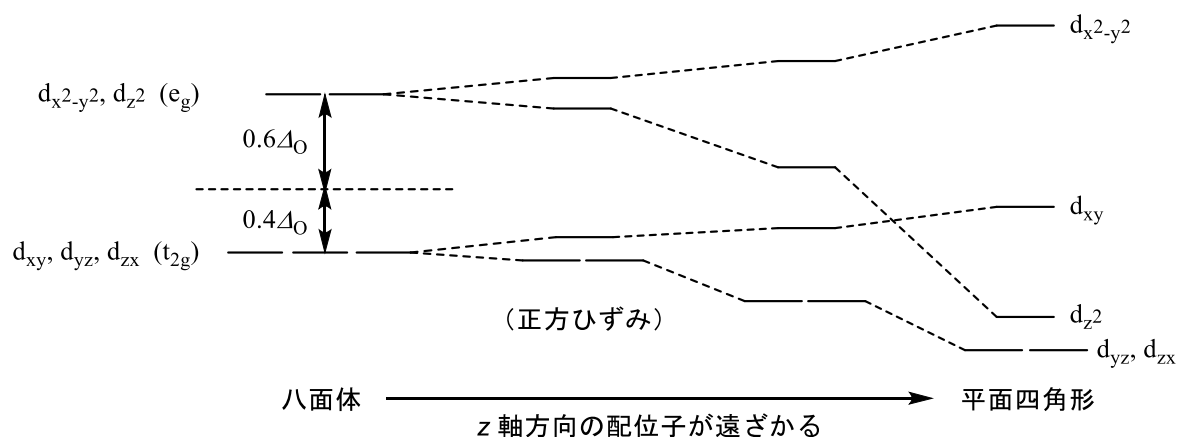


図6 八面体から平面四角形の結晶場に移り変わる過程で d 軌道が分裂する様子。

問1. 次の八面体錯体あるいは四面体錯体について、配位子場安定化エネルギーの大きさを、配位子場分裂パラメーター (Δ_o あるいは Δ_t) を単位として示せ。必要であればスピン対生成エネルギー (P) を考慮せよ。2種類の電子配置が可能な場合は、強配位子場と弱配位子場のどちらになるかを予想してみよ。また、(2)の錯体については、スピンだけの寄与から予測される有効磁気モーメントをボーア磁子単位 (μ_B) で表せ。

- (1) $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ (2) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (3) $[\text{W}(\text{CO})_6]$ (4) $[\text{FeCl}_4]^{2-}$

問2. $\text{Na}_3[\text{FeF}_6]$ の有効磁気モーメントは $5.9 \mu_B$ であったのに対して、 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ の有効磁気モーメントは $2.3 \mu_B$ であった。これらの錯体について、次の問に答えよ。

- (1) それぞれの錯体について、配位子場安定化エネルギーの大きさを、配位子場分裂パラメーター (Δ_o) を単位として示せ。
- (2) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ について、スピンだけの寄与から予測される有効磁気モーメントをボーア磁子単位 (μ_B) で表せ。

問3. ニッケル(II)錯体 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 、 $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ 、および $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ について、次の問に答えよ。

- (1) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ の不対電子の数を、結晶場理論を用いて推定せよ。
- (2) $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ は常磁性、 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ は反磁性である。これらの錯体の立体構造を、結晶場理論を用いて推定せよ。

【金属錯体の色と吸収スペクトル】

ある d 軌道の電子が同一殻内の別の d 軌道に移るときに現れる吸収帯を、配位子場吸収帯または d-d 吸収帯と呼ぶ。第一遷移金属錯体 (4 周期の遷移金属錯体) では、配位子場吸収帯が可視領域に現れ、色の原因となることが多い。例えば、 $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ の水溶液は紫色であるが、これは 500 nm 付近の吸収帯、すなわち緑色の補色である (図 7)。

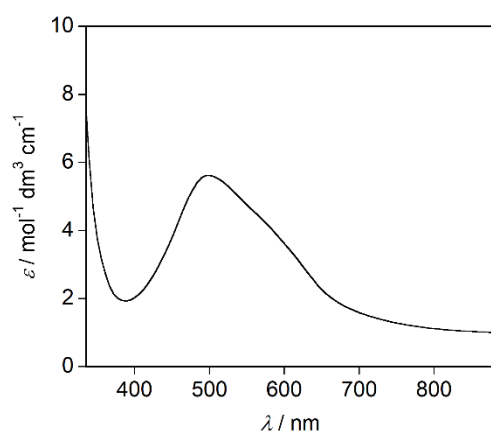


図 7 $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ の水溶液の吸収スペクトル

表 3 光の波長と波数

電磁波		波長 [nm]	波数 [10 ³ cm ⁻¹]	物質の色
紫外		200 ~ 380	50.0 ~ 26.3	無色～
可 視	紫	380 ~ 430	26.3 ~ 23.3	黄緑
	藍	430 ~ 460	23.3 ~ 21.7	黄
	青	460 ~ 500	21.7 ~ 20.0	橙～赤
	緑	500 ~ 570	20.0 ~ 17.5	赤～赤紫
	黄	570 ~ 590	17.5 ~ 16.9	紫～藍
	橙	590 ~ 610	16.9 ~ 16.4	青
	赤	610 ~ 780	16.4 ~ 12.8	青～緑
近赤外		780 ~ 3000	12.8 ~ 3.33	～無色

配位子場吸収帯は配位子場分裂パラメーター (Δ) と関係しており、配位子場吸収帯を解析することで Δ を見積もることができる。 Δ が大きくなると吸収帯は短波長 (高波数) 側に移動する。分光化学系列は、配位子場吸収帯の位置が低エネルギー (長波長、低波数) から高エネルギー (短波長、高波数) まで順に並ぶように、配位子を並べたものである。言い換えれば、配位子を Δ の大きさの順に並べたものである。18 ページの分光化学系列を見ると、 σ 供与性、 π 受容性 (後述) の強い配位子が大きな Δ を与えることが分かる。

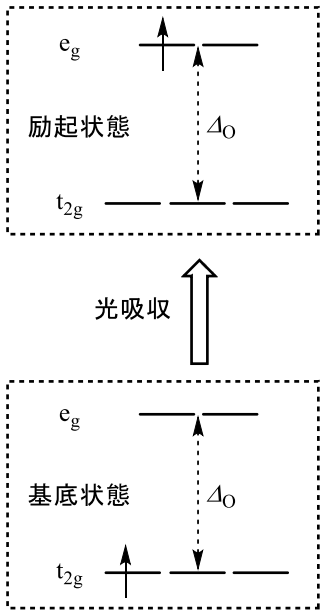


表 4 ML₆ 型の八面体錯体の Δ_o/cm^{-1} (下線は低スピン錯体)

M^{n+}	d^n	配位子 (L)					
		Cl^-	F^-	H_2O	NH_3	en	CN^-
Ti^{3+}	$3d^1$	13000	17500	20100			22300
V^{3+}	$3d^2$	12000	16100	18500			23900
Cr^{3+}	$3d^3$	12700	15200	17400	21600	21900	26600
Fe^{3+}	$3d^5$	11000	14000	14300			<u>35000</u>
Fe^{2+}	$3d^6$		7700	9400			<u>32800</u>
Co^{3+}	$3d^6$		13100	<u>18200</u>	<u>22900</u>	<u>23200</u>	<u>34800</u>
Rh^{3+}	$4d^6$	<u>20300</u>	<u>22300</u>	<u>27000</u>	<u>34100</u>	<u>34600</u>	<u>45000</u>
Ir^{3+}	$5d^6$				<u>41000</u>		
Co^{2+}	$3d^7$	6900	7700	9300	10100	10400	
Ni^{2+}	$3d^8$	7200	7500	8500	10800	11500	

問 4. 表 4 を用いて、八面体錯体の配位子場分裂パラメーター (Δ_o) について、18 ページの (i), (iii), (iv) の傾向を確認せよ。

【配位子場理論】

結晶場理論は単純化しすぎていて、金属錯体の分光的性質などを十分に説明することができない。金属の配位結合に関与する軌道について分子軌道法を取り入れた配位子場理論 (ligand field theory) を用いると、配位子場分裂パラメーターの意味がより明確になる。

1. σ 結合

配位結合が関係する分子軌道を構築するために、 nd 金属の原子軌道から $nd, (n+1)s, (n+1)p$ 軌道を選ぶ。次に、これらの金属原子軌道の対称性に合うように、配位子の原子価軌道を用いて線形結合をつくり上げる (対称適合線形結合: symmetry-adapted linear combination, SALC)。八面体錯体では、 σ 結合のみを考える場合、6 個の配位子の σ 結合に関与する軌道 ($\sigma_1 \sim \sigma_6$) から、6 個の SALC をつくることのできる (SALC を表す式は次ページの表にまとめられている)。図 8 のように、 a_{1g} の対称性をもつものが 1 つ、 t_{1u} の対称性をもつものが 3 つ、 e_g の対称性をもつものが 2 つ組み立てられる。 t_{1u} は三重に縮退、 e_g は二重に縮退している。三重に縮退した金属 t_{2g} 軌道は非結合性である。

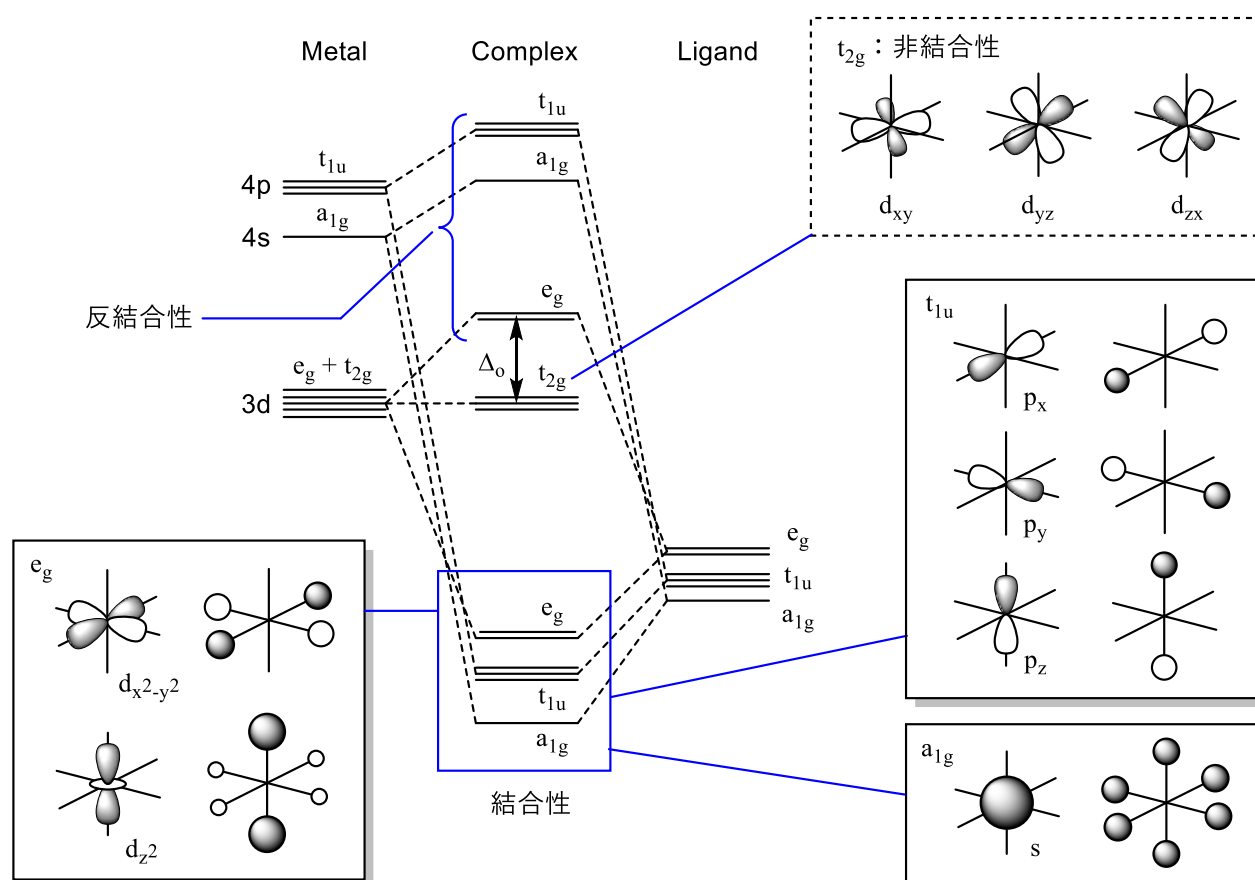
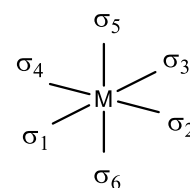


図 8 八面体錯体における分子軌道のエネルギー準位図。 σ 結合の寄与だけを示している。

対称性	金属の原子軌道	縮退度	配位子の SALC (群軌道)
a_{1g}	s	1	$\frac{1}{\sqrt{6}}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)$
t_{1u}	p_x, p_y, p_z	3	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1 - \sigma_3), \quad \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_2 - \sigma_4), \quad \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_5 - \sigma_6)$
e_g	$d_{x^2-y^2}$ d_{z^2}	2	$\frac{1}{2}(\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4)$ $\frac{1}{\sqrt{12}}(-\sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4 + 2\sigma_5 + 2\sigma_6)$
t_{2g}	d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}	3	

2. π 結合

σ 結合を形成する軌道は核間軸（結合軸）のまわりに対称であり、核間軸に沿った節面はない。これに対し、 π 結合を形成する軌道には、核間軸を含む節面が 1 つある (δ 軌道の場合は 2 つ)。配位子の軌道が、配位結合の軸に沿った節面をもつ場合には、金属の t_{2g} 軌道との間で π 型の相互作用が可能である (図 9)。

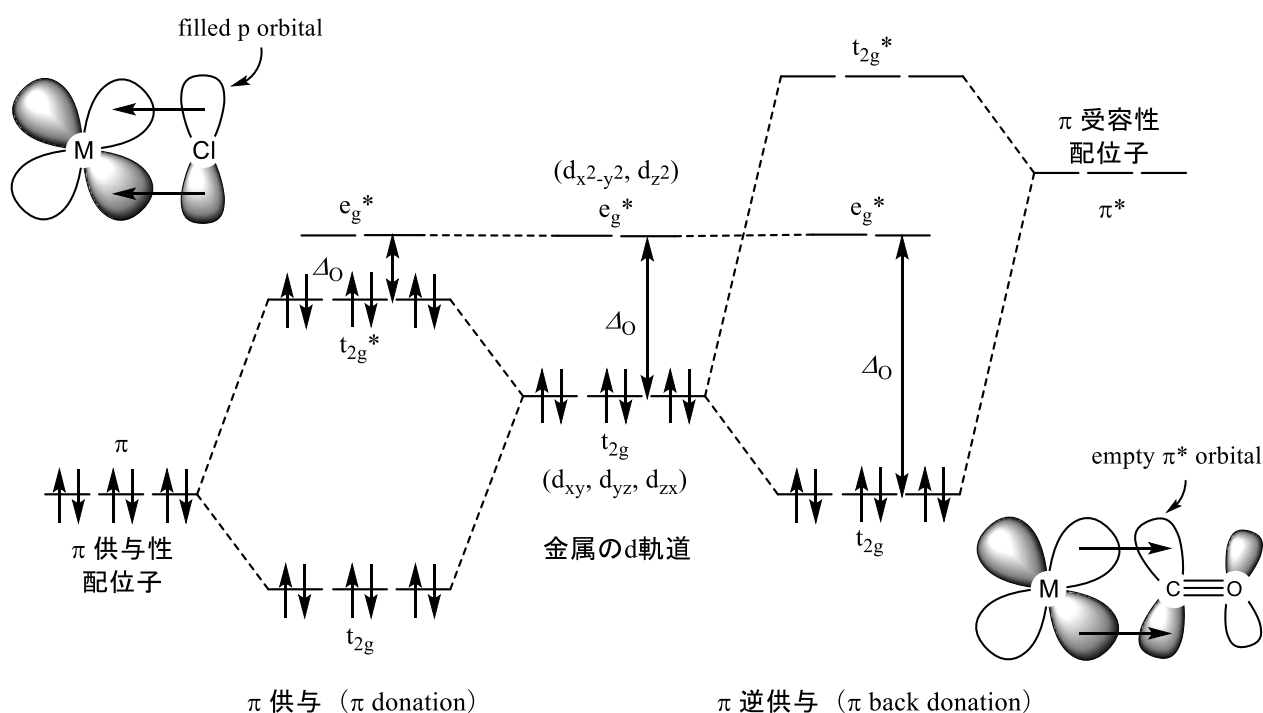
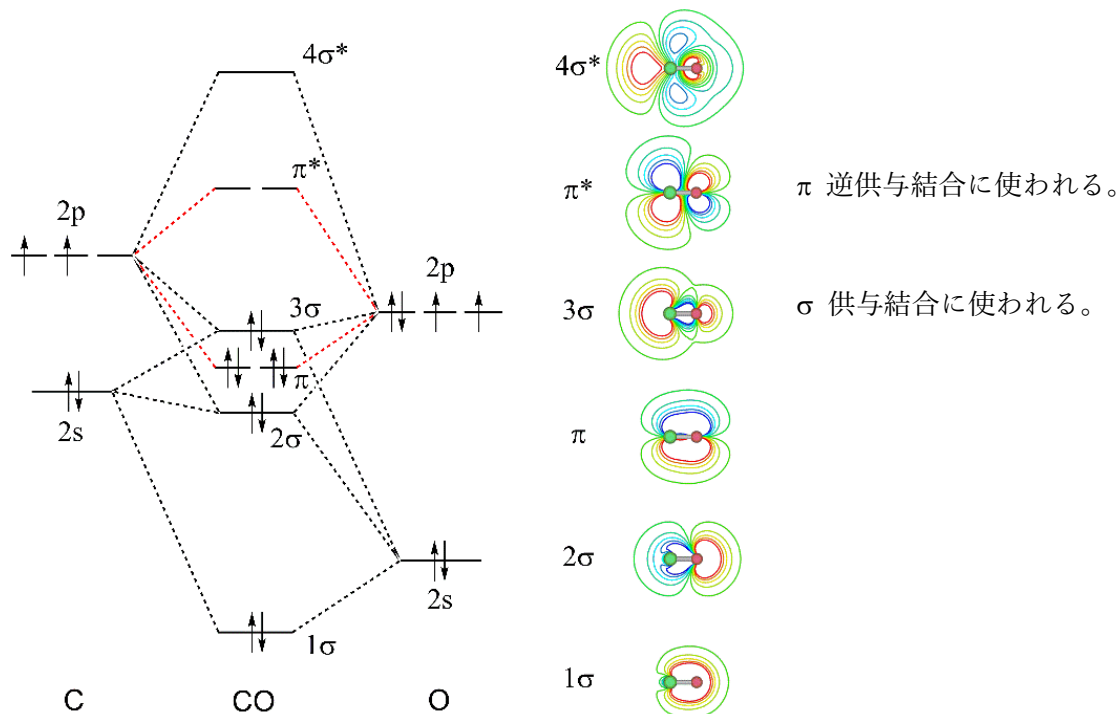


図 9 八面体錯体において、金属と配位子の間に π 結合が生じる場合のエネルギー準位図。

Cl^- や F^- は、結合軸に直交する満たされた p 軌道を持ち、金属 d 軌道に近接した π^* 軌道がないので、 π 供与性配位子 (π -donor ligand) となる。一方、一酸化炭素 (CO) やホスフィン (PR_3) のように、金属 d 軌道よりも低いエネルギーの π 軌道が占有され、金属 d 軌道よりも高いエネルギーの π^* 軌道が空である場合には、 π 受容性配位子 (π -acceptor ligand) となる。

問 1. $\text{K}[\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]$ におけるエチレン分子と白金の間の結合様式について説明せよ。

カルボニル配位子は π 逆供与結合の寄与が σ 供与結合よりも大きく、 π 逆供与が大きいほど金属-CO 結合が強くなる。 π 逆供与が大きくなると CO の π^* 軌道（反結合性）に電子が流れ込むため、CO の三重結合が弱められる。その結果、赤外吸収スペクトルにおいて CO の伸縮振動 (ν_{CO}) が低波数側に観測されるようになる。



リン配位子（ホスフィンやホスファイト）とアミン類は、構造的に類似した σ 供与配位子であるが、 π 逆供与結合の寄与が異なる。アミン類では、N-C 結合の σ^* 軌道のエネルギー準位は、 π 逆供与の寄与が無視できるほど高い位置にある。これに対してリン配位子は、P-E (E=C, N, O, F) 結合の σ^* 軌道のエネルギー準位 (C>N>O>F の順に低下する) が N-C 結合の σ^* 軌道よりも低く、金属 d 軌道に近くなるため、金属からの π 逆供与を受けようになる。

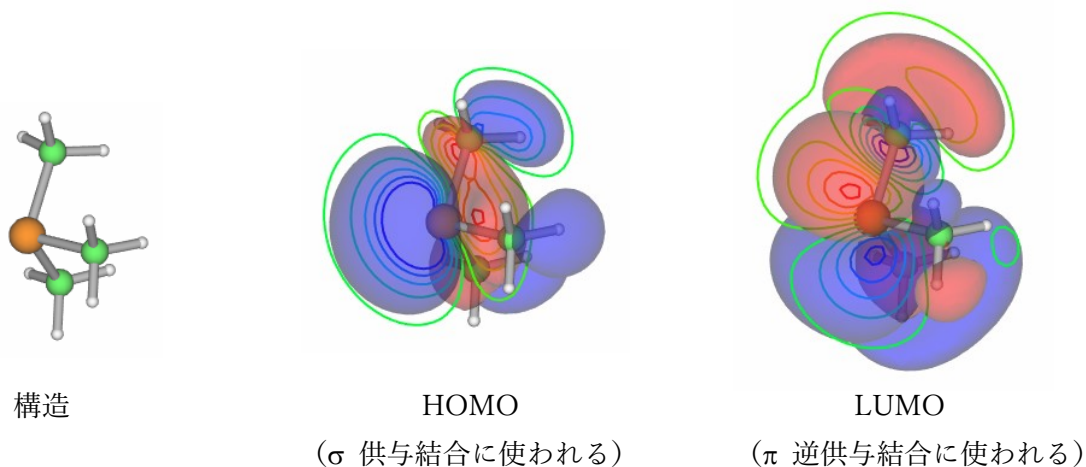


図 11 トリメチルホスフィン (PMe_3) の分子軌道 (HOMO と LUMO)

【単体の性質、周期性と傾向】

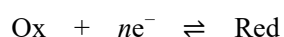
3～11 族 (または 12 族まで) の各元素は遷移元素 (transition element) と呼ばれ、d-ブロック元素と f-ブロック元素が含まれる。f-ブロック元素は内(部)遷移元素 (inner transition element) と呼ばれ、ランタノイド (lanthanoid) とアクチノイド (actinoid) がある。

族	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12						
周期	← 前周期 d-ブロック 後周期 →															
4	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	第一遷移系列 (3d 系列)					
5	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	第二遷移系列 (4d 系列)					
6		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	第三遷移系列 (5d 系列)					
7		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn						
f-ブロック																
ランタノイド	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
アクチノイド	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

- ランタノイド元素では、遮へい効果の小さい 4f 軌道を電子が占めていくので、原子番号が増えるにつれてイオン半径・原子半径が減少する (ランタノイド収縮)。その結果、5d 系列の遷移金属元素の原子半径は予想よりも小さく、4d 系列とほぼ同じになる。
- ランタノイド収縮により、5d 系列の元素の第一イオン化エネルギーは 3d, 4d 系列の元素から予想されるよりも大きな値となる。Os, Ir, Pt, Au, (Hg) のイオン化エネルギーは特に大きい。
- 電気陰性度は周期を左から右に行くにつれて大きくなる傾向がある。
- 前周期の遷移金属は酸素との親和性が大きく、後周期の遷移金属は硫黄との親和性が大きくなる傾向がある。これは、陽イオンが硬い酸である場合は硬い塩基である O^{2-} と、軟らかい酸である場合は軟らかい塩基である S^{2-} と結合をつくりやすいことに対応する。

【酸化状態】

金属イオンに限らず、溶液中の化学種が異なる酸化状態にあるとき、それらの相対的な安定性をまとめて表す方法があると便利である。まず、基本的な式を思い出すために次の反応を考える。



Ox : 酸化体、Red : 還元体

この半反応に対するネルンスト式 (Nernst equation) は次のようになる。

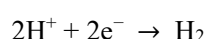
$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}}$$

E° : 標準電極電位 (standard potential for electrode reaction)

ファラデー定数 : $F = eN_A = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ 、電気素量 : $e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$

気体定数 : $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

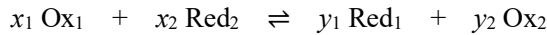
半反応の場合、 E° の基準となるのは標準水素電極 (standard hydrogen electrode (SHE), normal hydrogen electrode (NHE)) である。



$E^\circ = 0 \text{ V}$ (H^+ と H_2 の活量は 1 とする)

E° は標準酸化還元電位 (standard oxidation-reduction potential) あるいは標準電位とも呼ばれる。

次に、化学種 1 および化学種 2 の半反応を組み合わせた酸化還元反応について考える。



この場合、熱力学の関係式は次のようになる。

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{(a_{\text{red}1})^{y_1} (a_{\text{ox}2})^{y_2}}{(a_{\text{ox}1})^{x_1} (a_{\text{red}2})^{x_2}}$$

この式に $\Delta G = -nFE$, $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$ の関係式を代入すると、次のネルンスト式が得られる。

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_{\text{ox}1})^{x_1} (a_{\text{red}2})^{x_2}}{(a_{\text{red}1})^{y_1} (a_{\text{ox}2})^{y_2}}$$

2 つの半反応を組み合わせた酸化還元系では、標準電極電位の差に対応する標準電池電位 (標準起電力) E_{cell}° で表す。 $E_{\text{cell}} > 0$ の場合は $\Delta G < 0$ であり、自発的に反応が進行する。平衡状態では、

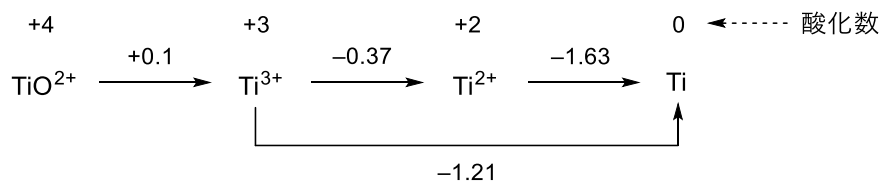
$$\Delta G = 0, \text{ 平衡定数: } K = \frac{(a_{\text{red}1})^{y_1} (a_{\text{ox}2})^{y_2}}{(a_{\text{ox}1})^{x_1} (a_{\text{red}2})^{x_2}}$$

であるから、次式が得られる。

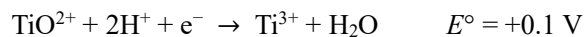
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -nFE_{\text{cell}}^\circ$$

(1) ラチマー図 (Latimer diagram)

化学種の酸化数が左から右に減少するように書き、それらを結ぶ矢印の上に標準電極電位 (V) を記す。酸性水溶液中におけるチタンのラチマー図は以下のようなになる。



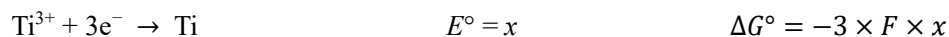
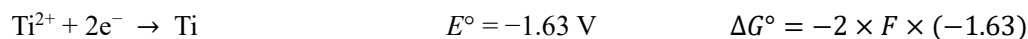
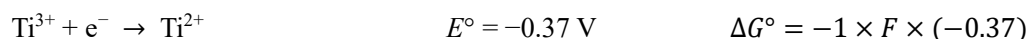
この図から読み取ることができる式を以下に示す。



TiO^{2+} から Ti^{3+} への還元反応のように、反応式にプロトンが含まれている場合は、標準電極電位は pH に依存する (次式では活量のかわりに濃度を用いている)。

$$E = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{TiO}^{2+}][\text{H}^+]^2}{[\text{Ti}^{3+}]}$$

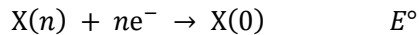
Ti^{3+} から Ti への還元反応に対する E° は、状態量である ΔG° の加成性を考えて、次のように計算することができる。



$$x = \frac{-1 \times F \times (-0.37) - 2 \times F \times (-1.63)}{-3 \times F} = -1.21$$

(2) フロスト図 (Frost diagram)

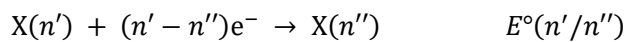
酸化数 n の元素を含む化学種 $X(n)$ が酸化数 0 に還元される半反応 (次式) の標準電極電位を E° とする。



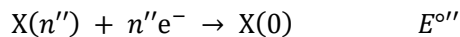
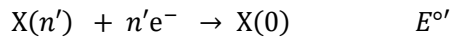
フロスト図では、 nE° を酸化数 n に対してプロットしている。

$nE^\circ = -\Delta G^\circ/F$ であるから、縦軸の値は (上記とは逆の) 酸化数 0 から n への過程の標準反応ギブスエネルギーを F で割ったものになる。したがって、フロスト図で一番低い位置にある化学種が、最も安定な酸化状態に対応する。例として酸性水溶液中におけるチタンのラチマー図から作成したフロスト図を図 1 に示す。

次に、2 つの化学種 $X(n')$, $X(n'')$ の間を結ぶ直線の傾きについて考える。2 つの化学種間の反応は次のように表される。



それぞれの化学種の半反応を次のように表すと、



これらの標準反応ギブスエネルギーは次のように関係付けられる。

$$\Delta G^\circ = \Delta G^{\circ'} - \Delta G^{\circ''}$$

$$-(n' - n'')FE^\circ(n'/n'') = -n'FE^{\circ'} - (-n''FE^{\circ''})$$

$$E^\circ(n'/n'') = \frac{n'E^{\circ'} - n''E^{\circ''}}{n' - n''}$$

したがって、フロスト図の傾きは 2 つの化学種間の標準電極電位を表している (図 2 では傾きが正なので $E^\circ(n'/n'') > 0$ 、 $\Delta G^\circ < 0$)。

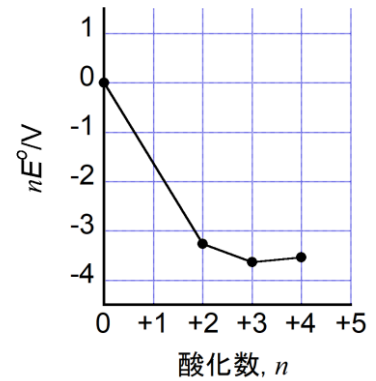


図 1 酸性水溶液中におけるチタンのフロスト図

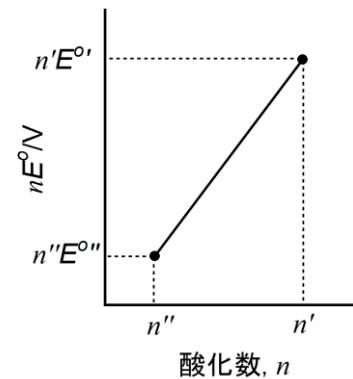


図 2 フロスト図における 2 種類の化学種の関係

様々な元素のフロスト図を比較することで、その元素を含む化学種の酸化状態について、安定性の傾向を知ることができる (図 3)。

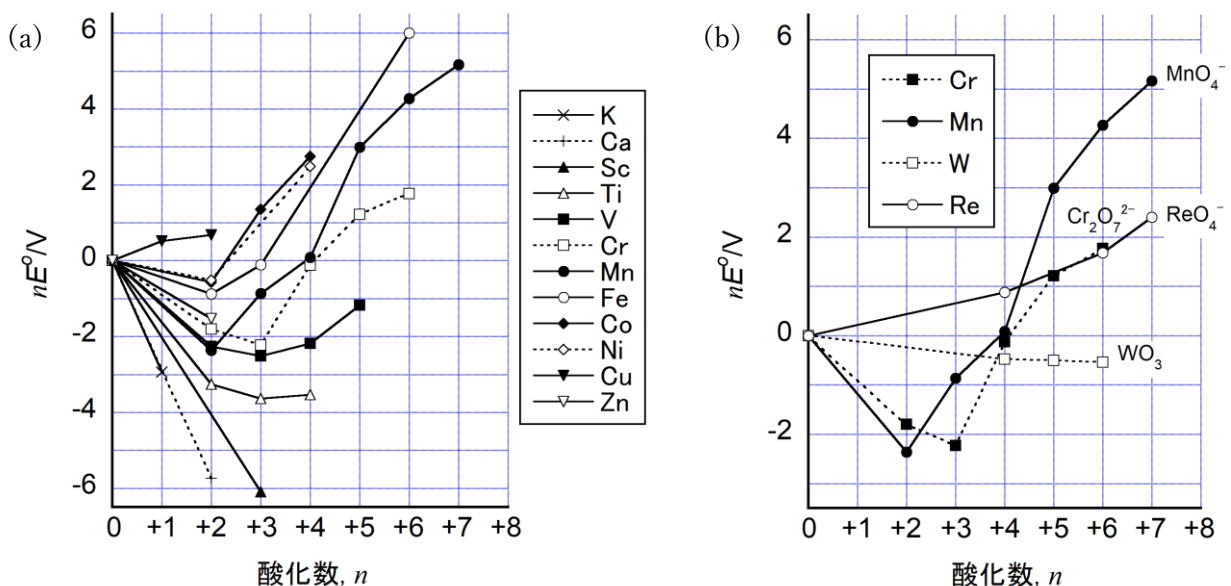
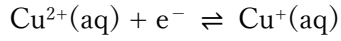


図 3 (a) 第 4 周期の金属元素、(b) 6 族と 7 族の金属元素の酸性水溶液中におけるフロスト図

問1. 次の半反応の標準電極電位を用いて、(1)～(3)の問いに答えよ。



(1) 次の反応の標準電極電位を求めよ。

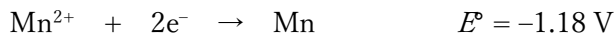


(2) Cu^{+} イオンが水溶液中で Cu^{2+} と Cu に不均化する反応の標準反応ギブスエネルギーを求めよ。

(3) Cu^{+} イオンが水溶液中で Cu^{2+} と Cu に不均化する反応の平衡定数 (25 °C) を求めよ。

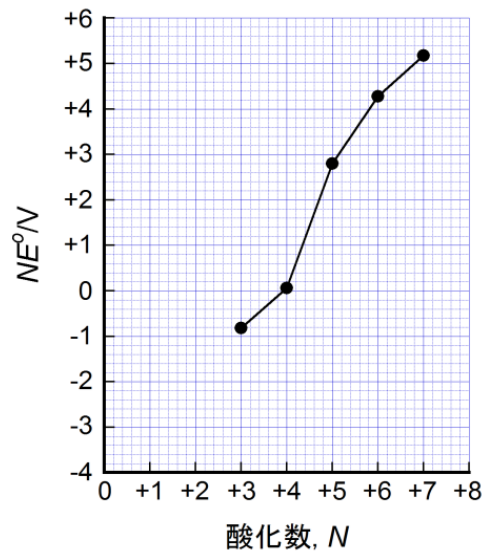
問2. 右の図は、マンガンの酸性水溶液 (pH = 0) におけるフロスト図である。次の各問に答えよ。

(1) pH = 0 の水溶液における Mn^{2+}/Mn の半反応とその標準電位を次に示す。



解答用紙のマンガンの酸性水溶液のフロスト図に2点を付け加えて線で結ぶことにより、図を完成させよ。

(2) pH = 0 の水溶液中で最も安定なマンガンの化学種の酸化数を答えよ。

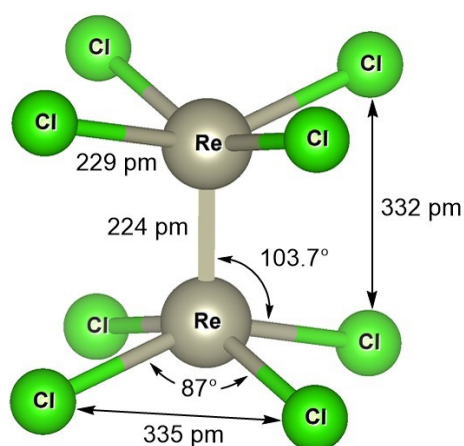
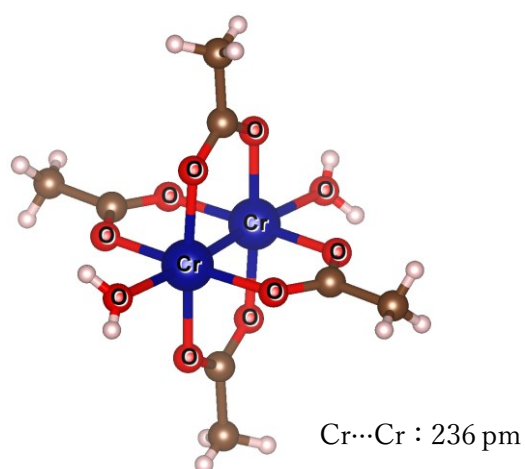
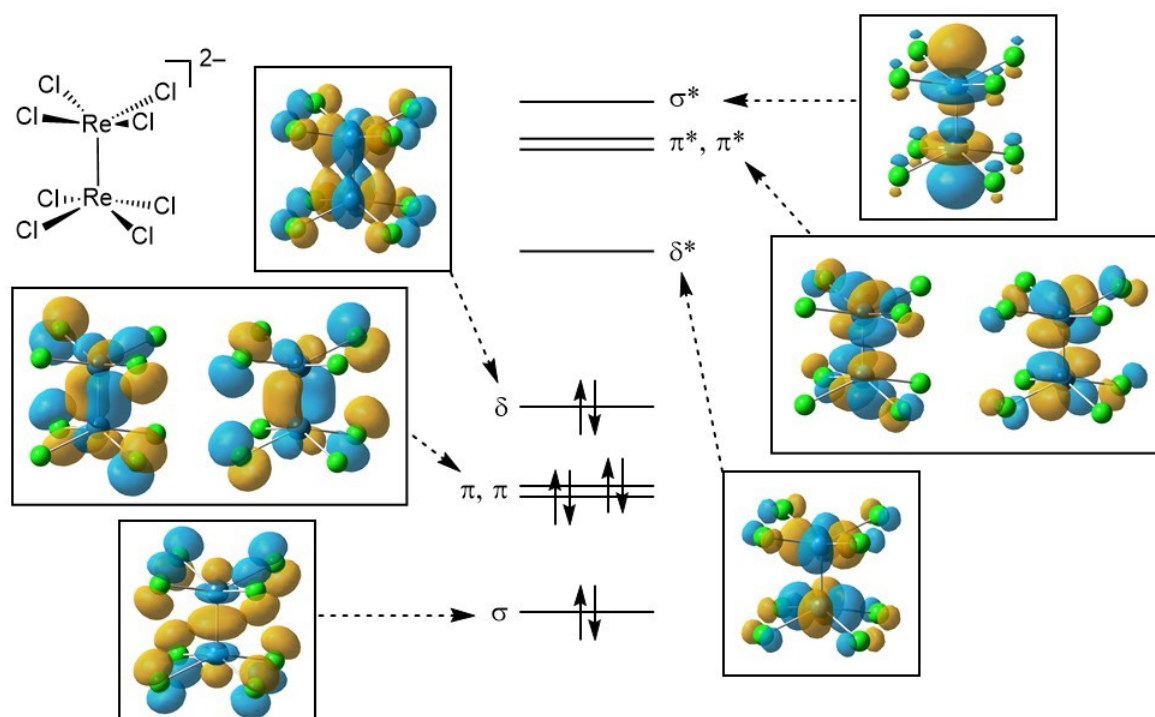


【金属-金属結合】

d-ブロック元素の化合物には、金属間に結合をもつものも多く知られている。隣接する 2 つの金属原子を結ぶ線を z 軸とすれば、d 軌道の間に有効な重なりが生じるのは次の場合である。

- (1) d_{z^2} 軌道- d_{z^2} 軌道 $\cdots \cdots \sigma$ 結合
- (2) d_{yz} 軌道- d_{yz} 軌道、 d_{zx} 軌道- d_{zx} 軌道 $\cdots \cdots \pi$ 結合
- (3) d_{xy} 軌道- d_{xy} 軌道、 $d_{x^2-y^2}$ 軌道- $d_{x^2-y^2}$ 軌道 $\cdots \cdots \delta$ 結合

図 4 に示す $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ においては、 $d_{x^2-y^2}$ 軌道はクロリド配位子との結合に使われており、 $\text{Re}-\text{Re}$ 結合に対する寄与は小さい。 d^4 電子配置の Re^{III} から 4 個ずつ、合計 8 個の電子が供給されると、電子配置は $\sigma^2 \pi^4 \delta^2$ となる (図 6)。2 つの ReCl_4 ユニットが重なり形の配置をとることが四重結合の証拠となっている。同様に、 $[\text{Cr}_2(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ (図 5) も $\text{Cr}-\text{Cr}$ 間に四重結合をもつと考えられる。

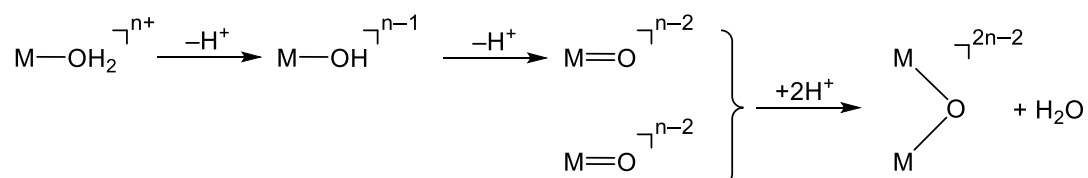
図 4 $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ の構造図 5 $[\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ の構造図 6 $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ の分子軌道のエネルギー準位

問 1. $[\text{Cr}_2(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ について、Cr–Cr 結合の結合次数が 4 となることを確かめよ。

問 2. $[\text{Rh}_2(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)_4(\text{OH}_2)_2]$ について、Rh–Rh 結合の結合次数を求めよ。

【金属と酸素の化合物】

d-ブロック金属のうち、電氣的に陽性で硬い性質を持つ金属（前周期～8 族のあたり）は酸化物として産出する。一方、軟らかい性質を持つ金属は硫化物として産出する。オキシド配位子 (O^{2-} , オキソ配位子ともいう) はフルオリド配位子 (F^-) と同様に、金属の高酸化状態を安定化する能力が高い。オキシド配位子はアクア配位子を脱プロトン化することによっても生じる。



アクア配位子は Brønsted 酸として働くので、アクア錯体はアクア酸 (aqua acid) として作用する。アクア酸の強さは、中心金属イオンの種類や酸化状態によって変化する。一般に、金属イオンの正電荷が大きくなるにつれ、またイオン半径が減少するにつれて、プロトンを放出しやすくなり、酸性度が增大する ($\text{p}K_{\text{a}}$ 値が小さくなる)。アクア配位子から 1 つのプロトンが解離するとヒドロキシド配位子となる。ヒドロキシド配位子から更にプロトンが解離するとオキシド配位子となる。

ある元素の酸化物に水が付加して酸解離性のヒドロキシ基を生じたとみなせる化学種をオキソ酸 (oxoacid) という。5 族や 6 族の金属のオキソ酸は、酸性条件下で脱水縮合反応により金属原子を 2 個以上含むオキソアニオンを生じる。そのような化合物はポリオキソメタラート (polyoxometallate) と呼ばれ、ナノサイズの巨大分子も多く知られている。

問 3. $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ と $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ で、アクア酸としての酸性度が強いのはどちらか。

金属酸化物の代表的な構造として、 MgAl_2O_4 や ZnFe_2O_4 に見られるスピネル型構造 AB_2O_4 を見ておこう。スピネル型構造では O が立方最密構造で配列し、A が四面体間隙の 1/8 を、B が八面体間隙の 1/2 を占める。逆スピネル型構造では、B の半分が四面体間隙を占め、残り半分の B と A が八面体間隙を占める。 A^{2+} と B^{3+} の組み合わせからなる場合、イオンモデルに基づいて計算した格子エンタルピーは、通常のスピネル型構造（正スピネル型構造）の方が大きくなる（すなわち安定である）。しかし、d-ブロック金属を含むスピネル型化合物では、 NiFe_2O_4 のように逆スピネル型構造をとるものも見られる。 NiFe_2O_4 について、 Ni^{II} と Fe^{III} の配位子場安定化エネルギー (LFSE) の大きさを計算すると次のようになり、逆スピネル型構造の方が安定になることが予想される。

NiFe_2O_4	Ni^{II}	Fe^{III}	Fe^{III}
正スピネル型構造	四面体間隙 LFSE = $0.8\Delta_{\text{T}}$	八面体間隙 LFSE = $0\Delta_{\text{O}}$	八面体間隙 LFSE = $0\Delta_{\text{O}}$
逆スピネル型構造	八面体間隙 LFSE = $1.2\Delta_{\text{O}}$	四面体間隙 LFSE = $0\Delta_{\text{T}}$	八面体間隙 LFSE = $0\Delta_{\text{O}}$

問 4. CoAl_2O_4 と NiAl_2O_4 では、どちらが正スピネル型構造をとりやすいかを説明せよ。

【ランタノイドとアクチノイド】

f-ブロック元素にはランタノイド (記号: Ln、元素: La~Lu) とアクチノイド (記号: An、元素: Ac~Lr) の 2 つの系列がある。希土類元素 (rare earth elements) は Sc、Y、ランタノイドの 17 元素の総称である。“rare”となっているが、すべての核種が放射性であるプロメチウム(Pm)を除き、地殻中の存在量は希少ではない。ランタノイドはモナザイトやゼノタイムなどのリン酸塩鉱物

(LnPO₄) やバストネス石といったフッ化炭酸塩鉱物 (LnPO₃F) として産出する。ランタノイドの各元素の性質は非常によく似ており、分離することが難しい。ビスマス(Bi)よりも原子番号が大きい元素には安定同位体が存在せず、アクチノイドはすべて放射性元素である。アクチノイドの中でトリウム(Th)とウラン(U)には十分に長い寿命をもつ同位体が存在する。

【ランタノイドの性質】

ランタノイドは電氣的に陽性な金属元素であり、Ln^{III}の酸化状態をとりやすい。Ce³⁺は Ce⁴⁺に酸化することができ、Ce⁴⁺は有用な強酸化剤として利用される。また、Eu³⁺は Eu²⁺に還元することができる。

表 1 ランタノイドの名称と性質

Z	元素記号	名称	M	M ³⁺	r (M ³⁺)/pm	E°(M ³⁺ /M)/V
57	La	ランタン	[Xe]6s ² 5d ¹	[Xe]	116	-2.38
58	Ce	セリウム	[Xe]4f ¹ 6s ² 5d ¹	[Xe]4f ¹	114	-2.34
59	Pr	プラセオジウム	[Xe]4f ³ 6s ²	[Xe]4f ²	113	-2.35
60	Nd	ネオジウム	[Xe]4f ⁴ 6s ²	[Xe]4f ³	111	-2.32
61	Pm	プロメチウム	[Xe]4f ⁵ 6s ²	[Xe]4f ⁴	109	-2.29
62	Sm	サマリウム	[Xe]4f ⁶ 6s ²	[Xe]4f ⁵	108	-2.30
63	Eu	ユウロピウム	[Xe]4f ⁷ 6s ²	[Xe]4f ⁶	107	-1.99
64	Gd	ガドリニウム	[Xe]4f ⁷ 6s ² 5d ¹	[Xe]4f ⁷	105	-2.28
65	Tb	テルビウム	[Xe]4f ⁹ 6s ²	[Xe]4f ⁸	104	-2.31
66	Dy	ジスプロシウム	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²	[Xe]4f ⁹	103	-2.29
67	Ho	ホルミウム	[Xe]4f ¹¹ 6s ²	[Xe]4f ¹⁰	102	-2.33
68	Er	エルビウム	[Xe]4f ¹² 6s ²	[Xe]4f ¹¹	100	-2.32
69	Tm	ツリウム	[Xe]4f ¹³ 6s ²	[Xe]4f ¹²	99	-2.32
70	Yb	イッテルビウム	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²	[Xe]4f ¹³	99	-2.22
71	Lu	ルテチウム	[Xe]4f ¹⁴ 6s ² 5d ¹	[Xe]4f ¹⁴	98	-2.30

ランタノイドイオンも d-ブロックの金属イオンと同様に錯体を形成するが、配位数が大きく、構造も多様である。ランタノイドが Ln^{III}の酸化状態をとりやすいのは、6s 電子と 5d 電子が取り除かれると、4f 電子が原子核に強く束縛されるためである。また、ランタノイド錯体の性質には d 金属錯体のような配位子場安定化の影響は見られず、イオンの静電引力によるものとして解釈できる場合が多い。これは、ランタノイドイオンの 4f 軌道の広がり、満たされた 5s 軌道や 5p 軌道よりも小さいこ

とに起因する。

ランタノイド(III)イオンは f-f 遷移に基づく吸収 (d-ブロック金属錯体の d-d 遷移に対応する) を示し、その水溶液は淡い色を呈する。ランタノイド錯体の吸収スペクトルでは、弱いけれども幅の狭い鋭い吸収帯が現れ、それらは配位子の影響を受けにくい。(無機化学IVで錯体の電子スペクトルを学ぶと、d-ブロック金属錯体との違いが明確になるであろう。)

ランタノイド錯体では、4f 軌道に不対電子がある場合、そのスピンは軌道角運動量と強く結合するが、配位子との相互作用は小さい。そのため磁気モーメント(μ)は自由イオンに対して計算される値に近くなり、全角運動量量子数 J 、全軌道角運動量量子数 L 、全スピン量子数 S を用いて次式のように表される。

$$\mu = g_J \sqrt{J(J+1)} \mu_B$$

$$g_J = 1 + \frac{S(S+1) - L(L+1) + J(J+1)}{2J(J+1)}$$

ランタノイドイオンは、電子配置が f^0 の La^{3+} と f^{14} の Lu^{3+} を除いて、ルミネセンス (発光現象) を示す。特に Eu^{3+} や Tb^{3+} は強い発光を示すので、蛍光体として利用されている。

【アクチノイドの性質】

アクチノイドはランタノイドに比べると多様な酸化状態をとり、後半になると An^{III} の酸化状態が安定になる。ランタノイドと同様にイオン半径が大きく、高配位数の錯体を形成する。しかし放射性であるため、トリウムとウラン以外はあまり調べられていない。

表2 アクチノイドの名称と性質

Z	元素記号	名称	M	M^{3+}	$r(\text{M}^{n+})/\text{pm}$	半減期(質量数)
89	Ac	アクチニウム	$[\text{Rn}]7s^26d^1$	$[\text{Rn}]$	111 (3+)	21.8 年 (227)
90	Th	トリウム	$[\text{Rn}]7s^26d^2$	$[\text{Rn}]5f^1$	94 (4+)	1.41×10^{10} 年 (232)
91	Pa	プロトアクチニウム	$[\text{Rn}]5f^37s^2$	$[\text{Rn}]5f^2$	90 (4+)	3.28×10^4 年 (231)
92	U	ウラン	$[\text{Rn}]5f^47s^2$	$[\text{Rn}]5f^3$	89 (4+)	4.47×10^9 年 (238)
93	Np	ネプツニウム	$[\text{Rn}]5f^57s^2$	$[\text{Rn}]5f^4$	87 (4+)	2.14×10^6 年 (237)
94	Pu	プルトニウム	$[\text{Rn}]5f^67s^2$	$[\text{Rn}]5f^5$	86 (4+)	8.1×10^7 年 (244)
95	Am	アメリシウム	$[\text{Rn}]5f^77s^2$	$[\text{Rn}]5f^6$	98 (3+)	7.38×10^3 年 (243)
96	Cm	キュリウム	$[\text{Rn}]5f^77s^26d^1$	$[\text{Rn}]5f^7$	97 (3+)	1.6×10^7 年 (247)
97	Bk	バークリウム	$[\text{Rn}]5f^97s^2$	$[\text{Rn}]5f^8$	96 (3+)	1.38×10^3 年 (247)
98	Cf	カリホルニウム	$[\text{Rn}]5f^{10}7s^2$	$[\text{Rn}]5f^9$	95 (3+)	900 年 (251)
99	Es	アインスタイニウム	$[\text{Rn}]5f^{11}7s^2$	$[\text{Rn}]5f^{10}$		460 日 (252)
100	Fm	フェルミウム	$[\text{Rn}]5f^{12}7s^2$	$[\text{Rn}]5f^{11}$		100 日 (257)
101	Md	メンデレビウム	$[\text{Rn}]5f^{13}7s^2$	$[\text{Rn}]5f^{12}$		55 日 (258)
102	No	ノーベリウム	$[\text{Rn}]5f^{14}7s^2$	$[\text{Rn}]5f^{13}$		1.0 時間 (259)
103	Lr	ローレンシウム	$[\text{Rn}]5f^{14}7s^26d^1$	$[\text{Rn}]5f^{14}$		3 分 (260)

○ランタノイドやアクチノイドの利用について調べてみましょう。