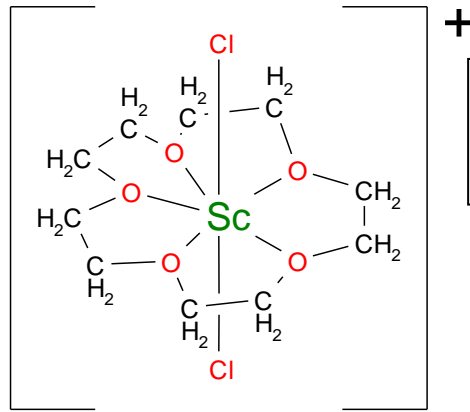
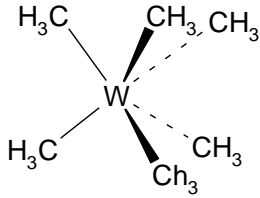


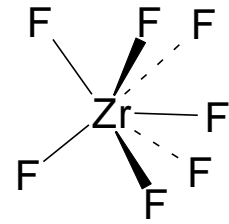
## 9 金属錯体の構造

### 配位数と構造 前々回の続き

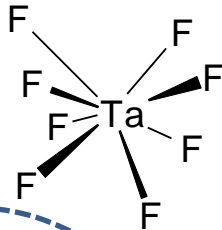
六配位で正八面体ではないもの  
(三方柱)



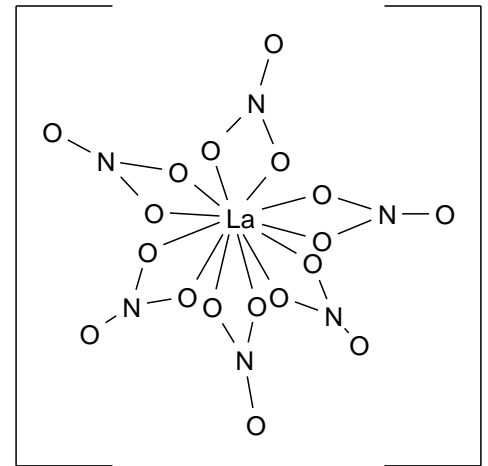
七配位  
(←五方両推)  
(冠三方柱↓)



八配位  
(正方ねじれプリズム)



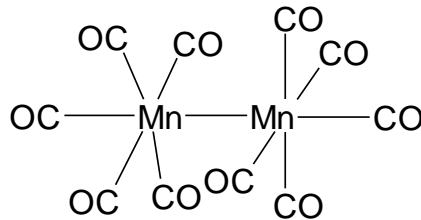
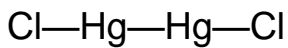
12 配位(→)



3-

### 単核錯体と多核錯体

多核錯体例  $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  (第4回参照)

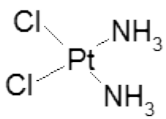


### 異性体

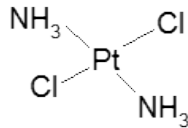
1) イオン化異性 例  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$  紫色,  $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  緑色  $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  緑色

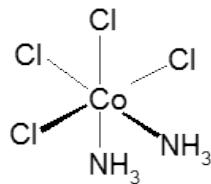
2) 立体異性



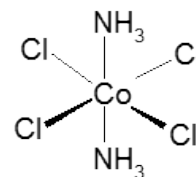
*cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$



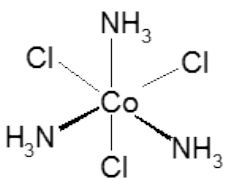
*trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$



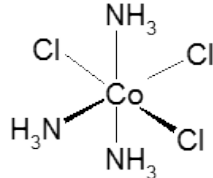
*cis*- $[\text{CoCl}_4(\text{NH}_3)_2]$



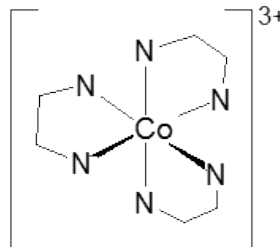
*trans*- $[\text{CoCl}_4(\text{NH}_3)_2]$



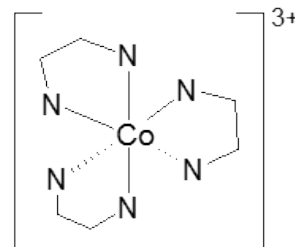
*fac*- $[\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_3]$



*mer*- $[\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_3]$



$\Delta$ - $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$



$\Lambda$ - $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$

3) 連結異性 M-NCS と M-SCN、 M-NO<sub>2</sub> と M-O-N-O

## 補足説明

### 構造について (前々回の続き)

六配位錯体はほとんどが正八面体かそれが少しゆがんだ構造であるが、まれに三方柱型構造がある。七配位より配位数が大きい場合は様々な配位数が混在する。七配位の場合は、五方両錐型や冠三方柱(三方柱の長方形の側面の中央にもう一つ配位子が付いている)がよく見られる。八配位として例に挙げたのは、立方体の形である。九配位以上の配位数は、希土類錯体でよく見られる。ここでは 12 配位の例 $[\text{La}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$ を挙げた。

単核錯体と多核錯体 金属が2個含まれている場合二核錯体(複核錯体)、3個なら三核錯体などという。これには架橋配位子を介して複数の金属がつながれている錯体と、金属-金属間結合を含む場合とがある。前者の例としては4章の酢酸銅(II)、鉄-イオウクラスター、ポリ酸(タンゲステンやモリブデン)の例や前回挙げたクロリド架橋の錯体が挙げられる。<sup>1</sup>後者の例としてはここでは最も簡単な例としての $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ と、マンガンカルボニル錯体の例を挙げたが、以前示したオクタクロロジレニウム錯体の例をも思い出してほしい。その錯体はレニウム間に四重結合があるのが特徴であった。四重結合の場合、 $\sigma$ (シグマ)結合が1本、 $\pi$ (パイ)結合が2本、そして $\delta$ (デルタ)結合と呼ばれる結合が1本ある。それぞれ、軌道が、1カ所、2カ所、4カ所で重なる。

### 異性体

イオン化異性 同じ組成式でも陰イオンが配位子となって金属に結合するか、単なる陰イオンとして錯体の外側にいるかの違いである。プリントには $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$  紫色,  $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  緑色  $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  緑色の例を挙げた。これらは、同じ組成式であるが、塩素がクロムに直接配位結合によって結合しているか、それとも単に陰イオン(錯体と反対の電荷をもつので、対イオンという)として存在するかの違いがある。また水分子も金属に結合しているか、あるいは単に結晶水として存在するかの違いがある。

幾何異性体 四面体が中心の有機化学と異なり、結合が4本でも平面四配位の場合、さらに6配位の場合は異性体が非常に多くなる。幾何異性体としては図に示した平面四配位錯体の *cis* と *trans*、八面体錯体のうち  $\text{MA}_2\text{B}_4$  型の *cis* と *trans*、そして、 $\text{MA}_3\text{B}_3$  型の場合の *mer*(meridional)と *fac*(facial)が代表的な例である。八面体錯体ですべての配位子が異なる場合 15 種の異性体がある。例えば  $\text{MA}_3\text{B}_3$  型の錯体には 2 つしか異性体がないことは理解しにくい人も多いと思う。そのような人は是非模型を手にとりて考えることを勧める。

光学異性体 金属の回りに配位子がどの向きで配位するかによって光学異性体が生じる。3つのキレートが金属のまわりを螺旋型にねじのように取り囲んでいると考え、そのねじが右ねじにそっているタイプ(右に回すと奥に進行する)を、 $\Delta$ (デルタ)異性体、逆に左ねじにそっているタイプを $\Lambda$ (ラムダ)異性体という。

幾何異性体と光学異性体をあわせて立体異性体と呼ばれる。

---

<sup>1</sup> 架橋する配位子がある場合は、 $\mu$ をつけて表す。例えば前回挙げた Cl<sup>-</sup>で架橋した $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{-Cl-Cr}(\text{H}_2\text{O})_5]^{4+}$ は実際には化学式は $(\text{NH}_3)_5\text{Co}(\mu\text{-Cl})\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5]^{4+}$ と表される。

連結異性 構造異性体の一種である。一つの配位子に2か所以上金属と結合する原子がある場合、どちらの原子で金属に結合するかによって異性体が生じる。このとき例えばチオシアニド配位子  $\text{NCS}^-$  は  $\text{N}$  で結合するときは  $\kappa\text{N}$  (カッパエヌと呼ぶ)、 $\text{S}$  で結合するときは  $\kappa\text{S}$  (カッパエス) という記号をつけて区別する。例えば  $[\text{Co}(\text{NSC})_6]^{3-}$  は  $\text{N}$  で配位する場合はヘキサチオシアナド- $\kappa\text{N}$ -コバルト(III)酸イオンといい、 $\text{NO}_2^-$  配位子(ニトリト配位子)が  $\text{O}$  で結合する錯体  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NO}_2)]^+$  はペンタアクアニトリト- $\kappa\text{O}$ -クロム(III)イオンのように呼ぶ。<sup>2</sup>

---

<sup>2</sup> ごく最近までは異なる呼び方をしていた。古い本を見るときは注意。たとえば  $\text{NO}_2^-$  配位子(ニトリト配位子)が  $\text{O}$  で金属に結合する場合は「ニトリト」配位子といい、 $\text{N}$  で結合する場合はニトロ配位子と呼ぶように、配位子の名前自体が異なっていた。 $\text{NSC}^-$  も  $\text{N}$  で結合する場合はイソチオシアナト、 $\text{S}$  で結合する場合はチオシアナトと呼ばれていた。