

<錯体の合成>

錯体(錯化合物、配位化合物)；中心イオンまたは、中心原子に、別種のイオン、分子、多原子イオンが結合した集合体。

配位子：中心金属と結合する分子、イオンで電子供与体

例) NH_3 、 Cl^- ：金属の配位座を1つ占める。(単座配位子)

エチレンジアミン($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$)：2個のNが電子供与体

シュウ酸(COOH)₂：2個のOが電子供与体

→ 二座配位子

(主な錯体の配位子の名称)

中性配位子

aqua： H_2O

bipy：2,2'-bipyridine (IUPAC では bpy)

dien：diethylenetriamine

en：ethylenediamine

phen：1,10-phenanthroline

py：pyridine

陰イオン性配位子

Hacac：acetylacetone

acac：上の配位子のイオン

H_4edta ：ethylenediaminetetraacetic acid(エチレンジアミン四酢酸)

H_2ox ：oxalic acid(シュウ酸)

(錯体の異性)

M：金属、a、b、c、d：単座配位子、A、B：二座配位子

幾何異性体

光学異性体

光学異性体は、水溶液中で偏光の平面を右へ(右旋性)、または左へ(左旋性)のどちらかに回転させる性質があるもの。

右旋性異性体・・・dextro、*d*-

左旋性異性体・・・levo、*l*- → 2つの偏光面回転度(旋光性)は同じ

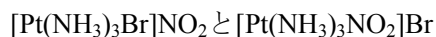
*d*体と*l*体の混合物をラセミ混合体という。

その他の異性現象

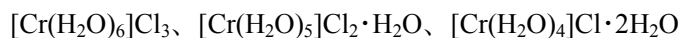
イオン化異性

：同一組成でありながら、溶液中では異なったイオンを生じる異性体

例) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{SO}_4$ と $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Cl}$

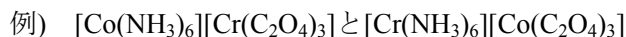


配位水と結晶水との違い(水和異性)で



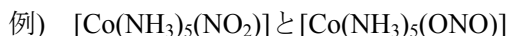
配位異性

: 錯陽イオンと錯陰イオンを含む錯体で、全体の組成は同一であるが、金属に配位する配位子が異なる場合。



結合異性

: 1 つの配位子の中に 2 つ以上の配位子原子(単座配位子)が含まれている場合、異なる原子で配位することにより、生じる異性体



結合異性を示す配位子としては、CN(C または N)、NCS(N または S)等がある。

<配位結合理論>

金属錯体の結合を説明するためには

(1) 原子価結合理論、(2) 静電的結晶場理論、(3) 配位子場理論、(4) 分子軌道理論などが挙げられる。

<配位数と立体構造>

配位数 2 : Ag(I)、Ag(II)、Cu(I)、Cu(II) 直線構造 $[\text{CuCl}_2]^-$ 、 $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$

配位数 3 : 正三角形 $[\text{Cu}\{\text{SP}(\text{CH}_3)_3\}_3]^-$ 、 $[\text{HgI}_3]^-$

配位数 4 : 遷移元素錯体に多い。 正四面体 $[\text{FeCl}_4]^-$ 、 $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$

Fe(II)、Co(II)、Zn(II)、Cd(II)、Hg(II)、ハロゲン錯体 等

平面型四配位(正方形) $[\text{AuCl}_4]^-$ 、 $[\text{PtCl}_4]^{2-}$

Au(III)、Ir(III)、Pt(II)、Rh(III)など

*Pt(II)では陽イオン性、陰イオン性、中性錯体が知られている。

配位数 5 : 三方両錘 $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ 、 $[\text{CuI}(\text{bpy})_2]^+$

四角錘 $[\text{SbF}_5]^{2-}$ 、 $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$

配位数 6 : Ni(II)(d⁸)、Co(III)、Rh(III)(d⁶)、Fe(III)(d⁵)、Cr(III)(d³)

正八面体 $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

三角柱 $[\text{Re}(\text{S}_2\text{C}_2\text{Ph}_2)_3]$

配位数 7 : 五角両錘 $[\text{ZrF}_7]^{3-}$ 、 $[\text{UF}_5\text{O}_2]^{3-}$

面心三角柱 $[\text{TaF}_7]^{2-}$

配位数 8 : 立方体 $[\text{PaF}_8]^{3-}$ 、 $[\text{UF}_8]^{3-}$

配位数 9 : 正方アンチプリズム $[\text{TaF}_8]^{3-}$ 、 $[\text{ReF}_8]^{2-}$
 十二面体 $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$
 三面心三角柱 $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ 、 $[\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$
 配位数 10 以上 : La(III)、Ce(III)などのランタノイド元素 多面体で複雑

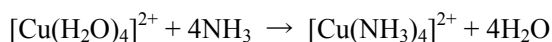
<錯体の合成方法>

- (1) 水溶液中の置換反応 → 金属塩水溶液と配位子との反応を利用
- (2) 非水溶液中の置換反応
- (3) 溶媒を用いない置換反応
- (4) 酸化還元反応
- (5) 触媒反応 などが挙げられる。

特に(1)の水溶液中の置換反応は最もよく用いられている。

Ex.1) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ の合成

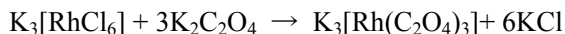
CuSO_4 水溶液と過剰の NH_3 との反応で容易に合成できる。



室温では配位している水分子はアンモニアに置換され、色が明るい青→暗い青色に変わる。

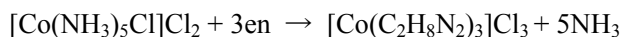
Ex.2) トリス(オキサラト)ロジウム酸カリウム : $\text{K}_3[\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ の合成反応

金属錯体の置換反応はかなり遅いこともある。そのような場合、激しい実験条件になる。



$\text{K}_3[\text{RhCl}_6]$ と $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ の濃い水溶液を 2 時間煮沸し、更に溶液を濃縮して、目的化合物の結晶を析出させる。(→の条件として、 100°C 、 H_2O 中で 2 時間)

Ex.3) トリス(エチレンジアミン)コバルト塩化物 : $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_3]\text{Cl}_3$ の合成反応



(en : $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (エチレンジアミン))

* これらの反応は、置換反応で錯体内に入っていく配位子は 1 種類で、しかも、それが他の配位子を全て置換する場合である。(過剰の配位子を加えても完全置換した錯体の方に平衡移動するため合成しやすい)

<試薬の注意>

硫酸ニッケル (II) (無水)

4.別 名 : 硫酸ニッケル, 硫酸第一ニッケル

6.化 学 式 : NiSO_4

10.式 量 : 154.80

11.水への溶解性 : 易溶

- 12.融 点：848.0 °C
14.室温での密度：3.680 g/cm³
15.特 性：吸湿性
注意点 16.保存：密栓して保管する。
17.調整：
18.処置：多量の水で洗い流す。
19.廃棄：廃棄用の重金属イオン溜めに貯蔵保管する。
20.そ の 他：黄色固体。840°Cで、SO₃を出して分解する。六水和物がある。

シュウ酸二水和物

- 4.別 名：シュウ酸
6.化 学 式：(COOH)₂・2H₂O
7.区 分：劇物
10.式 量：126.07
11.水への溶解性：易溶
12.融 点：189.5 °C
14.室温での密度：1.900 g/cm³
15.特 性：
注意点 16.保存：密栓し、施錠できる薬品庫に保管する。
17.調整：皮膚につかないように注意する。
18.処置：石けん水で洗い流す。
19.廃棄：溶媒とともに燃焼する。または、地中に埋める。
20.そ の 他：神経系を侵す。粘膜に炎症。飲むと、胃痛、おう吐、腎臓を侵す

酸化鉛 (IV)

- 4.別 名：二酸化鉛
6.化 学 式：PbO₂
7.区 分：劇物
8.危険物の分類：1 類；酸化性固体
10.式 量：239.20
11.水への溶解性：不溶
13.沸 点：290.0 °C分解
14.室温での密度：9.375 g/cm³
15.特 性：感光性
注意点 16.保存：密栓して、施錠できる薬品庫に保管する。褐色ビンで暗所に保存。
17.調整：粉末を吸入しないこと。

- 18.処置：吸入した場合は，鼻をかみ，うがいをする．多量の水で洗い流す．
- 19.廃棄：廃棄用の重金属イオン溜めに貯蔵保管する．
- 20.そ の 他：褐色固体． PbO や Pb_2O_3 ， Pb_3O_4 もある．

<これから調べておくこと>

- * $\text{K}_3[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_3]\text{SO}_4$ の反応式
- * Jahn-Tallor 効果について
- * 配位結合理論について