

5章 d ブロック金属の配位錯体

練習 5.1

- (a) Ni は $Z = 28$ である。アルゴンに加えられた電子のうち 2 電子は $4s$ 軌道を占め、続く 8 電子は $3d$ 軌道を占めるので、
 $[Ar]4s^23d^8$ 。
 $Ni^{2+}(g)$ は基底状態電子配置から 2 電子を失い、残りは $[Ar]3d^8$ 。

▶ 全電子数が 28 になっていることを確認しよう。

- (b) Mn は $Z = 25$ である。アルゴンに加えられた電子のうち 2 電子が $4s$ 軌道を占め、続く 5 電子が $3d$ 軌道占めるので、
 $[Ar]4s^23d^5$ 。
 $Mn^{7+}(g)$ は全 7 電子を基底状態電子配置から失い、残りは $[Ar]3d^0$ 。

▶ 全電子数が 25 になっていることを確認しよう。

▶ Mn は 7 族で、7 個の価電子をもつ。全電子を失い、 Mn^{7+} になる。このような極端に高い密度の電荷をもち、かつ半径の小さいイオンは存在しにくそうにみえる。しかし実際には Mn(VII) は $KMnO_4$ など多くの錯イオンでみられる。このような高酸化状態は一般に、金属が酸素またはフッ素のような強く酸化する元素に結合しているときにみられる。

- (c) W は $Z = 74$ で、d ブロックの第三列（第三遷移金属）にある。キセノン ($Z = 54$) に加えられた電子のうち、Cs と Ba にある 2 電子は $6s$ 軌道を占める。バリウムに続いて、電子は $4f$ 軌道に入り、ランタノイド元素となる。14 個のランタノイド ($[La (Z = 57)$ から $Yb (Z = 70)$] は、そこにさらに 14 電子が加わることになる。残った 4 電子は $5d$ 軌道を占め、電子配置は $[Xe]4f^{14}6s^25d^4$ となる。W は半閉殻配置をとることに注意する。
 $W^{3+}(g)$ では、基底状態電子配置から 3 電子を失い、残りは $[Xe]4f^{14}5d^4$ 。

▶ 全電子数が 74、すなわち $54+20$ であることを確認しよう。

▶ W は 6 族で、6 個の価電子をもつ。3 値電子を失い、 $5d$ 軌道を占める 3 電子が残る。

練習 5.2

- (a) $[Mn(OH_2)_6]^{2+}$

これはマンガンの +2 値の陽イオンである。水分子は変化せず、マンガニイオンは酸化状態 +2 となり +2 値の電荷をもつ。

マンガンは 7 族である。マンガニイオンは、2 電子を失って、5 個の価電子が $3d$ 軌道に残っている。したがってその電子配置は、 $[Ar]3d^5$ 。

(b) $[\text{NiCl}_4]^{2-}$

これはニッケルの-2価の錯陰イオンである。各塩化物イオンは-1価であり、全負電荷は-4になる。

錯陰イオンは全体で-2価だから、ニッケルは酸化状態+2となる。

ニッケルは10族で、10個の価電子を持つ。2電子を失って Ni^{2+} となり、最外殻の電子配置は $[\text{Ar}]3\text{d}^8$ 。

▶ 数学的に、ニッケルの酸化状態を x とすると、 $x + (-4) = -2$ 。したがって $x = +2$ 。

(c) $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$

ox はシュウ酸配位子 $[\text{C}_2\text{O}_4]^{2-}$ の略号で、これは2個の酸素原子で結合する二座配位子である。3個のシュウ酸配位子があるから、全電荷は-6である。したがってクロム原子上の電荷は+3である。

$$(x + (-6)) = -3 \text{ したがって } x = +3.$$

クロムは6族で、6個の価電子をもつ。 Cr^{3+} は3電子を失うので、電子配置は $[\text{Ar}]3\text{d}^3$ 。

(d) $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$

CO は電荷をもたない单座配位子で、炭素原子で結合する。クロムの酸化状態はしたがって0である。これは金属が電子を全く失わないことを意味する。クロムは6族で、クロム(0)の電子配置は $[\text{Ar}]3\text{d}^6$ 。

▶ 例題5.3Aの $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 参照。

練習 5.3

(a) $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$

中心クロムイオンは6個の单座配位子に囲まれているので、配位子は6となり、構造は八面体型と考えられる。

▶ H_2O 分子は[]の外に書く。これは金属イオンに直接配位せず、結晶水の分子として存在することを示す。

(b) VOCl_3

バナジウム原子は、1個の酸素配位子と3個の塩化物イオン配位子に結合している。配位数は4で、錯体は四面体型構造をとると考えられる。

(c) $[\text{Ni}(\text{EDTA})]^{2-}$

EDTAは6座配位子で、完全な名称は ethylenediamine tetraacetate (エチレンジアミン四酢酸) である。4個の供与酸素原子と2個の供与窒素原子がある(本文図5.2参照)。

(d) $[\text{Cr}(\text{en})_2\text{F}_2]^+$

en は二座配位子で、2個の窒素配位原子をもつ。したがって、6供与原子が金属を取り囲み、配位数は6で、八面体型構造である。

練習 5.4

(a) $[\text{Cr}(\text{SCN})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$

SCN^- イオンは-1の電荷をもつので、ここでのクロム中心は+3酸化状態になっているはずである。 SCN^- 配位子はS原子で結合している。そのためこの配位子は‘tyocyanato’(チオシアナート)と呼ばれる。ほかの基は、‘ammine’(アンミン)の名をもつ、アンモニア分子である。アンモニア配位子は錯体

中の isothiocyanato (イソチオシアネート) 配位子の前に置かれる。したがって pentaamminethiocyanatochromium (III) ion [ペンタアンミンチオシアナートクロム (III) イオン]。

(b) $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_4]^+$

このイオンは、4個のアンモニア配位子と2個の NO_2^- 配位子をもつコバルトの八面体型錯体と似ている。したがって金属の酸化状態は+3である。 NO_2^- 配位子はいくつかの名称を取りうるが、ここでは配位子はN原子で結合していると考えられる。

したがって正確な名称は'nitorito-N' (ニトリト-N) であり、もっと正確には'nitorito- κN ' (ニトリト- κN) である。もし錯体が $[\text{CO}_8\text{ONO}]_2(\text{NH}_3)_4]^+$ と書かれていたら、配位子が酸素原子で結合することを示唆し、配位子の名称は'nitorito-O' (ニトリト-O) または'nitorito- κO ' (ニトリト- κO) となるだろう。 NO_2^- の表記では'nitro' (NO_2) や'nitorito' (ONOについて) もよく出てくるが、どの名称であってもアンミン基はニトリト基の前に置かれる。したがって tetraamminedinitrato-N-cobalt(III) ion [テトラアンミンジニトリト-N-コバルト (III) イオン]。

(c) $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ox})_2]^{2-}$

マンガンの八面体型陰イオン錯体である。陰イオン性錯体では、金属は'-ate'の接尾語をもち、'manganate'のようになる。2個の水配位子と同様、2個のシュウ酸または ethanedioate [エタンジオエート] イオン ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) もある。'水'配位子は'oxalato'よりも前に置かれる。シュウ酸は二座配位子で-2価をもつから、マンガニイオンは酸化状態+2になるはずである。

したがって、錯体の名前は diaquadioxalatomanganate(II) ion [ジアクアジオキサラートマンガン (II) イオン]。

(d) $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$

これは中性錯体なので、鉄原子の酸化状態は0でなければならない。3個の carbonyl (カルボニル) 配位子と2個の triphenylphosphine (トリフェニルホスフィン) 配位子があり、これらはいずれも中性である。これらの配位子は最初に置かれ、アルファベット順にカルボニル、トリフェニルホスフィンの順に並ぶ。ほかに注意しなければならないのは、 PPh_3 配位子には接頭辞'tri (トリ)'がつくことである。2個を示す語の意味で、 PPh_3 が鉄の配位圏に2個あることを表すのに、'di (ジ)'ではなく'bis (ビス)'を使う。この場合はふつう()内に配位子を置く。

したがって錯体の名前は tricarbonylbis(triphenylphosphine)iron(o) [トリカルボニルビス(トリフェニルホスフィン)鉄 (o)]。

▶ 鉄などのいくつかの金属は陰イオン錯体の場合、ラテン語名を使用するが、中性や陽イオン性の場合は英語名のまま使用することに注意。

練習 5.5

(a) diaquadibromidodi(methylamine)chromium(III) nitrate

この錯体では、金属原子が陽イオンの中心にあり、それを2個の水、2個の臭化物イオン配位子、2個のメチルアミン配位子が取り囲んでいる。臭化物イオン配位子だけが陰イオン性の配位子で、化学式では金属の元素記号のあとに続く。残りの二つの中性配位子をアルファベット順に並べると、水配位子がメチルアミンの前に来る。クロムは+3酸化状態で、ここでは負に荷電した配位子が2個があるので、錯

イオン全体の電荷は +1 である。

1個の対陰イオンの硝酸イオンがあるので、式は $[\text{CrBr}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_2\text{CH}_3)_2]\text{NO}_3$ 。

(b) tricarbonylmonochloroglycinatoruthenium(II)

これは 3 個の CO 配位子、1 個の Cl^- 配位子、1 個のグリシナトイオンが中心金属原子を取り囲む中性錯体である。グリシナトイオンは二座配位子で、-1 値である。塩化物イオンも陰イオンであるが、アルファベット順でグリシナトのほうが前にくる。

したがって、錯体の式は $[\text{RuCl}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})(\text{CO})_3]$ 。

グリシナトイオンを略号 gly とすれば、 $[\text{RuCl}(\text{gly})(\text{CO})_3]$ 。

(c) dichloridobis(ethane-1,2-diamine)cobalt(III)chloride

これもコバルトの八面体型錯体で、ethane-1,2-diamine (エチレン-1,2-ジアミン) 配位子 (ethylenediamine, エチレンジアミンと呼ばれることがある) は 2 座配位子であり、錯体の金属中心には 2 個の N 原子で結合している。ethane-1,2-diamine (エチレンジアミン) は en で省略できる。陰イオン性配位子は 2 個の塩化物イオンだけで、ethane-1,2-diamine 配位子の前に置かれる。コバルトイオンは +3 の酸化状態で、2 個の塩化物イオン配位子があるから、錯イオン全体の電荷は +1 である。したがって、1 個の対塩化物イオンがあり、式は $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]\text{Cl}$ 。

► この形式で書く場合、二座配位子 en は両方の N 原子で配位すると仮定される。しかし en は单座配位子として働くこともあります、その場合は en-N と表記する。

練習 5.6

- (a) 配位異性体は、各金属の配位圏の配位子が入れ替わったものを含む。 $[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{bipy})_2][\text{Co}(\text{bipy})(\text{CN})_4]$ の配位異性体に $[\text{Fe}(\text{bipy})_3][\text{Co}(\text{CN})_6]$ があるだろう。また $[\text{Fe}(\text{CN})_3(\text{bipy})][\text{Co}(\text{CN})_2(\text{bipy})_2]$ や $[\text{Fe}(\text{bipy})_3][\text{Co}(\text{CN})_6]$ も挙げられる。

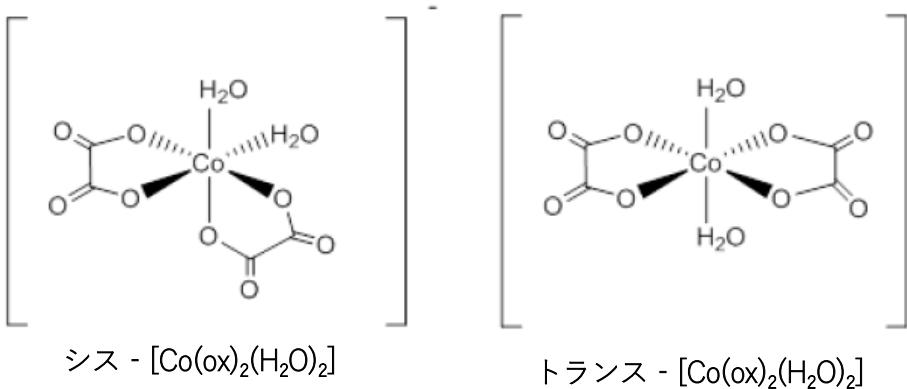
- (b) $[\text{PtBr}(\text{NH}_3)_3]\text{NO}_2$ の結合異性体には $[\text{Pt}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_3]\text{Br}$ がある。

- (c) $[\text{CoCl}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$ の可能な結合異性体は O 原子で金属に結合するニトロ基を有すると考えられる。したがって $[\text{CoCl}(\text{ONO})(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$ と書ける。この錯体の名前は、tetraamminechloronitrito-N-cobalt (III) [テトラアンミンクロロニトリト-N-コバルト (III)] となる。

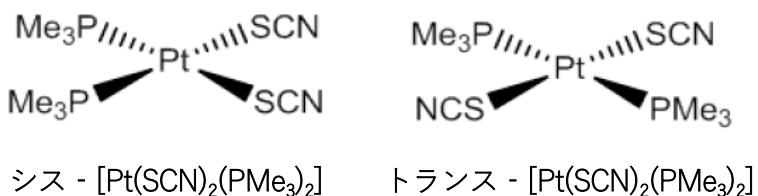
- (d) 金 (I) はやわらかい酸として知られており、やわらかい塩基と結合しやすい。SCN⁻ の S 原子は、NCS⁻ の N 原子よりもやわらかいので、金へは S 原子を介して結合しやすい。実際に両方の異性体が知られている。

練習 5.7

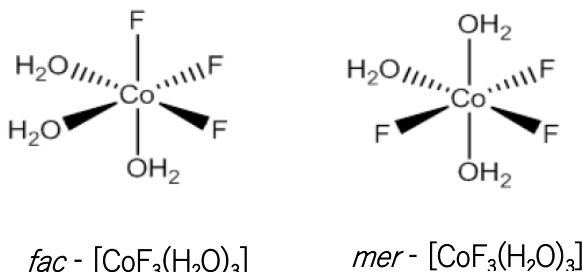
- (a) この錯体の一般式は MA_2B_2 と表され、ここで A は单座、B は二座配位子である。次に示すように、单座配位子はシス位とトランス位をとることができる。



- (b) $[\text{Pt}(\text{SCN})_2(\text{PMe}_3)_2]$ は白金の四角平面形錯体で、(4配位の Pt, Pd 錯体はほとんど四角平面形)で、下図に示すようにシス／トランス異性体が存在しうる。S または N で配位する SCN⁻は結合異性が存在しうることに注意しよう。



- (c) $[\text{CoF}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ は MA_3B_3 で表され、A と B は両方单座配位子である。したがって、下図に示すように、*fac* / *mer* 異性体が存在しうる。



練習 5.8

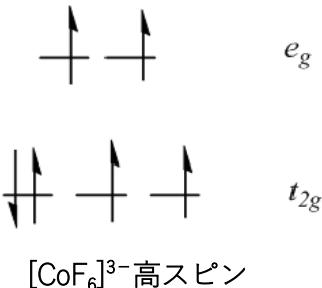
- (a) $[\text{Mn}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ は 2 個の二座配位子と 2 個の单座配位子をもつので、シスとトランスのエナンチオマーがある。シス異性体はエナンチオマーがあるが、トランス異性体にはない。
- (b) $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$ は 3 個の二座配位子をもち、これらは時計回りと反時計回りに配列されうる。したがって 2 個のエナンチオマーがある。
- (c) シス- $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]\text{Cl}$ はエナンチオマーをもつが、トランス- $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]\text{Cl}$ はもたない。トランス異性体は重なり合える鏡像があるので、対称中心をもつ。
- (d) $[\text{Ni}(\text{bipy})_3]^{2+}$ も (b) と同様に 3 個の二座配位子があるので、重なり合わない鏡像をもち、これはキラル異性体である。

練習 5.9

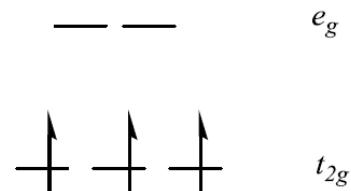
(a) $[\text{CoF}_6]^{3-}$

6個の F^- と錯イオンの全体の電荷が -3 なので、Co の酸化状態は $+3$ でなければならない。Co は 9 族で、6 個の d 電子をもつはずである。

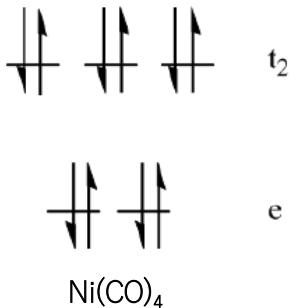
F^- は弱い場の配位子なので、錯体は高スピンとなる。

(b) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

NH_3 は電荷をもたないので、Cr の酸化状態は $+3$ である。Cr は 6 族で、d 電子数は 3 個ある。d 電子が 3 個だけなので、錯体には選択の余地がなく、高または低スピンの区別は意味がない。

(c) $\text{Ni}(\text{CO})_4$

CO 配位子は中性の化学種で、分光化学系列の上位にある。CO は中性なので Ni は酸化状態 0 であるはずである。Ni は 10 族なので、錯体は d 電子を 10 個もつ。錯体は四面体型で、すべての d 軌道は電子で満たされている。



▶ 錯体中の価電子はすべて d 電子で、4s 軌道に電子はないことに注意しよう。

練習 5.10

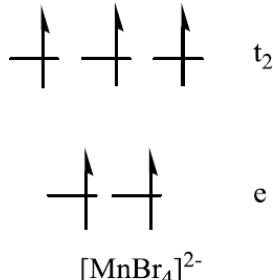
(a) $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$

配位子 en は電荷をもたない、二座の N 供与配位子である。このことから、Cr は $+3$ で 3 個の d 電子があるとわかる。これは、電子が t_{2g} 軌道に入り、低スピンまたは高スピンの選択の余地がないということを意味する。3 個すべての電子はより低いエネルギーの t_{2g} 軌道にあり、CFSE は次のようになる。

$$\text{CFSE} = 3 \times (-2/5 \Delta_0) = -6/5 \Delta_0$$

(b) $[\text{MnBr}_4]^{2-}$

まず注意しなければいけないのは、金属はこの錯体中では4配位で、四面体型をとることである。金属の酸化状態は+2だから、5個のd電子がある。 Δ_t が小さいので四面体型錯体は常に高スピンとなり、下図に示すように5個のd軌道にそれぞれ1電子が入る。



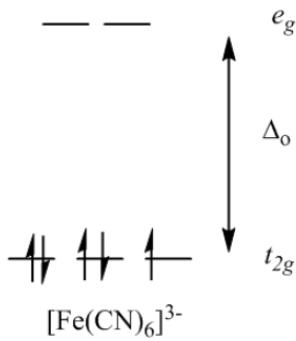
CFSEは次のように計算できる。

$$\text{CFSE} = 2 \times (-3/5 \Delta_t) + 3 \times (+2/5 \Delta_t) = 0$$

CFSE=0とは、この電子配置ではほかの安定化を受けないことを示す。これは、d電子は等しく満たされ、また t_2 軌道の不安定化と相まった e 軌道の安定化はないことでも説明できる。 d^0 電子配置や d^{10} 電子配置でも、同じことがいえる。

(c) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

この錯体では、Feは+3酸化状態なので、5個のd軌道をもつ。したがって二つの可能な電子配置がある。この場合の配位子は CN^- で、これは強い場の配位子である。したがって、この錯体は下図に示す配列をとり、低スピンとなるだろう。



したがって CFSE は次のようになる。

$$\text{CFSE} = 5 \times (-2/5 \Delta_0) + 2\text{PE} = -2\Delta_0 + 2\text{PE}$$

▶ en は N供与電子なので、分光化学系列中で中くらいの強さの配位子になると予想できる。そのような錯体が低スピンあるいは高スピンかを予測するのは難しいことがあり、そのようなときは追加情報が必要となる。

▶ 高スピンには不対電子がないので 2 PE が必要である。

(d) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

ここで Co の酸化状態は +3 なので、6 個の d 電子がある。NH₃ は中程度の配位子で、錯体が低スピンまたは高スピンのどちらになるかははっきりしない。しかし、コバルト(III)イオンはサイズが小さく、低スピン d⁶ 配置の CFSE は大きいので、すべての Co(III)錯体は低スピンであると仮定しても問題はない。したがって CFSE は、

$$\text{CFSE} = 6 \times (-2/5 \Delta_0) + 2\text{PE} = -12/5 \Delta_0 + 2\text{PE}$$

▶ 高スピン d⁶ 錯体では 1 対の電子対があるから、CFSE の決定では 2 対だけ含める必要がある。

練習 5.11(a) $[\text{ScF}_6]^{3-}$

この Sc イオンは +3 値である。したがって d 電子はもたず、答えは 0 となる。

(b) $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$

Mn は +2 値なので d⁵。これは低スピン錯体なので、5 個の電子はすべて t_{2g} 軌道に入り、1 個の不対電子をもつ。

(c) $[\text{FeF}_6]^{4-}$

Fe は +2 値なので d⁵。これは弱い配位子場なので、錯体は高スピンをとると考えられる。したがって不対電子を 4 個もつ。

(d) $[\text{RuCl}_6]^{3-}$

Ru は +3 値なので d⁶ である。Cl⁻ は弱い配位子場だが、第二遷移金属元素である。より重い遷移金属は第一列よりも大きな Δ₀ 値をもち、これら錯体は通常低スピンをとる。これは第二列、第三列の金属の d 軌道が広がりやすく、配位子と相互作用しやすいためで、大きな分裂エネルギーになる。したがって $[\text{RuCl}_6]^{3-}$ は 6 個すべての d 電子が対をなす。

練習 5.12(a) $[\text{NiBr}_4]^{2-}$

この錯体は +2 酸化状態の Ni をもつので、d⁸ である。Br⁻ 配位子は弱い場の配位子で、Ni は第一列の遷移金属である。したがって、錯体は四面体型になると考えられる。

(b) $[\text{PtCl}_4]^{2-}$

この錯体は +2 酸化状態の Pt をもつので、d⁸ である。Br⁻ 配位子は弱い場の配位子だが、Pt は第三列の遷移金属で、大きな d 軌道の分裂を生じる。d⁸ 金属であることから、四角平面型をとると考えられる。

ヒント：ほとんどの第二列、第三列の d⁸ 金属錯体は、立体制約が大きくなれば、四角平面型となる。

(c) $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ 反磁性

この錯体は 0 酸化状態の Ni をもつので、d¹⁰ である。反磁性であることから、10 個の d 電子がすべて 5 個の d 軌道を満たさなければならないが、ここからは錯体が四面体型か四角平面形かはわからない。5 個の d 軌道はすべて満たされているから CFSE は関係ない。実際には錯体は四面体型である。

練習 5.13

- (a) MnF_3 は d^4 の Mn^{3+} イオンを含む。したがって、 e_g 軌道が等しく占められているので、ヤーン・テラー歪みを示す。
- (b) K_2CuF_4 は d^9 の Cu^{2+} イオンを含む。したがって、ヤーン・テラー歪みを示す。
- (c) $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ は d^8 の Ni^{2+} を含む。 e_g 軌道はともに 1 個の不対電子をもち、電子の縮重配列はない。したがって、このイオンはヤーン・テラー歪みを示さない。
- (d) KCrF_3 は高スピノン d^4 の Cr^{2+} イオンを含む。したがって、ヤーン・テラー歪みを示す。

練習 5.14

$[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ の紫色は黄色／緑色の光を吸収することを示すが、 $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ の黄色はより高エネルギー／短波長の青／紫の光を吸収することを示している。これは $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ がより高い酸化状態とより小さいイオン半径をもつことと一致する。したがって、より低エネルギー／長波長の黄色の光が透過する。

八面体型 V^{2+} は d^3 あるいは $t_{2g}^3 e_g^0$ である。電子がより高いエネルギーの軌道へ励起すると、励起状態 $t_{2g}^1 e_g^1$ となる。偶奇性の変化がないので（すなわち、 $d-d$ あるいは $g-g$ ）遷移はラポルテの選択律には従わない。しかし e_g 軌道は基底状態において空で、励起状態を生じるときのスピノンの変化はない。そのため V^{2+} の遷移はスピノン許容である。

練習 5.15

これらすべての錯体は低スピノン Co(III) を含み、基底状態電子配置は $t_{2g}^6 e_g^0$ である。 H_2O を Cl^- に置換すると、色が明るい赤から紫に変化する。これは透過される光のエネルギーがより高くなり、吸収される光のエネルギー（したがって d 軌道分裂エネルギー）が小さくなることを示している。これは Cl^- が H_2O よりも弱い配位子場の配位子であることを示唆する。

H_2O を NO^{2-} に置換すると、色が明るい赤から橙色に変化する。吸収される光のエネルギー（したがって d 軌道分裂エネルギー）が大きくなることを示す。これは NO^{2-} が H_2O よりも強い配位子場の配位子であることを示唆する。したがって、分光化学系列中の順序は、 $\text{Cl}^- < \text{H}_2\text{O} < \text{NO}^{2-}$ 。

練習 5.16

NbCl_5 と TaCl_5 はともに 5 族金属原子で +5 酸化状態なので、 d^0 である。色は電荷移動錯体形成によるものである。

金属イオンは d^0 なので、配位子から金属へ、つまり Cl^- 配位子から金属 d 軌道へ遷移する。

ニオブは、第二列遷移金属だが、タンタルよりも還元されやすい。低いエネルギーの遷移は還元された金属イオンで起こりやすく、したがって NbCl_5 では遷移は可視光領域にあり、黄色い錯体を生じる。それに対して、 TaCl_5 では遷移がより高いエネルギーの紫外領域中にシフトして、白色錯体を生じる（すべての可視光を透過する）。