



## 問題17. マンガンシアニド錯体・フルオリド錯体

マンガンは第1遷移金属（訳注：第4周期の遷移金属元素）の中で最も多くの酸化状態をとる。この問題では、酸化数が+Iから+IVにあるマンガンのシアニド錯体とフルオリド錯体の合成と電子配置について取り扱う。

### 酸化数 +I

金属マンガンと水の反応はゆっくりとしか進行しない。一方、脱気した2M NaCN溶液には容易に溶解し、無色、反磁性の $\text{Na}_5[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ が生成する(1)。

17.1 反応(1)の反応式を書け。

17.2 この錯イオンについて軌道の分裂を描き、電子を書き込め。

### 酸化数 +II

可溶性のマンガン(II)化合物（例：塩化物、硝酸塩、硫酸塩）は、マンガン錯体を調製する際によく用いられる出発物質である。脱気した $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$ 水溶液は過剰量のCN<sup>-</sup>と反応して、1個の不对電子に対応する磁気モーメントを持った青色のイオン $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$ が生成する。

17.3  $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$ イオンは高スピンのヘキサアクア錯体であると考えられることができる。軌道の分裂を描き、錯体中の不对電子の個数を予測せよ。

17.4  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$ の軌道の分裂を描き、電子を書き込め。

### 酸化数 +III

赤色の $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$ は低スピンであるマンガン(III)錯体の珍しい例である。 $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$ は3種の異なる方法により調製することができる。

- マンガン(II)塩と過剰量のシアニ化物イオンの水溶液に空気を吹き込む(2)。
- $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$ を3%過酸化水素水により酸化する(3)。
- 塩化マンガン(II)を硝酸と過剰量のリン酸（NOが生成する）により酸化する(4)。生成した灰緑色沈殿を濾過により集め、80 °Cでシアニ化カリウム水溶液に溶解させる(5)。

17.5 反応(2)–(5)の反応式を書け。(2)と(3)はイオン式で書くこと。

17.6  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$ イオンの軌道の分裂を書き、電子を書き込め。

紫色の錯体 $\text{K}_3[\text{MnF}_6]$ は二酸化マンガンを $\text{KHF}_2$ 水溶液に溶解させることで調製することができる(6)。

17.7 反応(6)の反応式を書け。

マンガン(III)フルオリド錯体は $\text{Na}_2[\text{MnF}_5]$ や $\text{Cs}[\text{MnF}_4]$ など他にも存在しているが、これらは配位数が異なっているように見える。実際にはどちらの錯体でもMn原子の配位数は6である。これらの塩の構造中の八面体ユニット $[\text{MnF}_6]^{3-}$ は架橋F原子により互いにつながっている。

17.8 八面体型化学種 $[\text{MnF}_6]^{3-}$ の軌道の分裂を描き、電子を書き込め。



17.9  $\text{Na}_2[\text{MnF}_5]$ に存在するアニオン性1次元分子鎖の構造を予測せよ。

17.10  $\text{Cs}[\text{MnF}_4]$ に存在するアニオン性2次元分子層の構造を予測せよ。

### 酸化数 +IV

$[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$ イオンを塩化ニトロシルにより酸化することで、 $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{2+}$ イオンが生成する。日光を照射すると、 $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{2+}$ は還元的光分解を経て四面体型の $[\text{Mn}(\text{CN})_4]^{2-}$ イオンが生成する。

17.11  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{2-}$ の軌道の分裂を描き、電子を書き込め。

17.12 通常の正四面体型錯体は全て高スピンである。なぜか。 $[\text{Mn}(\text{CN})_4]^{2-}$ の軌道の分裂を描き、電子を書き込め。

黄色のフルオリド錯体 $\text{K}_2[\text{MnF}_6]$ は、 $\text{KHF}_2$ と $\text{HF}$ の存在下 $\text{KMnO}_4$ を過酸化水素で還元することにより調製することができる(7)。

17.13 反応(7)の反応式を書け。

17.14  $[\text{MnF}_6]^{2-}$ の電子配置は、定性的には $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{2-}$ と同じ軌道の分裂の仕方の説明することができる。なぜか。

興味深いことに、 $\text{K}_2[\text{MnF}_6]$ 錯体は無電解でのフッ素の調製に用いられている。加熱すると $\text{K}_2[\text{MnF}_6]$ は $\text{SbF}_5$ と反応し、 $\text{K}[\text{SbF}_6]$ 、 $\text{MnF}_2$ とフッ素を生成する(8)。

17.15 反応(8)の反応式を書け。