

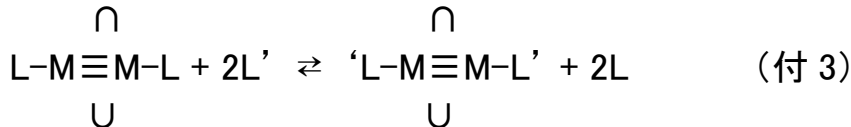
「錯体化学-2」講義ノート
 テキストは「基礎無機化学 I・II」のテキスト 9 章 + α
 第 9・10 週

9-5-5 多核錯体の反応性

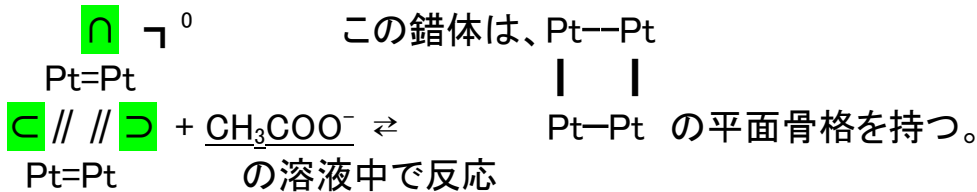
イ) 配位子置換反応

イ-1) 金属間に直接相互作用がある場合

M-M 間結合: 向かい側の L 置換活性化

例 $M_2(CH_3COO)_4L_2$ 型 $M = Mo(II), Re(III), Ru(II,III), Rh(II), W(II)$ etc.記号: \equiv の 上下 の線と \cap 、 \cup は、O,O 二座配位の CH_3COO^- を示す。

└紙面に対して垂直方向で結合 (図 10-3 参照)

M-M 結合の trans 位: L の交換反応 $\leq 1s$ 例 酢酸架橋型 Pt(II) 四核錯体 $[Pt_4(CH_3COO)_8]^0$ 記号: \equiv の 1 本と \cap 、 \cup は、O,O 二座配位の CH_3COO^- を...

└紙面に対して交互に垂直方向で結合

四つの Pt(II) は同一平面上に位置 (上の図参照)

 CH_3COO^- を T 四角形の 面内架橋 L---L 交換 $\leq 1s$

└面の垂直方向で架橋 L---L 交換は、1 ヶ月後でも起こらず。

面内: Pt-Pt 結合による trans 位 L の活性化 --- labile

面外: 活性化効果無し

イ-2) 直接相互作用がない場合

同様に向かい側の L を活性化

記号: = と \gg 、 \ll は、二分子の酢酸イオンを示す。図では歪だが、Ru-O-Ru 結合角は 120° 程度。図 10-2 参照L: 中心の O^2- に対して trans 位 \rightleftharpoons 活性化効果

以上から

多核錯体 T M-M 間結合在り T

└同無し

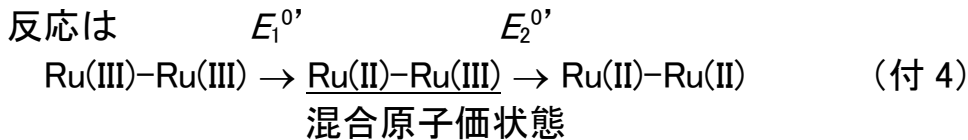
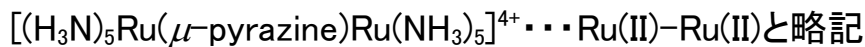
└架橋 L の活性化効果が観察

L 置換反応: 多核錯体 > 単核錯体 と考えていい。

ロ) 電子移動反応

多核錯体——多段階の electron transfer

例 複核錯体・・・二つの M は互いに影響しあう。独立ではない



$E_1^{0'}$ 、 $E_2^{0'}$: redox 電位。 $E_1^{0'} = 0.121 \text{ V vs. NHE}$; $E_2^{0'} = 0.041 \text{ V}$ 。

反応(付 4)を K で表すと

$$K = [\text{Ru(II)-Ru(III)}]^2 / ([\text{Ru(II)-Ru(II)}][\text{Ru(III)-Ru(III)}]) = K_1 / K_2 \quad (\text{付 5})$$

Comproportionation constant (均化定数) となり、

$$= \exp(F\Delta E / RT) \quad (\text{付 6}) \text{ と表現できる。}$$

ただし、 $\Delta E = E_1^{0'} - E_2^{0'}$ 。反応(付 4)の場合、 $K = 22$ 。

Redox 反応については、基本的に単核錯体と同じ。

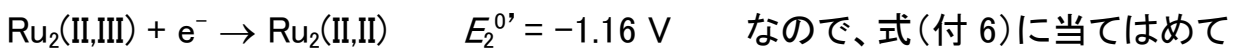
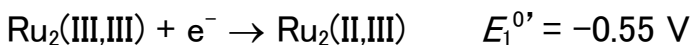
平衡定数 K_1 と K_2 の定義(式表現)は？

演習問題 16

二つの Ru イオンをオキソイオン 1 個、酢酸イオン 2 個で連結した複核錯体が知られている。この錯体は $\text{Ru}_2(\text{III,III})$ の状態で単離されるが、アセトニトリル溶液中では Ru_2 当たり 1 電子ずつ還元を受け、順次 $\text{Ru}_2(\text{II,III})$ 、 $\text{Ru}_2(\text{II,II})$ へと変化する。この時の redox 電位(式量電位)は、298 K でそれぞれ -0.55 V 、 $-1.16 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ である。混合原子価状態への均化定数 K を求めよ。ただし、 $\text{Ru}_2(\text{II,III})$ は Ru(II)-Ru(III) と同意である。

(解答例)

設問から



$$K = \exp \{(-0.55 + 1.16) / 0.02569\} = \exp(0.61 / 0.02569) = 2.1 \times 10^{10} \cdots \text{Ans.}$$

9-6 金属カルボニル(metal carbonyl)・・・CO 配位の錯体

$\text{Ni}(\text{CO})_4$ ・・・Mond 発見(～1890 年)。Ni の精製過程で利用

CO は soft な metal と安定な錯体生成。Soft base(HSAB 則)

↓ $n = +1, 0, -1$
 ↳低極性分子↳ 最も一般的な・・・

↳無電荷 ↳ × 静電相互作用 ↳back donation

この特性は、 σ 型配位化合物+ π 結合形成⇒M-CO 結合を安定化

・ $\text{Ni}(\text{CO})_4$ は最安定で合成容易

m.p. -25°C 、b.p. 43°C 、引火性、猛毒

・一方、 $\text{Co}(\text{CO})_4$ は不安定。CO 加圧下で合成

イ) 有効原子番号則 Effective AN rule (EAN 則) by Sidwick

「問題の原子に結合している原子が共有している電子と、

問題の原子に属する電子の総数」

EAN = 希ガスの AN ならば、化合物は安定

例 1 $\underline{\text{H}_2\text{O}}$ 、 $\underline{\text{NH}_3}$ 、 $\underline{\text{NH}_4^+}$ 、 $\underline{\text{CH}_4}$ 、 $\underline{\text{HCl}}$ 、 Cl_2 etc.

に対して、EAN は(下線は問題の原子。Cl₂は?)それぞれ

$8+2=10$ 、 $7+3=10$ 、 $7+3$ 、 $6+4$ 、 $1+17$ 、 $17+17+2=36$

例 2 最大で CO は電子 2 個を供与 テキスト図 9-14 参照

$\text{Ni}(\text{CO})_4$: $28+2\times 4=36$

$\text{Co}(\text{CO})_4$: 単核 $27+2\times 4=35$ ×(バツ)

$\text{Co}_2(\text{CO})_8$: 構造 I $27+2\times 3+1\times 2+1=36$ (部分的に計算して)

構造 II $27+2\times 4+1=36$ (部分的に計算...)

$\text{Fe}(\text{CO})_5$: $26+5\times 2=36$

$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$: $25+2\times 5+1=36$ (部分的に計算...)

$\text{Cr}(\text{CO})_6$: $24+2\times 6=36$

例外

$\text{V}(\text{CO})_6$: $23+2\times 6=35 \Rightarrow$ 安定に実存

・通常の遷移金属錯体には、EAN 則の例外が多い。

9-7 有機金属化合物

狭い意味で

C と M の間に直接共有結合がある化合物 (CN⁻錯体を除く)

O、N、P、S 配位の錯体は「Werner 型錯体」と...

Organo metallics

区別の理由は「有機金属化合物」

└Werner 型錯体 ─ 化合物の性質の差故

前者の一般的な傾向「有機溶媒に可溶

└空気酸化容易

└湿気で分解

└低酸化数

...

...合成試薬

└中間体

例外も在り。

9-7-1 σ型 M-C 結合を含む錯体

構造

イ グリニヤー(ル)試薬 RMgX └→ 結晶の X 線結晶回折: 四面体型の四配位

in ether

p.205 下図参照

加水分解容易

ロ $\text{RHgX} \cdots \text{RHg}^+$ と X^- の配位化合物

R-Hg 結合: 水中で安定 $[\text{RHg}(\text{OH}_2)]^+$ としても存在
 無機 Hg \rightarrow メチル Hg 化合物: 有毒物質 \rightarrow 公害問題
 自然界

ハ M=C 結合: 金属カルベン(省略)

9-7-2 π 型錯体

(1) オレフィン錯体 エチレン

Zeise (1827 年) $\text{K}_2[\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_4] \rightarrow$ 黄色沈殿
 希 HCl aq 組成 $\text{KPtCl}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_4$

C_2H_4 の二重結合部分が配位した構造(テキスト 207 頁の上の図参照)

HSAB 則では soft base

$\text{C}=\text{C}$ 結合は soft な Pt^{2+} に対して 1 個の配位原子として作用

(2) メタロセン Metallocene

・一般式 $\text{M}^{\text{II}}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ C_5H_6 : シクロペンタジエン

例 $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ferrocene

最も安定。オレンジ色結晶。m.p. = 173-174°C。b.p. = 249°C。水に不溶。

溶 organic solvents

・合成法例 N_2 気流、300°C

Fe 粉 + $2\text{C}_5\text{H}_6 \rightarrow$

$\text{FeCl}_2 + 2\text{C}_5\text{H}_6 + 2\text{KOH} \rightarrow$

・結合: C_5H_5^- 上の 6 個の π 電子の作る π 軌道 $\cdots \text{Fe}^{2+}$ に配位

3 個の CO 結合に相当。 $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ も存在

EAN 則を当てはめると、 $24 + 6 \times 2 = 36 \Rightarrow$ 安定

(3) アレーン錯体(省略)