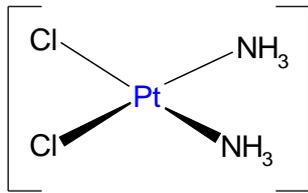
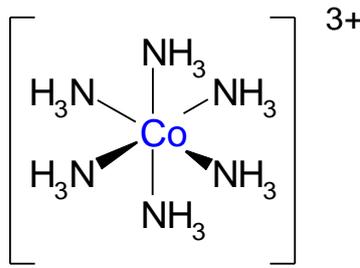


14 錯体と有機金属

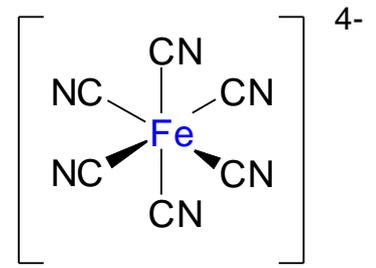
金属錯体の例(古典的)



ジクロリドジアンミン白金(II)

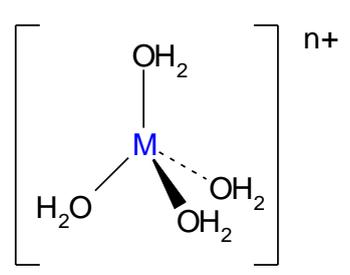
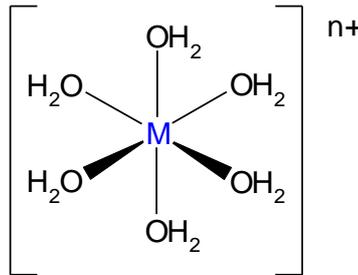


ヘキサアンミンコバルト(III)イオン

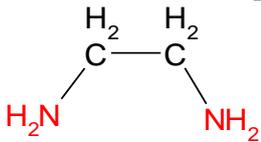


ヘキサシアニド鉄(II)酸イオン

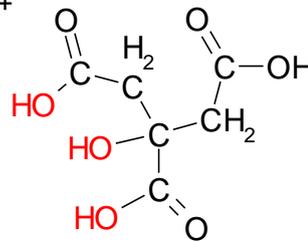
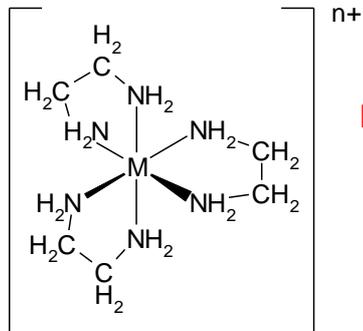
多くの金属塩水和物は水が配位子として結合した錯体であり、水溶液中に金属イオンが溶けた溶液でもその構造 → となっている



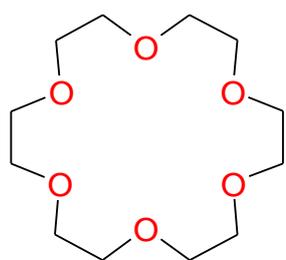
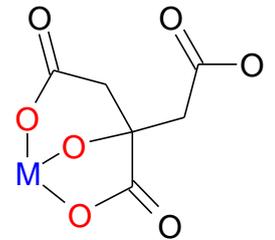
その他の例 キレート錯体 $[M(en)_3]^{n+}$



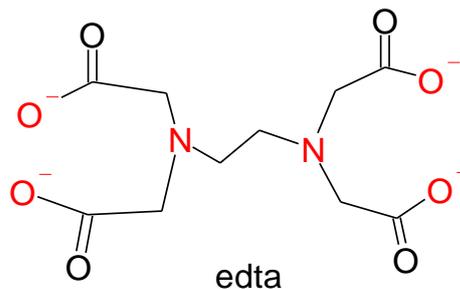
ethylenediamine (en)



クエン酸およびその配位形式

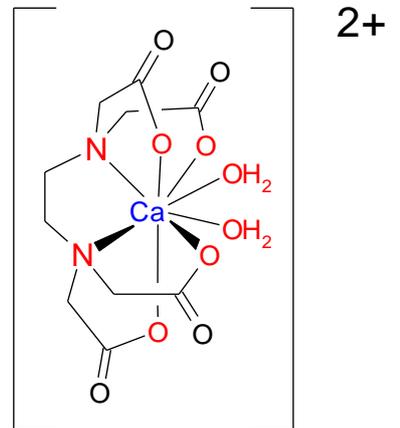


18-Crown-6

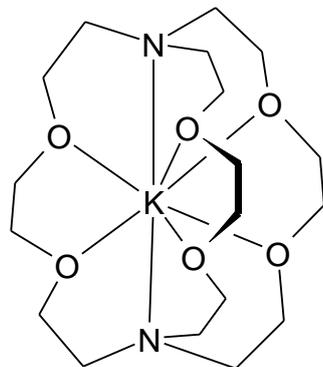


edta

$[Ca((H_2O)_2(edta))]^{2-}$



2+

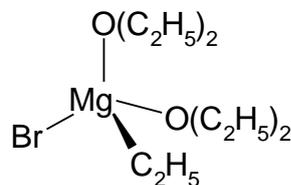


cryptand(2,2,2)

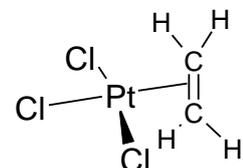
有機金属錯体

RLi $RMgBr$ $[Pb(R)_4]$ AlR_3

グリニヤール試薬
(エーテル溶液中の構造)



$[PtCl_3(CH_2=CH_2)]^-$



補足説明

金属錯体とは、金属原子又は金属イオンに**配位子**と呼ばれる分子やイオンが結合したものをさす。配位子はハロゲン化物のような単純なイオン、水やアンモニアのような簡単な分子、さらに複雑な有機化合物まで様々である。特に有機化合物を配位子とするものが多く、そのため、金属錯体は有機物と無機物の境界領域の化合物とも言える。最近では、非常に多くの応用も考えられており、無機化学者だけでなく、有機化学の延長としての研究も盛んである。ここではごく簡単に金属錯体を紹介したい。なお、配位子中の金属に結合する原子は「**配位結合**」によって金属に結合すると考える。もう少し詳しいことは無機化学Ⅱでお話する。

1) 古典的な錯体

図に示したような例は 100 年以上前から知られている錯体化合物である。ヘキサアンミンコバルト(III)イオンとヘキサシアニド鉄(II)酸イオン(以前はヘキサシアノ鉄(II)酸イオンと呼ばれた)は、高校の教科書にもでていられるかもしれない。いくつかの配位子の名前には独特な慣用的名称が使われ、例えばアンモニアはアンミン、水はアクア、という。これらは六配位(金属と配位子の間には 6 本の結合がある)化合物である。酸化数の勘定は非常に重要である。アンモニアは中性の分子であり、コバルトの酸化数が +3 であるため、全体の錯イオンの電荷は 3+ となる。ヘキサシアニド鉄(II)酸イオンにおいては CN^- (シアン化物イオン) は -1 価の陰イオン配位子であり、これが 6 つあるため、配位子の荷電は合計 -6 となる。鉄の酸化数を含めて錯イオン全体の荷電が 4- となっているので、鉄の酸化数は +2 でなければならない。金属の酸化数が異なると、錯体の性質は大きく変わることもあるので、**酸化数の認識が重要**なのである。

ジクロリドジアンミン白金(II)は、平面四配位型(正方形型)錯体である。この場合は白金の酸化数は +2 である。なお、「クロリド」配位子は以前は「クロロ」配位子と、「シアニド」配位子は以前は「シアノ」配位子と呼ばれていた。少し前の本では(最近の本でも)そう書いてあることが多いので注意(私もよく間違える)。

配位数というのは金属に配位結合している原子の数のことであり、ヘキサシアニド鉄(II)酸イオンでは配位数は 6 であり、ジクロリドジアンミン白金(II)では配位数は 4 である。前者を 6 配位錯体、後者を 4 配位錯体のように呼ぶこともある。

多くの金属塩水和物は水が配位子として結合した錯体である。例えば $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ は、実際には $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 陽イオンと塩化物イオンからなる塩と考えることができる。この化合物の水溶液は、やはりこの錯イオンを含む。大抵の場合、「金属イオンの水溶液」は、金属イオンが裸で水中に存在するのではなく、水が配位子として結合した錯体になっている。遷移金属では大抵の場合水が 6 つ結合することが多いが、 Li^+ や Na^+ のような小さなイオンでは 4 配位(正四面体)となっている。また、希土類イオンのような大きなイオンでは 9 配位以上の例もある。

その他の例に示したのは、**キレート**と呼ばれる配位子を有する錯体の例である。キレートとは一つの配位子内に 2 か所以上金属に結合する原子があるような配位子、またはそのような配位子を含む錯体のことである。キレートなんとかと言う飲み物が売っているが、多分主成分のクエン酸がキレート配位子となりうるからであろう。エチレンジアミンと edta (エチレンジアミン 4 酢酸イオン) は、代表的なキレート配位子の例である。前者は通常金属と 2 か所で結合し、後者は 6 価所で結合する。キレート配位子は金属と極めて強固に結合することが知られており、例えば edta がカルシウムと結合する反応式の平衡定数は $10^{20}(\text{mol/l})^{-1}$ 以上の大きさがある。edta は金属イオンの分析に広く用いられている。

クラウンエーテルという一群の化合物は、アメリカのペダーセンという化学者によって始めて合成された。普通はあまり強固な錯体を作らないアルカリ金属、アルカリ土類等にも強く結合し、かつ選択性が高い(たとえばカリウムイオンを強く内包するがナトリウムイオンとはあまり強く結合しないなど)ことが特徴である。

2) 有機金属錯体

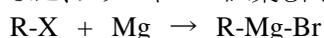
有機金属錯体とは、金属に有機化合物が炭素を介して結合している錯体をいう。近年錯体の触媒としての有用性が認められるに連れ(例えば、野依良治先生のノーベル賞受賞 2001 など)、有機金属錯体の研究は盛んとなっている。典型金属の錯体としてはアルキルリチウムやグリニャール試薬 (RMgBr) などが良く知られており、有機合成上もよく用いられている。アルキルリチウムはハロゲン化アルキルと金属リチウムの反応で得られる。



このアルキルリチウムは、有機化合物にアルキル基を導入するためなどに広く用いられている。



また、グリニャール試薬も同様にハロゲン化アルキルと金属マグネシウムの反応で得られる。



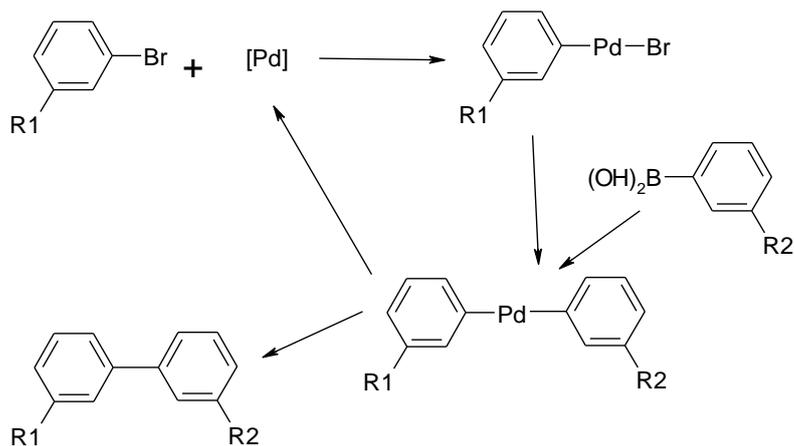
これらのアルキル錯体の構造は実は簡単ではない。リチウム錯体は単に Li-R のようにリチウムがアルキル基に結合しているのではなく、例えば $\text{Li}_4(\text{CH}_3)_4$ のような複雑な構造となっており、かつ溶媒が何かなどの条件によっても構造はかわる。グリニャール試薬においてもマグネシウムの配位数はいつも 2 となっているわけではなく、例えば $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ のエーテル溶液中では図に示したようにマグネシウムの配位数は 4 となっており、臭化物イオンとエチル基以外に 2 分子のエーテルが酸素を介してマグネシウムに結合し、マグネシウムのまわりは四面体配置となっている。さらに溶液中では R-Mg-R や MgBr_2 などの化学種との間で平衡となっているとされる。

テトラアルキル鉛は有毒な化合物で、かつてはハイオクタン価を達成するための有鉛ガソリン中の成分として多量に用いられていた。有機スズ化合物は船の塗料として良く用いられたが、毒性のため問題となっている。有機アルミニウムはチーグラール・ナッタ触媒の主成分として有用である。

遷移金属の化合物も多数知られているがここでは、古典的な化合物を2例紹介するにとどめる。1つは $[PtCl_3(C_2H_4)]$ であり、デンマークの化学者 Zeise が 1820 年代に合成した。この化合物にはエチレンが図のように配位していることは 20 世紀になってから判明した。二重結合や芳香族の共役系部分で金属に結合した分子は今では多数知られている。

2010 年には鈴木章、根岸英一両氏が Richard F. Heck 氏と共にノーベル化学賞を受賞したことは日本でも大きな話題となった。これらの化学者たちは炭素-炭素結合を作る新しい方法の開発を行った。例えば鈴木カップリングと呼ばれる反応はボロン酸基がついた化合物 ($R-B(OH)_2$) とハロゲンのついた化合物 ($R-Br$ など) をパラジウム触媒を用いて結合させるものであり、参考として非常に簡略化させた反応機構を下に記した。

鈴木カップリングの 簡略化した反応機構



問題

1. 錯体、配位子の定義は？
2. 古典的な錯体の幾何構造にはどのようなものがあるか。実例も述べよ。
3. プリントにでている錯体の中の金属の酸化数、立体構造を述べよ。
4. 典型元素と遷移元素の有機化合物の例を述べよ。