

第6回 配位結合と配位化合物

6.1 配位結合

6.2 混成軌道と錯体の構造

6.3 配位子による d 軌道の分裂

6.4 錯体の光吸収

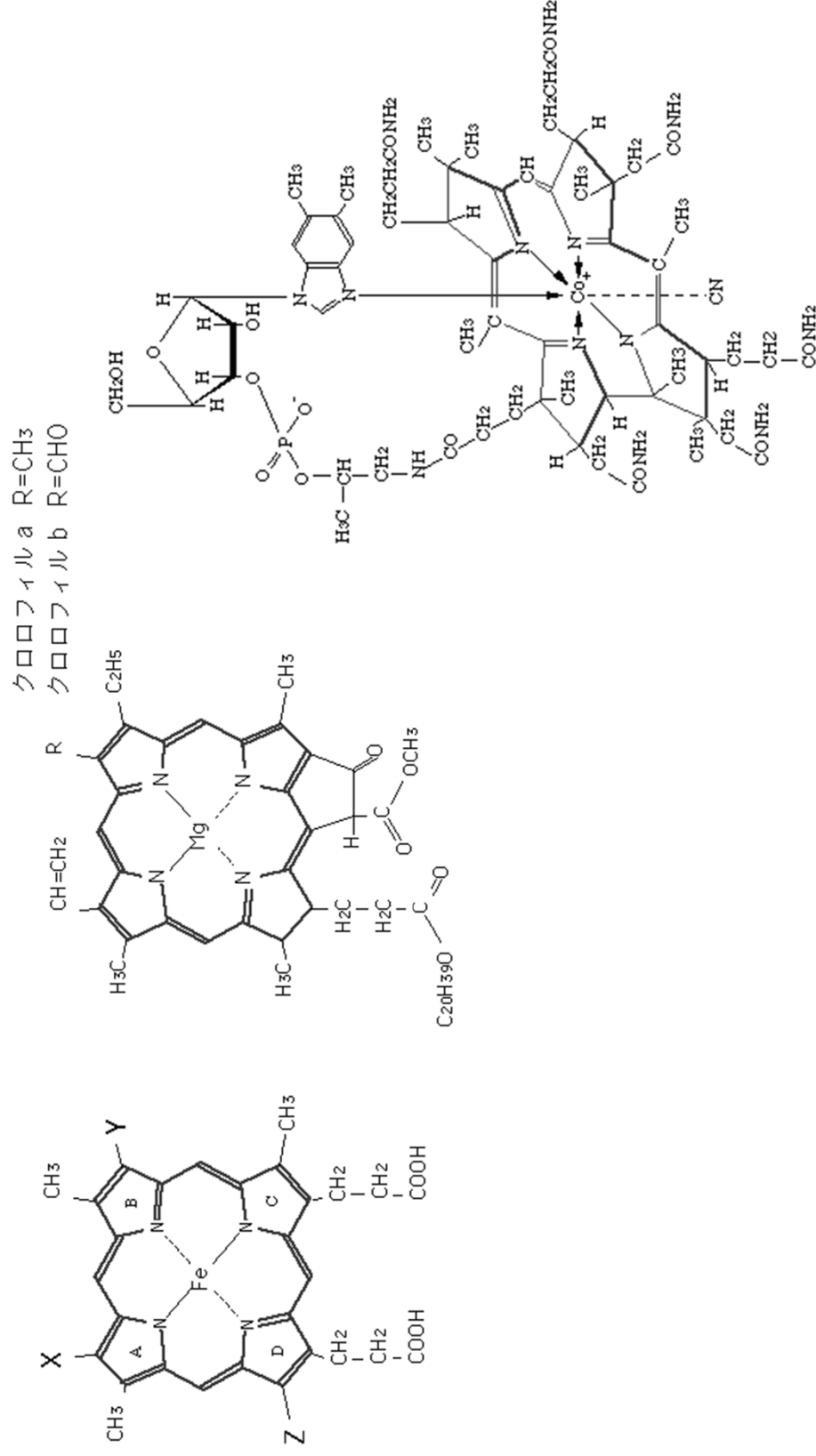
●配位化合物の重要性

●触媒化学

●生物無機化学 酵素の活性中心

ヘモグロビン(Fe), クロロフィル(Mg)

ビタミンB12(Co), インスリン(Zn)

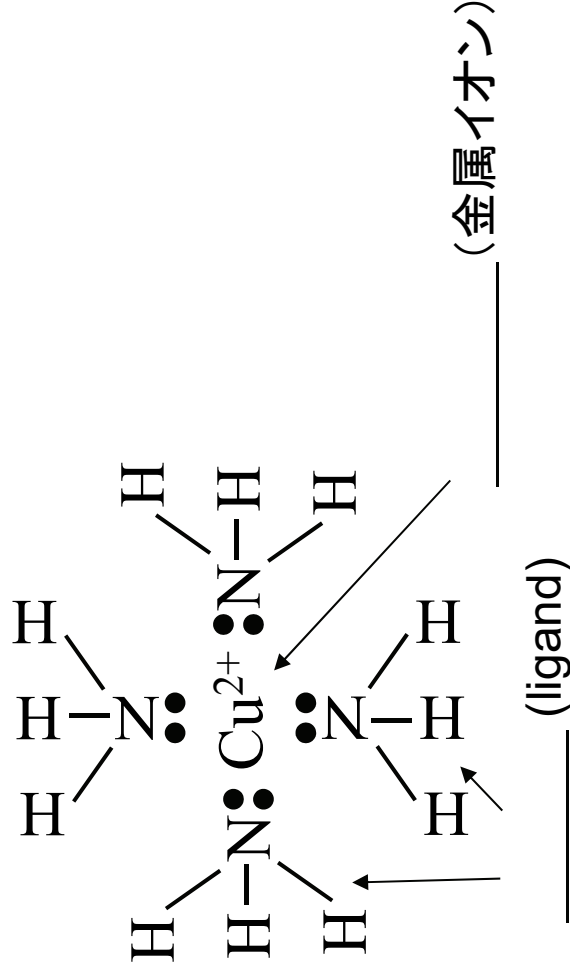
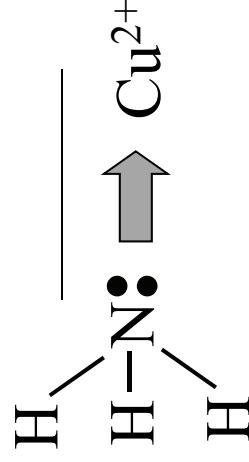


6.1 配位結合

化学C-6-3

一方の原子の _____ が
相手の原子に供与され共有される
共有結合の一種

配位化合物
(coordination compound)
錯体 (complex)
金属をルイス酸とした配位化合物



●配位結合と共有結合との形式上の相違

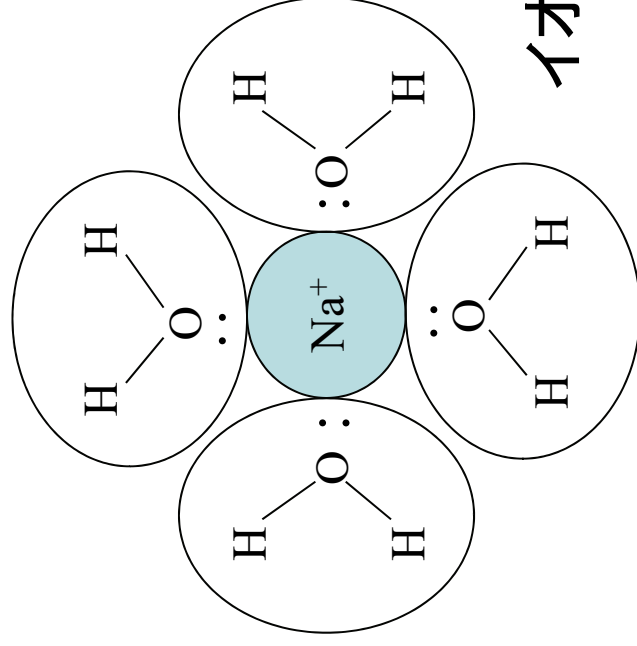
共有結合では $A\bullet + \bullet A \longrightarrow A:A$

配位結合では $D:A + A \longrightarrow D:A$

D: 電子供与体(ドナー) = _____ = ルイス塩基
(ローンペアをもつ)

A: 電子受容体(アクセプター) = _____ = ルイス酸

●配位結合



イオン－双極子結合

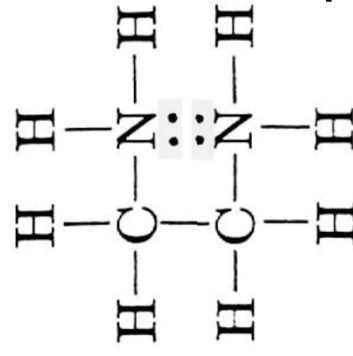
実際には、_____と_____をとともに持つ

●配位子の種類

• 単座配位子

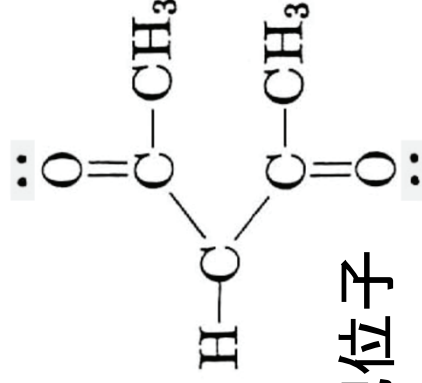
CN^- (シアノ)	OH^- (ヒドロキシ)	ONO^- (ニトリト) ニトリト-N
ON_2^- (ニトロ) ニトリト-O	F^- (フルオロ)	Cl^- (クロロ)
Br^- (ブロモ)	I^- (ヨード)	H_2O (アクア)
NH_3 (アンミン)	CO (カルボニル)	NO (ニトロシル)

• 多座配位子 キレート剤



二座配位子

六座配位子



en

acac

エチレンジアミン アセチルアセトナト エチレンジアミンテトラアセタ

edta

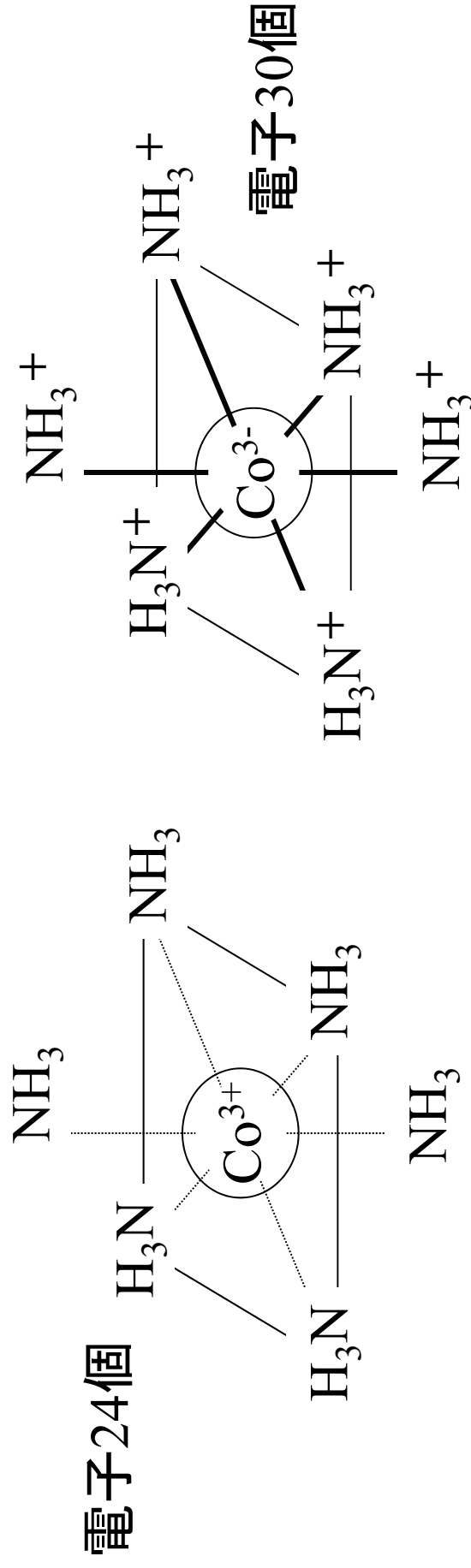
●錯体の命名法

- 錯体の化学式はカギかっこ[]に入れる
- 中心原子(金属)―陰イオン性配位子―
陽イオン性配位子―中性配位子
- 成分比はギリシヤ数詞
1 モノ、2 ジ、3 トリ、4 テトラ、……
(モノ、ジなどが含まれる化合物や複雑な原子団の場合は、
2 ビス、3 トリス、4 テトラキス、……)



●配位結合の共有結合性とイオン結合性

例 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, Co ($Z=27$), Co^{3+} (電子数24)



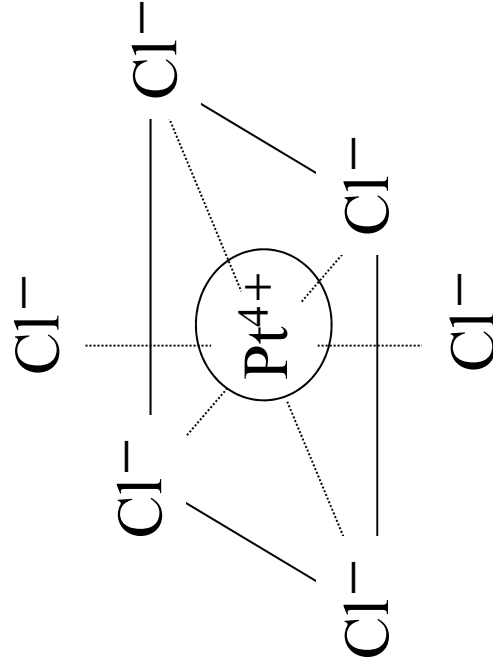
実際には Co^{3+} のまわりの電子数は26~27(中性)
(3+)の荷電は水素(18個)に分布している



イオン結合性____ 共有結合性____

例 $[\text{PtCl}_6]^{2-+}$, Pt ($Z=78$), Pt^{4+} (電子数74)

化学C-6-9



100% イオン結合の場合

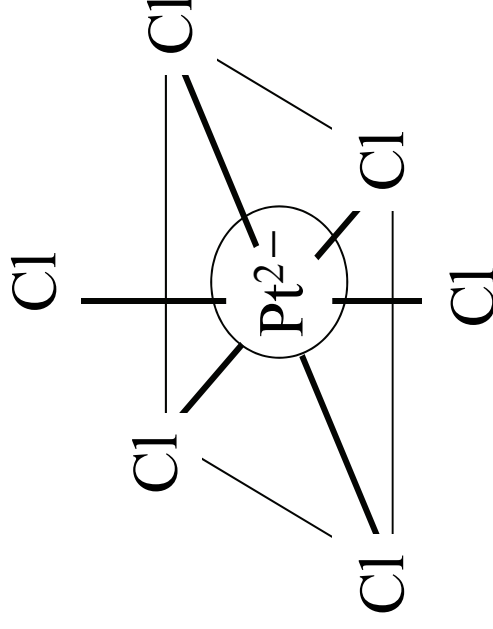
$$1/3$$

$$2/3$$

中心金属の周りの電荷: 0

$$\text{Pt}^{4+} \times 1/3 = +4/3 \quad \text{Pt}^{2-} \times 2/3 = -4/3$$

100% 共有結合の場合

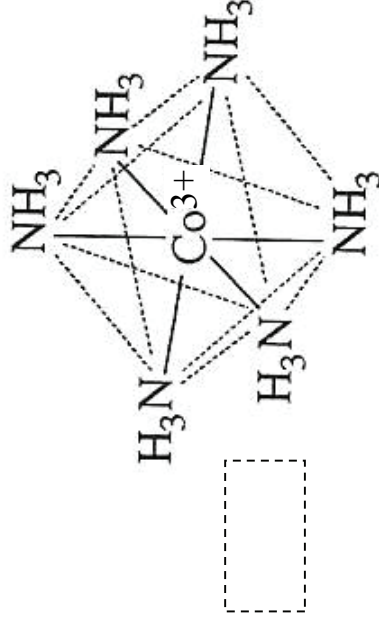
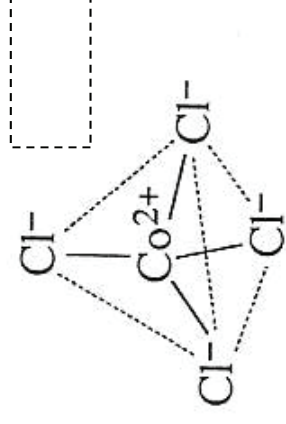
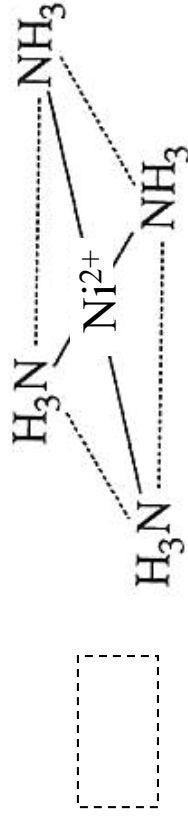


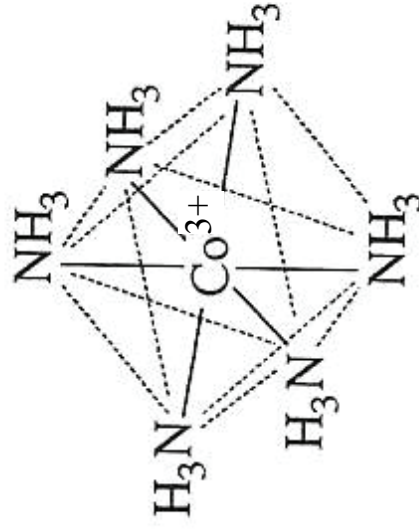
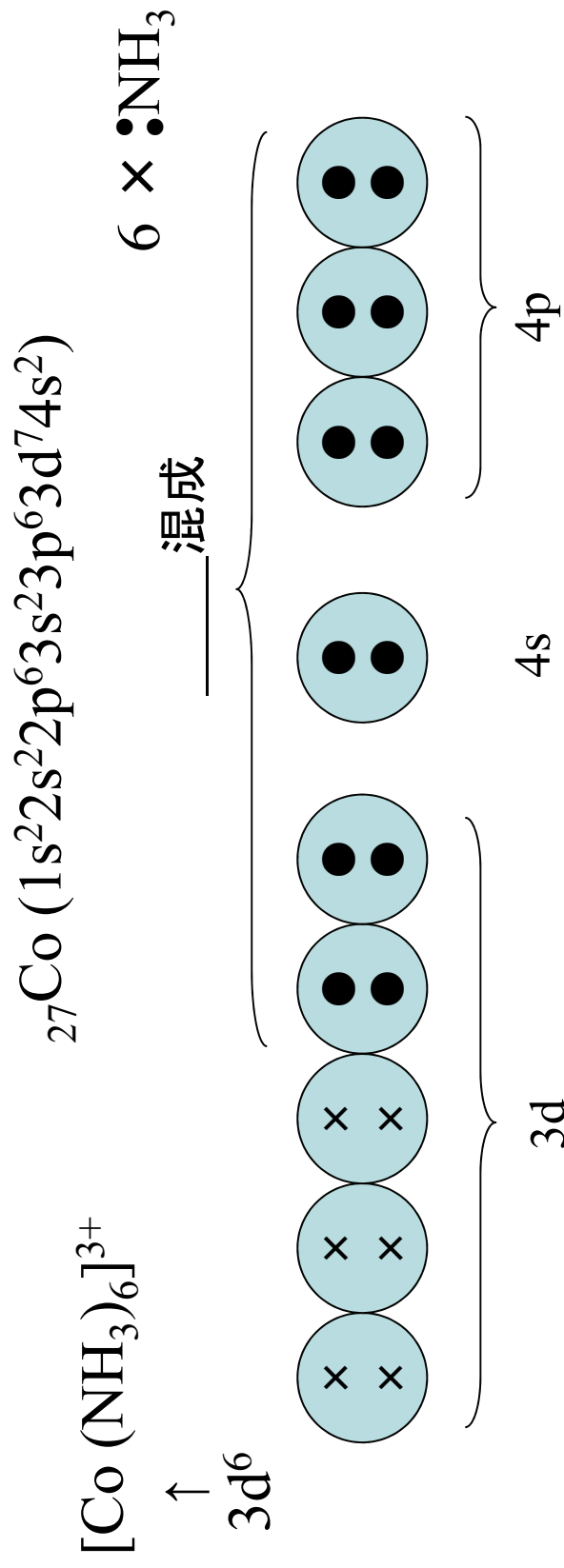
配位子の電荷: () $\times 6 = -2$

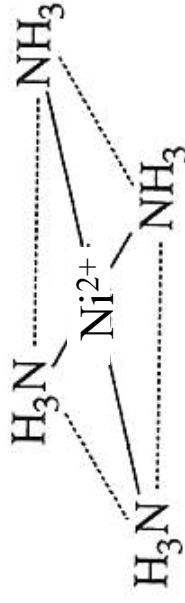
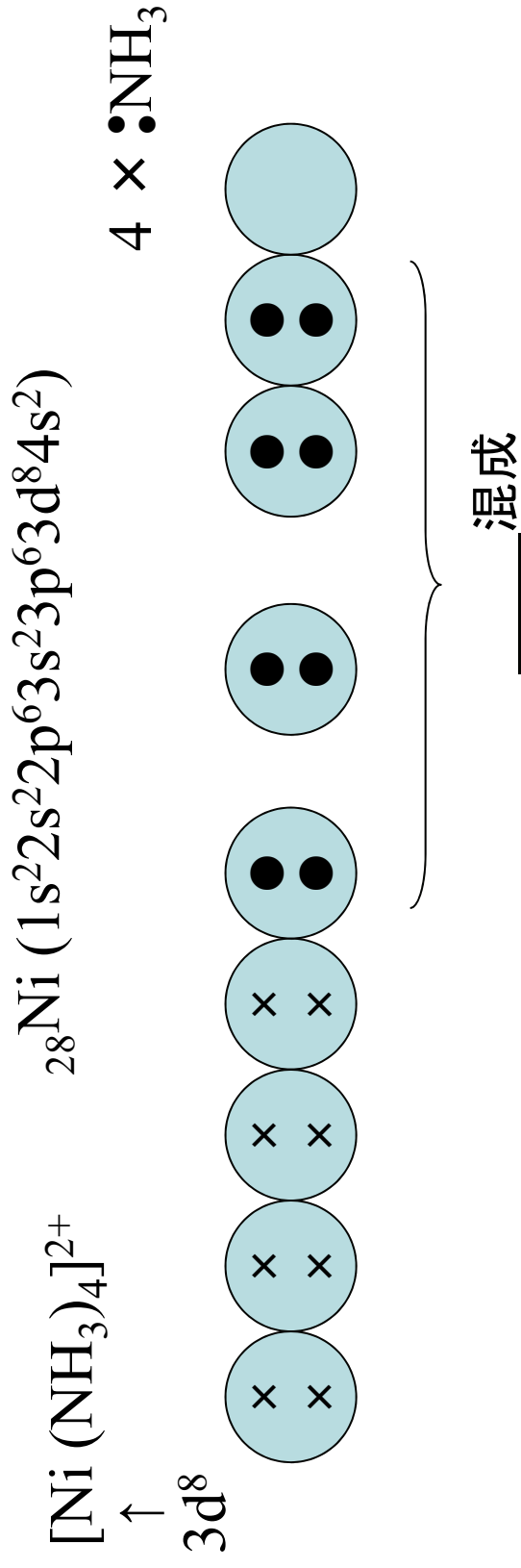
$[\text{PtCl}_6]^{2-}$ の -2 の荷電 \rightarrow 6個の Cl がそれぞれ ()

6.2 混成軌道と錯体の構造

●錯体の構造

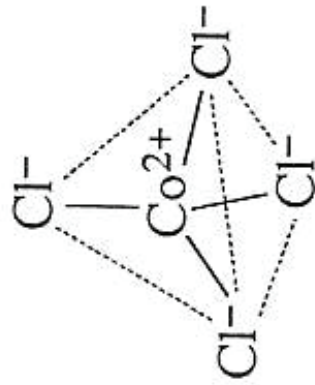
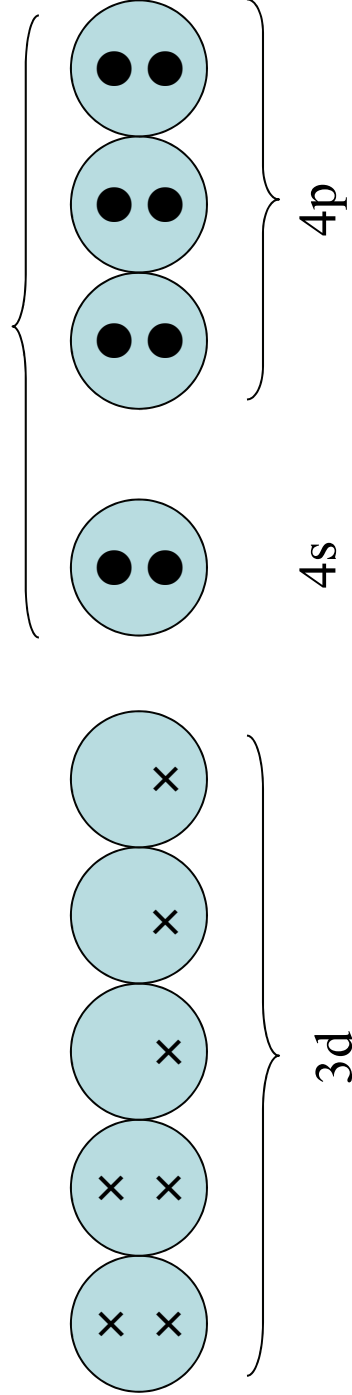








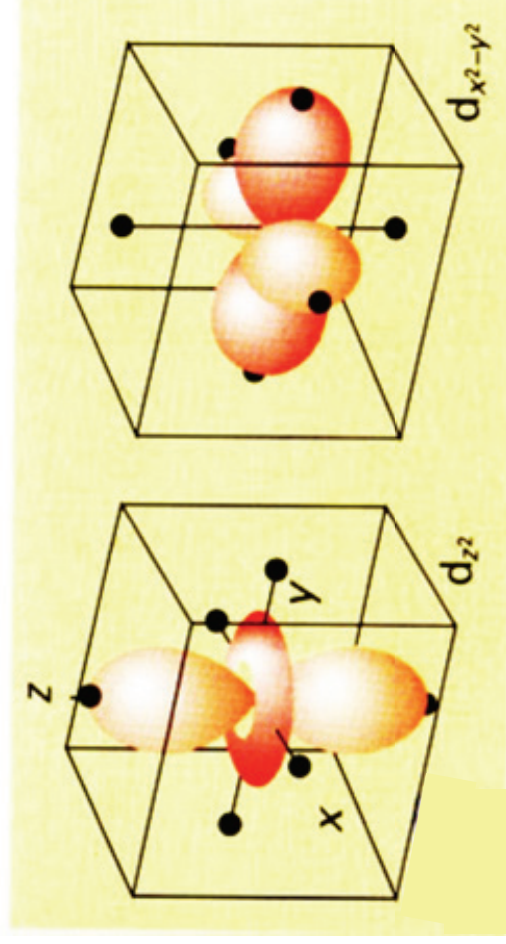
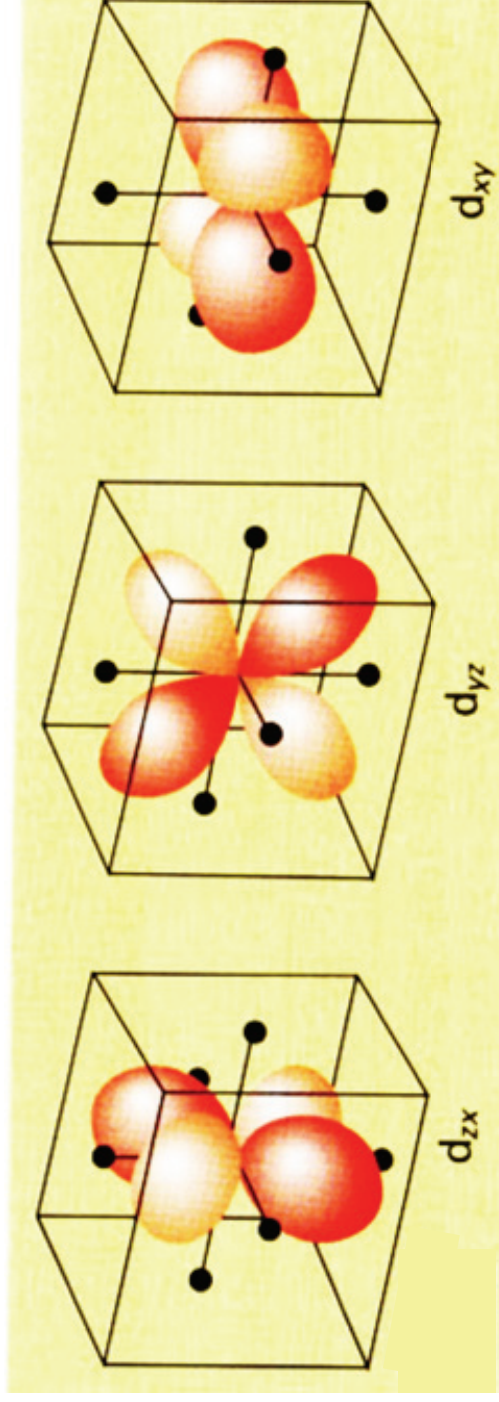
混成



6.3 配位子による d 軌道の分裂

化学C-6-14

● d 軌道の形

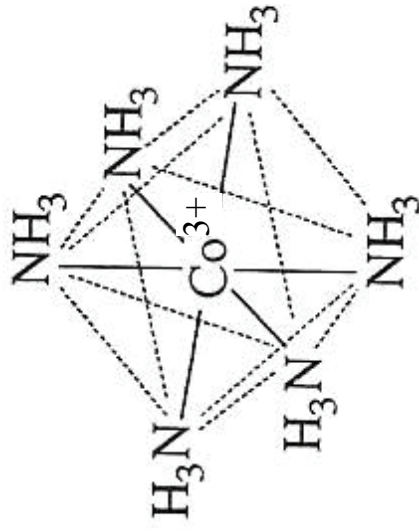
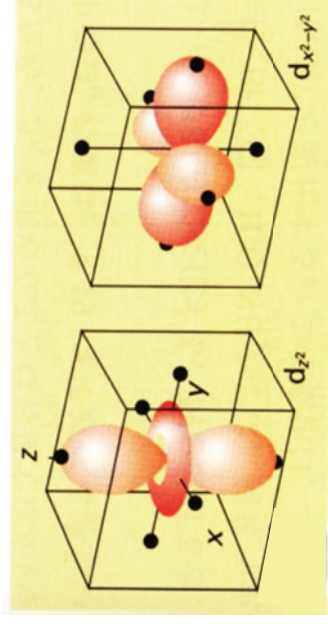
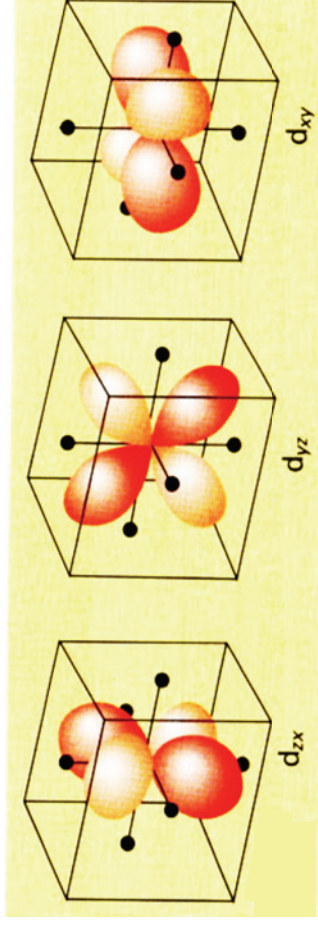
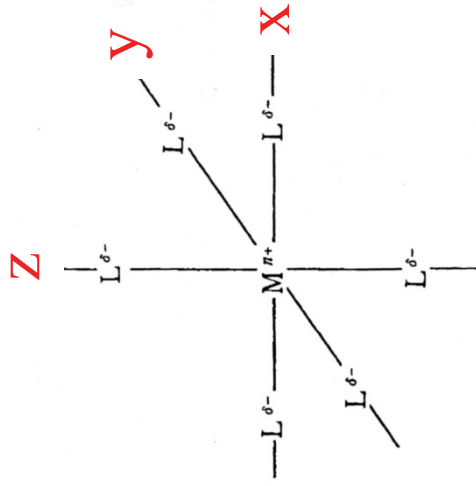


●d 軌道におよぼす配位子の影響

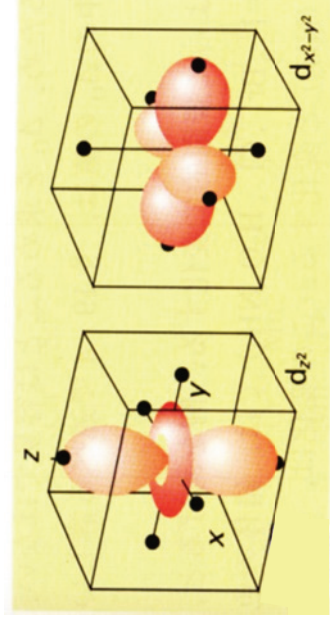
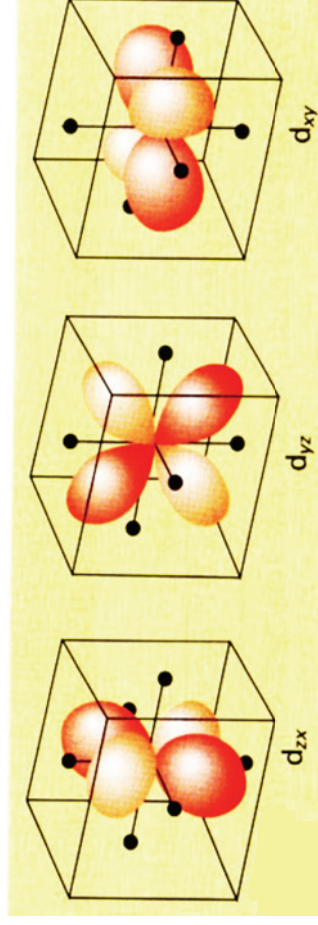
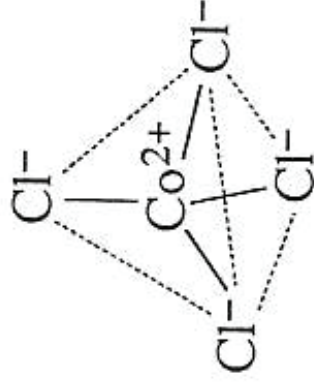
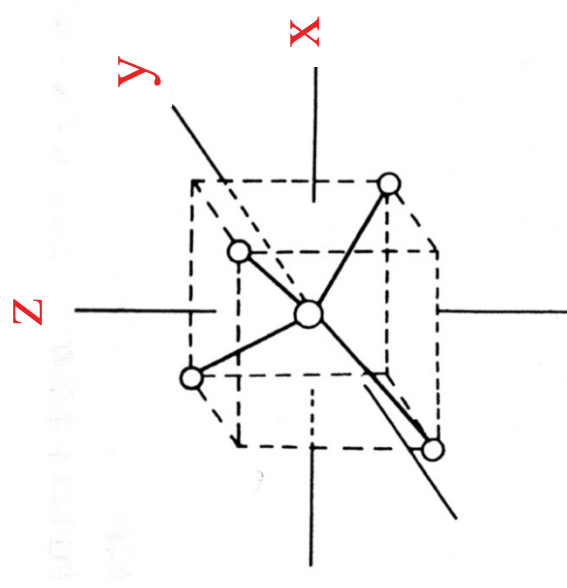
化学C-6-15

配位子による静電場 → 中心金属の d 軌道が変化
(結晶場理論)

•八面体型配位

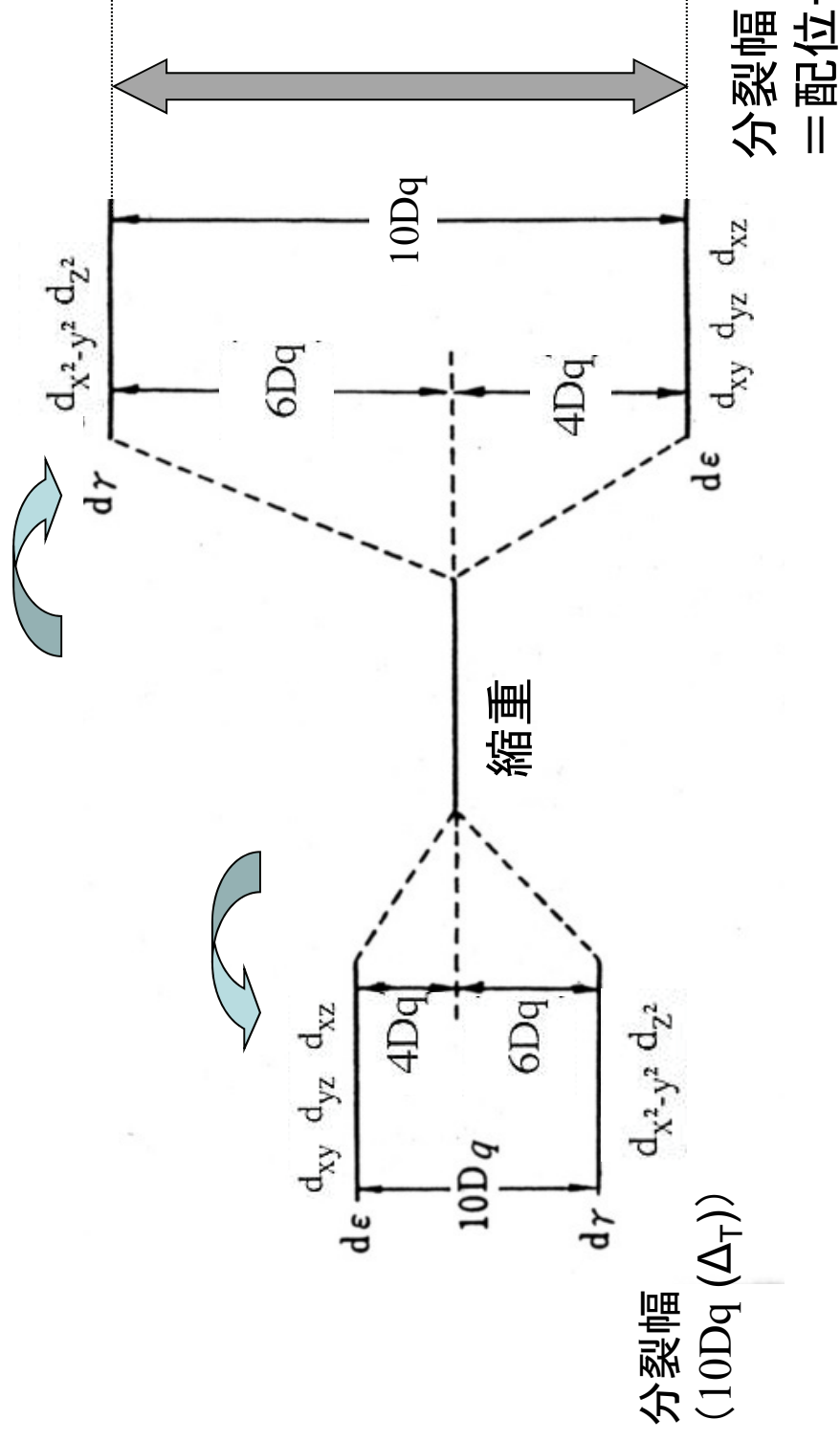


•四面体型配位

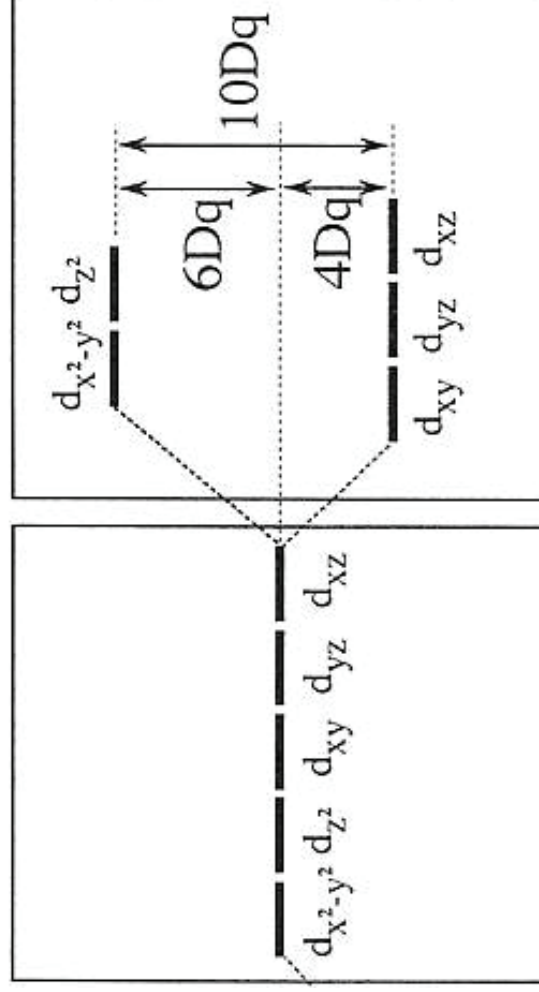
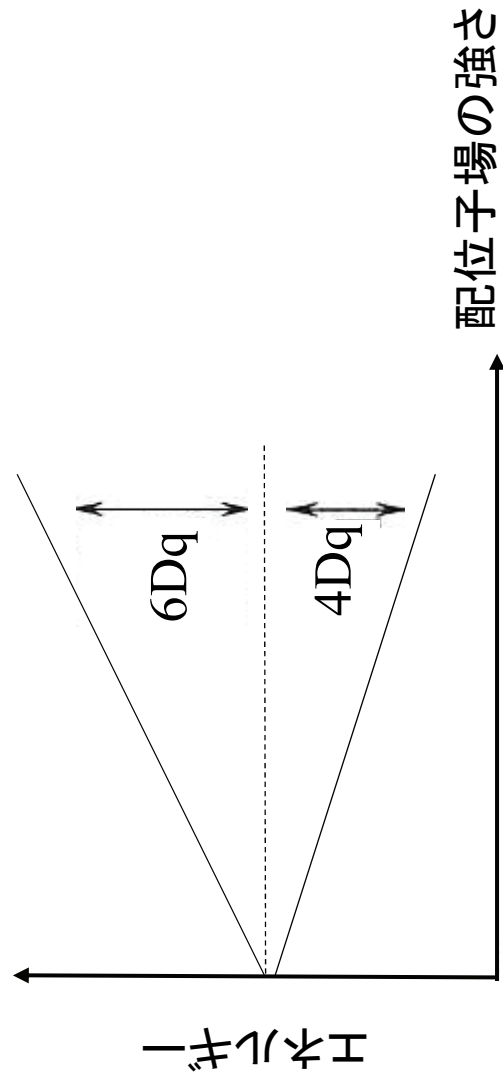


●配位子場による分裂

エネルギー準位の分裂
=縮重が解ける



●配位子場の強さと分裂の幅

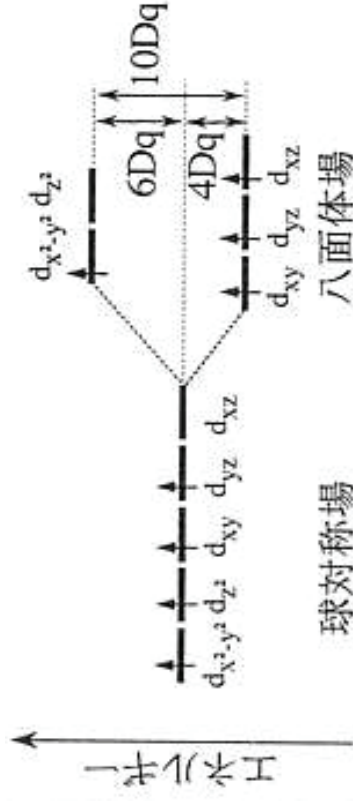


●結晶場安定化エネルギーとスピン状態

化学C-6-19

(crystal field stabilization energy: CFSE)

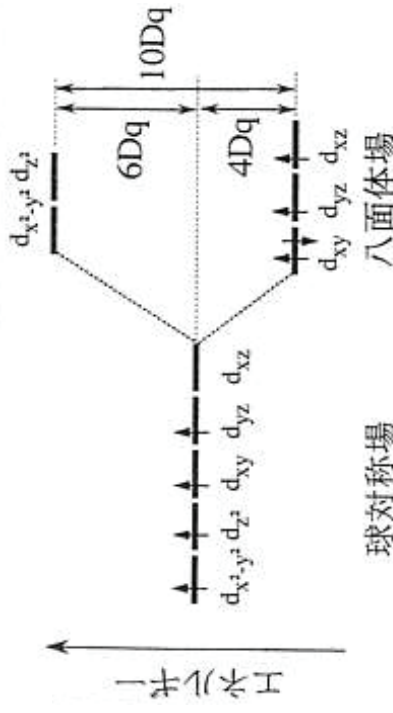
弱い場



状態

CFSE: _____

強い場



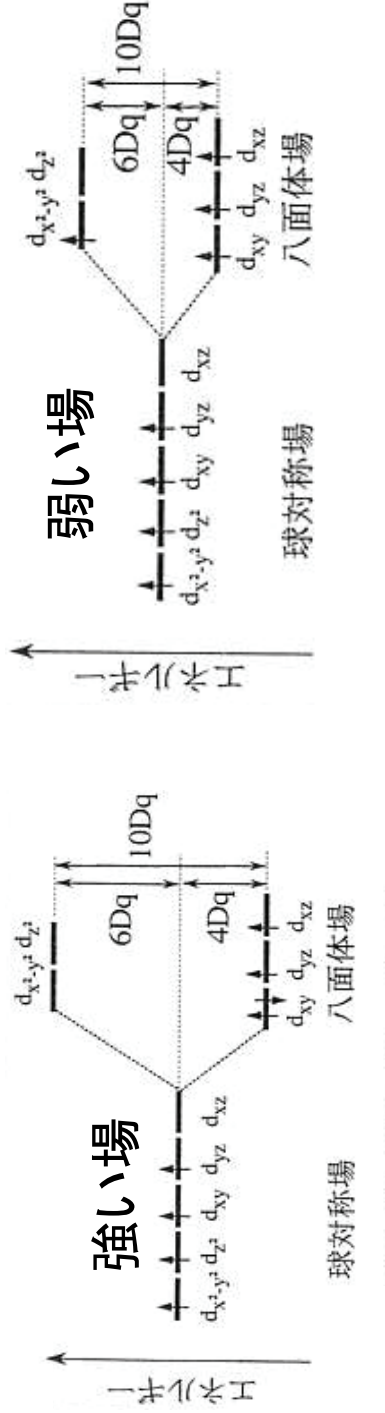
状態

CFSE: _____

●d電子数とCFSE

低スピン

高スピン



弱い場

強い場

d電子数 dε dy 不對電子数 CFSE(Dq) dε dy 不對電子数 CFSE(Dq)

0	0	0	0	0	0	0	0
1	1	0	0	1	0	4	4
2	2	0	0	2	0	8	8
3	3	0	0	3	0	12	12
4	3	1	1	4	0	6	6
5	3	2	2	5	0	0	0
6	4	2	2	4	0	4	4
7	5	2	2	3	0	8	8
8	6	2	2	2	0	12	12
9	6	3	3	1	0	6	6
10	6	4	4	0	0	0	0

4	0	2	16
5	0	1	20
6	0	0	24
6	1	1	18

6.4 錯体の光吸収

分裂した d 軌道間の電子遷移 → 可視光の励起



錯イオンは固有の呈色(透過光色は吸収光色の補光)

吸収スペクトル (波長と吸光度の関係)測定



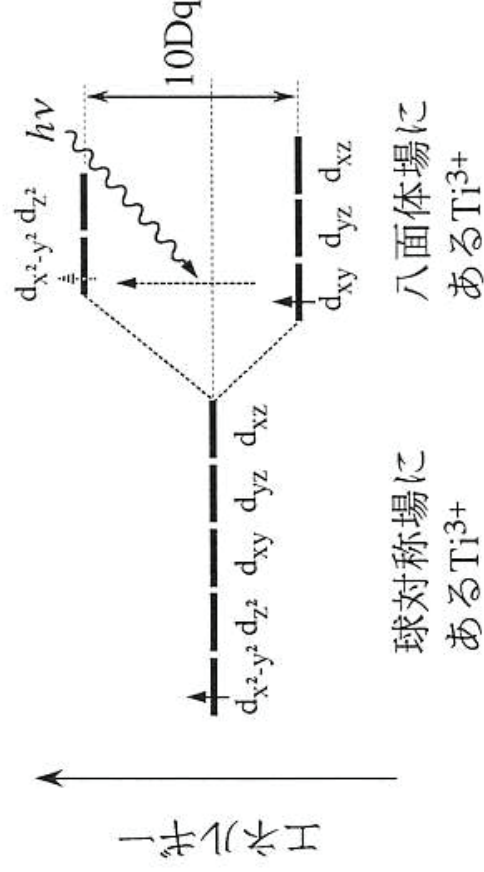
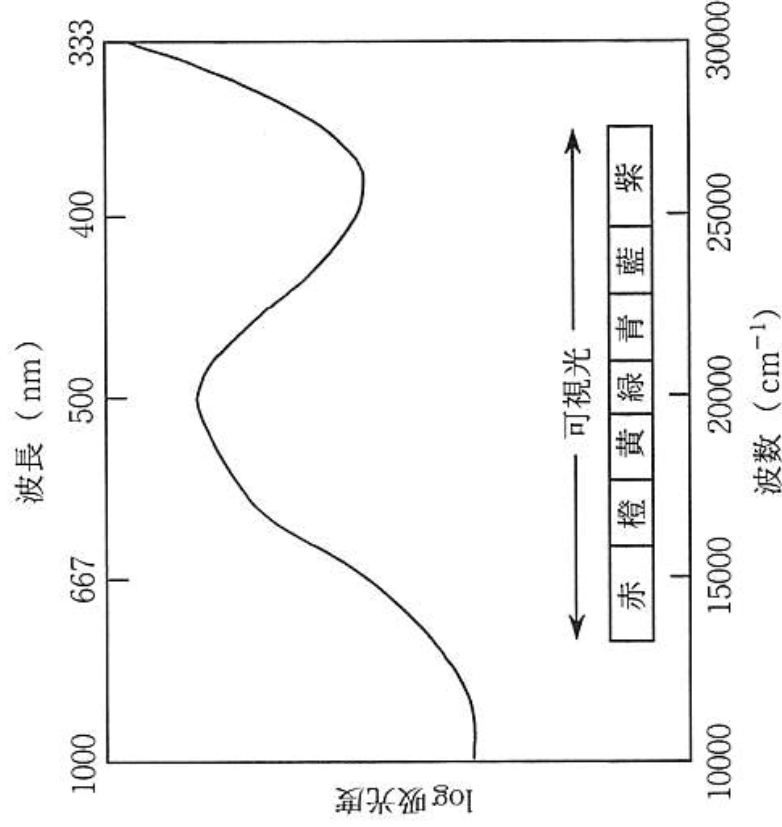
配位子場分裂の幅 $10Dq(\Delta)$ を決定

•[Ti(H₂O)₆]³⁺の光吸収



溶液はスミレ色

d-d遷移



$$243 \text{ kJ/mol} = 20300 \text{ cm}^{-1} \\ = 493 \text{ nm}$$

Ti³⁺のd電子が励起



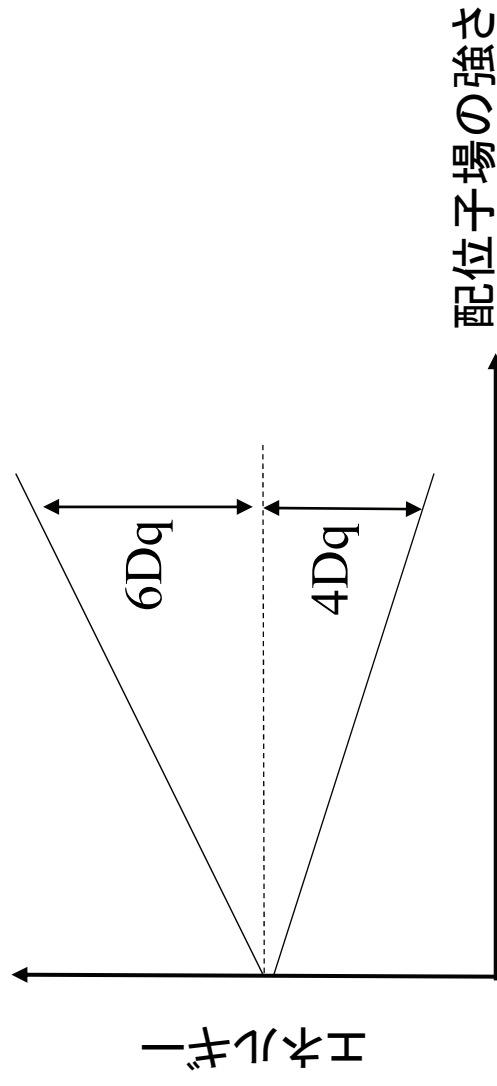
波長は配位子によって変化

●分光化学系列

弱い場を与える ← → 強い場を与える



Dq { 金属イオンの種類
錯体の立体配置
配位子の種類 } による



以下の電子配置のCFSEを示せ。

(1) d^3

(2) 高スピン d^5

(3) 低スピン d^6

(4) d^9