

「錯体化学」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
 第 1・2 週

9-1 序論

9-1-1 単塩と錯塩

Simple salt & complex

例 単塩; NaCl、HgCl₂、Ni(NO₃)₂・6H₂O錯塩: [Ni(NH₃)₆](NO₃)₂、K₃[Co(CN)₆]、K₂[PtCl₄]、[Co(en)₃]Cl₂、錯塩 = 複雑な組成式 \Uparrow 単塩 = 簡単な組成式 \perp で表現

9-1-2 用語

(1) 錯体 \Uparrow 錯塩| 金属カルボニル Ni(CO)₄└ メタロセン Fe(C₅H₅)₂

Coordination compound

(2) 配位化合物 ~ 錯体 (金属イオンを Lewis 酸と考える)

└ 通常、Lewis 酸・Lewis 塩基からなる化合物

(3) 配位子 ligand (略号: L)

└ 中心金属と結合する Lewis 塩基

二座配位子: 二箇所 で金属に配位できる...

三座配位子: 三箇所 で...

キレート環: 多座配位子が中心金属と結合してできる ring

Chelate ring

金属キレート: キレート環を持つ錯体。例 [Co(en)₃]Cl₂(4) 配位数 coordination number: CN と略も...

└ 一個の中心金属イオンに直接結合している配位原子の数

配位数の例

CN = 6: Co(III)、Cr(III)、Pt(IV)

CN = 4、5、6: Ni(II)、Co(II)、Cu(II) etc... CN は配位子、T(温度)により変化

(5) 単核錯体と二核 (or 複核) 錯体

| └ 一つの錯イオンや錯体分子中に 2 個の中心金属

└ 一つの錯イオンや錯体分子中に 1 個の中心金属

(6) 非ウェルナー型錯体

ウェルナー型錯体... 伝統的な錯塩。配位原子は O、N、S、ハロゲン、CN⁻

非ウェルナー型錯体... オレフィンや芳香環が配位したもの

- ・・・フェロセン
- ・・・金属カルボニル(ゼロ価の金属)
- ・・・クラスター化合物(金属間結合)

9-1-3 命名法の基本

(1) イオンの順序・・・陽イオン→陰イオン

例 NaCl sodium chloride

[Cr(NH₃)₆](NO₃)₃ hexaamminechromium(III) nitrate

K₂[PtCl₄] potassium tetrachloroplatinate(IV)

(2) 非イオン性錯体

例 [Co(NO₂)₃(NH₃)₃] triamminetrinitrocobalt(III)

[Cu(CH₃COCHCOCH₃)₂] bis(acetylacetonato)copper(II)

(3) 配位子の名前

中性配位子: 分子の名前

陰イオン性---: 語尾に-o

陽イオン性---: 語尾に-ium

例 H₂NCH₂CH₂NH₂ ethylenediamine → 略号は en

(C₆H₅)₃P triphenylphosphine

Cl⁻ chloro

CH₃COO⁻ acetato

H₂NNH₃⁺ hydrazinium

例外 H₂O aqua; NH₃ ammine; CO carbonyl; NO nitrosyl

(4) 配位子の順序・・・アルファベット順

(参照: ⊖ → ⊕ → 中性。日本語の場合)

例 [PtCl(NO₂)₂(NH₃)₃]₂SO₄ triamminechlorodinitroplatinum(IV) sulfate

NH₄[CrBr₄(en)] ammonium tetrabromo(ethylenediamine)chromate(III)

(5) 語尾

陰イオン性錯体: -ate

酸の場合: -ic

陽イオン性 & 中性錯体: 金属の名前

例 Ca₂[Fe(CN)₆] calcium hexacyanoferrate(II)

[Fe(H₂O)₆]SO₄ hexaaquairron(II) sulfate

[Ni(DMG)₂] bis(dimethylglyoximato)nickel(II)

(6) 酸化状態・・・(ローマ数字)を化合物の後に

例 Na[Co(CO)₄] sodium tetracarbonylcobaltate(-I)

K₄[Ni(CN)₄] potassium tetracyanonikellate(0)

9-2 配位立体化学

9-2-1 配位数と立体配置

通常配位数は 2~8

数の多さは $CN = 6 \gg 4 > 5 \dots$

例 Ag(I)、Au(I)、Hg(II): 二配位錯体... d^{10}

第二、第三遷移金属: 七、八配位錯体

ランタノイド(III): 6 以上の配位数で、max 量 8、9。十二配位まで。

一般に

中心金属の周りの配位原子は、対称性の高い配置を取ろうとする。

原因: 配位原子と中心金属の接近;

配位原子同士は離れようとする。

例 イ) 特定の d 電子をもつ M^{n+}

d^8 電子配置: Au(III)、Pt(II)、Ir(I)、Pd(II)... 正方平面型。Cu(II)も同様

テキスト 付表 3 で電子配置を確認! ?

ロ) 配位子間の立体障害(9-8 参照)

3,3'-ジメチル-2,2'-ビピリジン(テキスト p.180 参照)

dmg or DMG(同上 p.183)

ハ) 配位子の平面構造(9-8 参照)

↳ 強固な...

9-2-2 異性体

初期の錯体化学で特に重要

(1) 幾何異性(geometrical isomerism)

例 $[\text{PtCl}_2(\text{MH}_3)_2]$ の cis- & trans-異性体

抗がん作用... どちらか一方?

(2) 結合異性(linkage ---)

NO_2^- : M- NO_2 or N-O-N-O

SCN^- : M-SCN or M-NCS ⇒ 夫々の金属の特性は?

SO_3^{2-} etc

↳ どんな形状か?

(3) 光学異性(optical ---)

1) 配位子に不斉はないが、キレート形成により生じる場合

例 cis- $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^+$ の絶対配置

テキスト図 9-3 に倣って Δ 体と Λ 体を描くと?

$N \wedge N = \text{en}$ (表 9-1 参照)

2) 配位子自身に不斉中心を持つ場合

光学活性錯体の立体選択性... 有機物の光学分割や不斉合成に応用