

「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 11・12 週

9-8 配位子から見た錯体化学

9-8-1 単一 M^{n+} に配位する多座配位子

L の形状により多座配位子を分類

配位原子の種類を無視して考え・・・

イ 配座数による分類

en: 二座配位子・・・2 個の配位原子

EDTA: 六座配位子・・・6 個の---

多くの場合---すべての配位原子で配位

M^{n+} のサイズ、立体障害など・・・非配位座の存在。

ロ L の形状による分類

三座以上のキレート配位子┆直鎖状

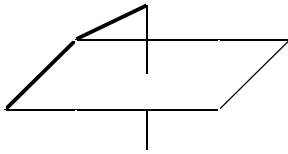
┆環状

┆分岐状

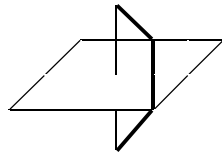
ロ-1 直鎖状 L・・・6 配位八面体型を例に

幾何異性体数多

・三座 L・・・図中太線が配位子を表現。配位原子は八面体形の各頂点を占める。

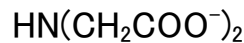
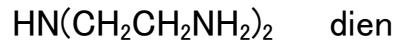


cis 体

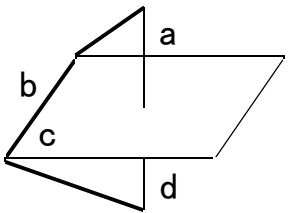


trans 体

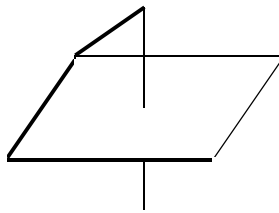
例



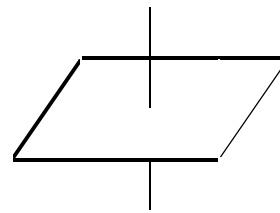
・四座 L



cis-α

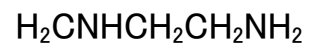


cis-β

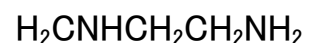


trans

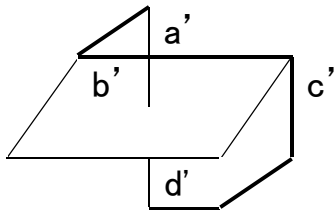
例



|



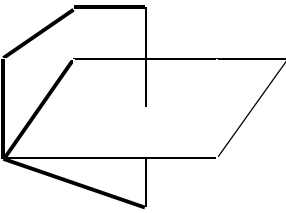
光学異性体 例えば cis-α で



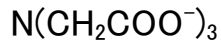
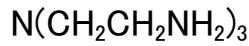
ロ-2 分岐状 L

幾何異性体数: 分岐状 L < 直鎖状 L

・四座 L

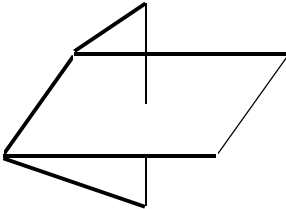


例

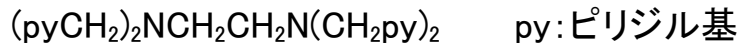


三脚型四座 L...二座が必ず cis 位

・六座 L



例 EDTA



光学異性体の存在

Lの一部を光学活性化...錯体の光学異性を control

ロ-3 環状 L...マクロサイクル L-環状ポリエーテル

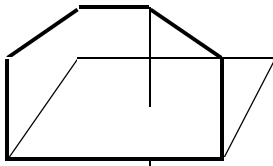
└ポルフィリン類...含二重結合

直鎖状 or 分岐状 L の

キレート効果によるβの増大 < 環状 L のβの増大

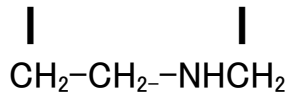
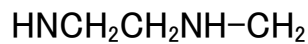
例 環状ポリアミン

・三座 L

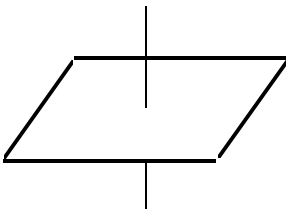


必ず fac

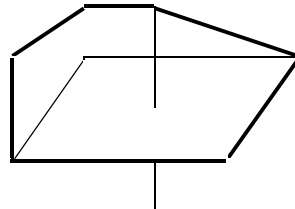
例



・四座 L

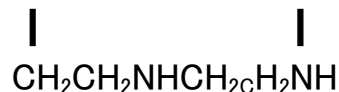
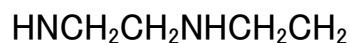


trans 体



cis 体

例



単結合からなる四座環状 L...配位構造に柔軟性在り

9-8-2 環状ポリエーテル

エーテル O 原子...通常、安定な配位結合を形成しない。

↓

環状に配列

キレート効果 ↓ 環状効果

比較的安定な錯体を形成

L の形状→クラウンエーテルと命名

アルカリ金属イオン ┐

アルカリ土類金属イオン└通常、安定な錯体を形成しない。

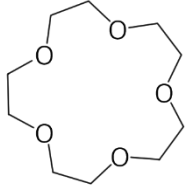
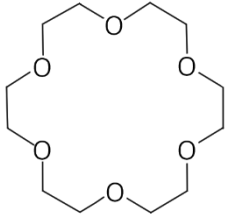
↓

クラウンエーテル&クリプタンド(N,O 配位子)は

Hard acid に分類 ⇔ hard な O 原子を環状配置

↳強い相互作用 (ion-dipole 相互作用)

イ 環のサイズによる選択性(付表 8-2)

構造他	略称*	空孔 size/Å ^{*1}	最適 size のイオン	同左の直径 /Å ^{*1} [] ^{*2}
12-crown-4 ether、C ₈ H ₁₆ O ₄	12C4	1.20-1.50	Na ⁺ (水中) Li ⁺	2.26[6]、2.32 1.46[4]、1.76
	15C5	1.70-2.20	Na ⁺	2.26[6]
	18C6	2.60-3.20 2.68-2.86	K ⁺	3.04[6]
21-crown-7 -- -, C ₁₄ H ₂₈ O ₇	21C7	3.40-4.30	Cs ⁺	3.62[6]、3.68
24-crown-8 -- -, C ₁₆ H ₃₂ O ₈	24C8	4.00	Cs ⁺	3.62[6]

*例えば 12-crown-4 ether では、12 が員数(12 員環)、4 は O 原子の数を示す。他 21C7 や 24C8 も同様の意。

*¹1 Å = 10⁻⁸ cm

*² 配位数

注: 表中の 15C5 と 18C6 の構造式は、Web 上から引用

□ 配位原子の置換

O 原子⁻¹⁾ → N 原子へ

L²⁾ → S 原子へ → 遷移金属への親和性が增大

1) hard 性の低下

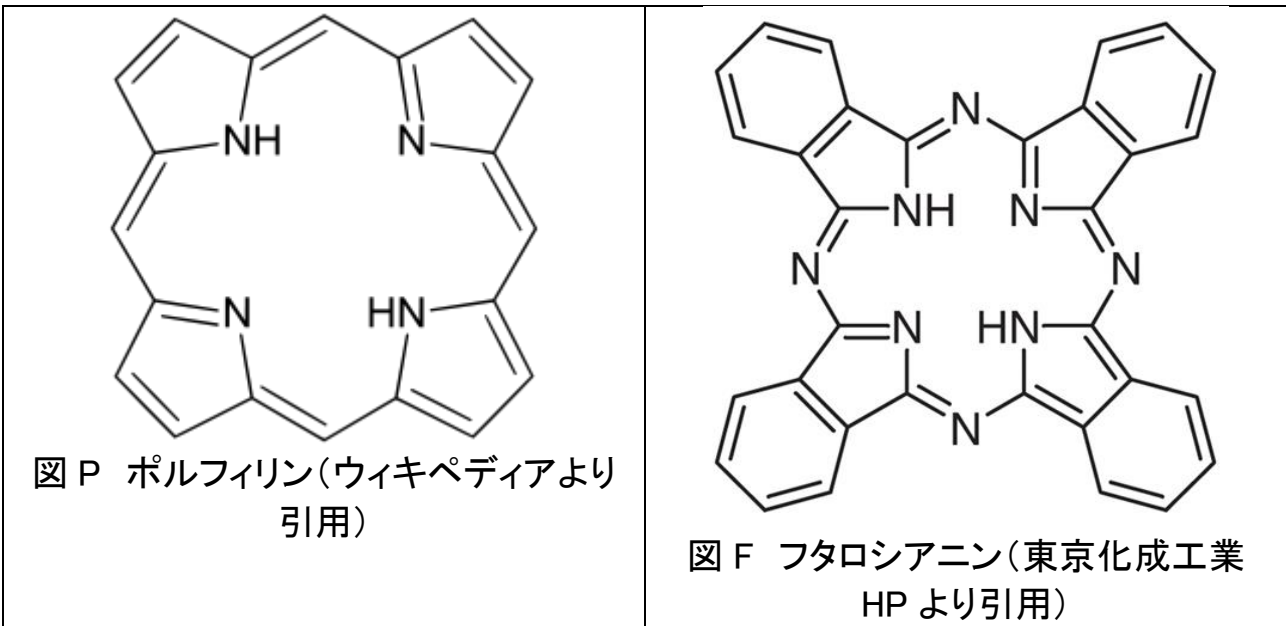
2) soft へ変化。Ag⁺、Hg²⁺、Pd²⁺、Pt²⁺、Pt⁴⁺、Au⁺ etc. への親和性増大

9-8-3 ポルフィリン及びフタロシアニン

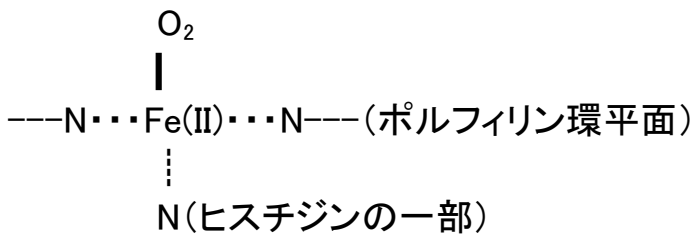
・ピロール環 N 原子を含む平面型四座 L

・π電子系 ⇒ 可視部に強い吸収帯を持つ = 強い発色性

・空孔径 ca. 4Å⇒遷移金属イオン中心に錯生成(2H 解離で-2 価)。色変化



例 ポルフィリン骨格+Fe(II)・・・ヘモグロビン



電子分布: Fe(III)-O₂⁻と Fe(II)-O₂ の中間

例 ポルフィリン骨格+Mg(II)・・・クロロフィル(緑色)

↳植物の光合成中心の活性部位

例 フタロシアニン錯体

Cu(II)---青色塗料→かつての東海道新幹線車体の色

Ni(II)---緑色塗料

Cu(II)-クロロフタロシアニン錯体(緑色)→上越新幹線車体の色(今も?)

↓

対 Ni(II)で Cu(II)原料が安価故?

ベンゼン環部分を Cl で置換

9-8-4 L による錯体の立体構造の歪(ひず、ゆが)み

L による Mⁿ⁺ 周りの立体構造の歪み・・・生体内金属酵素の活性中心 etc. で観測

↓

Mⁿ⁺ の反応性、電子状態が大きく変化

歪みの制御⇒Mⁿ⁺ の反応性を control