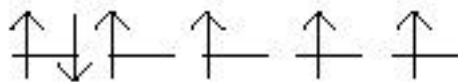


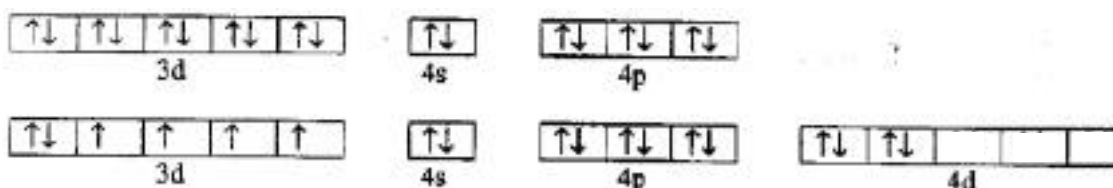
## 問題 16 : 無機化学における異性現象

< 解答 >

1.  $[\text{Ar}]3d^6$  . 3d 軌道中の電子配置は下図のようである .



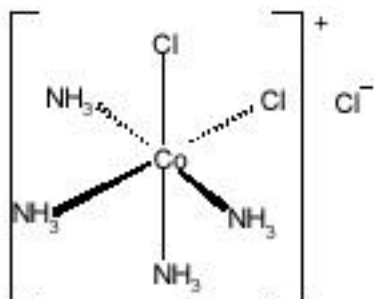
2.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  及び  $\text{CoF}_6^{3-}$  は ,  $\text{NH}_3$  及び  $\text{F}$  から  $\text{Co}(\text{III})$  への非共有電子対の供与によって配位結合し , それぞれ内軌道錯体及び外軌道錯体を形成する . そのため , それぞれの錯体の電子配置は ,



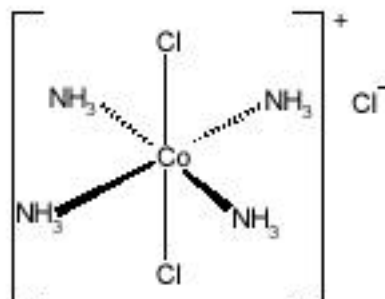
上図の 2 つの錯体中の不対電子の数は外軌道錯体の方が多く ,  $\text{CoF}_6^{3-}$  は高スピン錯体 ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  は低スピン錯体となる .

3.

ビオレオ塩



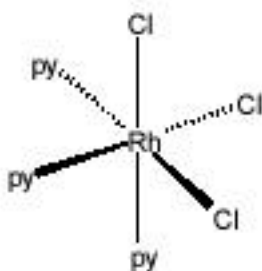
ブラセオ塩



4.

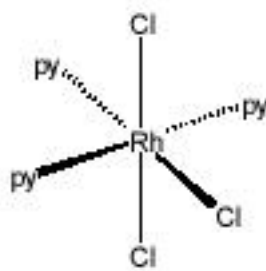
*fac*-異性体

スペクトル:A



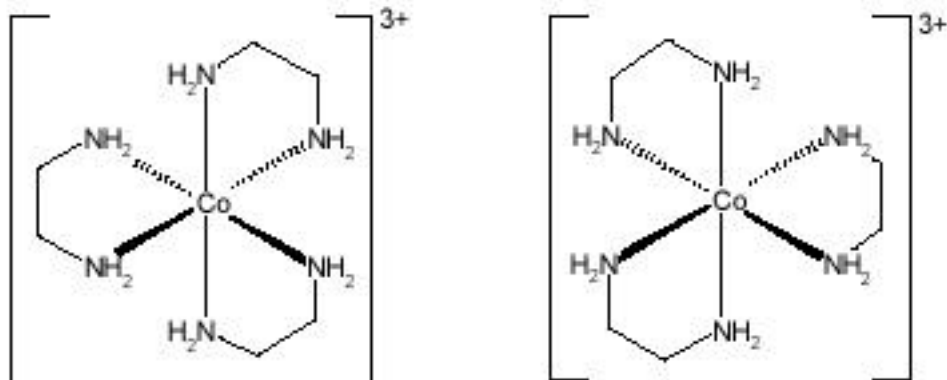
*mer*-異性体

スペクトル:B



## 5. 2種類

[Co(en)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> イオンには次の二つの異性体が存在する。



(解説)

1. Co<sup>3+</sup>の電子配置: Co(原子番号 27)は周期表の第一周期 9 族の元素であり, 中性原子の電子配置は[Ar]3d<sup>7</sup>4s<sup>2</sup>である([Ar]=1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup>3s<sup>2</sup>3p<sup>6</sup>). 遷移金属が陽イオンになるときは, まず一番外側の s 軌道から電子が放出されたあと, d 軌道の電子が放出されるので, 全部で電子が 24 個ある Co<sup>3+</sup>の電子配置は[Ar]3d<sup>6</sup>となる. 5 つある 3d 軌道の中への 6 個の電子の配置は, 電子間の反発により電子はなるべく分散して配置することになるので, 3d 軌道の中の電子配置は解答 1.のようになる.

2. 金属錯体は, 配位子の性質や d 軌道の電子状態によって, 非共有電子対を受け入れる軌道が異なってくる. F, Cl, H<sub>2</sub>O のような配位子は, 配位能力が低く, 中心金属イオンの d 軌道に与える影響が小さい. このような配位子が Co<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup>に配位すると, d 軌道の電子配置は変化することなくその外側にある空軌道が非共有電子対を受け入れて sp<sup>3</sup>d<sup>2</sup> や sp<sup>3</sup> のような混成軌道を形成する. 一方, NH<sub>3</sub>, CN<sup>-</sup>のような配位子は, 配位能力が比較的強く, 中心金属イオンの d 軌道に与える影響も大きい. そのような配位子が Co<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup>に配位すると, d 軌道の電子配置は変化し, 空いた d 軌道内に非共有電子対を受け入れて d<sup>2</sup>sp<sup>3</sup> や dsp<sup>2</sup> のような混成軌道を形成する.( Ni 錯体については問題 17 との関連)

CoF<sub>6</sub><sup>3-</sup>では 3d 軌道の外側にある空の 4s,4p,4d 軌道を用いて結合するので外軌道錯体と呼ばれ, また, 不対電子が多くなるように結合しているので高スピン型錯体と呼ばれる. 一方, [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>では内側の空いた 3d 軌道と外側の 4s,4p 軌道を用いて結合するので内軌道錯体と呼ばれ, また不対電子が最小になるように結合しているので低スピン型錯体と呼ばれる. (参考: 今井弘, 「金属錯体の化学」培風館)

3. MA<sub>2</sub>B<sub>4</sub>型の正八面体錯体: 金属(M)に 2 種類の配位子 A, B がそれぞれ 2, 4 個配位した 6 配位錯体(MA<sub>2</sub>B<sub>4</sub>型錯体)の構造を考える. もしこれが正八面体構造をとるなら, 2 種の異性体が存在する. すなわち, 2 つの A が隣り合っているものと, 金属を挟んで反対側にあるものである. 前者を cis 体, 後者を trans 体と呼ぶ. Co<sup>3+</sup>に Cl 2 個, 窒素原子(NH<sub>3</sub>, アミ

ノ基など) 4 個が配位した錯体では cis 体は紫色, trans 体は緑色をしているので, ギリシャ語の「紫」, 「緑」という語に因んでそれぞれビオレオ錯体, プラセオ錯体と呼ばれる( 3. の答).

同じ  $MA_2B_4$  型でも平面六角形や三角柱型の構造をしている場合, 異性体の数はそれぞれ 3 通りとなる. Werner らが錯体の構造は正八面体であると結論した理由の一つはこの異性体の数である.

4.  $MA_3B_3$  型の正八面体錯体:  $MA_3B_3$  型の正八面体錯体の場合, 同じ種類の配位子が正八面体の一つの面の頂点にあるものと, 同じ配位子が金属を挟んで反対側に存在するものである. 前者は同一面上にあることから facial (面の) 体あるいは fac-体, 後者は同じ種類の配位子を結んだ線を北極-赤道-南極に見立てて meridional (子午線の) 体あるいは mer-体と呼ばれる(図 4, 5).

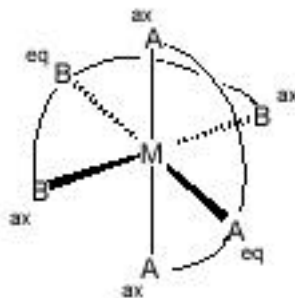


図 4: fac-体。同じ種類の配位子 図 5: mer-体。“子午線”と軸方向が頂点になっている面を示す。(ax)と赤道方向(eq)を示す。

fac-体の場合, 金属と同じ種類の 3 つの配位子は皆等価である. しかし, mer-体の場合は, 隣り合う配位子が同じもの 1 個, 異なるもの 3 個のもの(これを“軸方向”と呼ぶことにする)と, 同じもの 2 個, 異なるもの 2 個のもの(これを“赤道方向”と呼ぶことにする)の 2 種類が存在する. 軸方向の配位子は 2 個, 赤道方向の配位子は 1 個である. このことから, 金属と同じ種類の配位子の間の結合の伸縮振動のモードを考えると, fac-体の場合

- ・ 3 つの位相が揃っているもの
- ・ 2 つの位相が揃い, 残りの 1 つは位相が逆になっているもの

の 2 種が存在し, mer-体の場合,

- ・ 3 つの位相が揃っているもの
- ・ 軸方向のうち 1 つと赤道方向の位相が揃い, 軸方向の残り 1 つの位相が逆になっているもの
- ・ 軸方向の 2 つの位相が揃い, 赤道方向の位相は逆になっているもの

の 3 種が存在することになる.

分子はそれぞれの振動モードに対応した波長の赤外線を吸収するので,  $MA_3B_3$  型正八面体

錯体の赤外吸光スペクトルは、各々の金属-配位子結合の吸光波長付近に fac-体の場合 2 個、mer-体の場合 3 個のピークが見られることになる。従って、スペクトル A が fac-体、スペクトル B が mer-体となる ( 4.の答)。

5.  $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{I}_3$  の異性体： エチレンジアミン(en)は、2 つのアミノ基の非共有電子対によって配位結合を形成する 2 座配位子である。2 つのアミノ基は  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  で結ばれているため、その結合には制限があり、正八面体錯体の場合、正八面体の隣り合う頂点にアミノ基が存在することは可能だが、反対側の頂点にアミノ基が存在するような配置は許されない。このことから、問題文に例としてあげられている  $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$  イオンには 2 つの Cl が隣り合う cis 型と、Co を挟んで反対側にある trans 型が存在することになる。ここで、問題文にあるように cis-体には互いに鏡像異性体の関係にある 2 つの異性体が存在する。

$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  イオンの場合、en の 2 つのアミノ基が隣り合うという制約から、en の結合の仕方は 1 種類しかない。ところが、cis- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$  に鏡像異性体が存在することをヒントにしてこの構造について鏡像異性体が存在するかどうかを検討してみると、存在することが分かる。従って  $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{I}_3$  には 2 種の異性体が存在することになる( 5.の答)。なお、この異性体については、他の鏡像異性体と同様に偏光面をどちらに回転させるかによって(+), (-) で区別するやり方もあるが、絶対配置(分子自体の形に対して名前を付ける)としては次のような方法がある：

正八面体の一つの面を正面から見て(こうすると正八面体の各頂点は六角形に並ぶ)、その面の 1 つの頂点が上を向くようにしたとき、一番上の頂点についている en が右隣の頂点に配位しているものを  $\Delta$  体、左隣の頂点に配位しているものを  $\Lambda$  体と呼ぶ(図 6)。

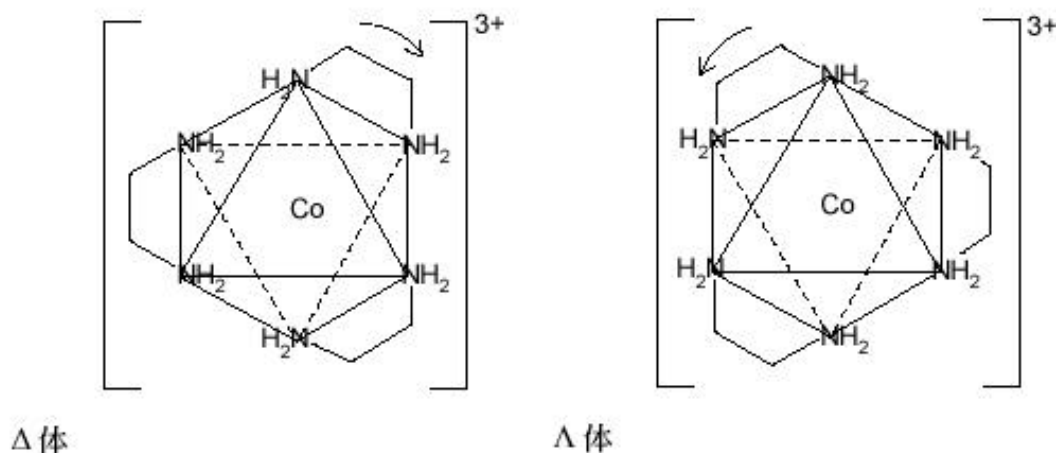


図 6:  $\Delta$  体と  $\Lambda$  体。Co と配位子をつなぐ価標は省略し、正八面体を描いた。

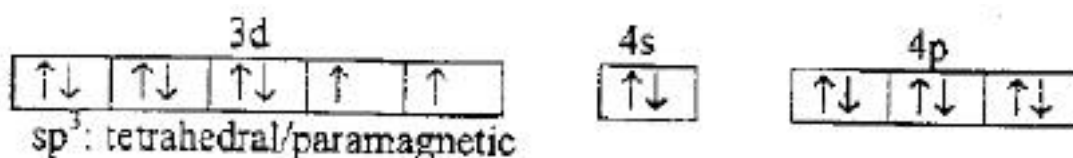
なお、問題 1 5 でも述べたが、金属錯体の立体構造や電子構造については下記の Web page で分かり易く解説されている。

<http://www.chem-station.com/yukitopics/complex.htm>

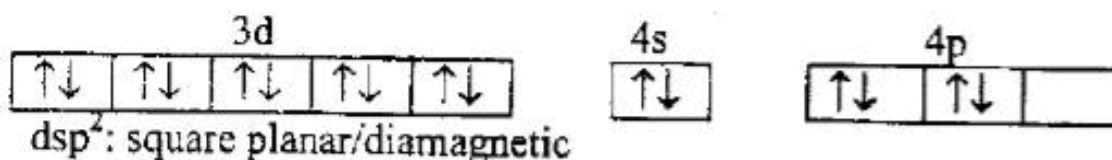
## 問題 17 : 四面体錯体と正方形錯体

< 解答 >

$\text{NiCl}_4^{2-}$  は  $sp^3$  混成軌道を作り，正四面体型の立体配置をとる．常磁性である．



$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  は  $dsp^2$  混成軌道を作り，平面正方形の立体配置をとる．反磁性である．



< 解説 >

**常磁性と反磁性**：物質を磁場の中においた場合，その物質は磁石としての性質を持つようになる．これをその物質が磁化したと表現する．磁化の向きには，2通りがある．すなわち，外部磁場と同じ向きになるものと，反対向きになるものである．どちら向きになるかは物質によって決まっており，前者のように磁化される物質を常磁性体，後者のようになる物質を反磁性体という．

物質の磁化の原因は，物質を構成する分子の中の電子が磁石としての性質を持っていることである．電子は，“スピン”という性質を持っており，スピンの向きに応じて電子の磁石としての向きが決まる．スピンは量子力学的な性質なので日常的な用語では説明が難しいが，とりあえず電子の自転であると考えてよい．電荷を持った電子が自転することで，その向きに応じて電子は磁石としての性質を持つことになる．

スピンの向きには上向きと下向きの2種類がある．電子は1つの軌道に2つまでは入ることができるが，1つの軌道に2つの電子が入る場合，それら2つの電子のスピンの向きは反対向きにならねばならない．物質が常磁性を示すか，反磁性を示すかは，この軌道に電子がどのように配置されるかによって決まる．すべての軌道について電子が2個ずつ入り，上向きと下向きのスピンの対を作っているような物質は反磁性体になる(図1)．一方，どちらか片方のスピンの向きの電子が多い物質は，常磁性体になる．電子が対を作らずにある軌道に1つだけ入っている物質は，常磁性体である(図2a))．ここで，ある軌道に1つだけ入っている電子のことを不対電子という．エネルギーが等しいまたは近い軌道が複数ある場合は，電子はそれぞれの軌道にスピンの向きをそろえた状態で1つずつ分かれた状態で配置される(Hundの規則)ので，電子が2個(あるいは偶数個)あっても，軌道のエネルギー

ギーによっては不対電子が存在し、常磁性体となる(図 2b))物質もある。

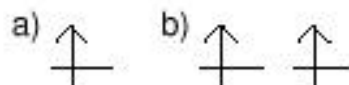


図 1: 反磁性体になる電子配置      図 2: 常磁性体になる電子配置。

以上のことを利用すると、磁化の仕方を測定することで、その物質に不対電子が存在するかどうか、という情報が得られることになる。これは分子の中の電子配置を知るための有力な手段となる。なお、常磁性体になる場合の磁化の強さ(磁化率)は、不対電子の数を  $n$  とすると  $n(n+2)$  に比例することが知られており、磁化の測定から不対電子が存在するかどうかだけでなくその数まで分かる。

**四配位錯体の電子配置**： 混成軌道で錯体の結合を考える場合は、金属の軌道が混成してできた軌道に配位子の非共有電子対が入って結合を形成し、金属の電子は混成軌道には入らずに他の軌道に入る、と考える。問題文には錯体の金属の混成軌道として、正四面体に対して  $sp^3$  と  $sd^3$ 、平面正方形に対して  $dsp^2$  が挙げられている。それぞれについて、混成軌道がどのように作られてそれに電子がどのように入るのかをみてみよう。

**$sp^3$  混成軌道** Ni をはじめとする第一系列 d-ブロック元素の場合、結合に影響に関わる外側の原子軌道は 3d, 4s, 4p である。 $sp^3$  混成軌道が形成される場合、4s 軌道と 3 つの 4p 軌道が混成して  $sp^3$  混成軌道を作る。配位子は 4 個なので、配位子の非共有電子対は 4 対(8 電子)あり、これらはこの混成軌道に入る。5 つの 3d 軌道はそのまま残されることになるが、この軌道には金属イオンにおいて d 軌道に入っていた電子が入る(図 3)。

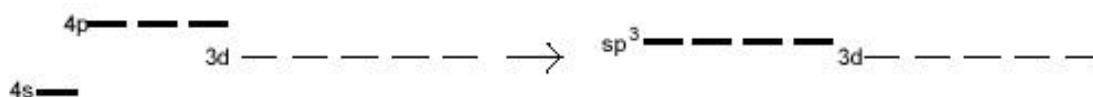


図 3:  $sp^3$  混成軌道

**$sd^3$  混成軌道**  $sd^3$  混成軌道の場合、4s 軌道と、5 つの 3d 軌道のうちの 3 つが混成して  $sd^3$  混成軌道を作り、これに配位子の非共有電子対が入ると考える。この場合、金属の電子は残った 2 つの d 軌道に入ることになる (図 4)。

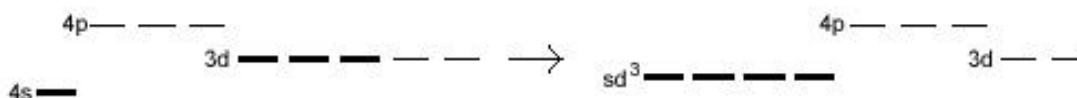


図 4:  $sd^3$  混成軌道

**dsp<sup>2</sup> 混成軌道** dsp<sup>2</sup> 混成軌道の場合，4s 軌道と，5 つの 3d 軌道のうちの 1 つ，それに 3 つの 4p 軌道のうちの 2 つが混成して dsp<sup>2</sup> 混成軌道を作り，これに配位子の非共有電子対が入る．金属の電子は残った 4 つの d 軌道に入ることになる(図 5)．

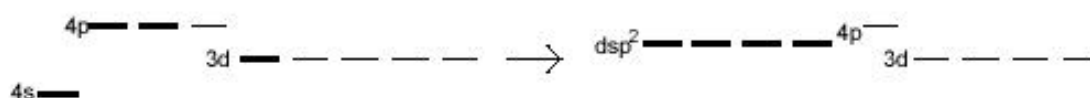


図 5: dsp<sup>2</sup> 混成軌道

さて，Ni<sup>2+</sup> の四配位錯体の場合，どのように電子が配置するのかを考える．配位子の非共有電子対(計 4 対，8 電子)が混成軌道に入るのはどの場合でも同じである．Ni<sup>2+</sup> の電子配置は [Ar]3d<sup>8</sup> なので，金属の 8 個の電子が残った d 軌道に入るが，この配置を考えよう．

sd<sup>3</sup> 混成軌道の場合，残った d 軌道は 2 つしかなく電子は 4 つまでしか入れないので，8 個の電子を収容することはできない．従って，Ni<sup>2+</sup> は sd<sup>3</sup> 混成軌道は作れないことになる．

sp<sup>3</sup> 混成軌道の場合，d 軌道は 5 つあるので，これに 8 つの電子を配置すると，図 6 のように 2 つの電子のスピンの揃うことになる．

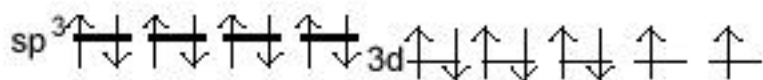


図 6: sp<sup>3</sup> 混成の場合の電子の配置

dsp<sup>2</sup> 混成軌道の場合，残った d 軌道は 4 つなので，これに 8 つの電子を収容すると図 7 のようにすべての電子のスピンの対を作り，スピンは打ち消される．以上から，Ni<sup>2+</sup> 錯体の磁性は，金属の 2 つの電子のスピンの揃う sp<sup>3</sup> 混成軌道の場合は常磁性，金属の電子のスピンの打ち消し合う dsp<sup>2</sup> 混成軌道の場合は反磁性となることが分かる．問題文に [NiCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> は常磁性，[Ni(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> は反磁性とあるから，[NiCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> は sp<sup>3</sup> 混成(正四面体)，[Ni(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> は dsp<sup>2</sup> 混成(平面正方形)であることになる．

8 電子

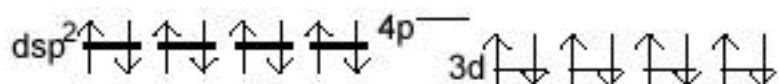


図 7: dsp<sup>2</sup> 混成の場合の電子の配置

なお、これら2つの錯体の違いについては問題16の2の解説も関連している。